



PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA EL
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EMPLEANDO RESIDUOS DE
CORCHO

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

QCA. LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ADRIÁN BONILLA PETRICIOLET

CO-DIRECTOR:

DR. ERWIN GARCÍA HERNÁNDEZ

AGUASCALIENTES, AGS., MÉXICO

SEPTIEMBRE DE 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., 19/agosto/2025
Oficio No. DEPI 561/2025
Asunto: Autorización impresión tesis

C. LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE
PRESENTE

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado para Examen de Grado de Maestría, hacemos **constar** que, habiendo revisado el Trabajo de Tesis desarrollado por Usted, bajo el título: **"Preparación de carbones activados para el almacenamiento de hidrógeno empleando residuos de corcho"**, hemos dictaminado que éste es de aceptarse, por lo que se autoriza su impresión.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®

PRESIDENTE


DR. ADRIÁN BONILLA PETRICIOLET

SECRETARIO


DRA. DIDILIA ILEANA MENDOZA CASTILLO

VOCAL


DRA. HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA

ccp. Archivo
JFLH/yevo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., **12/diciembre/2024**
Asunto: Autorización de uso de derechos

Lizeth Jazmin Bastidas Solarte, mayor de edad, con domicilio ubicado en Adolfo Ruiz Cortines 209, Aguascalientes, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada: **Preparación de carbones activados para el almacenamiento de hidrógeno empleando residuos de corcho**, quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes el cual se registrá por las cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, de la tesis denominada Preparación de carbones activados para el almacenamiento de hidrógeno empleando residuos de corcho, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA – OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** autoriza al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, a través del Repositorio Institucional del TecNM y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA – TERRITORIO: Los derechos aquí autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.





SEXTA – DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA – AUTORÍA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente fue realizada por él o por ella sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia

Vo.Bo.

LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE

ADRIÁN BONILLA PETRICIOLET

ccp. Archivo



CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Aguascalientes, el (la) que suscribe LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, adscrito al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Aguascalientes, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de ADRIÁN BONILLA PETRICIOLET y cede los derechos del trabajo PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EMPLEANDO RESIDUOS DE CORCHO, al Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Aguascalientes para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD Y DE NO PLAGIO

En la Ciudad de Aguascalientes, el (la) que suscribe LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, adscrito al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Aguascalientes, manifiesta que se responsabiliza de la autenticidad y originalidad del presente trabajo PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EMPLEANDO RESIDUOS DE CORCHO, el cual ha sido presentado para la obtención del grado correspondiente.



LIZETH JAZMIN BASTIDAS SOLARTE

Resumen

El objetivo de este trabajo fue estudiar la síntesis de adsorbentes a partir de residuos de corcho y su aplicación en la adsorción de hidrógeno. Los adsorbentes fueron preparados mediante dos rutas: la primera, empleó un proceso de pirólisis de los residuos del corcho, seguido de una impregnación con ácido oxálico, funcionalización con litio, y una activación térmica en atmósfera de nitrógeno; la segunda ruta consistió en una carbonización hidrotermal empleando una solución de ácido oxálico y litio como medio de reacción. Se aplicó un diseño experimental factorial para identificar las mejores condiciones de síntesis, considerando como variable de respuesta a la capacidad de adsorción de hidrógeno, la cual fue evaluada mediante isothermas de adsorción a 77 K. Los adsorbentes obtenidos por pirólisis mostraron el mejor desempeño de almacenamiento de hidrógeno con capacidades de 294 cm³/g, mientras que los adsorbentes obtenidos por carbonización hidrotermal alcanzaron una capacidad máxima de 50 cm³/g. Se realizó una caracterización básica de la química de superficie de los materiales obtenidos. Por otra parte, se simuló el mecanismo de adsorción de hidrógeno de los materiales obtenidos empleando química computacional. En las simulaciones se consideró a una superficie de grafeno con grupos oxigenados y sitios activos de litio. El análisis de interacciones no covalentes confirmó que la adsorción de hidrógeno se favorece por la presencia del litio en la lámina de grafeno.

Por: Qca. Lizeth Jazmin Bastidas Solarte

Dirigida por: Dr. Adrián Bonilla Petriciolet

Agradecimientos

Agradezco de antemano a Dios por la oportunidad de llegar hasta aquí y cumplir un sueño más. A mi madre y a mi hermana, por ser mi pilar a la distancia; a Juan Sebastián, por acompañarme y apoyarme incondicionalmente en este camino; a mis amigos, por el compañerismo y el crecimiento compartido; al Claustro de Doctores, por transmitir su conocimiento y experiencia, contribuyendo a mi formación tanto profesional como personal. Asimismo, expreso mi gratitud al Laboratorio Nacional de Materiales Porosos - MatPore y al Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Aguascalientes, por las instalaciones prestadas y por abrirme las puertas de su institución.



Índice

	Página
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos	6
1.3 Justificación	7
Capítulo 2. Marco Teórico	8
2.1 Desafíos energéticos contemporáneos y la contribución del hidrógeno como un vector energético relevante en el contexto de la transición energética	8
2.2 Métodos tradicionales para el almacenamiento de hidrógeno	11
2.3 Aprovechamiento del corcho en la preparación de adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno	16
2.4 Modelación del mecanismo de adsorción de hidrógeno en materiales de carbono	21
Capítulo 3. Metodología	24
3.1 Preparación de carbones activados empleando residuos de corcho	24
3.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de H ₂ de los carbones activados	27
3.3 Caracterización de los carbones activados aplicados en la adsorción de H ₂	29
3.4 Análisis del mecanismo de adsorción de hidrógeno mediante DFT	30
Capítulo 4. Resultados	32
4.1 Evaluación de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los carbones activados obtenidos del corcho mediante las rutas de pirólisis y carbonización hidrotermal	32
4.2 Caracterización fisicoquímica del corcho y sus carbones activados	41
4.3 Análisis del mecanismo de adsorción de hidrógeno usando DFT	47
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones	67
5.1 Conclusiones	67
5.2 Recomendaciones	68
Capítulo 6. Referencias	69

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1 Clasificación del hidrógeno según su origen e impacto ambiental.	2
Figura 2.1 Proceso de producción industrial de hidrógeno verde.	10
Figura 3.1 Proceso de preparación de carbón activado a partir de residuos de corcho mediante la ruta de pirólisis.	25
Figura 4.1 Impacto de la concentración de ácido oxálico y temperatura de activación térmica en la capacidad de adsorción de hidrógeno de los carbones activados obtenidos del corcho.	34
Figura 4.2 Impacto de la temperatura y el tiempo de carbonización hidrotermal en la capacidad de adsorción de hidrógeno de los adsorbentes obtenidos del corcho.	35
Figura 4.3 Isotermas de adsorción de hidrógeno empleando carbones activados a partir de corcho y la ruta de pirólisis.	39
Figura 4.4 Isotermas de adsorción de hidrógeno empleando carbones activados a partir de corcho y la ruta de carbonización hidrotermal.	41
Figura 4.5 Resultados del análisis de difracción de rayos X del material carbonizado a 800 °C y 3 horas, sin tratamiento químico adicional.	45
Figura 4.6 Resultados del análisis FTIR del carbonizado del corcho y los carbones activados obtenidos por la ruta de pirólisis.	47
Figura 4.7 Resultados del análisis FTIR del corcho y los carbones activados obtenidos por la ruta de carbonización hidrotermal.	48
Figura 4.8 Estructuras moleculares optimizadas para representar la superficie de los carbones activados obtenidos a partir de corcho. Modelo: a) lámina prístina de grafeno, b) lámina de grafeno con grupos carbonilos, c) lámina de grafeno con grupos carboxilos, y d) lámina de grafeno con grupos hidroxilos.	50
Figura 4.9 Adsorción de hidrógeno en la lámina de grafeno prístina considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	51

	Página
Figura 4.10 Adsorción de hidrógeno en la estructura de grafeno con grupos carbonilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	51
Figura 4.11 Adsorción de hidrógeno en la estructura de grafeno con grupos carboxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	52
Figura 4.12 Adsorción de hidrógeno en la estructura de grafeno con grupos hidroxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	52
Figura 4.13 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno prístina considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	54
Figura 4.14 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno funcionalizada con grupos carbonilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	55
Figura 4.15 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carboxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	56
Figura 4.16 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos hidroxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.	57
Figura 4.17 Adsorción de hidrógeno en estructuras de grafeno con cuatro grupos carbonilos considerando hasta 20 moléculas de hidrógeno.	58
Figura 4.18 Adsorción de hidrógeno en estructuras de grafeno con cuatro grupos carboxilos considerando hasta 20 moléculas de hidrógeno.	58
Figura 4.19 Adsorción de hidrógeno en estructuras de grafeno con cuatro grupos hidroxilos considerando hasta 20 moléculas de hidrógeno.	59
Figura 4.20 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carbonilos.	60
Figura 4.21 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carboxilos.	61
Figura 4.22 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos hidroxilos.	62
Figura 4.23 Estructuras moleculares de grafeno con grupos funcionales oxigenados y sitios activos con litio.	62

	Página
Figura 4.24 Análisis de interacción NCI en la lámina de grafeno con grupos oxigenados y sitios activos con litio.	63
Figura 4.25 Estructuras de grafeno con grupos hidroxilos y sitios activos de litio para la adsorción de hidrógeno.	63
Figura 4.26 Adsorción de hidrógeno en las estructuras de grafeno con grupos carboxilos y sitios activos de litio.	64
Figura 4.27 Adsorción de hidrógeno en las estructuras de grafeno con grupos carbonilos y sitios activos de litio.	64
Figura 4.28 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos hidroxilos y sitios activos de litio.	65
Figura 4.29 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carboxilos y sitios activos de litio.	65
Figura 4.30 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carbonilos y sitios activos de litio.	66

Lista de Tablas

	Página
Tabla 2.1 Características principales de las estrategias de almacenamiento de hidrógeno.	13
Tabla 2.2 Descripción de las ventajas y limitaciones reportadas para algunos métodos de almacenamiento de hidrógeno.	14
Tabla 2.3 Adsorbentes reportados en la literatura para el almacenamiento de hidrógeno.	15
Tabla 2.4 Condiciones de preparación de adsorbentes a partir de corcho y su utilización en la adsorción de gases.	20
Tabla 3.1 Diseño de experimentos utilizado para la preparación de carbón activado a partir de corcho aplicando la ruta de pirólisis.	26
Tabla 3.2 Diseño de experimentos utilizado para la preparación de carbón activado a partir de corcho aplicando la ruta de carbonización hidrotermal.	27
Tabla 3.3 Modelos de isothermas aplicados para la correlación de los datos experimentales de la adsorción de hidrógeno en carbones activados derivados de residuos de corcho.	29
Tabla 4.1 Capacidades de adsorción de hidrógeno obtenidas para los adsorbentes preparados con residuos de corcho, pirólisis y carbonización hidrotermal.	33
Tabla 4.2 Comparación de las capacidades de adsorción de hidrógeno para diferentes adsorbentes reportados en la literatura.	37
Tabla 4.3 Resultados de la correlación de las isothermas experimentales de adsorción de hidrógeno empleando los carbones activados preparados a partir de corcho y la ruta de pirólisis.	38
Tabla 4.4 Resultados de correlación de las isothermas experimentales de adsorción de hidrógeno empleando los carbones activados preparados a partir de corcho y la ruta de carbonización hidrotermal.	40
Tabla 4.5 Composición elemental inorgánica de las cenizas del corcho.	42

	Página
Tabla 4.6 Energías de adsorción de hidrógeno en grafeno prístino y grafeno con grupos oxigenados.	53
Tabla 4.7 Energía de adsorción de hidrógeno en láminas de grafeno con diferentes grupos oxigenados.	59
Tabla 4.8 Energía de adsorción de hidrógeno en láminas de grafeno con grupos oxigenados y sitios activos de litio.	66



Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

El incremento del consumo energético de la sociedad ha sido un factor clave para intensificar el fenómeno del calentamiento global que se ha caracterizado por el aumento progresivo de la temperatura promedio del planeta. La elevada emisión de gases de efecto invernadero generados principalmente por la producción y consumo de energía obtenida a partir de combustibles fósiles es la principal causa del cambio climático (Ding et al., 2024). Diversos estudios han concluido que, de continuar dependiendo de este tipo de energía no renovable, se estima que la temperatura global podría aumentar más de 1.5 °C con respecto al nivel preindustrial, siendo un escenario que ocasionaría graves consecuencias para la vida humana y la biodiversidad (Li et al., 2020; Murphy, 2024; Bilgili y Tokmakci, 2025; Mattlar y Ekholm, 2025).

Para mitigar el avance del cambio climático, las energías renovables desempeñan un papel fundamental. Estas fuentes de energía contribuyen de manera significativa a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y también disminuyen la contaminación del aire, agua y suelo, siendo así alternativas sostenibles y limpias para sustentar el desarrollo de la sociedad (Goh et al., 2023; Eti et al., 2024). En este contexto, el hidrógeno (H_2) es un vector energético de suma importancia para fortalecer la matriz energética mundial debido a que posee una densidad energética 2.4 veces superior a la densidad energética del gas natural y permite obtener hasta tres veces más energía que la generada por el petróleo (Tietze y Stolten, 2015; Lin et al., 2025; Massarweh et al., 2025). Se ha calculado que este elemento constituye aproximadamente el 75% de la masa del universo (Petersen et al., 2025). Sin embargo, el hidrógeno no se encuentra libre en su forma molecular en el entorno terrestre, lo que dificulta su obtención directa y hace necesaria su producción a través de compuestos que lo contienen, ya sea a través del agua o los hidrocarburos (Momirlan y Veziroglu, 2005; Zavala et al., 2025).

El hidrógeno se clasifica según su origen y el nivel de emisiones de gases de efecto invernadero que está asociado a su producción (Ajanovic et al., 2022; Segovia-Hernández

et al., 2024; Luo et al., 2025). Esta clasificación se representa mediante colores, entre los que se encuentran el hidrógeno negro, gris, azul y verde donde cada categoría tiene diferentes implicaciones ambientales, ver Figura 1.1.

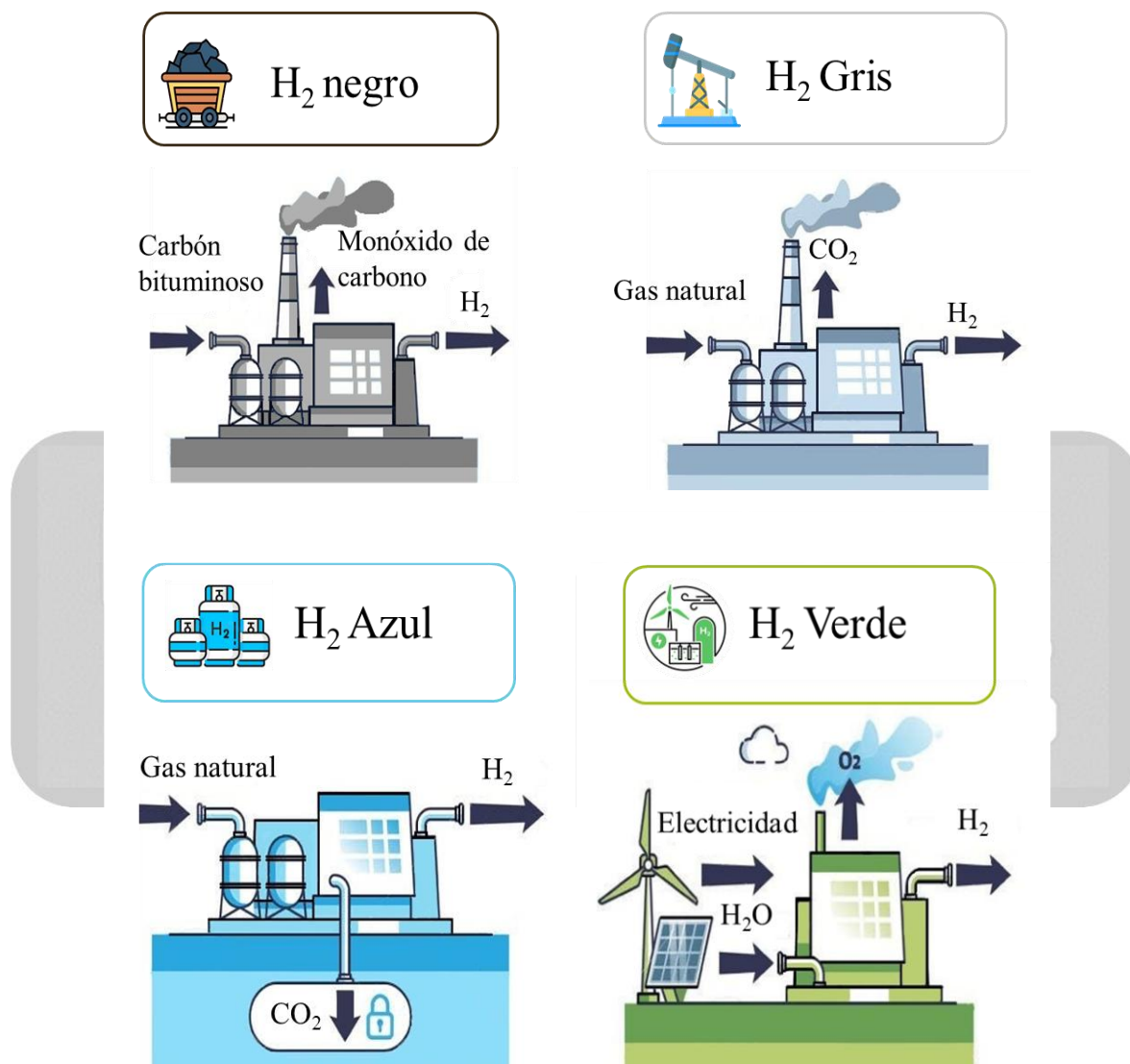


Figura 1.1 Clasificación del hidrógeno según su origen e impacto ambiental.

De las categorías disponibles, el hidrógeno verde tiene mayor relevancia por su potencial para descarbonizar algunos sectores clave como el energético y el automotriz, además de reducir la dependencia de combustibles fósiles (Arcos y Santos, 2023). Este tipo

de hidrógeno es obtenido a través de procesos que no generan emisiones de gases de efecto invernadero y, por tanto, se considera una de las opciones altamente sostenibles dentro del panorama energético actual (Muhammad et al., 2025). No obstante, la cadena de valor del hidrógeno verde presenta diferentes retos tecnológicos que limitan su aprovechamiento a gran escala siendo uno de ellos, el correspondiente a su almacenamiento y transportación.

En forma particular, el almacenamiento eficiente y seguro de hidrógeno es un desafío crítico para su integración en la matriz energética global debido a sus características fisicoquímicas como son su baja densidad y masa. A nivel industrial, el almacenamiento de hidrógeno se lleva a cabo mediante presurización a condiciones de operación extremas. Este esquema tradicional de almacenamiento tiene limitaciones significativas como altos costos y riesgos atribuidos a temperaturas bajas y presiones elevadas (Xu et al., 2025; Zavala et al., 2025).

Diversos estudios han propuesto el uso de materiales porosos para enfrentar la problemática del almacenamiento de hidrógeno en forma segura, efectiva y económica (Guerra et al., 2024; Xie et al., 2024; Giakoumakis y Sidiras, 2025; Nasser, 2025). Se ha reportado que el almacenamiento de H_2 puede realizarse en superficies de grafeno, zeolitas, nanotubos de carbono, estructuras orgánicas covalentes (COFs), estructuras organometálicas (MOFs), polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs), carbón activado, y otros materiales compuestos (Serafin et al., 2024; Zhou et al., 2024; Worth et al., 2025). Para este tipo de materiales porosos se han reportado capacidades de almacenamiento entre 1.3 y 8.2 % en peso (Xu et al., 2007; Froudakis, 2011; Roszak et al., 2016; Ke et al., 2017; Rochat et al., 2019; Erdogan et al., 2023; Flamina et al., 2023; Liang et al., 2023; Lionetti et al., 2025). Aunque algunos de estos materiales ofrecen un desempeño prometedor, sus principales limitaciones incluyen: a) el costo de producción del material es elevado, b) las condiciones de síntesis de los materiales para almacenamiento de hidrógeno son difíciles de escalar a nivel industrial, c) los materiales presentan capacidades de almacenamiento de hidrógeno reducidas a condiciones ambientales, d) la desorción del hidrógeno es difícil limitando su recuperación, entre otros aspectos.

En respuesta a estos desafíos tecnológicos, los carbones activados obtenidos a partir de biomásas agrícolas o agroindustriales han despertado interés debido a su potencial para desarrollar materiales económicos y sostenibles que puedan utilizarse en procesos efectivos

de almacenamiento de H_2 (Lazzarini et al., 2023; Elyasi et al., 2024; Mansir et al., 2025). Diversos estudios han utilizado materiales porosos derivados de residuos como la cáscara de arroz, el hueso de tamarindo, la biomasa de hongos, la concha de palma africana y olotes para la preparación de materiales carbonáceos obteniendo capacidades de almacenamiento de H_2 que varían entre 2.85 y 6.5 % en peso a temperaturas criogénicas y presiones que oscilan entre un rango de 1 a 30 bar (González-Navarro et al., 2014; Liu et al., 2014; Wang et al., 2014; Heo y Park, 2015; Ramesh et al., 2015; Deng et al., 2024; Singla et al., 2024; Genel et al., 2025; Hou et al., 2025; Kaura et al., 2025). Se ha demostrado que la capacidad de almacenamiento de H_2 de este tipo de materiales porosos depende de varios parámetros entre los que destacan sus propiedades texturales como son el área superficial específica, el volumen y el tamaño de poros; así como su química de superficie determinada por su composición química y presencia de grupos funcionales. Estas propiedades varían considerablemente dependiendo de la naturaleza de la biomasa utilizada como materia prima para la obtención del material poroso, los tratamientos fisicoquímicos y los métodos de activación aplicados para obtener al adsorbente final que se utilizará en el proceso de almacenamiento de H_2 (Chen et al., 2013; Pal et al., 2021; Elyasi et al., 2025).

Algunas investigaciones han demostrado que el área superficial específica del material poroso es uno de los factores más determinantes para su capacidad de almacenamiento de H_2 (Sultana et al., 2021; Heryanto et al., 2024; Wang et al., 2025). En particular, los carbones activados obtenidos mediante activación física presentan una superficie menor en comparación con aquellos sintetizados por activación química (Lua, 2024). Se han reportado capacidades de adsorción de H_2 de 0.93% (en peso) para materiales obtenidos mediante activación física y 3.67% (en peso) para aquellos materiales preparados por activación química (Musyoka et al., 2020; Rose et al., 2023; Lionetti et al., 2025). Sin embargo, la producción industrial de este tipo de materiales para su aplicación en procesos de almacenamiento de H_2 a gran escala aún enfrentan diferentes retos que restringen su viabilidad comercial. Es conveniente indicar que la adsorción de H_2 sobre carbón activado ha sido asociada a interacciones de tipo de van der Waals, fuerzas electroestáticas y aquellas derivadas de las cargas superficiales como son cuadrupolo y dipolo inducido (Cruz-Martínez et al., 2024; Hasan et al., 2025). Entonces, una alternativa para potenciar la afinidad entre las moléculas de H_2 y la superficie de carbones activados a temperaturas y

presiones moderadas comprende el desarrollo de procesos de funcionalización que intensifiquen este tipo de interacciones (Schaefer et al., 2020; Wang et al., 2022).

Investigaciones recientes han demostrado que la activación de carbones activados con ácidos o bases inorgánicas modifica el área superficial específica e incorpora grupos funcionales que favorecen el desempeño del material para los procesos de separación en fases gaseosa (Tomczyk et al., 2023; Gong et al., 2025; Gorbounov et al., 2025). Estos cambios en la superficie del material poroso influyen directamente en la capacidad de adsorción de hidrógeno donde se han reportado que se pueden alcanzar valores de almacenamiento entre 0.93 y 1.6 % (en peso) a temperatura ambiente (Schaefer et al., 2020; Çetingürbüz y Turkyilmaz, 2023; Singh et al., 2024; Lu et al., 2025). Sin embargo, estas capacidades de almacenamiento todavía no corresponden a valores competitivos con respecto aquellos al desempeño alcanzado a temperaturas criogénicas. Por esta razón, algunos estudios han propuesto modificar la superficie con metales alcalinos como litio (Li), sodio (Na) o potasio (K) para mejorar las capacidades de adsorción de H_2 (Sathe y Kumar, 2020; Sathe et al., 2023; Alemu y Worku, 2025). Una de las principales condicionantes para estos procesos de funcionalización radica en la desorción de H_2 debido a la posible formación de enlaces covalentes entre el adsorbato y el adsorbente, lo que compromete el desempeño del material para procesos de almacenamiento y transportación de H_2 (Çetingürbüz y Turkyilmaz, 2023). Por tanto, se deben identificar a las condiciones más adecuadas para lograr que el proceso de activación sea efectivo para incrementar la capacidad de almacenamiento sin comprometer la etapa de desorción. A pesar de los avances reportados en la preparación de carbones activados, se ha realizado una cantidad limitada de investigaciones que integren de manera conjunta las modificaciones con ácidos orgánicos y metales alcalinos. Este contexto abre una oportunidad para el desarrollo de materiales con propiedades que mejoren la capacidad de almacenamiento de H_2 .

Por otra parte, es conveniente mencionar que estudios teóricos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en el idioma inglés) han concluido que la adsorción de H_2 en estructuras de óxido de grafeno funcionalizado con metales alcalinos podría conducir a superficies efectivas para el almacenamiento de este energético donde las interacciones electrostáticas pueden mejorar la estabilidad de la molécula de H_2 durante el proceso de adsorción (Luo y Zhang, 2018; Schaefer et al., 2020; Dewangan et al., 2023).

No obstante, es necesario realizar más estudios experimentales y teóricos para generar el soporte científico-tecnológico que permita la aplicación a nivel industrial de carbones activados en procesos de almacenamiento y transportación de H_2 .

La presente investigación se ha enfocado en el desarrollo de una metodología experimental para la modificación de los parámetros texturales y la química de superficie de un carbón activado obtenido del corcho de vino, el cual ha sido evaluado en la adsorción de H_2 . Se establecieron dos rutas de síntesis para el carbón activado aplicando un diseño experimental que permitió identificar las condiciones de preparación para lograr la mayor capacidad de adsorción de H_2 . Se realizó una modelación computacional basada en DFT para comprender a nivel molecular el mecanismo de adsorción de hidrógeno en dicho carbón activado. La aplicación de este enfoque experimental-teórico permitió generar información clave que puede ser utilizada en el diseño de materiales a base de carbono con propiedades más eficientes para el almacenamiento de hidrógeno.

1.2 Objetivos

El objetivo general de esta tesis fue desarrollar una metodología experimental para mejorar las propiedades de superficie del carbón activado obtenido del corcho de vino empleando un proceso de funcionalización con ácido oxálico y litio para la adsorción de hidrógeno. Los objetivos específicos del estudio fueron:

1. Determinar las mejores condiciones de síntesis de un carbón activado empleando corcho y un proceso de funcionalización con ácido oxálico y litio para la adsorción de hidrógeno.
2. Evaluar las propiedades de adsorción de hidrógeno de los materiales obtenidos a partir del corcho de vino y el proceso de funcionalización propuesto aplicando pirólisis y carbonización hidrotermal.
3. Caracterizar las propiedades de superficie del carbón activado de corcho de vino y establecer su relación con respecto a su desempeño en el almacenamiento de hidrógeno.
4. Analizar el mecanismo de adsorción de hidrógeno empleando la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT).

1.3 Justificación

La búsqueda de fuentes energéticas más limpias ha impulsado el estudio de tecnologías que permitan incorporar al hidrógeno verde en la matriz energética. En particular, un aspecto clave en la utilización de hidrógeno radica en su almacenamiento y transportación. En la actualidad, las tecnologías convencionales de almacenamiento de hidrógeno presentan limitaciones importantes ya que requieren altas presiones y temperaturas bajas. Estas condiciones de operación comprometen su viabilidad técnica, económica y de seguridad. Los materiales adsorbentes, tales como el carbón activado obtenido a partir de biomasas, son una alternativa competitiva para realizar el almacenamiento efectivo y de bajo costo de hidrógeno. Este tipo de materiales porosos pueden ser producidos industrialmente en forma más económica y sustentable.

El presente estudio contribuye a la preparación de materiales adsorbentes eficientes y económicos para el almacenamiento de hidrógeno, el cual es considerado como uno de los principales desafíos en la transición hacia una matriz energética limpia y sostenible. La elección del corcho como precursor en la síntesis de adsorbentes se sustenta en su abundancia, carácter renovable y bajo costo, características que lo posicionan como una materia prima prometedora para aplicaciones en almacenamiento energético. El aprovechamiento de este residuo, además de contribuir a la valorización de subproductos, también genera nuevas posibilidades para producir nuevos materiales que permitan mejorar la eficiencia del almacenamiento de hidrógeno.

Por otra parte, el uso de herramientas de química computacional es fundamental para comprender el mecanismo de adsorción de hidrógeno en superficies de materiales a base de carbono. Las simulaciones basadas en química computacional son útiles para obtener una visión detallada a nivel molecular de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Este análisis teórico permite comprender el mecanismo de adsorción con el objetivo de mejorar el diseño de los materiales para operar a temperatura ambiente y presiones moderadas. En síntesis, este trabajo aporta nuevo conocimiento para el desarrollo de materiales porosos que permitan el almacenamiento de hidrógeno, integrando estrategias experimentales y computacionales, contribuyendo así al avance de tecnologías limpias y sostenibles.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Desafíos energéticos contemporáneos y la contribución del hidrógeno como un vector energético relevante en el contexto de la transición energética

El incremento en la demanda energética mundial durante las últimas décadas ha sido impulsado por el crecimiento económico, el aumento poblacional y la acelerada digitalización de la sociedad. En los últimos 50 años, el consumo energético global ha aumentado más del 50% y se estima que para el 2030 podría registrarse un crecimiento similar (Ahmad y Zhang, 2020). A pesar de los avances alcanzados en el desarrollo de tecnologías para la generación de energía limpia, los combustibles fósiles (tales como petróleo, gas natural y carbón) continúan representando 80% de la matriz energética mundial (Hosseini et al., 2023). Esta dependencia excesiva de fuentes no renovables ha ocasionado un incremento constante en las emisiones de gases de efecto invernadero, el cual se ha estimado en un crecimiento anual promedio del 3% (Raupach et al., 2007). Como consecuencia, la temperatura del planeta continúa en ascenso provocando diversos efectos climáticos inusuales como el derretimiento de los glaciares, el aumento del nivel del mar y la intensificación de fenómenos meteorológicos extremos como son sequías e inundaciones (Lin et al., 2025).

En respuesta a este panorama crítico, el Acuerdo de París que se firmó en 2015 en el marco de la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (Delbecq et al., 2023). Dicho acuerdo fue respaldado por 195 países y tiene como objetivo la implementación de estrategias para limitar el aumento de la temperatura media global por debajo de 2 °C y reducir significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero. Diversas investigaciones han advertido que existe la posibilidad de graves consecuencias derivadas del incremento de la temperatura del planeta, entre las que se incluyen la extinción de especies, la disrupción de ecosistemas, la ocurrencia de desastres naturales extremos, la escasez de agua potable, la migración forzada de poblaciones y la vulnerabilidad económica de regiones enteras (Tangcharoensathien et al., 2022; Malecha et

al., 2025). Por tanto, se deben tomar medidas efectivas para controlar el cambio climático dando énfasis a la consolidación de las fuentes de energía renovable.

Se ha determinado que es indispensable explorar fuentes de energías más sostenibles y limpias que permitan alcanzar la meta de cero emisiones netas hacia el año 2050. Entre estas alternativas, las energías renovables como la solar y la eólica han adquirido gran relevancia debido a su menor impacto ambiental en comparación con las fuentes convencionales. Sin embargo, estudios recientes han señalado que su carácter intermitente compromete la estabilidad en el suministro energético (Hazem et al., 2025). Aunque su producción ha aumentado progresivamente durante los últimos años, la energía generada y consumida por dichas fuentes es altamente dependiente de las condiciones ambientales. Este escenario plantea desafíos importantes relacionados con el equilibrio del sistema eléctrico, el almacenamiento energético y la expansión de infraestructura hacia nuevas regiones (Oliveira et al., 2021). Algunas limitaciones semejantes se han identificado para otras fuentes de energías renovables que afectan su incorporación y aprovechamiento dentro de la matriz energética de varios países.

El hidrógeno se ha posicionado como un vector energético que es estratégico por su alta densidad energética y versatilidad en aplicaciones industriales incluyendo al sector del transporte. Se estima que, para el año 2050, éste podría contribuir con hasta un 6% en la reducción global de emisiones de gases de efecto invernadero. La clasificación del hidrógeno depende de su origen y del impacto ambiental asociado a su producción, ver Figura 1.1, distinguiéndose principalmente tres categorías: gris, azul y verde (Arcos y Santos, 2023; Roy et al., 2025). El hidrógeno gris representa entre el 80 y 85% de la producción mundial y se obtiene a partir de combustibles fósiles mediante dos procesos que corresponden al reformado con vapor (76%) y gasificación de carbón (24%). Este proceso genera un fuerte impacto ambiental con 830 millones de toneladas métricas de dióxido de carbono (CO_2) emitidas anualmente que equivalen al 2.5% de las emisiones globales (Nakkeeran y Victor, 2025; Roy et al., 2025). Por otra parte, el hidrógeno azul se produce a partir de gas natural mediante reformado de metano con vapor, empleando tecnologías de captura y almacenamiento de carbono. Este proceso reduce las emisiones de CO_2 en aproximadamente 18 - 25% con respecto al hidrógeno gris (Massarweh et al., 2023). Sin embargo, diversos estudios han advertido que, a pesar de su menor huella de carbono,

existe el riesgo potencial de fugas de metano durante su producción industrial que están principalmente asociadas a las deficiencias en las instalaciones e infraestructura utilizada. Es conveniente indicar que el metano es hasta 100 veces más contaminante que el CO_2 y ha contribuido con un 25% al calentamiento global en las últimas décadas (George et al., 2022; Oni et al., 2022).

El hidrógeno verde es una opción sostenible con menor impacto ambiental para fortalecer la matriz energética mundial que emplea tecnologías novedosas y sin emisión de gases de efecto invernadero (Hassan et al., 2024). Su producción se basa en un proceso de electrólisis de agua, el cual consiste en una reacción de óxido-reducción potencializada por electricidad donde se obtienen moléculas de hidrógeno y oxígeno (O_2) como productos. Cuando esta electricidad proviene de fuentes renovables como la solar, la eólica o la hidroeléctrica, se produce hidrógeno verde ya que su generación no implica emisiones contaminantes, ver Figura 2.1. Esta tecnología ofrece un potencial significativo para descarbonizar sectores estratégicos como el transporte, la industria y la generación de energía para consumo en hogares (Sapountzi et al., 2017).

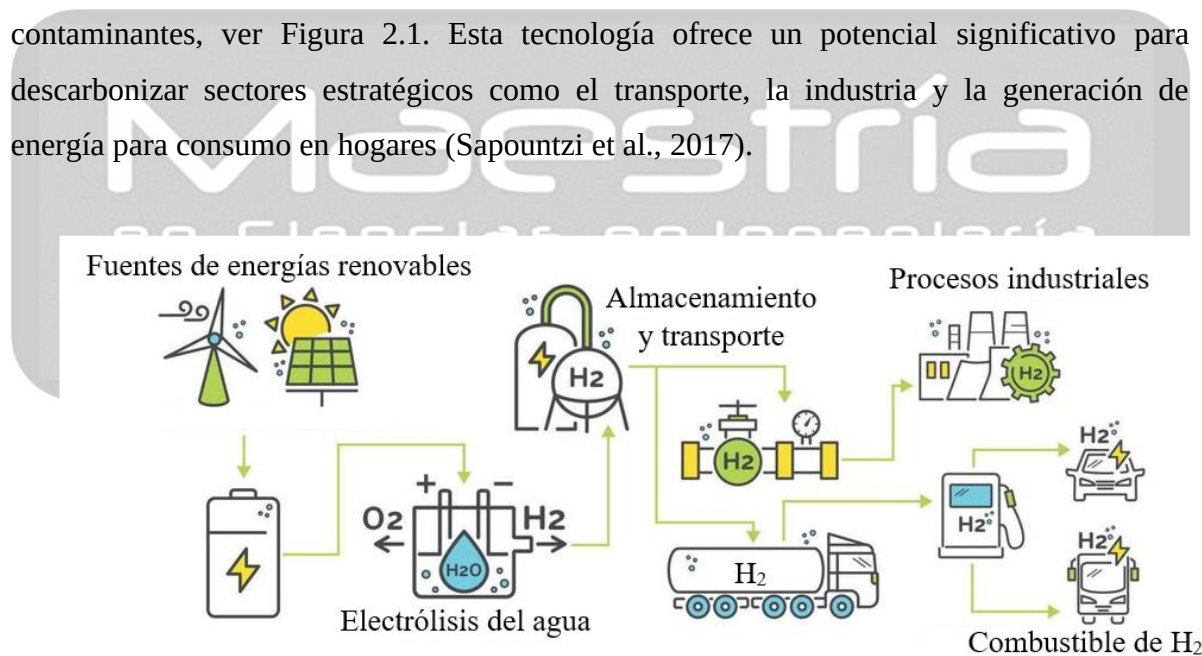


Figura 2.1 Proceso de producción industrial de hidrógeno verde.

Aunque la producción industrial de hidrógeno se basa en una tecnología ya consolidada, aún se enfrentan desafíos relacionados con la cadena de valor del hidrógeno verde en términos de marcos regulatorios, infraestructura, transporte y distribución. Por ejemplo, la

integración del hidrógeno verde en la matriz energética global requiere de regulaciones legales claras, incentivos como subsidios o impuestos al carbono y políticas públicas que favorezcan su adopción. También, es clave fomentar alianzas entre los sectores público y privado, así como iniciativas educativas que promuevan el conocimiento sobre sus beneficios y seguridad (Hassan et al., 2024). Sin embargo, una de las limitaciones más relevantes para el aprovechamiento eficiente del H_2 verde es lograr su almacenamiento seguro y a bajo costo (Haixin et al., 2025). En la siguiente subsección, se abordan algunas estrategias típicas utilizadas para el almacenamiento de hidrógeno donde se discuten sus ventajas y limitaciones.

2.2 Métodos tradicionales para el almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno es una de las tecnologías claves para el desarrollo de una economía energética basada en este vector debido a que, si bien éste representa una elevada densidad energética gravimétrica, su baja densidad volumétrica dificulta su manejo, transporte y almacenamiento en condiciones seguras, eficientes y económicamente viables (Bhuiyan y Siddique, 2025). Actualmente, existen numerosas técnicas físicas y químicas de almacenamiento que podrían favorecer la transición energética incorporando el uso del hidrógeno verde. Los métodos de almacenamiento de hidrógeno se agrupan generalmente en dos categorías: almacenamiento físico y almacenamiento en sólidos mediante materiales porosos (AlZohbi et al., 2023; Altaf et al., 2025; Borghini et al., 2025; Fang et al., 2025). La Tabla 2.1 proporciona una síntesis de las principales opciones para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, es conveniente indicar que cada uno de estos métodos presenta limitaciones técnicas, operativas o económicas que restringen su implementación, especialmente en regiones con alta vulnerabilidad socioeconómica (Usman, 2022). Con fines ilustrativos, la Tabla 2.2 resume algunas de las desventajas reportadas en estos métodos de almacenamiento de H_2 .

El almacenamiento de hidrógeno basado en adsorbentes es una alternativa eficiente, segura y ambientalmente favorable frente a otros métodos más tradicionales. Esta técnica implica la utilización de materiales, que usualmente son altamente porosos, cuya área superficial y química de superficie favorecen las interacciones con la molécula de hidrógeno (Abdechafik et al., 2024). Los materiales más estudiados para esta aplicación

incluyen a MOFs, grafeno, COFs, carbón activado, zeolitas modificadas, nanotubos de carbono, entre otros (Thomas, 2007; Roszak et al., 2016; Niu et al., 2021; Rose et al., 2023; Rafiani et al., 2024; Zhang et al., 2024). El desempeño de adsorción de estos materiales está determinado principalmente por sus propiedades texturales (tales como su área superficial y estructura porosa) y la química de superficie que está definida por la composición química y los grupos funcionales presentes en la superficie del material.

La gran mayoría de los materiales reportados en la literatura presentan capacidades de adsorción de hidrógeno entre 0.99 y 5.7 % (en peso) a 77 K y 100 bar. Sin embargo, estos materiales no superan una capacidad de almacenamiento de 4.5% (en peso) a condiciones de temperatura ambiente y presiones moderadas, la cual es considerada el valor mínimo deseable para lograr aplicaciones comercialmente viables. Con fines ilustrativos, la Tabla 2.3 contiene un resumen de diferentes adsorbentes utilizados para el almacenamiento de hidrógeno a una temperatura de 77 K y presiones moderadas donde se reportan sus capacidades de adsorción.

Un aspecto crítico en la implementación de procesos de adsorción para el almacenamiento y transportación de hidrógeno radica en la identificación y desarrollo de materiales con propiedades texturales y químicas adecuadas para favorecer la interacción con dicha molécula (Mahmoud et al., 2024). Las propiedades de adsorción de un material están determinadas por factores como la naturaleza de la biomasa precursora, las condiciones de preparación y las tecnologías de transformación termoquímicas aplicadas, incluyendo los procesos de activación de superficie, los cuales son factores que determinan de forma directa el desempeño de los materiales usados en los procesos de adsorción de hidrógeno (Ball y Weeda, 2015; Umar y Hossain, 2025).

En relación con la materia prima, diversos estudios han probado que el uso de materiales de carbono derivados de diferentes fuentes de biomasa residuales es una alternativa prometedora para desarrollar estrategias efectivas y económicas para el almacenamiento de hidrógeno (Elyasi et al., 2024; Nguyen et al., 2024; Khandaker et al., 2025). Esta clase de materiales presenta ventajas notables como su elevada porosidad, abundancia, bajo costo y renovabilidad. Su producción contribuye a la valorización de residuos orgánicos, promoviendo así un enfoque sustentable basado en los principios de una economía circular (Ghritalahre et al., 2023). Se ha reportado que existe una variedad

amplia de residuos que pueden ser utilizados para la obtención de carbones activados para el almacenamiento de hidrógeno. En particular, el presente estudio se centró en la valorización de los residuos de corcho como una materia prima para preparar adsorbentes destinados al almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 2.1 Características principales de las estrategias de almacenamiento de hidrógeno (Zhang et al., 2016; Ghritalahre et al., 2023).

Tipo de almacenamiento	Tecnología	Descripción
Físico	Hidrógeno comprimido	Se almacena a altas presiones (350 - 700 bar) en cilindros. Es una tecnología simple que requiere materiales resistentes.
	Hidrógeno licuado	Se almacena en forma líquida a condiciones criogénicas. Esta alternativa ofrece una alta densidad volumétrica.
	Hidrógeno crio-comprimido	Se combinan las técnicas de hidrógeno comprimido y licuado. Esta opción ofrece densidades altas (80 g/L) y requiere aislamiento térmico.
En sólidos	Adsorbentes	Se utilizan materiales porosos para almacenar hidrógeno en su superficie. Este esquema de almacenamiento suele operar a bajas temperaturas y presiones elevadas.
	Hidruros metálicos	El hidrógeno se almacena en forma de hidruro metálico, el cual se forma cuando la molécula de hidrógeno reacciona químicamente con metales o aleaciones metálicas. El proceso puede presentar desorciones irreversibles.
	Hidruros complejos	El hidrógeno se almacena mediante un enlace covalente formando un complejo de coordinación. El proceso presenta una cinética lenta.

Tabla 2.2 Descripción de las ventajas y limitaciones reportadas para algunos métodos de almacenamiento de hidrógeno (Ekpotu et al., 2023; Sathe et al., 2023).

<i>Tecnología</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Limitaciones</i>
Hidrógeno comprimido	Este método es empleado en el sector industrial. No requiere energía adicional para la liberación del hidrógeno.	Se requieren altas presiones de compresión e infraestructura costosa, y existen riesgos de explosión.
Hidrógeno licuado	Se presenta una alta densidad volumétrica y se pueden almacenar altas cantidades de hidrógeno.	Se generan pérdidas por evaporación, conducción, convección y radiación.
Hidrógeno crio-comprimido	Se permite la liberación directa del gas y se minimizan las pérdidas por ebullición.	Se utilizan materiales avanzados y costosos. Este proceso presenta un alto consumo energético en su operación.
Adsorbentes	Se opera a presiones y temperaturas moderadas, y se presenta un bajo impacto ambiental.	La síntesis de materiales avanzados puede implicar altos costos, o su proceso de producción a escala industrial puede presentar limitaciones operativas.
Hidruros metálicos	Se permite reutilizar el material en múltiples ciclos, y se presentan reacciones reversibles.	Se presentan cinéticas lentas y se requieren temperaturas altas para liberar el hidrógeno. Se puede formar subproductos.
Hidruros complejos	Estos materiales poseen una alta capacidad gravimétrica de almacenamiento.	El material puede ser inestable térmicamente y tiene cinética de liberación lenta. Se requiere un mayor desarrollo tecnológico para su implementación.

Tabla 2.3 Adsorbentes reportados en la literatura para el almacenamiento de hidrógeno.

Adsorbente	Capacidad de adsorción, % en peso	Referencia
Poliacrilonitrilo (PAN) modificados con KNO ₃	2.67	Li et al. (2019)
Cáscara de cebolla modificada con NaOH	3.67	Musyoka et al. (2020)
Zeolitas Na-X	1.79	Czarna-Juszkiewicz et al. (2020)
Cáscara de mandarina modificada con ZnCl ₂	1.60	Doğan et al. (2020)
Posonia oceanica	6.30	Pedicini et al. (2020)
Materiales porosos modificados con Mn	3.45	Doğan et al. (2020)
Nanotubos de carbono múltiple pared	3.46	Mosquera-Vargas et al. (2021)
Cerámicas de oxcarburo de silicio derivadas de polímeros	1.19	Chauhan et al. (2021)
Derivados de cumarina unidos a tiazolidinona	1.08	Mahdi et al. (2022)
MOF modificado con ligandos orgánicos y Zn	1.91	Li et al. (2022)
MOF-5	4.50	Zhang et al. (2023)
Corteza de pino modificada con LiOH	1.39	Çetingürbüz y Turkyilmaz (2023)
Nanoestructuras de carbono	2.00	Ghritalahre et al. (2023)
Polvo de lignina	2.45	Beak et al. (2025)
MOF UiO-66	1.80	Cheng et al. (2025)
Carbones activados derivados de hidrocarburos	4.00	Xu et al. (2025)

2.3 Aprovechamiento del corcho en la preparación de adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno

La búsqueda de materias primas sostenibles para el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas al almacenamiento energético constituye uno de los principales desafíos a nivel local y global. Diversos autores han reconocido que aquellas estrategias basadas en los principios de la economía circular (reducción, reutilización y reciclaje) son atractivas para su escalamiento e implementación comercial (Amir et al., 2023; Selvaraj et al., 2024). Estas acciones son esenciales para mitigar la huella de carbono y fomentar la valorización de residuos provenientes de actividades agrícolas, forestales e industriales. Es conveniente indicar que la acumulación inadecuada de subproductos y residuos orgánicos contribuye a la problemática de contaminación ambiental actual, ya que su disposición final suele realizarse en vertederos, cuerpos de agua o ecosistemas costeros (Dias et al., 2023; Wang et al., 2025). En consecuencia, el aprovechamiento de biomásas residuales como materia prima para la obtención de nuevos materiales, incluyendo adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno, es una estrategia sostenible y relativamente económica que contribuye al problema del manejo y disposición adecuada de residuos sólidos.

Las biomásas residuales suelen estar constituidas principalmente por biopolímeros naturales como celulosa, hemicelulosa y lignina, así como por polisacáridos y compuestos inorgánicos (Mujtaba et al., 2023; Abolore et al., 2024). Estos componentes resultan determinantes en las propiedades fisicoquímicas del adsorbente que puede ser preparado a partir de este tipo de materia prima, ya que influyen directamente en la porosidad, la funcionalización superficial y el desempeño global del producto obtenido (Dias et al., 2023).

Las biomásas se pueden clasificar según su origen (agrícolas, forestales e industriales) donde los residuos forestales destacan por ser una fuente significativa de biomasa. Estos residuos incluyen ramas, cortezas, hojas, aserrín y otros subproductos generados en actividades silvícolas e industriales. Dentro de esta clasificación, se encuentra el corcho, un material natural derivado de la corteza de alcornoque (*Quercus suber*) y que es clasificado como residuo forestal no maderable (Sierra-Pérez et al., 2015; Hong et al., 2022). Su principal aplicación industrial se centra en la elaboración de tapones para botellas de vino, que lo convierte en un componente clave en la cadena de valor de la vitivinicultura. A nivel

global, la producción anual de corcho supera 300 mil toneladas (Rives et al., 2011) destinadas principalmente para satisfacer la elaboración de > 260 millones de hectolitros de vino. Es conveniente indicar que México ha registrado una participación creciente en la industria vinícola. En 2022, se ocupó el puesto No. 32 en la producción mundial de vino con 400,000 hectolitros y el lugar No. 24 en consumo global, según la Organización Internacional de la Viña y el Vino (Guzmán-Martínez et al., 2025). Esta demanda ha llevado a México a posicionarse en el décimo lugar de los mayores importadores de corcho, particularmente en forma de tapones para vino, siendo el estado de Aguascalientes uno de los principales consumidores y productores a nivel nacional, ocupando el cuarto lugar en esta actividad (Castro-Palafox et al., 2024). Por tanto, los tapones de corcho son un residuo importante a nivel nacional que requiere estrategias para su valorización.

A pesar de existir diversas propuestas para el aprovechamiento de los residuos de corcho, se estima que alrededor del 13% de los tapones de corcho son reciclados, mientras que 67% termina en vertederos o cuerpos de agua, contribuyendo así a la problemática ambiental actual (Gutiérrez-Galicia et al., 2021). Esta situación persiste, aun cuando el corcho es un material natural que puede reciclarse en su totalidad. La composición química del corcho incluye celulosa, hemicelulosa, lignina, suberina y compuestos inorgánicos (BenBelkacem et al., 2023; Simões et al., 2024). Desde el punto de vista estructural, el corcho tiene una microestructura que está constituida por células poliédricas hexagonales huecas, apiladas base a base, radialmente alineadas y compactas, con una cantidad aproximada de 200 millones de células por cm^3 , las cuales son características que le confieren propiedades de baja densidad, alta elasticidad e impermeabilidad (Ferreira et al., 2016). Estas propiedades fisicoquímicas hacen del corcho un material versátil para la síntesis de nuevos materiales incluyendo adsorbentes (Wang et al., 2020). Dentro de este ámbito, es importante discutir que la valorización del corcho residual no solo constituye una alternativa para la gestión de residuos lignocelulósicos, sino que también representa una vía sostenible para el desarrollo de materiales avanzados con aplicaciones diversas en sectores estratégicos (Lionetti et al., 2025). Este enfoque resalta la importancia de continuar investigando y desarrollando tecnologías que maximicen el aprovechamiento de esta biomasa, en concordancia con los principios de economía circular y la mitigación de

impactos ambientales asociados al uso de fuentes energéticas convencionales (Atanes et al., 2012).

El carbón activado derivado del corcho ha demostrado un potencial notable en aplicaciones ambientales, particularmente en la adsorción de contaminantes en fase líquida y gaseosa debido a su estructura porosa natural. Estudios previos han explorado la síntesis de diferentes materiales a partir de este residuo, los cuales han sido diseñados para aplicaciones específicas como la captura y el almacenamiento de gases (Pintor et al., 2012). Por ejemplo, se han reportado aplicaciones de carbones activados obtenidos de corcho para el almacenamiento de gas natural (Carvalho et al., 2004). Dicho estudio evidenció su viabilidad como un adsorbente versátil para el almacenamiento de energía.

Sin embargo, es conveniente indicar que las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes derivados del corcho están fuertemente influenciadas por las condiciones de síntesis, las cuales determinan sus características clave como son la porosidad, la química de superficie y la estabilidad térmica. En particular, la técnica de carbonización empleada constituye un factor fundamental que condiciona la morfología y la composición final del adsorbente (Duan et al., 2025). Los dos métodos de carbonización que pueden ser aplicados para transformar al corcho en un adsorbente son la pirólisis y la carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en el idioma inglés).

Específicamente, la pirólisis es un proceso termoquímico que suele llevarse a cabo en atmósfera inerte y cuya eficiencia depende principalmente de la temperatura y el tiempo de carbonización (Malini et al., 2023). Por otra parte, la carbonización hidrotermal se realiza en medio acuoso, bajo condiciones subcríticas del agua. En este proceso, los parámetros como la temperatura, el tiempo de residencia y la relación biomasa/solución influyen significativamente en las características del material sólido generado (Wang et al., 2018). Las condiciones de síntesis de cada ruta de transformación termoquímica inciden directamente en la química de superficie y los parámetros texturales de los adsorbentes obtenidos a partir del corcho (Pintor et al., 2012). Es conveniente mencionar que la síntesis de adsorbentes derivados del corcho puede llevarse a cabo mediante otras tecnologías como es la carbonización asistida por microondas. Sin embargo, esta técnica es poco utilizada ya que presenta importantes desafíos relacionados con el calentamiento eficiente y homogéneo de la biomasa, además que su costo limita su aplicación a nivel industrial (Ren et al., 2022).

En ambos procesos termoquímicos, la biomasa utilizada como materia prima transita un proceso de degradación para obtener la estructura del adsorbente. Por ejemplo, la pirólisis incluye tres etapas principales. La primera etapa comienza alrededor de 80 °C y se atribuye a la evaporación del agua contenida en la estructura interna del corcho. La segunda etapa ocurre aproximadamente en el rango de 150 - 400 °C y corresponde a la descomposición de la mayoría de los componentes del corcho: los compuestos extractivos y otras sustancias que se descomponen alrededor de 150 °C, los polisacáridos y la lignina entre 200 y 350 °C, y la suberina en torno a 400 °C. Finalmente, la tercera etapa se presenta entre 700 y 800 °C, e implica la formación de la superficie de carbono (Şen et al., 2015; Ferreira et al., 2016; Nobre et al., 2023). Para el caso de la carbonización hidrotermal, la biomasa se somete a temperaturas entre 150 y 240 °C donde tiene lugar una serie de reacciones comenzando con la hidrólisis. Durante este proceso, los compuestos del corcho (en particular los polisacáridos, la lignina y, en menor medida, la suberina) se descomponen progresivamente. Esa reacción implica la ruptura de enlaces éter y éster mediante la interacción del agua con las macromoléculas presentes en la biomasa, generando productos oligoméricos solubles que pueden transformarse en monosacáridos simples a medida que avanza el tiempo de reacción (Reza et al., 2014; Paksung et al., 2020). La reacción de deshidratación de la biomasa conlleva a la eliminación de grupos hidroxilo (-OH), mientras que una reacción de descarboxilación resulta en la emisión de CO₂ y CO. Finalmente, la reacción de polimerización da lugar a la formación de estructuras hidrocarbonadas condensadas (Selvaraj et al., 2025). Estas transformaciones fisicoquímicas, que son características, tanto de la pirólisis como de la carbonización hidrotermal, modifican significativamente la estructura de la biomasa y favorecen la generación de superficies porosas con grupos funcionales activos.

Se debe indicar que diversos estudios han demostrado el potencial del corcho como precursor de materiales adsorbentes orientados a la captura de gases. No obstante, la información específica sobre su aplicación en almacenamiento de hidrógeno aún es limitada. Esta brecha representa un área de oportunidad significativa para la preparación de nuevos materiales para esta aplicación. En la Tabla 2.4 se resumen diversas metodologías de preparación de materiales adsorbentes empleando residuos de corcho. En general, los adsorbentes obtenidos del corcho se han utilizado en la adsorción de CO₂ y compuestos

órganos volátiles tales como acetona, benceno y tolueno. Las áreas específicas de estos materiales varían entre 1864 y 2940 m²/g dependiendo de las condiciones de preparación del material y su proceso de activación.

Tabla 2.4 Condiciones de preparación de adsorbentes a partir de corcho y su utilización en la adsorción de gases.

Metodología de preparación	Adsorbato	Capacidad de adsorción, mg/g	Área superficial, m ² /g	Referencia
Pirólisis a 800 °C por 1 h con rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de N ₂ . Activación química con KOH bajo atmósfera N ₂ durante 1 h.	CO ₂	344	2380	Zhang et al. (2020)
Pirólisis a 900 °C por 1 h con rampa de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de N ₂ . Activación térmica con NH ₃ durante 1 h.	Acetona Benceno Tolueno	1221 840 720	2060	Xu et al. (2021)
Impregnación con urea (relación 2/1 de corcho/urea), carbonización hidrotermal a 200 °C por 6 h. Activación química con K ₂ CO ₃ a 800 °C por 2 h con rampa de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de N ₂ .	Tolueno	867	1864	He et al. (2024)
Tratamiento con urea y K ₂ CO ₃ , pirólisis a 800 °C por 2 h con rampa de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de N ₂ .	Tolueno CO ₂	1248 65	2940	Wang et al. (2025)

2.4 Modelación del mecanismo de adsorción de hidrógeno en materiales de carbono

En los últimos años, la modelación computacional se ha consolidado como una herramienta clave para el estudio del mecanismo de adsorción en el almacenamiento de hidrógeno en materiales porosos, particularmente en aquellos derivados de biomásas como los materiales carbonosos. A través de la teoría del funcional de la densidad (DFT) es posible analizar a nivel atómico las interacciones entre la superficie del adsorbente y las moléculas de hidrógeno (Chen et al., 2024). Dicha herramienta también permite determinar otros parámetros fundamentales (por ejemplo la energía de adsorción, la reactividad, las frecuencias vibracionales y las geometrías optimizadas) para realizar un análisis integral del sistema.

El fundamento de DFT se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn, los cuales establecen que existe una correspondencia biunívoca entre el potencial externo (energía total) y la densidad electrónica del estado fundamental que se obtiene al minimizar un funcional de la densidad de energía. Sin embargo, la expresión matemática exacta del término de intercambio-correlación es desconocida, por lo que se han desarrollado diversas aproximaciones con distintos grados de complejidad y precisión (Aouadi et al., 2014). Las familias más utilizadas de funcionales incluyen a la Aproximación de Densidad Local (LDA) y Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).

El funcional LDA es la base de todos los funcionales de intercambio-correlación aproximados. Su teoría asume que las variaciones de las densidades electrónicas son lentas y que cada punto del sistema puede describirse como un gas de electrones uniforme (Shen et al., 2019). Esta simplificación es computacionalmente eficiente ya que considera únicamente la densidad de carga local. Sin embargo, se tiende a subestimar la energía de intercambio y sobreestimar la energía de enlace, afectando la precisión de los cálculos realizados (Borah y Vero, 2025). Este funcional ha demostrado resultados confiables al describir estructuras geométricas y frecuencias vibracionales en materiales con enlaces covalentes, iónicos o metálicos. No obstante, su forma funcional no tiene en cuenta las correcciones debido a la falta de uniformidad de la densidad electrónica, lo que limita su aplicación en sistemas más complejos (Karki, 2015; Pavlov et., 2021). Por ejemplo, algunas investigaciones realizadas sobre el enlace Fe-O en silicatos han demostrado que el LDA no modela adecuadamente los efectos del campo cristalino, lo que conlleva a una ruptura

artificial y a la degradación de los orbitales d . Por esta razón, se requieren niveles de teoría avanzados, como LDA+U o LDA combinado con la teoría del campo dinámico medio (LDA+DMFT), para lograr una mejor descripción de los efectos de correlación electrónica local (Pavlov et al., 2021).

La aproximación de gradiente generalizado (GGA) es una mejora a las limitaciones del funcional LDA, la cual incorpora funcionales de intercambio dependientes de los gradientes de primer orden de la densidad electrónica (Peverati y Truhlar, 2012). Diversos estudios han demostrado que esta aproximación mejora la predicción de parámetros tales como las energías de enlace en moléculas, las energías de cohesión en sólidos y las barreras energéticas de las reacciones químicas (Goddard y Xu, 2004). GGA introduce una dependencia entre el funcional de intercambio-corrección y el gradiente de la densidad electrónica, lo cual responde a que las correcciones de gradiente favorecen la no homogeneidad de la densidad, el cual es un fenómeno que aumenta cuando un enlace se estira o se rompe (Perdew et al., 1998). El funcional GGA busca capturar las variaciones en la densidad electrónica, especialmente en regiones donde ésta cambia rápidamente, como ocurre en áreas cercanas a los núcleos atómicos o en zonas de enlace molecular (Caucci et al., 2025). Sin embargo, varios estudios han demostrado que es necesario ajustar los parámetros del funcional para alcanzar una mejor concordancia con datos experimentales. Este proceso implica calibrar con precisión la contribución de los términos locales y del gradiente, lo que permite predecir con mayor exactitud propiedades específicas de sistemas cristalinos o moleculares (Yu et al., 2016; Bhattacharjee et al., 2024).

En la búsqueda de funcionales más precisos se destacan algunas opciones ampliamente utilizadas como son Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), revPBE, B86PBE y xPBE (Goddard y Xu, 2004; Yang et al., 2010; Golovin et al., 2011). En este contexto, el funcional PBE destaca por su precisión, generalidad y eficiencia computacional. Por estas razones, este funcional ha sido ampliamente utilizado en el estudio de materiales porosos aplicados a adsorción gaseosa (Torres y Dilabio, 2012).

Estudios previos han demostrado que el funcional PBE es adecuado para describir el mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre superficies de materiales de carbono, ya que permite modelar con precisión las propiedades estructurales y las características electrónicas de la superficie y de las especies adsorbidas (Zhang et al., 2022). En particular,

este funcional ha sido utilizado en el estudio de estructuras como el grafeno, compuesto por una monocapa de átomos de carbono dispuestos en una red cristalina tipo panel. Esta configuración ofrece una alta superficie específica, lo que permite mejorar significativamente la adsorción física de moléculas de hidrógeno (Zheng et al., 2013).

Diversos estudios han demostrado que la funcionalización del grafeno con grupos oxigenados mejora sustancialmente la energía de adsorción de hidrógeno con respecto a la lámina prístina (Cheng et al., 2024; Nishad y Kale, 2025). Por ejemplo, Luo y Zhang (2018) realizaron simulaciones basadas en el funcional PBE utilizando una supercelda 4x4 de grafeno donde se compararon distintas modificaciones químicas. Se observó que grupos funcionales oxigenados como epóxidos, hidroxilos, carboxilos y carbonilos incrementan la afinidad del material por el hidrógeno. La magnitud de la energía de adsorción se incrementa, con un valor de -0.065 eV para el grafeno puro hasta valores como -0.112 eV en presencia de grupos hidroxilo. Este aumento se atribuye a la ruptura del sistema π -conjugado del grafeno, el cual genera sitios activos con deficiencia electrónica (Luo y Zhang, 2018). No obstante, además de la funcionalización con grupos oxigenados, se ha evidenciado que el dopaje del grafeno con elementos metálicos, no metálicos y alcalinos (por ejemplo, el litio Li), puede modificar sus propiedades electrónicas, favoreciendo la adsorción de hidrógeno. Diversos estudios han demostrado que el Li puede adsorber hasta tres moléculas de hidrógeno, mejorando la capacidad de almacenamiento del sistema, con energías de adsorción promedio entre -0.12 y -0.2 eV, y alcanzando una capacidad gravimétrica de hasta 10% en peso (Lee et al., 2013; Yadav et al., 2017). En otro estudio, Dewangan et al. (2023) llevaron a cabo simulaciones con el funcional PBE empleando una supercelda de 2x2x1 de grafeno con estructuras defectuosas (pentagonales, hexagonales y heptagonales). Este estudio calculó energías de adsorción promedio de -0.42 eV por molécula de H₂, adsorbiendo hasta siete moléculas de hidrógeno por sitio dopado. A través de un análisis de carga Bader, se observó que la interacción entre las moléculas de hidrógeno adsorbidas y el átomo de litio ocurre principalmente por polarización electrónica y fuerzas de van der Waals, lo que refuerza el papel del Li como centro activo (Dewangan et al., 2023).

Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se presenta la metodología empleada para la obtención de los adsorbentes a partir de residuos de corcho. Se describen dos rutas de síntesis basadas en diferentes procesos termoquímicos: pirólisis y carbonización hidrotermal. Para la ruta de pirólisis, se aplicaron condiciones de funcionalización con ácido oxálico y litio, seguidas de una etapa de activación térmica. En el caso de la carbonización hidrotermal, se establecieron los parámetros adecuados de temperatura y tiempo de reacción para la obtención del carbón activado. Se utilizaron técnicas de caracterización fisicoquímicas para determinar algunas de las principales propiedades de los adsorbentes y se determinaron las isothermas de adsorción de hidrógeno. Se realizó la modelación de las isothermas de adsorción de hidrógeno y se simuló EL mecanismo de adsorción empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el objetivo de comprender el proceso de almacenamiento de hidrógeno en las superficies de los materiales sintetizados.

3.1 Preparación de carbones activados empleando residuos de corcho

El corcho utilizado como precursor para la preparación de carbones activados se obtuvo de diferentes restaurantes locales en Aguascalientes, México. Esta materia prima fue sometida a un proceso de limpieza, secado y molienda para su posterior transformación en materiales carbonosos. Inicialmente, el residuo de corcho fue triturado por un molino eléctrico de martillo, generando tamaños heterogéneos, para luego ser procesado en un molino manual de tornillo hasta obtener partículas con tamaños equivalentes a mallas 14 – 16 (es decir, 1.81 - 1.59 mm). Posteriormente, el corcho triturado se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente (25 °C) hasta que el agua de enjuague salió sin coloración. El material lavado se secó en un horno eléctrico convencional a 150 °C durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad residual adquirida durante el proceso de lavado (Pintor et al., 2012). Posteriormente, el material se almacenó en condiciones ambientales para su posterior uso en los procesos de obtención de los carbones activados mediante pirólisis y carbonización hidrotermal.

Se estudió la obtención de carbón activado mediante una ruta termoquímica basada en la pirólisis de los residuos de corcho. En la primera fase del proceso, se realizó la carbonización térmica del precursor; posteriormente, se efectuó la impregnación del material carbonizado con ácido oxálico, seguida de una funcionalización con litio. Finalmente, se aplicó una activación termoquímica para mejorar las propiedades texturales y químicas del adsorbente final, ver Figura 3.1.

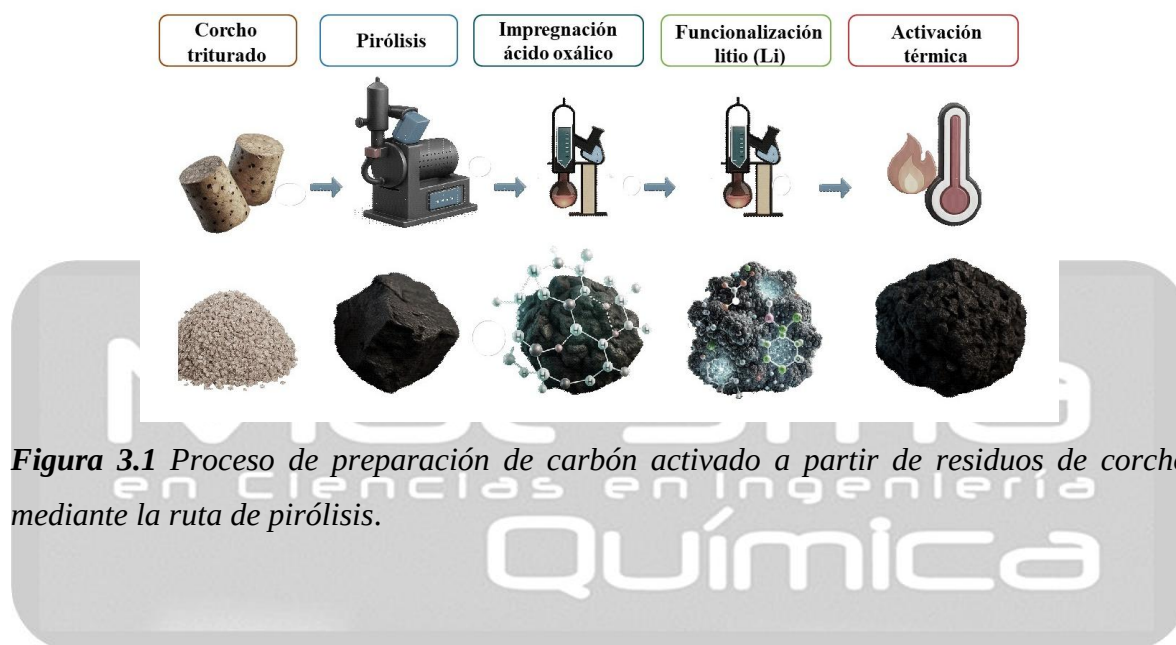


Figura 3.1 Proceso de preparación de carbón activado a partir de residuos de corcho mediante la ruta de pirólisis.

El proceso de carbonización de los residuos de corcho en la primera fase se llevó a cabo a 800 °C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. El producto resultante de esta etapa fue un material sólido con una superficie rica en carbono, el cual fue evidenciado por un cambio de color de café a negro. Posteriormente, el material carbonizado se lavó con agua desionizada caliente hasta que el agua de enjuague salió sin coloración, y se realizó un secado en un horno convencional a 100 °C durante 72 horas. El material carbonizado se impregnó con ácido oxálico (99% de pureza) bajo condiciones específicas establecidas en el diseño experimental descrito en la Tabla 3.1. Dicho proceso de impregnación se realizó con un rotoevaporador que operó a 100 rpm por 6 horas y 30 °C. El material tratado con ácido se lavó para remover el remanente de reactivo y se secó durante 24 horas a 100 °C. Este adsorbente fue tratado con una solución acuosa de litio (con una concentración de 25 mg/L) empleando las mismas condiciones de operación del

rotoevaporador ya descritas. Se repitió el proceso de lavado y secado del material tratado con la solución de litio. Finalmente, el material funcionalizado se sometió a un nuevo tratamiento térmico, según las condiciones descritas en la Tabla 3.1, en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El carbón activado final fue lavado, secado y almacenado para su posterior uso en la adsorción de hidrógeno. En total, se prepararon cuatro muestras de carbones activados a partir de los residuos de corcho empleando diferentes concentraciones de ácido oxálico y distintas temperaturas para la activación térmica.

Tabla 3.1 Diseño de experimentos utilizado para la preparación de carbón activado a partir de corcho aplicando la ruta de pirólisis.

Muestra de adsorbente	Concentración de ácido oxálico usado en la activación, M	Temperatura de activación térmica, °C
1	1	600
2	0.25	600
3	0.25	800
4	1	800

La síntesis de los adsorbentes mediante carbonización hidrotermal se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable tipo autoclave con recubrimiento interior de teflón. El medio de reacción fue una solución acuosa preparada a partir de ácido oxálico y litio con una relación molar de 1/2.1 de ácido oxálico/litio. Posteriormente, se agregó el corcho al sistema, manteniendo una relación peso/volumen (g/cm³) de 1/25. Es conveniente indicar que, dado que el corcho presenta un comportamiento hidrofóbico (Ferreira et al., 2016), fue necesario homogenizarlo mediante agitación constante hasta que se observó la formación de una capa superficial uniforme, la cual fue indicativa de una impregnación adecuada. El sistema de reacción fue sellado y colocado en el horno, el cual se programó conforme a las condiciones de tiempo y temperatura establecidas en el diseño experimental indicado en la Tabla 3.2. Una

vez transcurrido el tiempo de síntesis, el reactor se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. El carbón activado fue separado por filtración por gravedad, lavado con agua desionizada para eliminar restos de los reactivos, secado a 100 °C por 72 horas y almacenado para su posterior uso en los estudios de adsorción de hidrógeno. Se obtuvieron cuatro muestras de adsorbentes de esta ruta de síntesis, las cuales fueron evaluadas en el almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 3.2 Diseño de experimentos utilizado para la preparación de carbón activado a partir de corcho aplicando la ruta de carbonización hidrotermal.

Muestra de adsorbente	Tiempo de carbonización hidrotermal, h	Temperatura de carbonización hidrotermal, °C
1	12	160
2	24	160
3	24	220
4	12	220

3.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de H_2 de los carbones activados

La capacidad de adsorción de hidrógeno fue la variable de respuesta de los diseños experimentales descritos en las Tablas 3.1 y 3.2. Dicha capacidad fue determinada con un equipo Autosorb iQ2-C Series de Quantachrome. Los análisis se realizaron en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura en Badajoz, España. Las muestras de adsorbentes obtenidas bajo las condiciones de los diseños experimentales fueron introducidas en celdas de análisis del equipo. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de desgasificación durante 24 horas a 200 °C bajo vacío con el objetivo de eliminar cualquier gas previamente adsorbido en la superficie del material. Finalizada la desgasificación, las muestras se enfriaron gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente para proceder con su análisis. La medición de las isothermas de adsorción de hidrógeno se realizó a una temperatura constante de 77 K, en un

rango de presión relativa de 0.1 a 0.8 (tomando como referencia 1 atm). Bajo estas condiciones de operación, el equipo registró la cantidad de hidrógeno adsorbido en función de la presión aplicada para obtener las isothermas correspondientes a cada muestra. La capacidad de adsorción se expresó en unidades de centímetros cúbicos por gramo de adsorbente (cm^3/g). Se calcularon las capacidades de adsorción en porcentaje en peso con el fin de comparar los resultados obtenidos con los valores reportados en la literatura para diferentes materiales (Schaefer et al., 2016; Sultana et al., 2021). Se realizó un análisis de los resultados obtenidos para determinar la influencia de las variables utilizadas en la preparación de los carbones activados sobre su capacidad de adsorción de hidrógeno.

Los datos experimentales de la adsorción de H_2 se ajustaron a tres modelos de isothermas: Langmuir, Freundlich y Sips, ver Tabla 3.3. El modelo de Langmuir se basa en un esquema cinético donde la velocidad de adsorción y desorción son iguales en condiciones de equilibrio (Langmuir, 1918). Este modelo asume una superficie homogénea, con un número finito de sitios activos, donde las moléculas se adsorben formando una monocapa sin interacciones entre ellas. La relación entre la cantidad adsorbida y la presión es creciente y se aproxima asintóticamente a una capacidad máxima de adsorción a medida que la presión aumenta (Sivaranjane et al., 2022). Por otra parte, el modelo de Freundlich es una expresión empírica que describe la adsorción sobre superficies heterogéneas donde se asume la posible formación de multicapas (Freundlich, 1907). El modelo de Sips, también conocido como la isoterma de Langmuir-Freundlich, combina los dos modelos ya descritos (Sips, 1948). Diversos autores han indicado que este modelo representa la distribución de energías de adsorción sobre superficies heterogéneas (Aguareles et al., 2023; Jeong et al., 2025; Xu et al., 2025). A bajas concentraciones del adsorbato, el modelo de Sips se comporta como la isoterma de Freundlich; mientras que dicho modelo presenta el comportamiento de la isoterma de Langmuir a altas concentraciones (Babatunde et al., 2022; Serafin y Dziejarski, 2023).

La Tabla 3.3 contiene a las ecuaciones correspondientes a cada modelo de isoterma y los parámetros ajustados. Los mejores valores de los parámetros de cada modelo de isoterma se determinaron mediante una regresión no lineal utilizando la herramienta de optimización de Solver de Microsoft Excel® y una función de mínimos cuadrados relativos. El criterio

estadístico para evaluar el ajuste de los modelos a los datos experimentales fue el coeficiente de determinación (R^2).

Tabla 3.3 Modelos de isotermas aplicados para la correlación de los datos experimentales de la adsorción de hidrógeno en carbones activados derivados de residuos de corcho.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$V_{abs} = \frac{V_m K_L P_{REL}}{1 + K_L P_{REL}}$	V_m (cm^3/g) es la capacidad de adsorción máxima de la monocapa y K_L ($1/\text{atm}$) es la constante de Langmuir.
Freundlich	$V_{abs} = K_F P_{REL}^{\frac{1}{n_f}}$	K_F ($\text{cm}^3/(\text{g atm}^{1/n})$) es la constante de Freundlich, y n_f es el factor de heterogeneidad adimensional.
Sips	$V_{abs} = \frac{V_m (K_S P_{REL})^{\frac{1}{n_s}}}{1 + (K_S P_{REL})^{\frac{1}{n_s}}}$	K_S ($1/\text{atm}$) es la constante de Sips y n_s es el exponente adimensional de la isoterma de Sips.
V_{abs} (cm^3/g) es la capacidad de adsorción de hidrógeno en el equilibrio, y P_{REL} es la presión relativa adimensional (P/P_0).		

3.3 Caracterización de los carbones activados aplicados en la adsorción de H_2

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de algunas muestras de los carbones activados con el fin de establecer una relación entre las condiciones de síntesis y su capacidad de adsorción de hidrógeno. Específicamente, los materiales fueron sometidos a un conjunto de pruebas para determinar algunas de sus propiedades químicas y estructurales. Se realizó un análisis mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para cuantificar los elementos principales contenidos en las cenizas de los residuos de corcho. La muestra de cenizas fue sometida a una digestión ácida utilizando ácido nítrico a temperatura controlada. Posteriormente, la solución obtenida de la digestión fue analizada en un equipo ICP-OES con plasma de argón para determinar la concentración de

diversos elementos inorgánicos. La identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de FTIR se obtuvieron a temperatura ambiente, en el rango de número de ondas de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando un promedio de 32 escaneos por muestra y una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se analizaron en forma de pastillas obtenidas con bromuro de potasio (KBr) de grado espectroscópico como medio de dispersión. Se realizó un análisis de difracción de rayos X al material obtenido por pirólisis con el objetivo de analizar su estructura cristalina. El análisis se llevó a cabo con una velocidad de escaneo de 147 segundos por paso, empleando un intervalo de paso de 0.02° en rango de 10 a 60° utilizando un difractómetro de rayos X de marca Malvern Panalytical.

3.4 Análisis del mecanismo de adsorción de hidrógeno mediante DFT

Se realizaron simulaciones DFT para comprender, a nivel molecular, el mecanismo de adsorción del hidrógeno. Este análisis teórico permitió estudiar las interacciones entre la molécula de hidrógeno y la superficie del material funcionalizado identificando sus energías de adsorción, frecuencias vibracionales e interacciones no covalentes (NCI) (Jing et al., 2018). El estudio se enfocó en el análisis de modelos simplificados de la superficie carbonosa utilizando una capa de óxido de grafeno, previamente funcionalizada con grupos oxigenados que contenían litio, con el fin de correlacionar las características estructurales y electrónicas del material con su afinidad por el hidrógeno. Los cálculos se realizaron utilizando el paquete computacional ORCA 5.0 empleando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y la base de def2-SVP (Hammer et al., 1999; Sihag et al., 2019). Se consideraron interacciones tipo B3BJ y se aplicó la corrección de error por superposición de base de (BSSE, por sus siglas en el inglés). Se empleó una supercelda 5×5 de grafeno para representar a la superficie del carbón activado (Sunny et al., 2024). El estudio se dividió en dos etapas. En la primera, se utilizaron láminas de grafeno funcionalizadas en cada extremo de la celda con grupos oxigenados (carbonilo, ácido carboxílico e hidroxilo) colocando un grupo funcional diferente en cada lámina. Posteriormente, se introdujeron moléculas de hidrógeno, una por una, hasta completar cinco moléculas donde este proceso se repitió para cada tipo de grupo funcional. En la segunda etapa, se repitió la misma metodología, pero considerando la presencia del litio en los grupos

oxigenados. Para ambos casos, se utilizó el programa de visualización Chemcraft. Se calculó la energía de adsorción (E_{ads} , eV), para cuantificar la afinidad entre el hidrógeno y la superficie de grafeno funcionalizado, donde la siguiente ecuación fue aplicada.

$$E_{ads} = \frac{E_{comp} - (nE_{H_2} + E_{grafeno-ox})}{n} \quad (3.1)$$

donde E_{comp} (eV) es la energía de la configuración final optimizada, E_{H_2} (eV) es la energía de la molécula de hidrógeno sin interacción con otras moléculas, $E_{grafeno-ox}$ (eV) es la energía del sistema inicial de la lámina funcionalizada con grupos oxigenados, y n es el número de moléculas de hidrógeno, respectivamente.

Para la definición de la energía de adsorción de hidrógeno sobre el sistema de la lámina de grafeno funcionalizada con grupos oxigenados y litio (Li) se empleó la misma ecuación reemplazando $E_{grafeno-ox}$ por la energía correspondiente al grafeno funcionalizado con grupos oxigenados y el metal alcalino.

La caracterización de las interacciones débiles presentes entre las moléculas de hidrógeno y la superficie de la lámina de grafeno comprendió un análisis NCI utilizando el software Multiwfn. Se empleó el método de gradiente independiente (IGM), el cual permitió identificar y visualizar interacciones débiles (Lefebvre et al., 2017). Para representar visualmente estas interacciones, se generaron mapas tridimensionales de las funciones de interacción, los cuales fueron obtenidos con el programa visual de dinámica molecular (VMD). Este análisis permitió complementar a los cálculos de energía de adsorción realizados, proporcionando una representación cualitativa y espacial de los mecanismos de interacción entre el hidrógeno y el material funcionalizado (Chakraborty, 2022).

Capítulo 4. Resultados

4.1 Evaluación de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los carbones activados obtenidos del corcho mediante las rutas de pirólisis y carbonización hidrotermal

En la Tabla 4.1 se presentan las capacidades de adsorción de hidrógeno de las ocho muestras de materiales adsorbentes obtenidas a partir de corcho, las cuales fueron sintetizadas mediante las rutas de pirólisis y carbonización hidrotermal, respectivamente, bajo las condiciones propuestas en los diseños de experimentos descritos en el Capítulo 3. En general, los carbones activados preparados por pirólisis mostraron capacidades de adsorción de H_2 entre 149 y 294 cm^3/g , valores que son equivalente a un porcentaje en peso entre 1.31 y 2.56 %, respectivamente. Los materiales sintetizados a través de la ruta de carbonización hidrotermal presentaron capacidades de adsorción entre 44.7 y 50 cm^3/g (es decir, 0.37 y 0.44 %, respectivamente). Se observó una variación considerable en las propiedades de adsorción de los materiales generados por la ruta de pirólisis, los cuales mostraron propiedades de adsorción superiores hasta un 558% con respecto a las propiedades de los adsorbentes de la otra ruta de síntesis. En contraste, los adsorbentes obtenidos de la carbonización hidrotermal mostraron una menor variación en su capacidad de adsorción de H_2 . Los mejores adsorbentes correspondieron a la muestra No. 2 de la ruta de pirólisis y a la muestra No. 3 de la ruta de la carbonización hidrotermal, ver Tabla 4.1.

La diferencia en las capacidades de adsorción de estos adsorbentes se atribuye a que la pirólisis genera una transformación estructural más drástica del precursor promoviendo una mayor porosidad y una morfología más homogénea, las cuales se deben a la degradación térmica de los componentes del corcho, como son la suberina, la lignina y otros compuestos volátiles (Elmaci et al., 2024; Scalera et al., 2025). La activación química con ácido oxálico también contribuyó al incremento de poros del adsorbente. Es conveniente indicar que resultados similares fueron reportados por Beak et al. (2025), quienes observaron un aumento del área superficial de hasta un 60% en adsorbentes preparados a partir de corteza de pino utilizando una activación química. De manera similar, Schaefer et al. (2020)

demonstraron mejoras significativas en las propiedades superficiales de adsorbentes derivados de hueso de aceituna activados químicamente. Esta mejora en sus propiedades de superficie incrementó su capacidad de adsorción de hidrógeno (Schaefer et al., 2020). Otro factor relevante es la incorporación de litio, el cual es un metal alcalino capaz de inducir polarización en la molécula de hidrógeno mediante interacciones entre el dipolo inducido y su momento cuadrupolar favoreciendo así el proceso de adsorción (Murugavel et al., 2023).

Tabla 4.1 Capacidades de adsorción de hidrógeno obtenidas para los adsorbentes preparados con residuos de corcho, pirólisis y carbonización hidrotermal.

Capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K, cm ³ /g (% en peso)		
Muestra	Pirólisis	Carbonización hidrotermal
1	149 (1.31)	47 (0.42)
2	294 (2.56)	42 (0.37)
3	119 (1.05)	50 (0.44)
4	211 (1.85)	45 (0.40)

Por otro lado, los adsorbentes obtenidos mediante carbonización hidrotermal presentaron menores capacidades de adsorción posiblemente a un escaso desarrollo de su estructura porosa. Diversos estudios han demostrado que las propiedades de superficie de los adsorbentes preparados por esta ruta termoquímica se caracterizan por una menor área de superficie donde dichos materiales presentan menos de 100 m²/g (Shen et al., 2024; Gao et al., 2025; Prasannamedha et al., 2025; You et al., 2025). Dichas propiedades de textura se relacionan con una menor descomposición del precursor durante la síntesis del adsorbente. En particular, la presencia de lignina en el corcho de vino, la cual genera un efecto que protege a los carbohidratos de su degradación termoquímica, limita la transformación del material precursor (Correa et al., 2019).

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las gráficas de interacción obtenidas de los resultados del diseño experimental para las condiciones de preparación de los adsorbentes

preparados por pirólisis y carbonización hidrotermal, respectivamente. En particular, la Figura 4.1 muestra una clara interacción entre la concentración del ácido oxálico y la temperatura de activación térmica, donde el carbón impregnado con una concentración de 0.25 M de ácido oxálico y una temperatura de activación térmica a 600 °C alcanzó la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Dicha concentración del ácido, en conjunto con la modificación con litio, ayuda a generar más sitios activos durante el proceso de obtención del adsorbente (Murugavel et al., 2023; Mei et al., 2025).

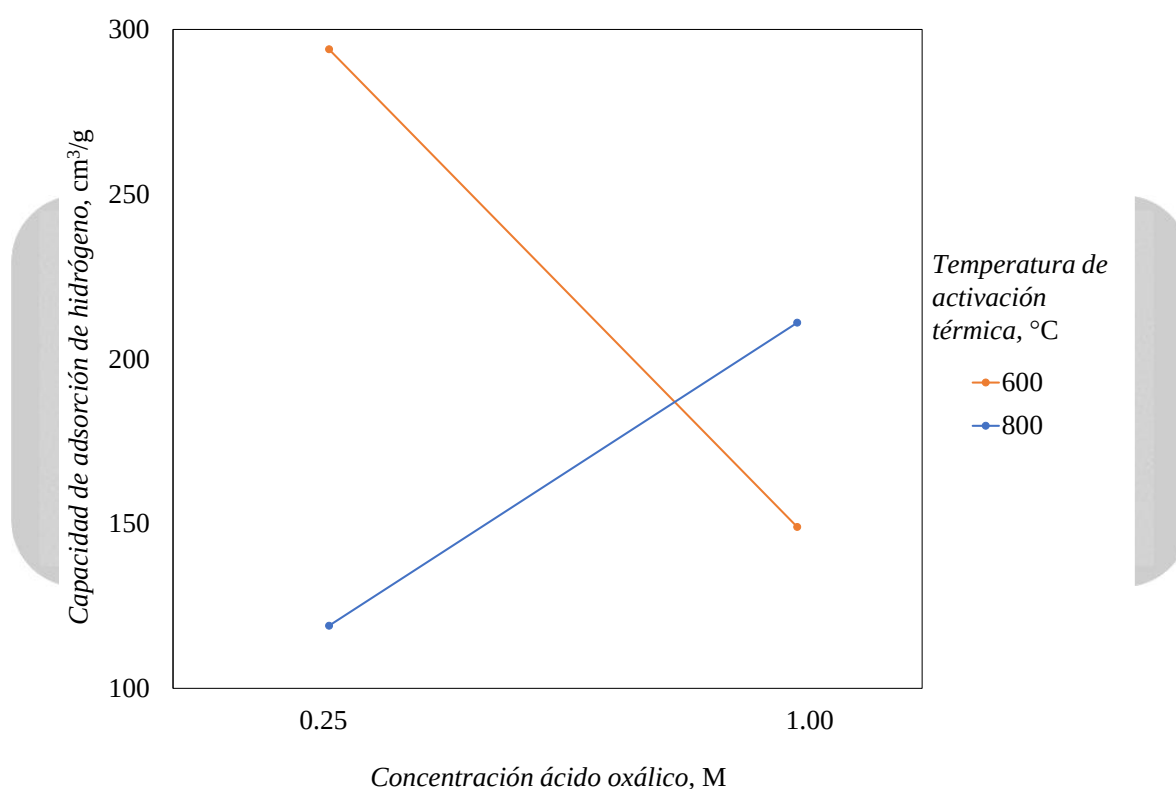


Figura 4.1 Impacto de la concentración de ácido oxálico y temperatura de activación térmica en la capacidad de adsorción de hidrógeno de los carbones activados obtenidos del corcho.

Por otra parte, la Figura 4.2 demuestra que existe una interacción entre el tiempo y la temperatura del proceso de carbonización hidrotermal de los residuos de corcho donde el

adsorbente con mejores capacidades de adsorción de hidrógeno se preparó a 220 °C por 24 horas. Este resultado indica que dichas condiciones de carbonización generan una mayor descomposición del precursor y favorecen el desarrollo de una estructura con mayor porosidad (Mei et al., 2025).

En síntesis, estos resultados indican que las propiedades de adsorción de hidrógeno de los adsorbentes obtenidos del corcho no dependen únicamente de una sola variable de su proceso de preparación, sino de la sinergia entre las condiciones de síntesis evaluadas en este estudio.

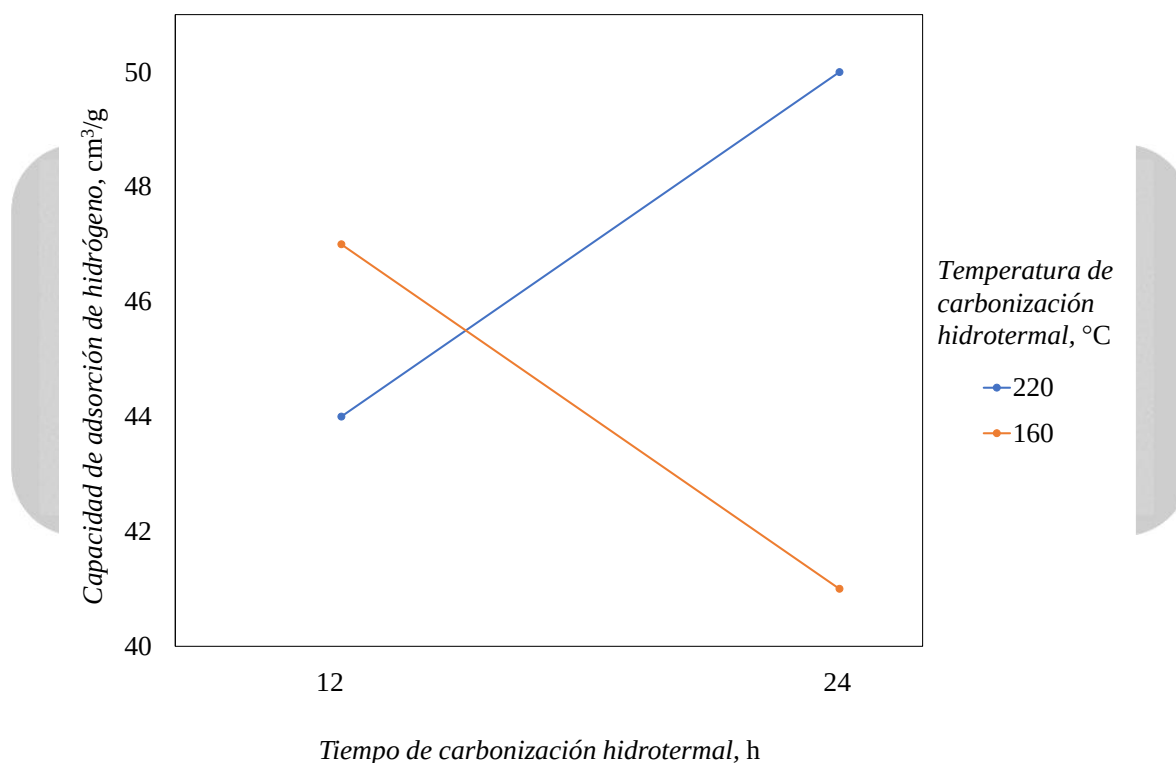


Figura 4.2 Impacto de la temperatura y el tiempo de carbonización hidrotermal en la capacidad de adsorción de hidrógeno de los adsorbentes obtenidos del corcho.

En la Tabla 4.2 se compara el desempeño de los adsorbentes No. 2 (pirólisis) y No. 3 (carbonización hidrotermal) con respecto a otros materiales derivados de biomasa y que han

sido reportados en la literatura para el almacenamiento de hidrógeno. En dicha tabla se indica el tipo de materia prima, el tratamiento térmico aplicado y la capacidad de adsorción de hidrógeno del material reportado. Esta comparación permite dimensionar el potencial de los materiales sintetizados a partir de corcho mediante las dos rutas estudiadas en el presente proyecto. Este comparativo indica que los materiales obtenidos en este estudio, y en particular aquellos generados mediante la ruta de pirólisis, presentan un comportamiento competitivo en comparación con otros adsorbentes similares, superando a precursores como la cáscara de arroz o el pino piñonero. Sin embargo, los adsorbentes producidos con corcho son adsorbentes con propiedades de almacenamiento de hidrógeno que aún se encuentran por debajo de materiales tratados mediante carbonización hidrotermal y activación con KOH como son los desperdicios de alimentos, los cuales pueden alcanzar capacidades de adsorción superiores al 6% en peso (Sultana et al., 2021; Kahilu et al., 2023; Elyasi et al., 2025). Estos resultados sugieren la viabilidad del corcho como un precursor sostenible para la generación de nuevos materiales para almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, es importante que las condiciones de síntesis del material se optimicen para lograr el mejor desempeño posible en esta aplicación.

En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros obtenidos al ajustar los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a los datos experimentales de adsorción de hidrógeno para los adsorbentes de la ruta de pirólisis. El modelo de Langmuir mostró un ajuste relativamente limitado de las isothermas experimentales con valores de $R^2 = 0.79 - 0.81$ para las diferentes muestras estudiadas. Este modelo sugiere que la adsorción del hidrógeno ocurre en sitios homogéneos con una posible formación de una monocapa. La capacidad máxima de adsorción de monocapa (V_m) varió entre 130 y 299 cm^3/g , siendo más alta para el caso de la muestra No. 2 indicando una mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie de este material. Los valores calculados para la constante de equilibrio de adsorción K_L fueron los más altos en esta muestra, reflejando una afinidad significativa entre el adsorbente y el hidrógeno (Sivaranjanee et al., 2022). En contraste, el modelo de Sips presentó un ajuste intermedio con valores de R^2 entre 0.80 y 0.95. Aunque este modelo es útil para describir sistemas heterogéneos, su desempeño fue limitado para la correlación de las isothermas de adsorción de hidrógeno de los materiales estudiados en este proyecto. Los valores de n_s variaron entre 0.7 y 0.95, confirmando la presencia de una superficie altamente heterogénea

de los carbones activados obtenidos por pirólisis (Serafin y Dziejarski, 2023). La constante de afinidad (K_s) presentó valores entre 2.1 y 3.3 indicando una interacción moderada entre el hidrógeno y los sitios activos del adsorbente (Giraldo et al., 2025).

Tabla 4.2 Comparación de las capacidades de adsorción de hidrógeno para diferentes adsorbentes reportados en la literatura. Condición de operación: 77 K.

Biomasa	Tipo de tratamiento	Capacidad de adsorción de H_2 , % en peso	Referencia
Pino piñonero	Pirólisis y activación con KOH	1.60	Stelitano et al. (2020)
Cáscara de mandarina	Pirólisis y activación con $ZnCl_2$ /KOH	1.60	Doğan et al. (2020)
Cáscaras de camelia	Pirólisis y activación con KOH	3.01	Hu et al. (2021)
Cáscara de arroz	Carbonización hidrotermal usando 1:1 (% en peso) HCl/ H_2O	1.10	Kızılduman et al. (2021)
Desperdicios de alimentos	Carbonización hidrotermal y activación con KOH	6.10	Sultana et al. (2021)
Aserrín	Pirólisis y activación con KOH	3.03	Liang et al. (2023)
Cáscara de pistacho	Pirólisis y activación con KCl	5.14	Elyasi et al. (2025)
Residuos de café	Pirólisis y activación con KOH	3.66	Lionetti et al. (2025)
Corcho	Pirólisis y funcionalización con ácido oxálico y litio	2.60	Este estudio
	Carbonización hidrotermal usando ácido oxálico, litio y agua en la reacción	0.44	Este estudio

Tabla 4.3 Resultados de la correlación de las isothermas experimentales de adsorción de hidrógeno empleando los carbones activados preparados a partir de corcho y la ruta de pirólisis.

Modelo	Parámetros	Muestra de adsorbente			
		1	2	3	4
Langmuir	K_L	2.4	4.1	2.1	2.9
	$V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	151.3	299.3	130.2	245.4
	R^2	0.81	0.80	0.81	0.79
Freundlich	$K_f, \text{cm}^3/\text{g}$	169.3	320.0	138.3	231.2
	n_f	1.1	1.6	1.1	1.8
	R^2	0.98	0.98	0.99	0.94
Sips	K_s	2.1	3.2	2.5	3.3
	$V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	170.1	310.2	122.1	240.3
	n_s	0.7	0.8	0.7	0.9
	R^2	0.90	0.95	0.91	0.80

Finalmente, el modelo de Freundlich presentó el mejor ajuste de las isothermas experimentales de adsorción de hidrógeno, ver Figura 4.3, mostrando valores de $R^2 > 0.94$. Este mejor ajuste del modelo sugiere que la adsorción de hidrógeno en los carbones sintetizados se desarrolla principalmente sobre superficies heterogéneas, con diferentes tipos de sitios activos y energías de adsorción (Yang et al., 2021; Marković y Stamenković, 2025). Los valores del parámetro n_f fueron mayores a 1, indicando que la adsorción es favorable en todas las muestras obtenidas por pirólisis, mientras que la constante K_f mostró tendencias consistentes con las capacidades de adsorción obtenidas experimentalmente. Este resultado es coherente con la naturaleza de los materiales preparados por pirólisis

(Chem et al., 2022), cuya distribución de poros y la presencia de diferentes grupos funcionales contribuyen a una superficie no uniforme y con múltiples sitios de interacción.

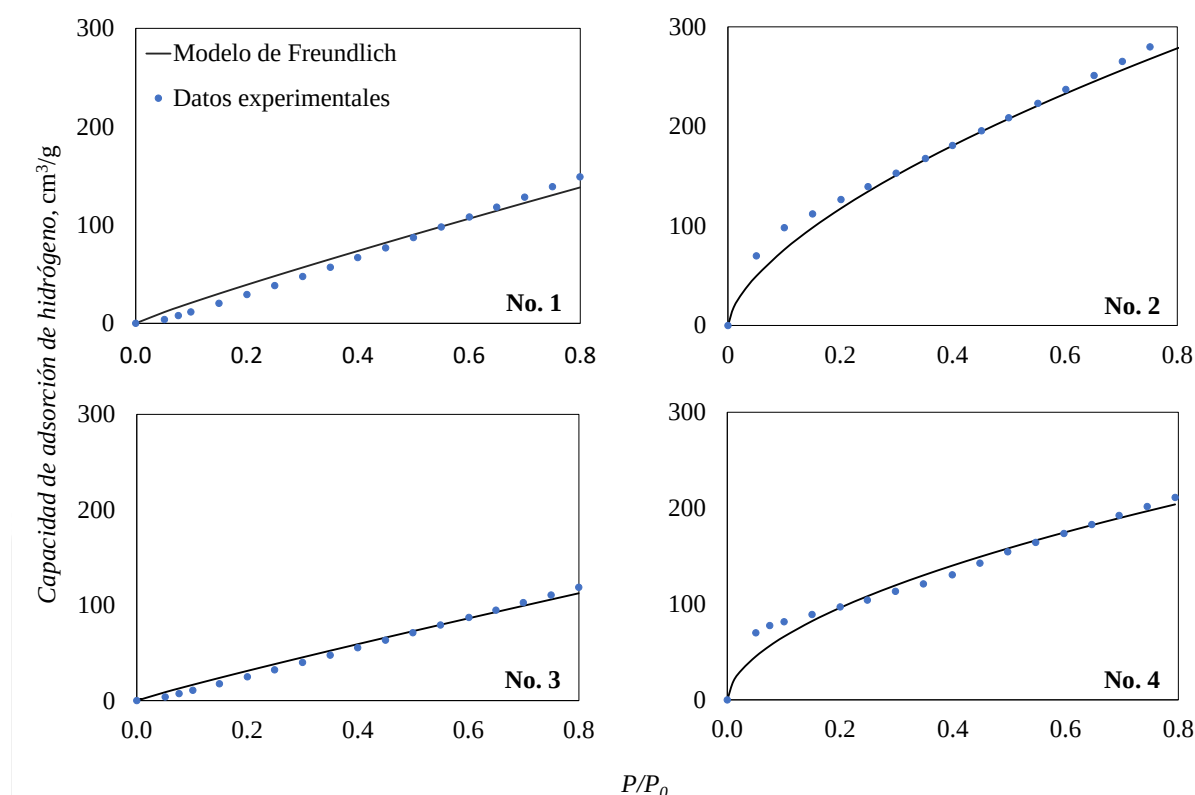


Figura 4.3 Isotermas de adsorción de hidrógeno empleando carbones activados a partir de corcho y la ruta de pirólisis.

También, se realizó el ajuste de los datos experimentales de adsorción de hidrógeno obtenidos con los materiales sintetizados por carbonización hidrotermal y los resultados se reportan en la Tabla 4.4 y Figura 4.4. Para estos materiales, el modelo de Freundlich presentó una mejor correlación con coeficientes de determinación entre 0.97 y 0.99. Este resultado sugiere que la adsorción de hidrógeno ocurre sobre una superficie heterogénea (Jawad et al., 2020; Güleç et al., 2022). Como se ha indicado, la carbonización hidrotermal usualmente tiende a generar materiales con una elevada heterogeneidad superficial debido a la presencia de una amplia variedad de grupos funcionales oxigenados y una distribución

irregular de poros, características que son consistentes con los fundamentos reportados en la literatura para el modelo de Freundlich (Petrović et al., 2024; Selvaraj et al., 2025).

Tabla 4.4 Resultados de correlación de las isotermas experimentales de adsorción de hidrógeno empleando los carbones activados preparados a partir de corcho y la ruta de carbonización hidrotermal.

		Muestra de adsorbente			
Modelo	Parámetros	1	2	3	4
Langmuir	K_L	1.8	1.6	1.9	1.9
	V_m , cm ³ /g	56.1	51.1	52.3	49.2
	R^2	0.89	0.88	0.83	0.86
Freundlich	K_f , cm ³ /g	59.2	48.5	60.0	58.1
	n_f	1.1	1.1	1.1	1.1
	R^2	0.97	0.99	0.99	0.99
Sips	K_s	2.0	2.3	2.1	2.1
	V_m , cm ³ /g	58	52	60	59
	n_s	0.8	0.9	0.8	0.9
	R^2	0.95	0.93	0.95	0.93

En contraste con el modelo de Freundlich, los modelos de Langmuir y Sips no describieron de manera adecuada el comportamiento de las isotermas de adsorción en los materiales obtenidos por carbonización hidrotermal. El modelo de Langmuir mostró coeficientes de determinación bajos, es decir $R^2 = 0.83 - 0.88$. Como se indicó, este modelo asume una superficie homogénea y energéticamente uniforme con formación de una monocapa, las cuales son características que no corresponden a la heterogeneidad esperada para los adsorbentes sintetizados (Hu et al., 2023; Zangi, 2024). De manera similar, el

modelo de Sips presentó valores de R^2 entre 0.93 y 0.95, mientras que los valores del parámetro n_s son < 1 indicando una superficie heterogénea (Alanazi et al., 2024). Estos resultados sugieren que la adsorción de hidrógeno no ocurre mediante un llenado de monocapa ni sigue un comportamiento intermedio, sino que responden principalmente a la diversidad de sitios activos y a la distribución heterogénea de interacciones superficiales, lo cual justifica el mejor ajuste obtenido con el modelo de Freundlich (Kalam et al., 2021).

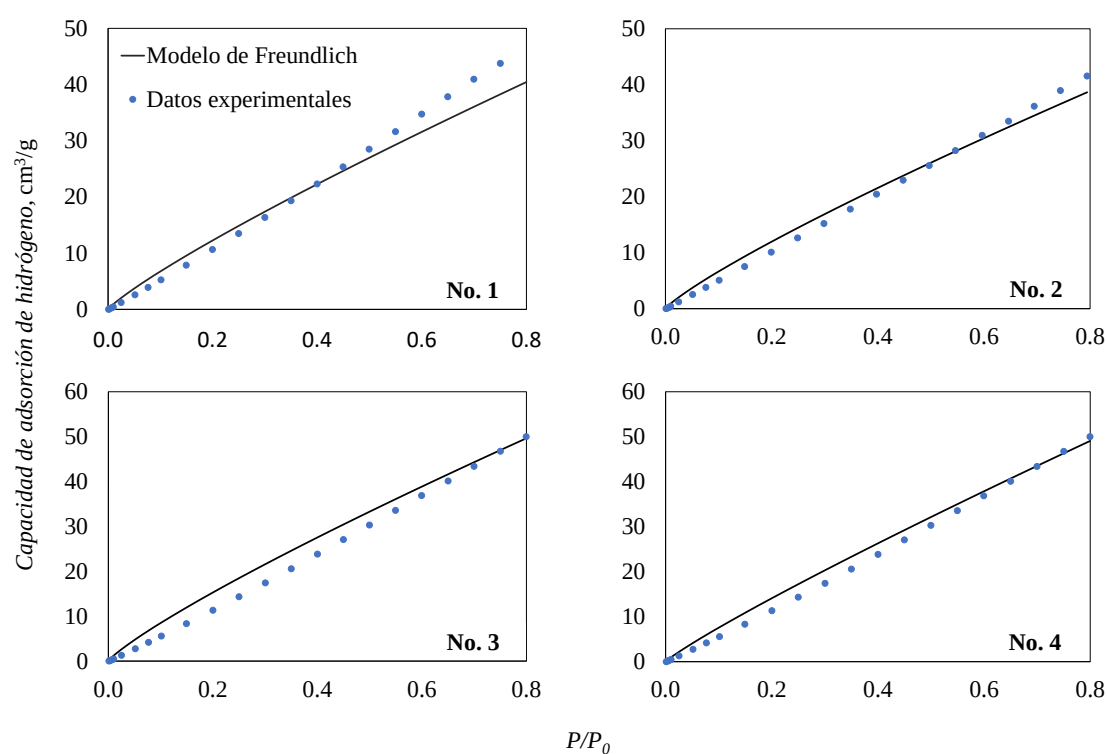


Figura 4.4 Isotermas de adsorción de hidrógeno empleando carbones activados a partir de corcho y la ruta de carbonización hidrotermal.

4.2 Caracterización fisicoquímica del corcho y sus carbones activados

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados del análisis de composición elemental realizado a las cenizas del corcho. El elemento con mayor concentración fue el calcio (Ca), el cual es un compuesto que se encuentra comúnmente en la superficie de varias plantas y árboles incluyendo la corteza del árbol de alcornoque de donde proviene el corcho (Webb,

1999). Este compuesto se localiza principalmente en inclusiones cristalinas de distintas formas dentro de las células (Roshal et al., 2020). El oxalato de calcio cumple diversas funciones biológicas ya que actúa como mecanismo de defensa frente a herbívoros, mediante la formación de cristales cortopunzantes que se combinan con toxinas celulares, y también contribuye al refuerzo de la pared celular (Pintor et al., 2012). Se identificaron otros elementos en menor concentración como potasio (K), magnesio (Mg) y sodio (Na), que corresponden a minerales esenciales en el metabolismo vegetal, además de algunos elementos traza como el manganeso (Mn) y el zinc (Zn). En general, estos resultados indican que las cenizas del corcho presentaron un bajo contenido de minerales (Nobre et al., 2023).

Tabla 4.5 Composición elemental inorgánica de las cenizas del corcho.

Elemento	Composición, mg/g
Ca	1.11
K	0.16
Mg	0.23
Mn	0.01
Na	0.09
Zn	0.01

En la Figura 4.5 se presenta el patrón de difracción de rayos X del producto obtenido de la pirólisis de los residuos de corcho a 800 °C durante tres horas, sin tratamientos químicos adicionales. Se identificó el patrón de difracción característico de los materiales carbonosos donde se evidencia una estructura predominante amorfa con picos de difracción en torno a ~ 23 y $\sim 43^\circ 2\theta$, los cuales están asociados a estructuras gráficas (Vijeata et al., 2024; MariaJoseph et al., 2025; Wang et al., 2025; Zhou et al., 2025). Estos resultados de la técnica de rayos X son característicos de los materiales a base de carbono con orden estructural limitado, que sugieren la presencia de múltiples capas gráficas, posiblemente

influenciadas por la composición química original de las células del corcho, tal y como se ha reportado en algunos estudios de la literatura (Vydrina et al., 2023; Antil et al., 2025; Gao et al., 2025). Adicionalmente, se observan picos débiles alrededor de ~ 18 , ~ 28 y ~ 30 ° 2θ , que podrían asociarse a la fracción inorgánica del corcho, ver la Tabla 4.5. En este sentido, la presencia de dichas señales podría estar relacionada con la aromatización parcial de las cadenas orgánicas, sin que llegue a desarrollarse una organización cristalina significativa (Webb, 1999; Vydrina et al., 2023; Prasetia et al., 2024). Es conveniente indicar que estos resultados de caracterización respaldan el uso de estructuras tipo grafeno como modelos moleculares representativos en los estudios teóricos mediante DFT reportados en este trabajo. Es decir, el uso de las estructuras de grafeno en la modelación permite simular interacciones con moléculas de hidrógeno sobre superficies carbonosas planas con sitios activos potenciales para la adsorción. Las otras muestras de adsorbentes presentaron resultados cristalográficos similares donde ligeramente se presentó un cambio en la cristalinidad de la muestra derivada del proceso de activación y, en particular, de la utilización de litio para generar sitios activos en los carbones activados.

En la Figura 4.6 se presentan los espectros FTIR correspondientes a los carbones activados y al material carbonizado sin funcionalización química, los cuales fueron generados mediante la ruta de pirólisis. Este análisis comparativo permitió identificar las diferencias estructurales entre los diferentes materiales y evaluar el efecto de los tratamientos químicos sobre su química de superficie. En todos los espectros se observa una banda de absorción en 3422 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a los grupos hidroxilos (-OH). Esta señal se mantiene relativamente constante entre los distintos tratamientos aplicados, lo que sugiere la persistencia de grupos polares oxigenados en la superficie del material. En el rango de número de ondas comprendido entre $2962 - 2853\text{ cm}^{-1}$, se identificaron bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de grupos alquílicos (CH, CH₂, CH₃), los cuales son derivados de los polímeros naturales contenidos en el corcho como es la suberina (Miranda et al., 2013; Prasetia et al., 2024). Estas bandas de absorción presentaron mayor intensidad en los espectros FTIR de los carbones activados sintetizados con una concentración de 0.25 M de ácido oxálico y una temperatura de activación térmica a 600 °C en atmosfera de nitrógeno. Este resultado podría estar relacionado con una mejor formación de los grupos funcionales y una menor degradación térmica de la estructura

porosa. En contraste, a mayores concentraciones de los agentes químicos utilizados y una mayor temperatura de activación aplicada a los materiales, se observa una pérdida progresiva de estas bandas de absorción, indicando una degradación parcial de la matriz carbonosa y de los grupos oxigenados. Se identificó una banda de absorción alrededor de 1735 cm^{-1} que está asociada al estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), típicamente presente en los grupos carboxilos. Este resultado aparece únicamente en los espectros FTIR de los materiales activados con ácido oxálico. Su ausencia en el espectro del material carbonizado sugiere que esta banda de absorción se debe a la incorporación de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de activación. En el intervalo de número de ondas de $1603 - 1617\text{ cm}^{-1}$ se registraron bandas de absorción características de enlaces $\text{C}=\text{C}$ que pueden estar asociadas a estructuras aromáticas de la matriz carbonosa (Ishimaru et al., 2007; Miranda et al., 2013). Aunque se identificaron ligeros desplazamientos en esta región, no se presentaron cambios significativos en la intensidad de las bandas.

En el rango de número de ondas de $1104 - 1155\text{ cm}^{-1}$, se identificaron bandas de absorción que pueden corresponder a estiramiento de enlaces ($-\text{CH}$) y grupo éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Estas bandas fueron más intensas en los materiales tratados con una concentración de 0.25 M del ácido oxálico y una temperatura de activación térmica de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este resultado sugiere que una menor saturación de la superficie favorece la formación y conservación de grupos funcionales oxigenados debido a que puede evitarse aglomeraciones que afecten la estructura porosa del material (Muthuselvi et al., 2016; Şen y Pereira. 2022). De acuerdo con la literatura (Radevych et al., 2021; Bongu et al., 2024; Odegard et al., 2025; Wang et al., 2025), los grupos funcionales oxigenados pueden llegar a interactuar con el ion litio (Li^+), principalmente a través de los grupos carboxilos ($-\text{COOH}$), carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) e hidroxilo ($-\text{OH}$). Estas funcionalidades pueden formar interacciones de coordinación electrostática con el ion litio mediante sus pares de electrones no compartidos, permitiendo el anclaje del ion metálico sobre la superficie del adsorbente. Por tanto, esta modificación superficial podría favorecer la adsorción de hidrógeno mediante interacciones inducidas, como polarización de la molécula de H_2 o creación de sitios activos con mayor afinidad energética (Schaefer et al., 2020; Sathe et al., 2023; Chang et al., 2024).

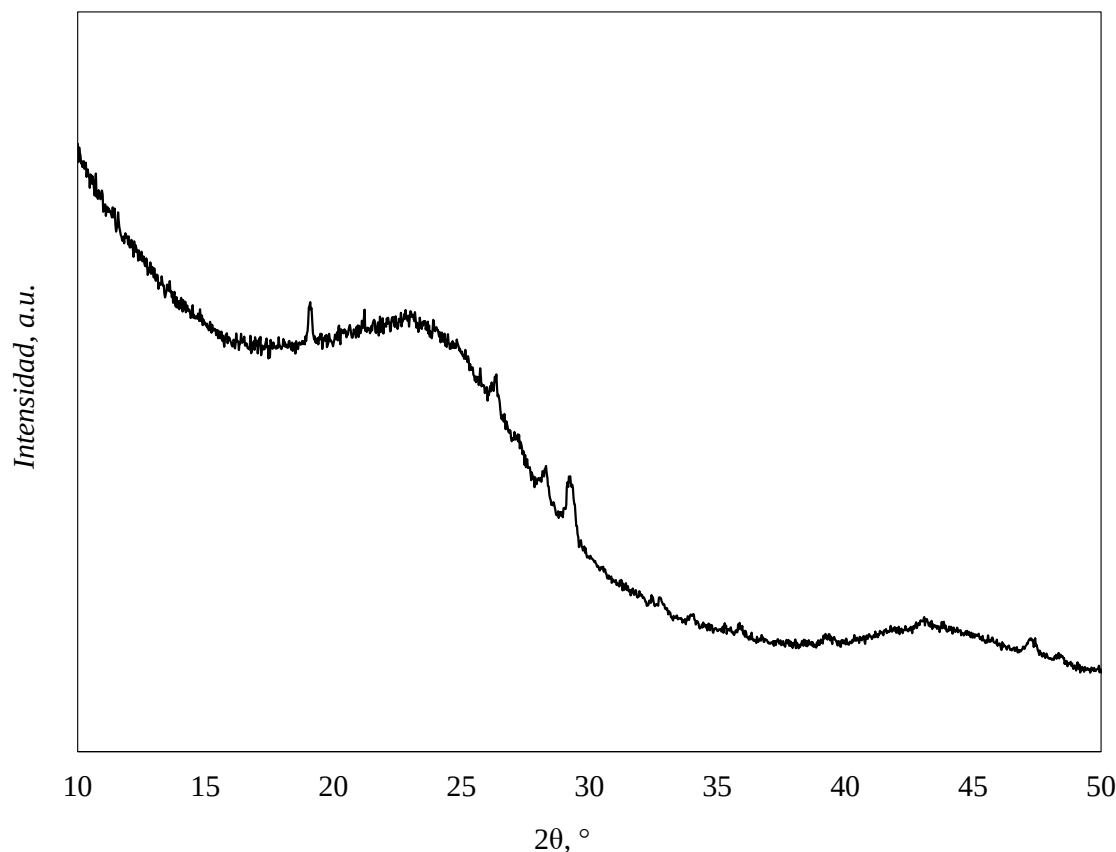


Figura 4.5 Resultados del análisis de difracción de rayos X del material carbonizado a 800 °C y 3 horas, sin tratamiento químico adicional.

En la Figura 4.7 se presentan los espectros FTIR de los adsorbentes sintetizados mediante carbonización hidrotermal, incluyendo el espectro del corcho sin ningún tratamiento aplicado, el cual es empleado como referencia. En las muestras obtenidas a las temperaturas más altas se observó una disminución en la intensidad de la banda de absorción ubicada en 3422 cm^{-1} de los grupos hidroxilo (-OH). Un efecto similar se observa en las bandas de absorción localizadas en el rango de $1260 - 1238\text{ cm}^{-1}$ que se asocian a las vibraciones de los grupos carbonilo (-CO) e hidroxilo. En el rango del número de ondas de $2962 - 2853\text{ cm}^{-1}$, no se identificaron cambios relevantes asociados a la banda de absorción de los estiramientos de enlaces alifáticos -CH entre las diferentes muestras. Sin embargo, se identificó un ligero aumento en la intensidad de esta banda en los materiales obtenidos a

220 °C durante 24 horas. Este resultado podría vincularse a una reestructuración parcial de polisacáridos presentes en el corcho (Evcil et al., 2020; He et al., 2022). Los espectros de FTIR también indicaron la presencia de una banda de absorción a 1735 cm^{-1} que puede atribuirse a grupos carbonilo, cuya intensidad aumentó ligeramente en las muestras tratadas a mayor temperatura. Este resultado podría asociarse a la formación de nuevos grupos funcionales como resultado del proceso de oxidación o reordenamiento estructural (Petrović et al., 2024). En el intervalo del número de ondas de $1628 - 1601\text{ cm}^{-1}$, se identificó bandas de absorción que podrían corresponder a enlaces C=C de anillos aromáticos y se observó una disminución en su intensidad con respecto al espectro FTIR del corcho sin tratamiento. Este resultado sugiere que, a bajas temperaturas de la carbonización hidrotermal, los materiales adsorbentes experimentaron una reestructuración menor de la matriz carbonosa. En la región de las bandas de absorción ubicadas en $1104 - 1105\text{ cm}^{-1}$, se observó la desaparición de algunas bandas en las muestras tratadas a 220 °C durante 24 horas. Este resultado podría derivarse de las reacciones de hidrólisis, deshidratación y aromatización, las cuales favorecen la fragmentación de los componentes naturales contenidos en el precursor y la eliminación de grupos oxigenados (Wang et al., 2022; Petrović et al., 2024).

Este conjunto de resultados sugiere que el tratamiento hidrotermal promovió una reestructuración en la matriz carbonosa, influida tanto por la temperatura como por la concentración de la solución empleada como medio de reacción. La identificación de las mejores condiciones de carbonización hidrotermal favorece la formación de sitios activos que promuevan interacciones dipolares y mejoran la afinidad superficial con las moléculas de hidrógeno.

Al comparar los espectros FTIR de los adsorbentes obtenidos por pirólisis y carbonización hidrotermal, se concluye que ambas rutas inducen modificaciones significativas en la superficie química del precursor, aunque con distintas tendencias. Los carbones activados obtenidos por pirólisis muestran una mayor pérdida de grupos oxigenados y una presencia más marcada de bandas de absorción asociadas a estructuras aromáticas, lo que sugiere un mayor grado de aromatización y carbonización (Yang et al., 2023). En contraste, los materiales preparados por carbonización hidrotermal retienen una proporción significativa de grupos funcionales polares, como son los grupos carbonilos e

hidroxilos. Estas diferencias en la composición superficial pueden influir en la naturaleza de los sitios activos, su polaridad y accesibilidad, lo cual es un factor clave en la capacidad de adsorción de moléculas de hidrógeno (Guo et al., 2024).

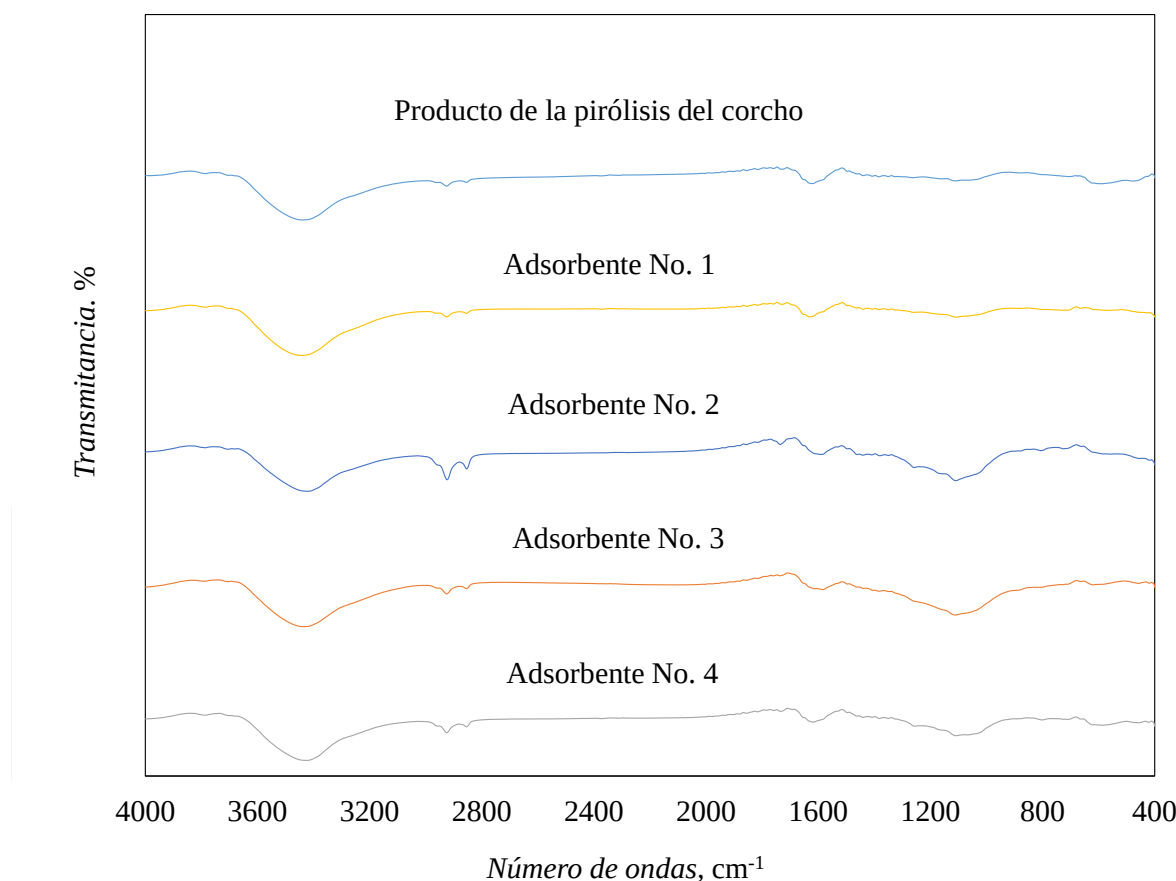


Figura 4.6 Resultados del análisis FTIR del carbonizado del corcho y los carbones activados obtenidos por la ruta de pirólisis.

4.3 Análisis del mecanismo de adsorción de hidrógeno usando DFT

En esta sección se presentan los resultados de los cálculos de estructuras electrónicas basada en la teoría del funcional de densidad (DFT). Las simulaciones permitieron optimizar a las estructuras moleculares propuestas, calcular las energías de adsorción de hidrógeno y caracterizar el mecanismo de adsorción de hidrógeno. Como se indicó, las simulaciones se basaron en una lámina de grafeno prístina y láminas de grafeno con grupos

oxigenados (carbonilo, carboxilo e hidroxilo) y posteriormente incorporando sitios activos con litio. Estos resultados proporcionan información detallada a nivel atómico sobre los efectos de la funcionalización superficial y el comportamiento de los adsorbentes preparados en este proyecto de tesis.

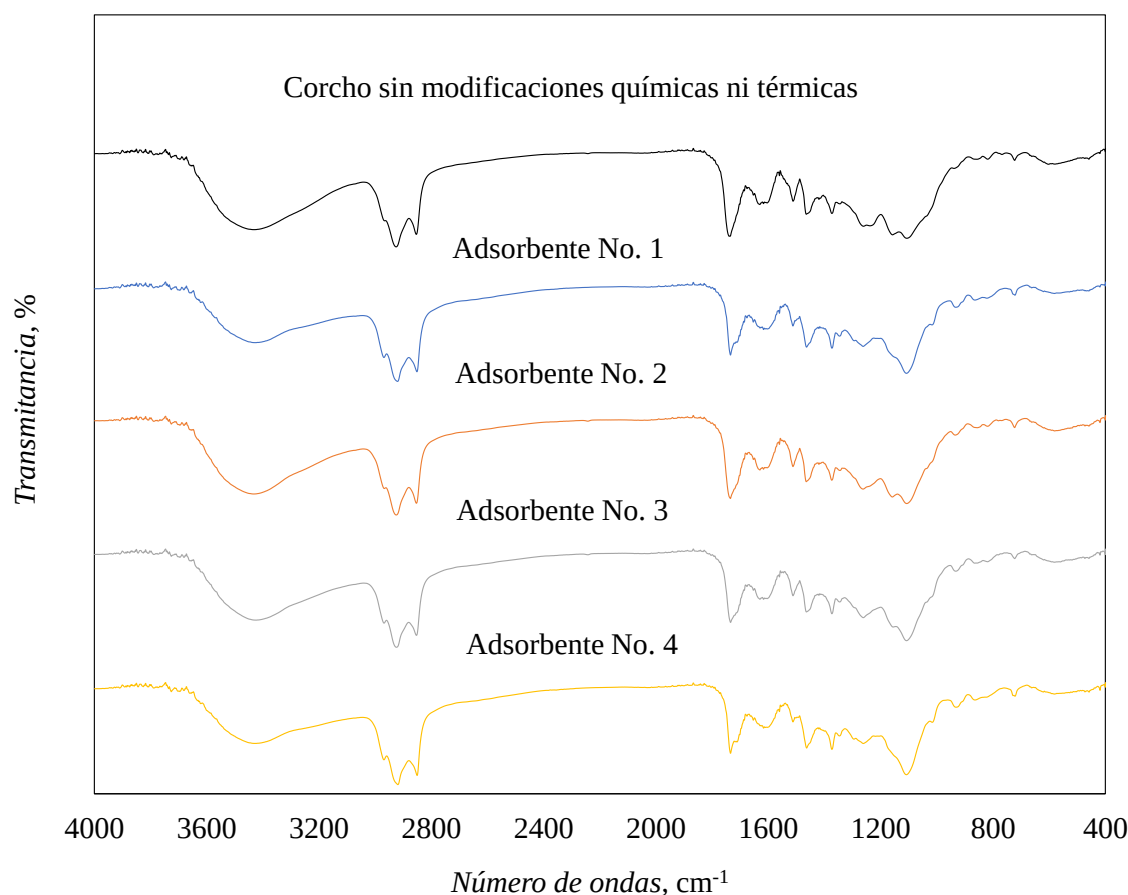


Figura 4.7 Resultados del análisis FTIR del corcho y los carbones activados obtenidos por la ruta de carbonización hidrotermal.

En la Figura 4.8 se muestran las estructuras optimizadas de la lámina de grafeno prístina y aquellas funcionalizadas con grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo, respectivamente. Es conveniente indicar que la funcionalización se modeló en las regiones terminales de la superficie carbonosa debido a consideraciones estructurales y electrónicas, es decir, los extremos del modelo representan zonas expuestas químicamente activas que,

en sistemas reales como el corcho, corresponden a los bordes de las láminas reproduciendo así su naturaleza química (Wang et al., 2025). La presencia de grupos oxigenados altera la distribución electrónica en la red de carbono generando una mayor densidad de carga en los átomos adyacentes, lo que estabiliza termodinámicamente el sistema, aumenta su polaridad y eleva la reactividad superficial (Li et al., 2024). La ubicación de los grupos funcionales en los extremos también reduce la repulsión estérica y facilita el acceso de las moléculas de hidrógeno a los sitios activos durante la simulación (Erdogan et al., 2023). En síntesis, estos factores justifican la ubicación preferencial de los sitios activos en los bordes en lugar de la superficie central de la lámina de grafeno.

Los resultados obtenidos para las geometrías optimizadas revelan ligeras distorsiones del plano original de la lámina, los cuales son atribuibles a la polaridad de los grupos oxigenados que podrían influir en la interacción posterior con el hidrógeno (Bagri et al., 2010; Li et al., 2011; Gómez-Gualdrón et al., 2016; Li et al., 2024). En las Figuras 4.8c y 4.8d se presenta la modelación del sistema considerando a los grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo sin desprotonación ya que el proceso de almacenamiento de hidrógeno ocurre en fase gaseosa, y bajo estas condiciones de operación, no se induce su desprotonación (Matinlinna et al., 2018).

Las Figuras 4.9 - 4.12 muestran los resultados de las simulaciones DFT de la adsorción de hasta cinco moléculas de hidrógeno en la lámina prístina y en las superficies de grafeno funcionalizadas, mientras que en la Tabla 4.6 se reportan las energías de adsorción en unidades de electronvoltios (eV). En todos los sistemas modelados se observa una tendencia hacia energías menos favorables conforme aumenta el número de moléculas adsorbidas en la superficie de grafeno. Este comportamiento puede explicarse por la saturación progresiva de los sitios activos y la consecuente adsorción en posiciones con menor afinidad generando interacciones más débiles (Nák et al., 2021).

La lámina de grafeno prístina presenta la menor afinidad por el hidrógeno en comparación con las estructuras moleculares con sitios activos oxigenados debido a su baja reactividad superficial, ausencia de sitios activos específicos y limitada capacidad para polarizar la molécula de hidrógeno. En consecuencia, su energía de adsorción se mantiene prácticamente constante incluso al aumentar las moléculas de hidrógeno adsorbidas (Qi et al., 2017; Ayesh, 2023).

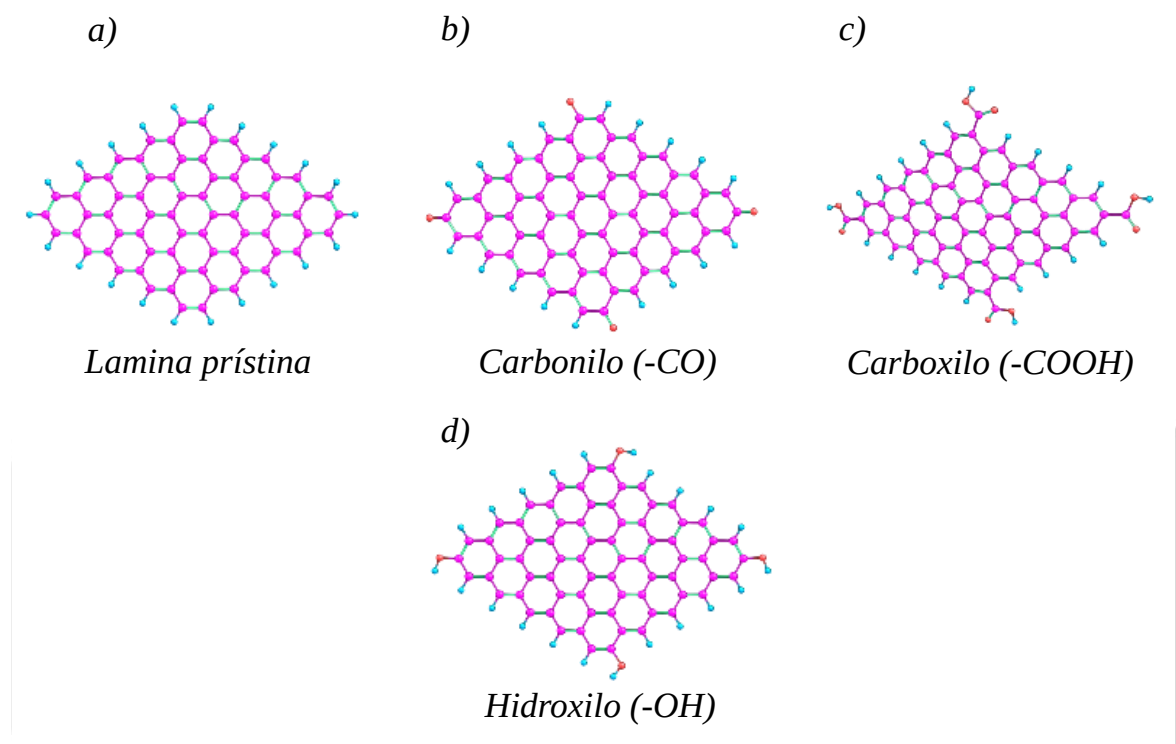


Figura 4.8 Estructuras moleculares optimizadas para representar la superficie de los carbones activados obtenidos a partir de corcho. Modelo: a) lámina prístina de grafeno, b) lámina de grafeno con grupos carbonilos, c) lámina de grafeno con grupos carboxilos, y d) lámina de grafeno con grupos hidroxilos. El código de color de estas estructuras corresponde a: rosado para átomos de carbono, azul para átomos de hidrógeno y rojo para átomos de oxígeno.

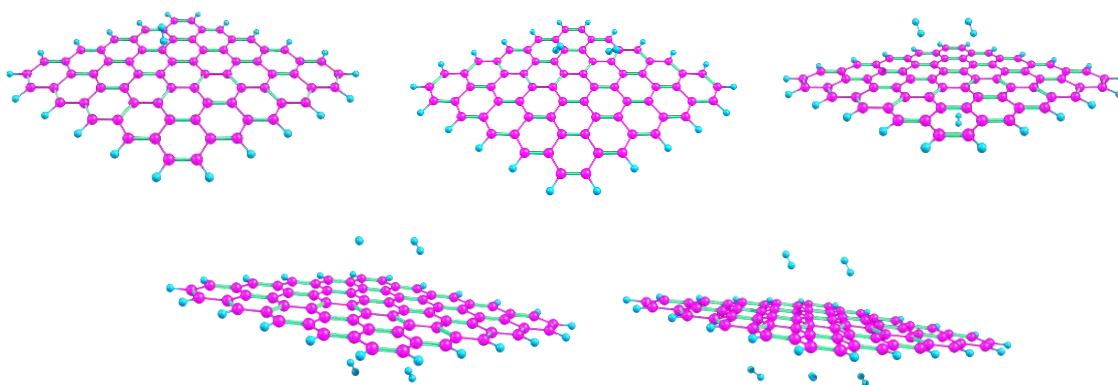


Figura 4.9 Adsorción de hidrógeno en la lámina de grafeno prístina considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.

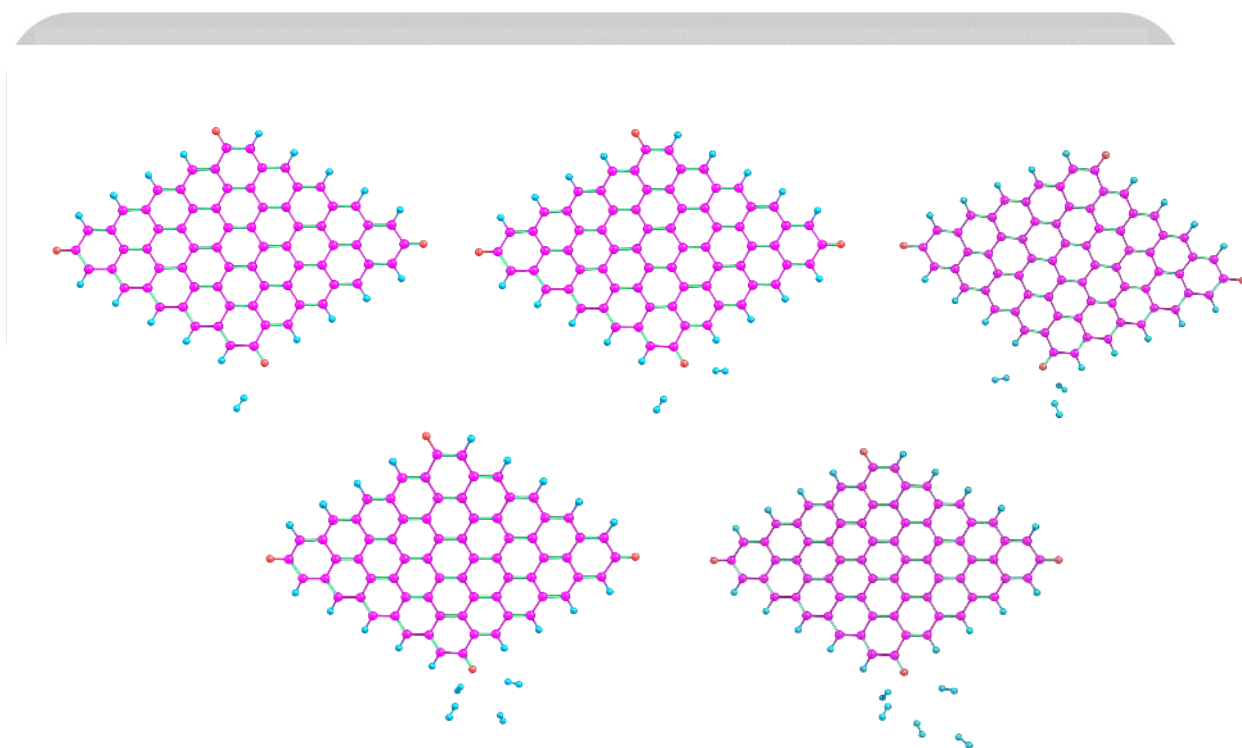


Figura 4.10 Adsorción de hidrógeno en la estructura de grafeno con grupos carbonilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.

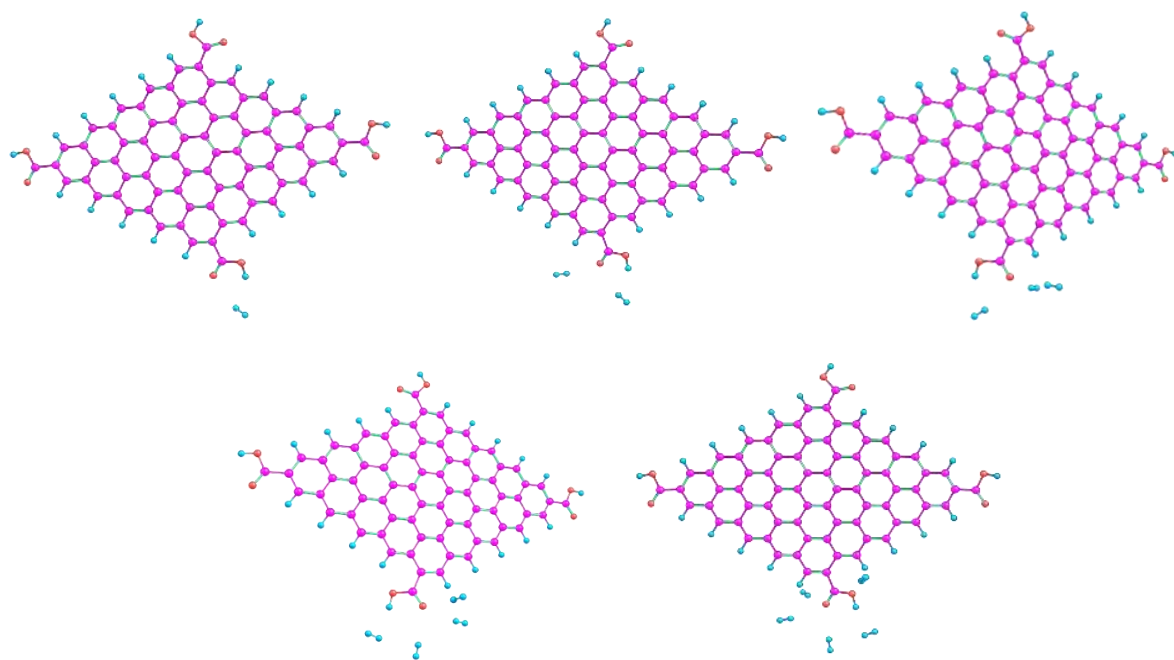


Figura 4.11 Adsorción de hidrógeno en la estructura de grafeno con grupos carboxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.

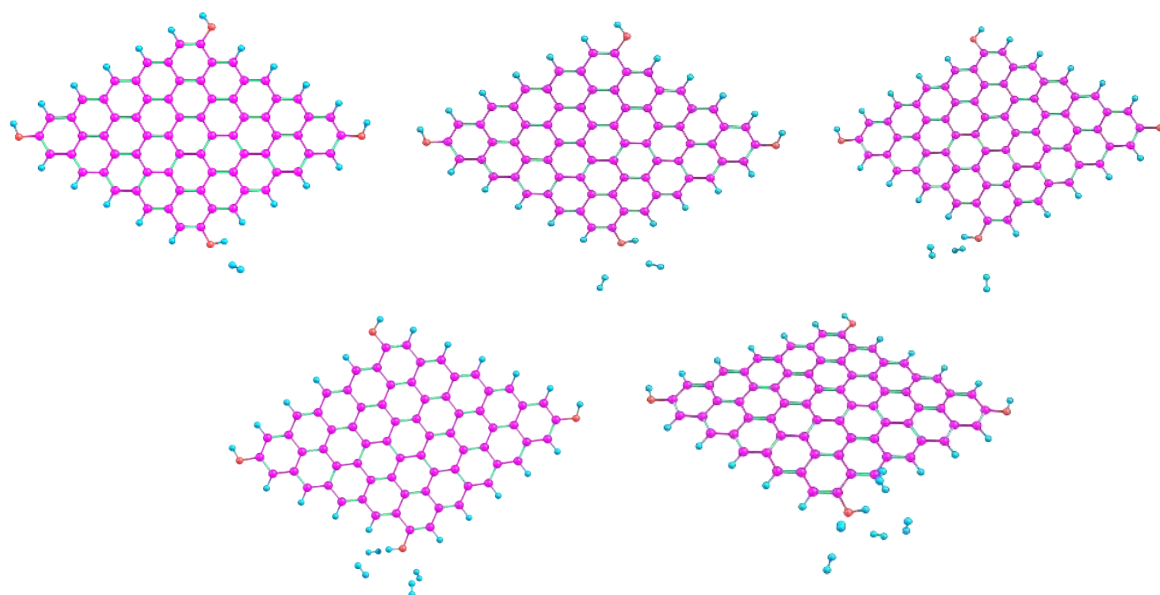


Figura 4.12 Adsorción de hidrógeno en la estructura de grafeno con grupos hidroxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.

Tabla 4.6 Energías de adsorción de hidrógeno en grafeno prístino y grafeno con grupos oxigenados.

Estructura molecular	Energía de adsorción (eV) en función de moléculas de H ₂ adsorbidas				
	1	2	3	4	5
Lámina prístina	-0.044	-0.046	-0.045	-0.045	-0.046
Grupo hidroxilo (-OH)	-0.062	-0.056	-0.055	-0.052	-0.053
Grupo carboxilo (-COOH)	-0.068	-0.060	-0.057	-0.054	-0.054
Grupo carbonilo (-CO)	-0.085	-0.074	-0.069	-0.057	-0.050

La funcionalización con grupos oxigenados mejora la capacidad de adsorción de la estructura de grafeno, ya que se modifica la distribución electrónica superficial y se generan sitios activos con mayor selectividad. Diversos estudios han demostrado que la incorporación de grupos como epóxido e hidroxilo en nanocintas de grafeno incrementan la interacción hacia gases con respecto al grafeno prístino (Salih y Ayesh, 2021; Ayreen et al., 2024). En las superficies estudiadas, las estructuras moleculares funcionalizadas con grupos carbonilo presentaron las energías de adsorción más favorables, con valores entre -0,085 y -0,050 eV para la adsorción de una a cinco moléculas de hidrógeno. Este comportamiento se puede atribuir a la alta densidad electrónica del oxígeno carbonílico, cuyos pares de electrones no compartidos interactúan con la nube electrónica del hidrógeno incluyendo una polarización y fortaleciendo la interacción intermolecular que aporta mayor estabilidad al sistema grafeno-oxígeno (Mofidi y Reisi-Vanani, 2020). En contraste, los grupos hidroxilo y carboxilo muestran energías de adsorción asociadas a interacciones más débiles. En el caso del grupo carboxilo, la deslocalización de electrones entre ambos oxígenos reduce la disponibilidad electrónica del sitio activo, mientras que la fuerte polaridad del hidroxilo reduce la disponibilidad electrónica del oxígeno para interactuar con el hidrógeno (Mofidi y Reisi-Vanani, 2020; Ayesh, 2023).

Las Figuras 4.13 - 4.16 muestran el análisis NCI para la lámina prístina y las estructuras moleculares funcionalizadas para la adsorción de hidrógeno. Las isosuperficies se colorean de acuerdo con el tipo de interacción: azul para atracciones fuertes (enlace de hidrógeno), verde para interacciones débiles (fuerza de van der Waals) y rojo para repulsiones estéricas (Carreño et al., 2020; Celik y Tanis, 2022).

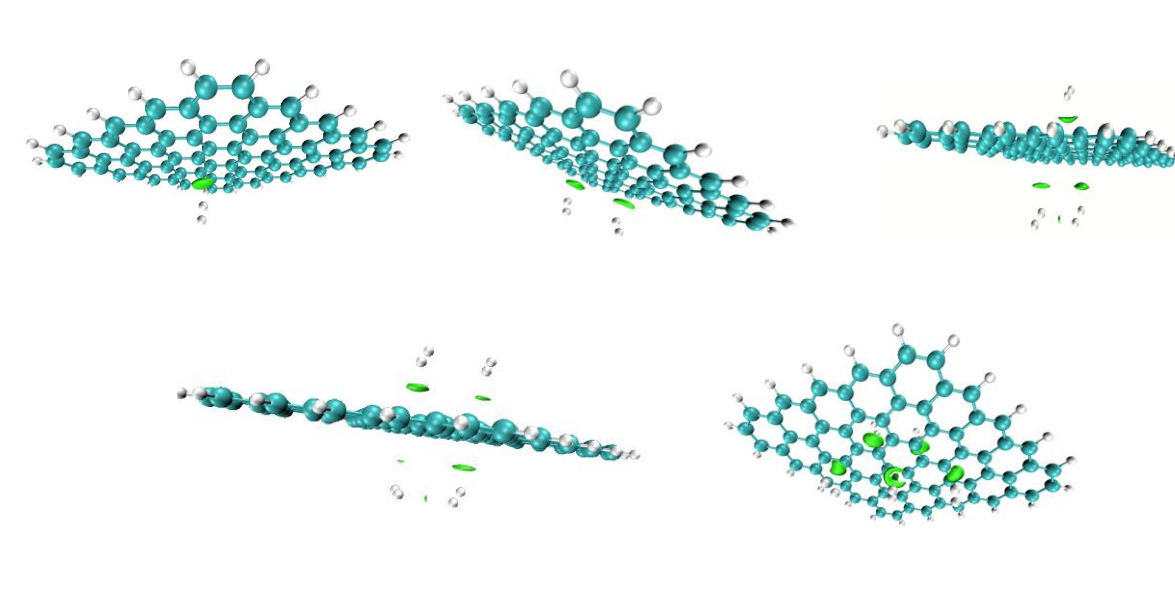


Figura 4.13 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno prístina considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno. El código de color de estas estructuras corresponde a: azul para átomos de carbono y blanco para átomos de hidrógeno.

En todos los sistemas moleculares, las interacciones predominantes con las moléculas de hidrógeno son de tipo van der Waals, las cuales son evidenciadas por las regiones verdes en las Figuras 4.13 – 4.16. A medida que aumenta el número de moléculas adsorbidas, la intensidad de la interacción entre ellas disminuye, especialmente en los casos de cuatro y cinco moléculas, tal y como se reporta en la Tabla 4.6.

La Figura 4.13 demuestra que la lámina prístina presenta interacciones más débiles que las estructuras funcionalizadas con grupos oxigenados debido a la ausencia de polaridad superficial y a su incapacidad para inducir dipolos significativos en la molécula de

hidrógeno (Wenfeng et al., 2024). En general, el mecanismo de adsorción puede explicarse por la atracción entre los grupos oxigenados y las moléculas de hidrógeno donde la alta electronegatividad de los oxígenos induce una polarización transitoria en la molécula neutra, generando una distribución asimétrica de densidad electrónica que produce regiones de carga positiva y negativa. Este fenómeno favorece a las interacciones dispersivas y de dipolo inducido (Chen et al., 2013; Yang et al., 2020).

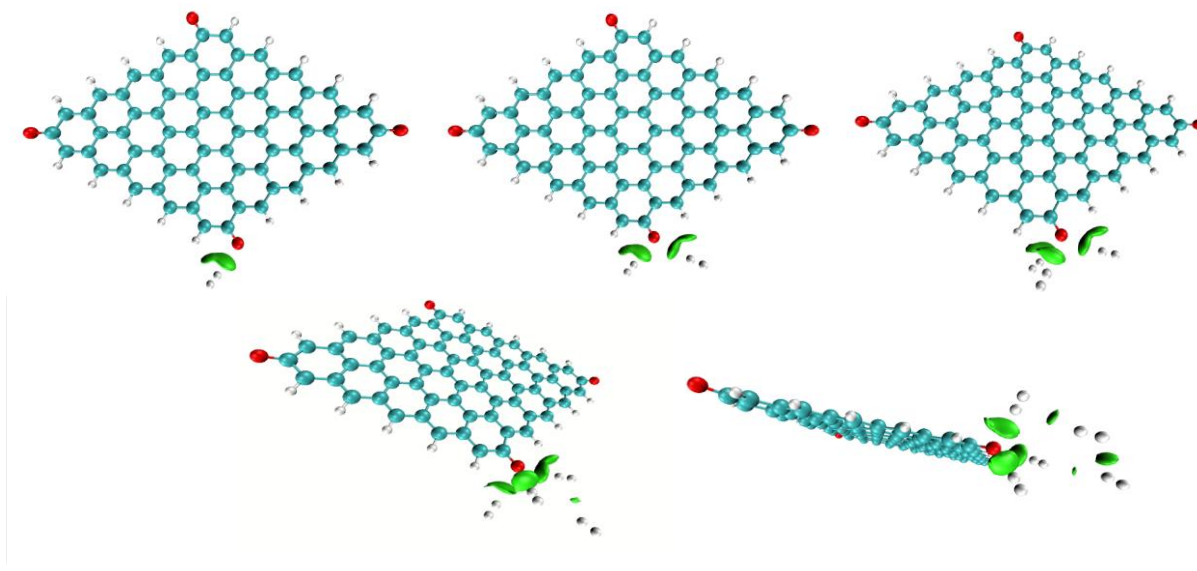


Figura 4.14 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno funcionalizada con grupos carbonilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno. El código de color de estas estructuras corresponde a: azul para átomos de carbono, blanco para átomos de hidrógeno y rojo para átomos de oxígeno.

Las Figuras 4.17 - 4.19 muestran a las estructuras moleculares optimizadas de la lámina de grafeno con grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo durante la adsorción progresiva de hidrógeno, desde cinco hasta veinte moléculas, con el objetivo de evaluar el efecto de saturación del adsorbente. Los valores correspondientes de la energía de adsorción se reportan en la Tabla 4.7. Los resultados indican que la adsorción se vuelve progresivamente menos favorable a medida que aumenta el número de moléculas de hidrógeno para los

grupos hidroxilos y carboxilo, mientras que para el grupo carbonilo se observa una tendencia similar, pero con energías de adsorción ligeramente más favorables en comparación con los resultados obtenidos con hasta 5 moléculas de hidrógeno, ver Tabla 4.6.

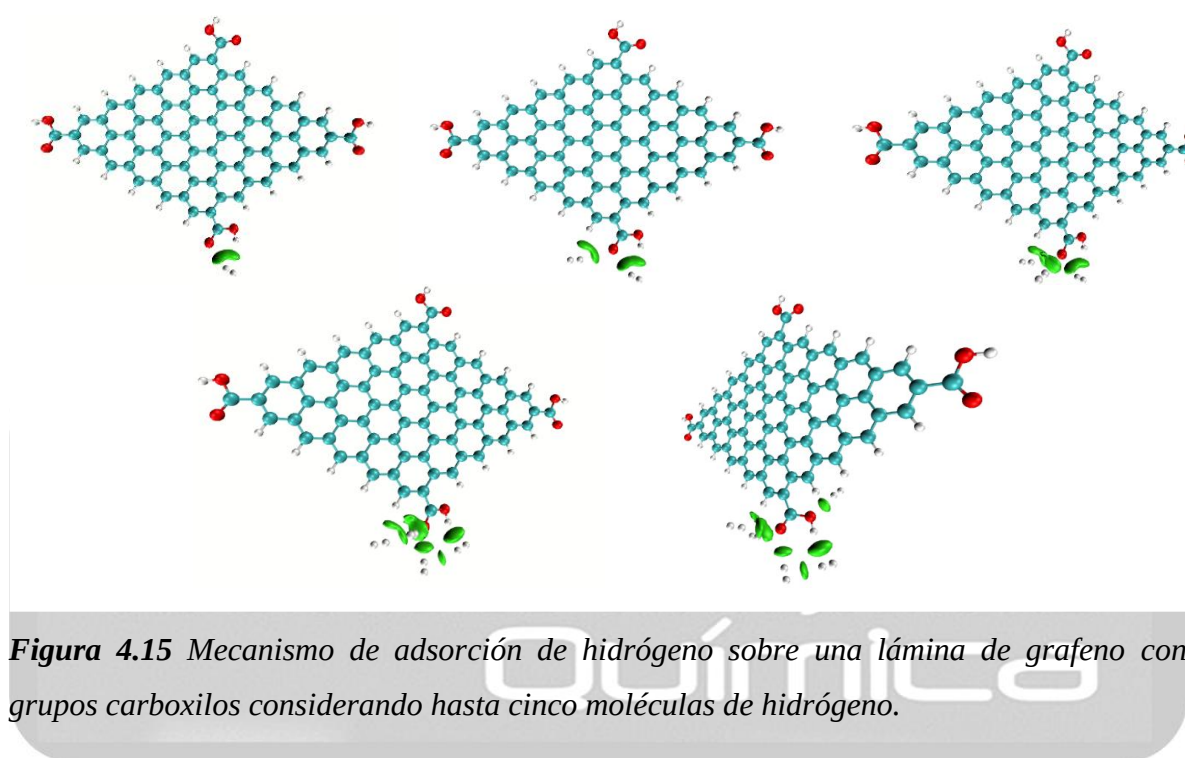
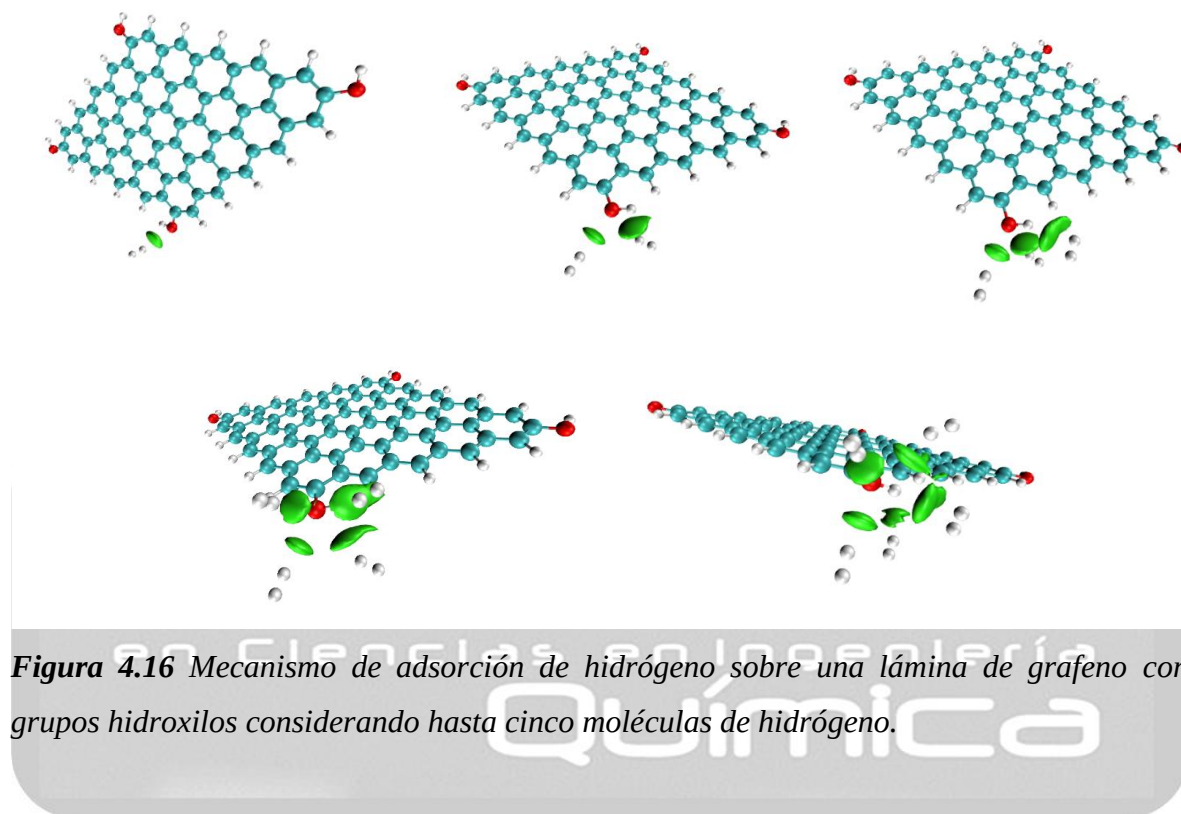


Figura 4.15 Mecanismo de adsorción de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carboxilos considerando hasta cinco moléculas de hidrógeno.

En el caso de las superficies con el grupo hidroxilo, la distancia promedio de hidrógeno-grupo funcional aumenta de 2.66 a 3.10 Å al pasar de cinco a veinte moléculas adsorbidas. Este incremento puede atribuirse a un efecto de redistribución de carga superficial que reduce la densidad electrónica disponible para nuevas interacciones débiles (Amaya-Roncancio et al., 2018). Aunque el grupo hidroxilo presenta alta polaridad y puede inducir dipolos en el hidrógeno, su capacidad de interacción disminuye con la saturación debido a la ocupación parcial del entorno electrónico (Oyegoke et al., 2024). Para el grupo carboxilo (-COOH), el patrón es similar con distancias promedio que aumentan ligeramente y energías de adsorción menos negativas en condiciones de un aumento progresivo de moléculas de hidrógeno adsorbidas. La mayor complejidad electrónica de este grupo

implica que la redistribución de carga afecta simultáneamente a ambos sitios potencialmente activos, lo que debilita la interacción con nuevas moléculas de hidrógeno (Tian et al., 2020).



En contraste, la superficie de grafeno con el grupo carbonilo mantiene distancias de adsorción en el rango desde 2.54 a 2.66 Å incluso en el escenario de un aumento progresivo de las moléculas de hidrógeno adsorbidas donde las energías de adsorción se vuelven más negativas en comparación con la estructura molecular con hasta 5 moléculas de hidrógeno. Este resultado podría indicar un posible mecanismo cooperativo, en el cual la polarización inducida por las primeras moléculas de hidrógeno adsorbidas incrementa la densidad electrónica local del oxígeno, favoreciendo interacciones adicionales. Este tipo de efecto ha sido reportado en sistemas π -conjugados donde la interacción dipolo–cuadrupolo se ve reforzada en presencia de múltiples adsorbatos (Johnson et al., 2010; Wen et al., 2025).

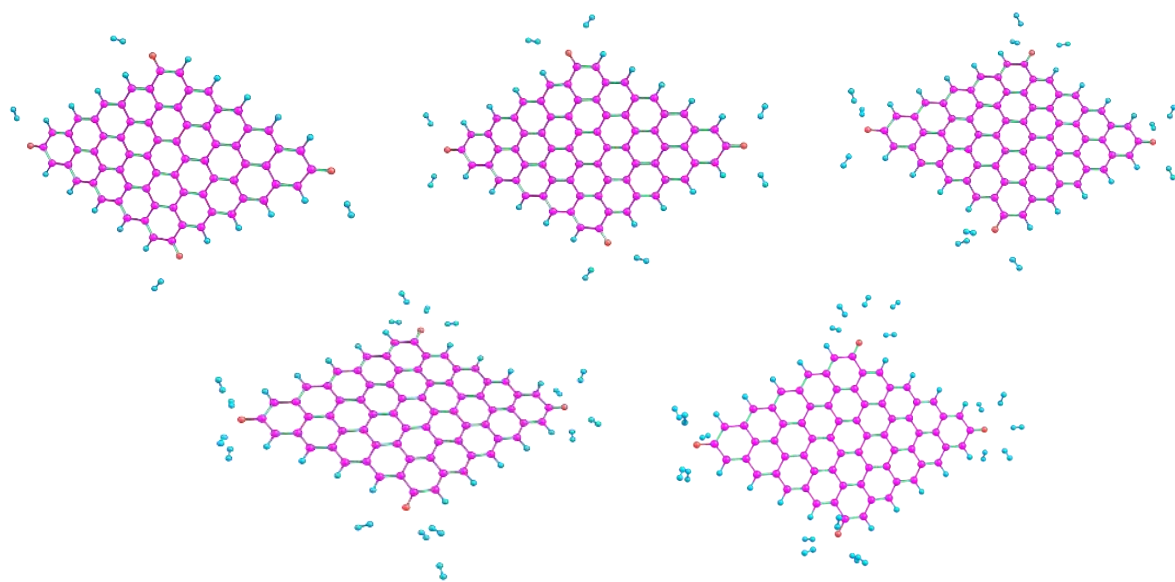


Figura 4.17 Adsorción de hidrógeno en estructuras de grafeno con cuatro grupos carbonilos considerando hasta 20 moléculas de hidrógeno.

Maestría

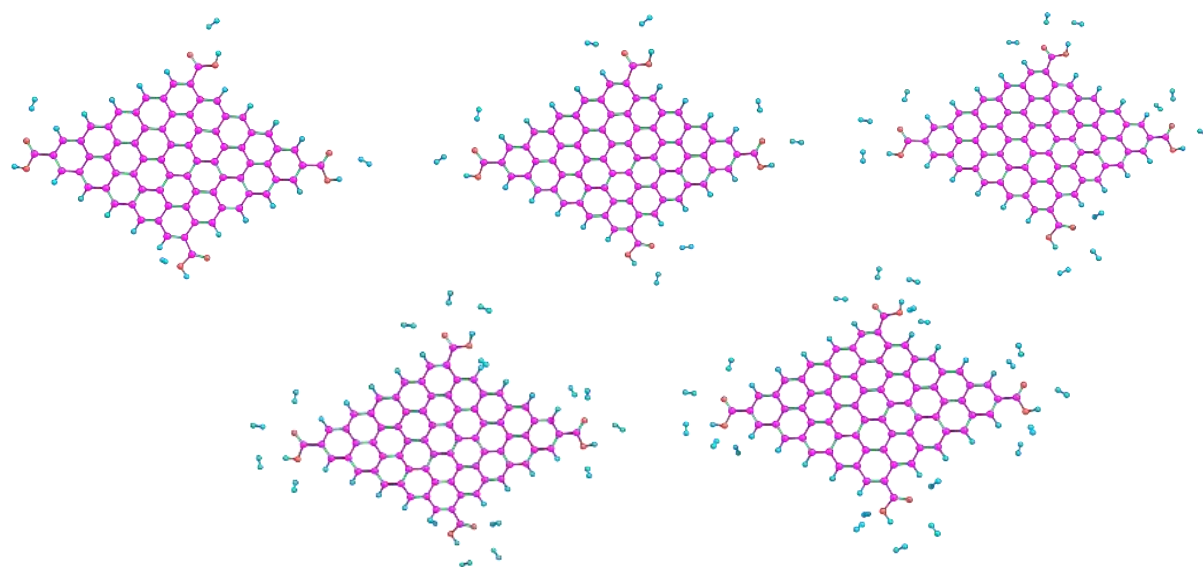


Figura 4.18 Adsorción de hidrógeno en estructuras de grafeno con cuatro grupos carboxilos considerando hasta 20 moléculas de hidrógeno.

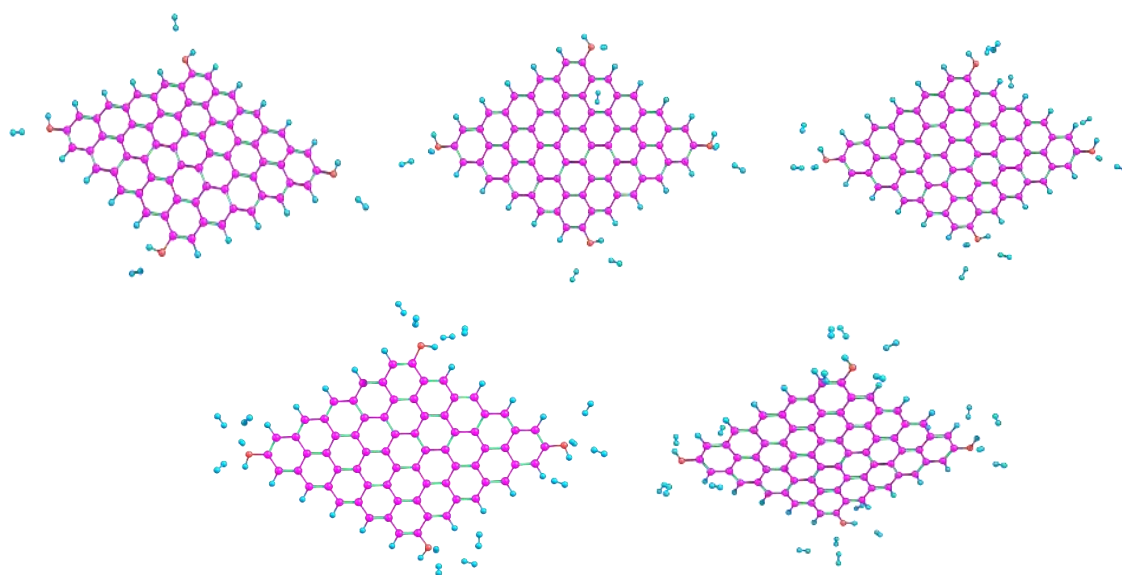


Figura 4.19 Adsorción de hidrógeno en estructuras de grafeno con cuatro grupos hidroxilos considerando hasta 20 moléculas de hidrógeno.

Tabla 4.7 Energía de adsorción de hidrógeno en láminas de grafeno con diferentes grupos oxigenados.

Estructura molecular	Energía de adsorción (eV) en función de moléculas de H_2 adsorbidas				
	4	8	12	16	20
4 grupos hidroxilo (-OH)	-0.057	-0.054	-0.052	-0.049	-0.049
4 grupos carboxilo (-COOH)	-0.060	-0.059	-0.056	-0.054	-0.051
4 grupos carbonilo (-CO)	-0.089	-0.088	-0.080	-0.071	-0.067

El análisis NCI mostrado en las Figuras 4.21 a 4.23 confirma que, en todos los casos, el mecanismo dominante de adsorción es de interacciones de tipo van der Waals, tal y como se evidencia por la coloración verde en las isosuperficies. Se observa que el aumento en la distancia adsorbato-superficie genera una disminución en los tamaños de los lóbulos verdes indicando una reducción en la intensidad de las interacciones atractivas. Esta correlación

geométrica-energética respalda la tendencia observada en las energías de adsorción para cada grupo funcional. Este conjunto de resultados sugiere que la naturaleza y disposición del grupo oxigenado en la superficie con los diferentes grupos funcionales determinan no solo la intensidad inicial de la adsorción, sino también su respuesta frente al incremento de las moléculas de hidrógeno adsorbidas.

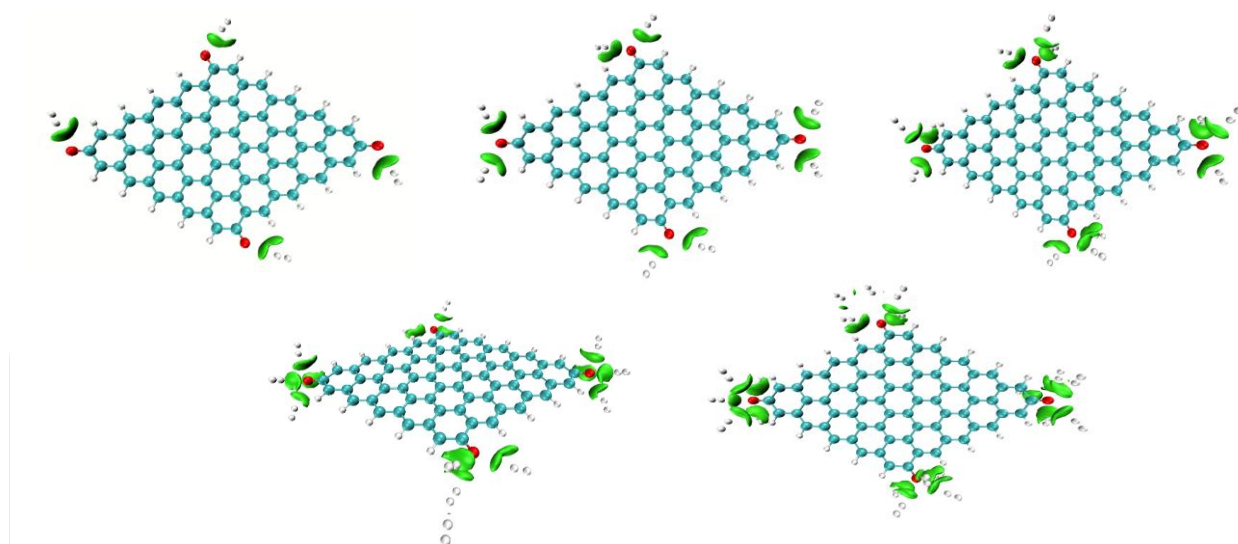
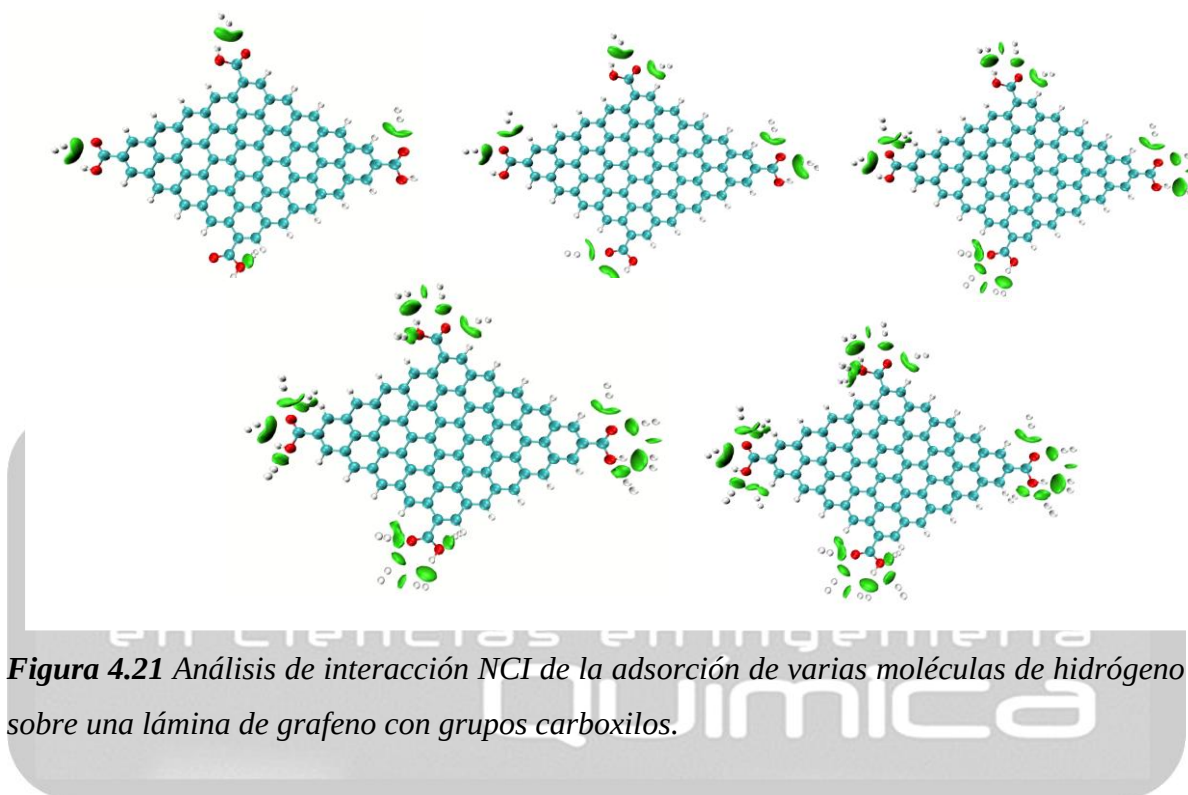


Figura 4.20 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carbonilos.

Por otra parte, se ha demostrado que la incorporación de metales alcalinos a un sistema de grafeno u óxido de grafeno puede incrementar la energía de adsorción desde aproximadamente -0.2 hasta -0.4 eV. Este efecto se atribuye a la polarización inducida por el catión metálico sobre las moléculas de hidrógeno que favorece interacciones de polarización eléctrica débil y promueve su atracción (Zhou et al., 2017; Shen et al., 2023). La Figura 4.24 muestra las láminas de grafeno con sitios activos con litio. El catión Li^+ presenta una interacción fuerte con los átomos de oxígeno de los grupos funcionales carbonilo, hidroxilo y carboxilo, produciendo un alargamiento notable en los enlaces carbonilo (1.25 a 1.88 Å), hidroxilo (1.33 a 1.92 Å) y carboxilo (1.22 a 1.66 Å). Este alargamiento se debe a la transferencia parcial de densidad electrónica desde el oxígeno

hacia el litio, lo que reduce el carácter covalente del enlace. Desde el punto de vista de la teoría de orbitales, la coordinación con el catión litio disminuye la superposición orbital σ y, en los grupos carbonilos, también se reduce el carácter π (Srinivasu y Ghosh, 2011).



Las Figuras 4.25 - 4.27 presentan las energías de adsorción para los sistemas moleculares con sitios activos con litio para la adsorción de una hasta cinco moléculas de hidrógeno, mientras que la Tabla 4.8 reporta las correspondientes energías de adsorción. En todos los sistemas, las energías de adsorción en presencia de sitios activos con litio son más favorables que para los sistemas moleculares sin dicho catión. Este resultado se puede asociar a la redistribución local de la densidad electrónica donde el litio actúa como un sitio con carga parcial positiva generando un campo electrónico capaz de polarizar las moléculas de hidrógeno (Bi et al., 2019). Esta polarización fue corroborada por el análisis NCI, ver Figuras 4.28 - 4.30, donde se muestran las interacciones electrostáticas y van der Waals tanto entre el hidrógeno y el litio, como entre el hidrógeno y la superficie de grafeno. De acuerdo con la literatura, las

moléculas de hidrógeno pueden transferir parcialmente electrones hacia el litio, disminuyendo su carga neta y mejorando la capacidad de polarización del sistema (Ghosh y Srinivasu, 2013; Mahamiya et al., 2023;). Asimismo, las fuertes interacciones entre el Li-O mantienen al catión anclado a la superficie, favoreciendo la estabilidad y el almacenamiento del hidrógeno (Zhang et al., 2016; Ibarra-Rodríguez y Sánchez, 2021; Meng et al., 2025).

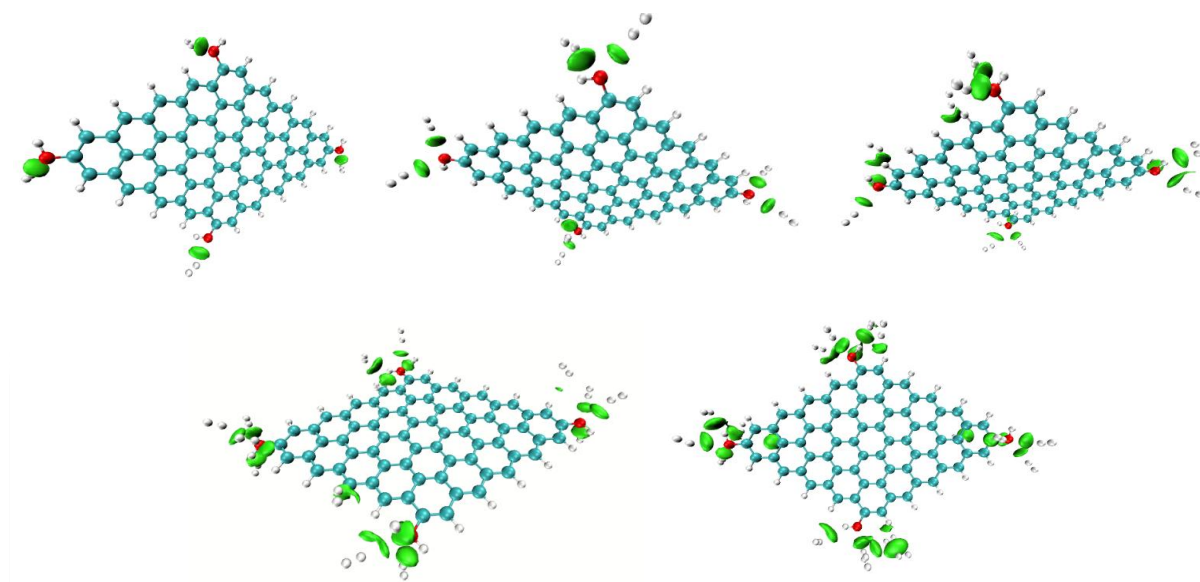


Figura 4.22 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos hidroxilos.

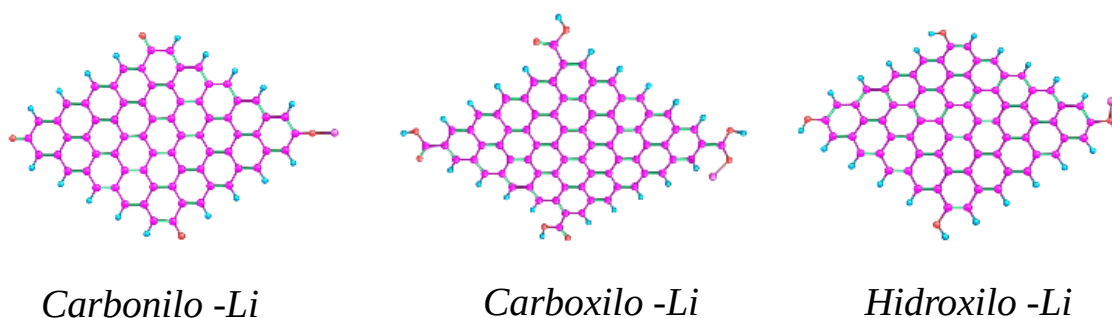


Figura 4.23 Estructuras moleculares de grafeno con grupos funcionales oxigenados y sitios activos con litio. El código de color de estas estructuras corresponde a: rosado para átomos de carbono, azul para átomos de hidrógeno, rojo para átomos de oxígeno y magenta para átomos de litio.

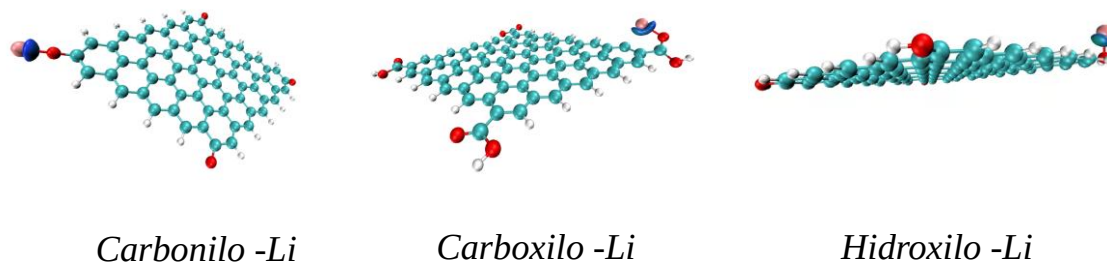


Figura 4.24 Análisis de interacción NCI en la lámina de grafeno con grupos oxigenados y sitios activos con litio. El código de color de estas estructuras corresponde a: azul para átomos de carbono, blanco para átomos de hidrógeno, rojo para átomos de oxígeno y magenta para átomos de litio.

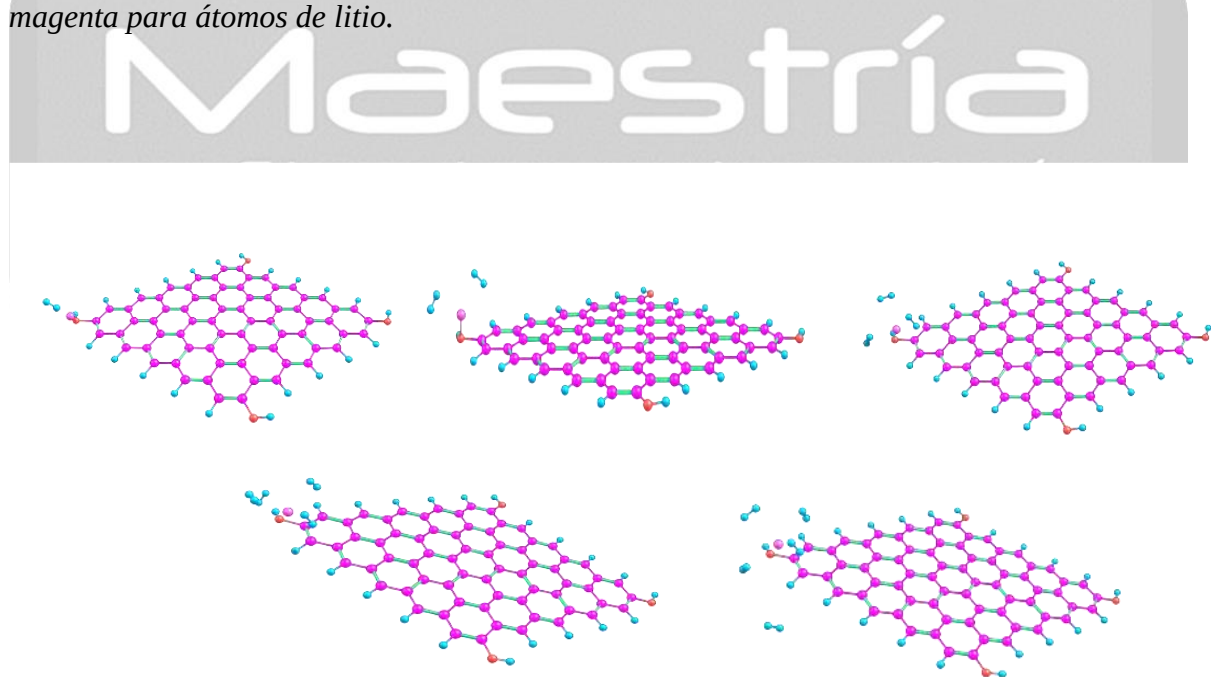


Figura 4.25 Estructuras de grafeno con grupos hidroxilos y sitios activos de litio para la adsorción de hidrógeno.

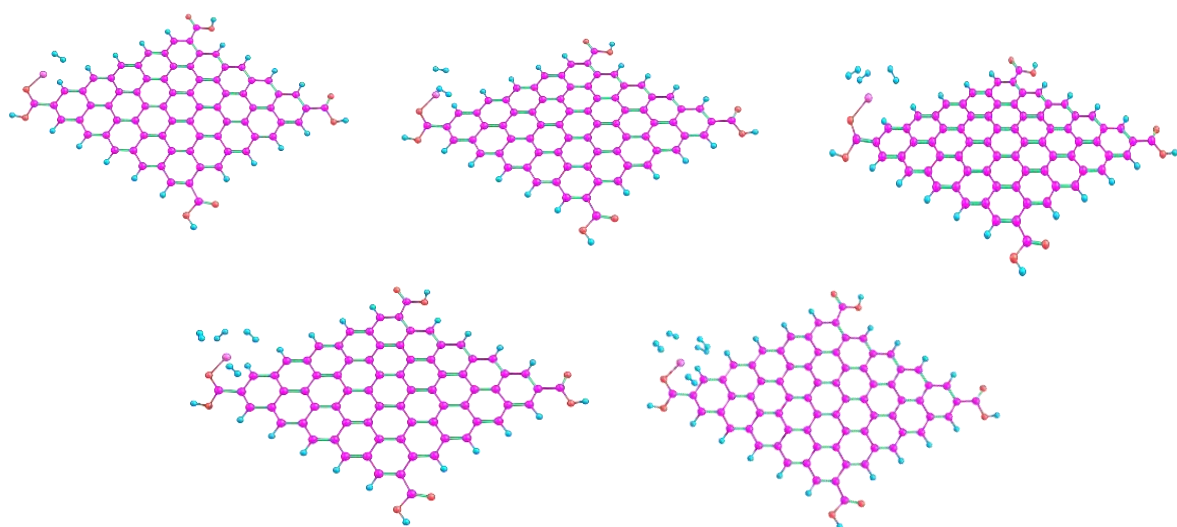


Figura 4.26 Adsorción de hidrógeno en las estructuras de grafeno con grupos carboxilos y sitios activos de litio.

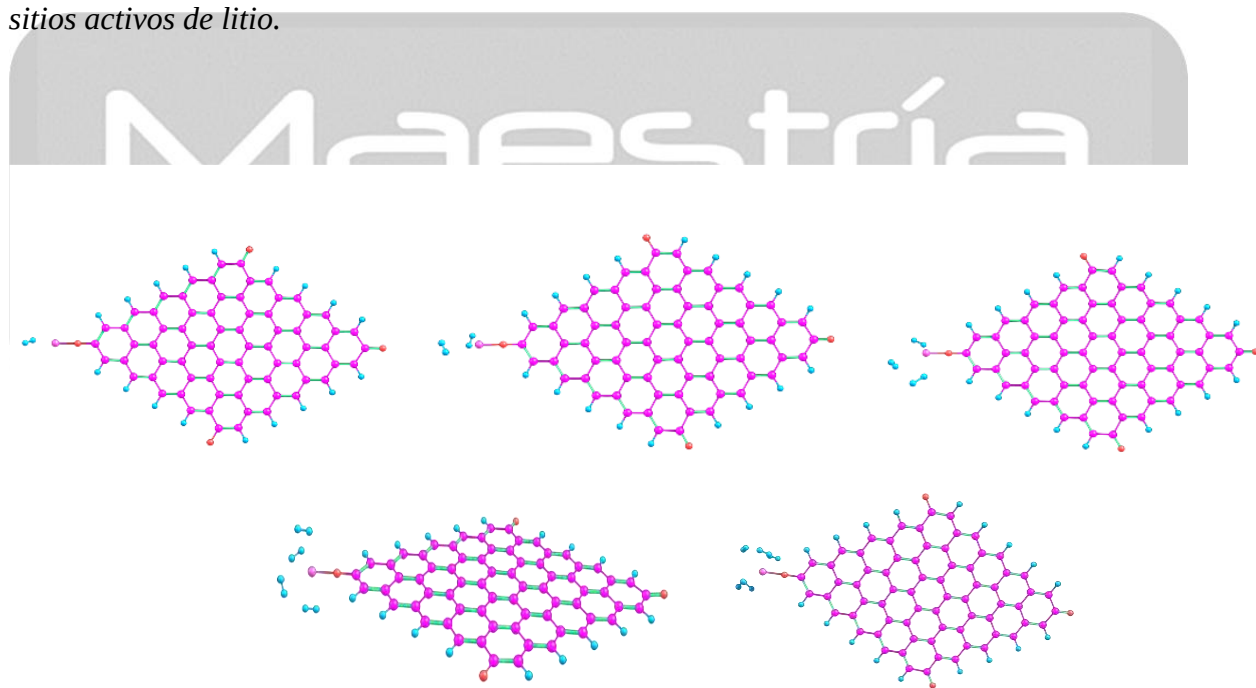


Figura 4.27 Adsorción de hidrógeno en las estructuras de grafeno con grupos carbonilos y sitios activos de litio.

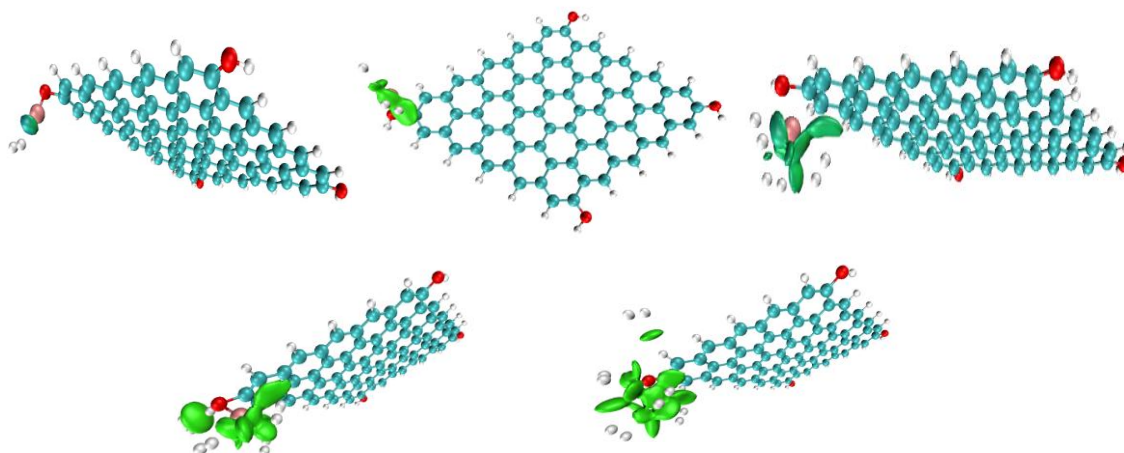


Figura 4.28 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos hidroxilos y sitios activos de litio.

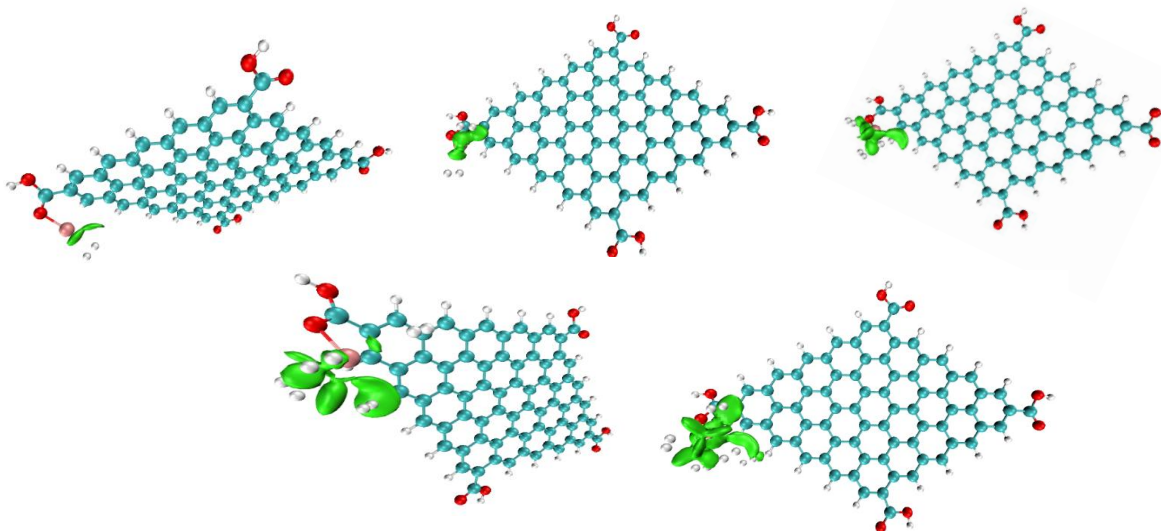


Figura 4.29 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carboxilos y sitios activos de litio.

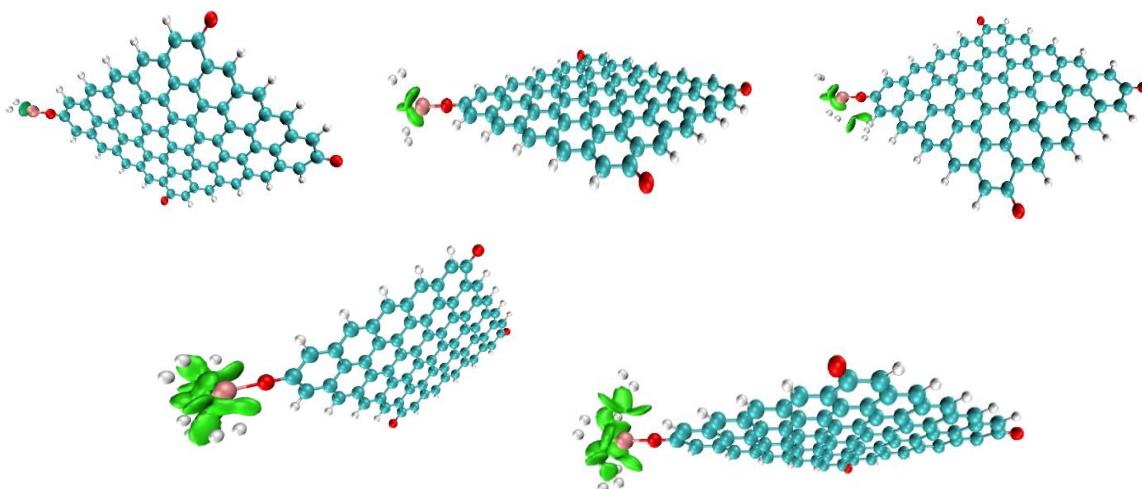


Figura 4.30 Análisis de interacción NCI de la adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre una lámina de grafeno con grupos carbonilos y sitios activos de litio.

Tabla 4.8 Energía de adsorción de hidrógeno en láminas de grafeno con grupos oxigenados y sitios activos de litio.

Energía de adsorción (eV) en función de moléculas de H ₂ adsorbidas					
Estructura molecular	1	2	3	4	5
Grupo hidroxilo - Li	-0.19	-0.19	-0.16	-0.14	-0.13
Grupo carboxilo - Li	-0.18	-0.17	-0.15	-0.14	-0.11
Grupo carbonilo - Li	-0.17	-0.16	-0.13	-0.14	-0.12

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

En el presente estudio se evaluaron las propiedades de adsorción de hidrógeno de los carbones activados obtenidos a partir de la transformación termoquímica de residuos de corcho mediante dos rutas de síntesis: i) pirólisis seguida de funcionalización con ácido oxálico y litio, acompañada de una activación térmica bajo atmósfera de nitrógeno, y ii) carbonización hidrotermal utilizando como medio de reacción a una solución acuosa de ácido oxálico y litio. Los resultados experimentales mostraron que los carbones activados sintetizados por la ruta de pirólisis alcanzaron una capacidad máxima de adsorción de 2.56% en peso. Los mejores adsorbentes fueron preparados con una baja concentración de ácido oxálico y una activación térmica a 600 °C. El desempeño de almacenamiento de hidrógeno de estos materiales fue significativamente superior al obtenido para los adsorbentes preparados mediante carbonización hidrotermal, cuya capacidad máxima de adsorción de hidrógeno fue 0.44% en peso. Los mejores adsorbentes generados en la ruta de carbonización hidrotermal se prepararon con una temperatura y un tiempo de carbonización prolongados. Estos resultados confirmaron que la capacidad de adsorción de hidrógeno depende directamente de las condiciones de síntesis. El modelo Freundlich logró el mejor ajuste a las isothermas experimentales de adsorción de hidrógeno para los materiales preparados por las rutas de pirólisis y carbonización hidrotermal.

Las simulaciones mediante DFT indicaron que las estructuras de grafeno con grupos oxigenados y sitios activos de litio presentan una energía de adsorción del hidrógeno más favorable. El análisis de interacciones no covalentes confirmó que este resultado se debe a la polarización ejercida por el catión litio sobre las moléculas de hidrógeno, generando un mecanismo de adsorción dominado por interacciones electrostáticas entre la lámina funcionalizada y las moléculas de hidrógeno adsorbidas. Se determinó que los sitios activos oxigenados y con litio pueden adsorber varias moléculas de hidrógeno en forma simultánea. Los resultados experimentales y teóricos demuestran que la funcionalización con grupos oxigenados y litio mejora la capacidad de adsorción de hidrógeno en los materiales

adsorbentes derivados de los residuos de corcho, generando así una nueva alternativa para la valorización de este residuo sólido.

5.2 Recomendaciones

Se sugiere complementar la caracterización fisicoquímica de los adsorbentes para comprender mejor su desempeño de almacenamiento de hidrógeno. Se propone explorar nuevas rutas de síntesis tomando como punto de partida el carbón activado que mostró el mejor desempeño en este trabajo. En particular, sería recomendable estudiar la influencia de diferentes agentes de activación, como el hidróxido de potasio, para incrementar la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie del material y mejorar su desempeño en el almacenamiento de hidrógeno. La incorporación de otros metales alcalinos o de transición podría abrir nuevas posibilidades para generar otros materiales con mejores propiedades de adsorción de hidrógeno, además de fomentar su uso en otras aplicaciones.



Capítulo 6. Referencias

E. Abdechafik, H. Ousaleh, S. Mehmood, Y. Baba, I. Bürger, M. Linder, A. Faik. An analytical review of recent advancements on solid-state hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 52 (2024) 1182–1193.

S. Abolore, S. Jaiswal, K. Jaiswal. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 7 (2024) 100396.

M. Agualeles, E. Barrabés, T. Myers, A. Valverde. Mathematical analysis of a Sips-based model for column adsorption. *Physica D: Nonlinear Phenomena* 448 (2023) 133690.

T. Ahmad, D. Zhang. A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: the story told so far. *Energy Reports* 6 (2020) 1973–1991.

A. Ajanovic, M. Sayer, R. Haas. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 47(57) (2022) 24136–24154.

A. Alanazi, H. Abid, A. Bawazeer, N. Aljeban, S. Abu-Mahfouz, A. Keshavarz, S. Iglauer, H. Hoteit. Hydrogen and carbon dioxide kinetic adsorption and diffusion behavior into organic-rich shale: implications of mineralogy and organic content. *Energy and Fuels* 38(23) (2024) 23009–23024.

A. Alemu, K. Worku. Recent advances in biomass-derived single metal-doped nanostructured carbon materials for electrocatalysts and electrodes for high performance of rechargeable lithium-air batteries. *Journal of Power Sources* 649 (2025) 237434.

M. Altaf, U. Demirci, K. Haldar. Review of solid-state hydrogen storage: materials categorization, recent developments, challenges and industrial perspectives. *Energy Reports* 13 (2025) 5746–5772.

G. AlZohbi, A. Almoaikel, L. AlShuhail. An overview on the technologies used to store hydrogen. *Energy Reports* 9 (2023) 28–34.

S. Amaya-Roncancio, A. García Blanco, H. Linares, K. Sapag. DFT study of hydrogen adsorption on Ni/graphene. *Applied Surface Science* 447 (2018) 254–260.

M. Amir, G. Deshmukh, M. Khalid, Z. Said, A. Raza, M. Muyeen, S. Nizami, M. Elavarasan, R. Saidur, K. Sopian. Energy storage technologies: An integrated survey of developments, global economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaptation policies. *Journal of Energy Storage* 72 (2023) 108694.

B. Antil, Y. Elkasabi, D. Strahan, L. Wal. Development of graphitic and non-graphitic carbons using different grade biopitch sources. *Carbon* 232 (2025) 119770.

M. Aouadi, H. Gao, A. Martini, W. Scharf, C. Muratore. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: a review. *Surface and Coatings Technology* 257 (2014) 266–277.

M. Arcos, F. Santos. The hydrogen color spectrum: techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production. *Gases* 3(1) (2023) 25–46.

E. Atanes, A. Nieto-Márquez, A. Cambra, C. Ruiz-Pérez, F. Fernández-Martínez. Adsorption of SO₂ onto waste cork powder-derived activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 211–212 (2012) 60–67.

I. Ayesh. Investigation of BN modified graphene nanoribbon for gas adsorption applications: DFT study. *Chinese Journal of Physics* 85 (2023) 649–659.

Z. Ayreen, U. Khatoon, A. Kirti, A. Sinha, A. Gupta, S. Lenka, A. Yadav, R. Mohanty, S. Naser, R. Mishra, S. Chouhan, K. Samal, K. Kaushik, D. Singh, M. Suar, K. Verma. Perilous paradigm of graphene oxide and its derivatives in biomedical applications: insight to immunocompatibility. *Biomedicine Pharmacotherapy* 176 (2024) 116842.

A. Babatunde, M. Negash, R. Jufar, Y. Ahmed, R. Mojid. Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 208 (2022) 109466.

A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, J. Chabal, M. Chhowalla, B. Shenoy. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry* 2(7) (2010) 581–587.

M. Ball, M. Weeda. The hydrogen economy – vision or reality?. *International Journal of Hydrogen Energy* 40(25) (2015) 7903–7919.

S. Beak, S. Kim, S. Oh, J. Bae. Lignin-based porous carbon for efficient hydrogen storage. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13(2) (2025) 116086.

I. BenBelkacem, A. Bouhafsoun, R. Jamaladdeen, B. Coudour, C. Roudaut, J. Garo, Y. Wang, A. Djabeur, L. Lemée. Impact of biochemical composition on the pyrolysis products of cork oak (*Quercus suber*) samples. *Bioresource Technology Reports* 21 (2023) 101353.

M. Bhuiyan, Z. Siddique. Hydrogen as an alternative fuel: a comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy* 102 (2025) 1026–1044.

L. Bi, J. Yin, X. Huang, Y. Wang, Z. Yang. A DFT study of H₂ adsorption on lithium decorated 3D hybrid Boron-Nitride-Carbon frameworks. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(29) (2019) 15183–15192.

M. Bilgili, M. Tokmakci. Climate change and trends in Europe and globally over the period 1970–2023. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 139 (2025) 103928.

L. Borghini, A. Corradetti, A. Ben, M. Franceschi, L. Bonini. Underground hydrogen storage suitability index: a geological tool for evaluating and ranking storage sites. *International Journal of Hydrogen Energy* 149 (2025) 150110.

S. Bongu, S. Tasleem, R. Krishnan, H. Alsharaeh. Graphene-based 2D materials for rechargeable batteries and hydrogen production and storage: a critical review. *Sustainable Energy Fuels* 8(18) (2024) 4039–4070.

A. Carreño, A. Carreño, D. Paéz-Hernández, P. Cantero-López, C. Zúñiga, C. Zúñiga, J. Nevermann, A. Ramírez-Osorio, M. Gacituá, P. Oyarzún, F. Saéz-Cortez, R. Polanco, C. Otero, A. Fuentes. Structural characterization, DFT calculation, NCI, Scan-Rate analysis and antifungal activity against *botrytis cinerea* of (E)-2-[[2-Aminopyridin-2-yl]imino]-methyl]-4,6-di-tert-butylphenol (Pyridine Schiff Base). *Molecules* 25(12) (2020) 2741.

P. Carvalho, M. Gomes, A. Mestre, J. Pires, M. Carvalho. Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components. *Carbon* 42(3) (2004) 672–674.

J. Castro-Palafox, F. Macías-Gallardo, C. Ozuna. The culture of wine in Mexican gastronomy: historical background, current context, and perspectives for the future. *International Journal of Gastronomy and Food Science* 35 (2024) 100848.

K. Caucci, T. Sivak, I. Almishal, M. Rost, I. Dabo, P. Maria, B. Sinnott. Performance of exchange-correlation approximations to density functional theory for rare-earth oxides. *Computational Materials Science* 253 (2025) 113837.

S. Celik, E. Tanis. Toxic potential of Poly-hexamethylene biguanide hydrochloride (PHMB): a DFT, AIM and NCI analysis study with solvent effects. *Computational and Theoretical Chemistry* 1212 (2022) 113709.

E. Çetingürbüz, A. Turkeyilmaz. Production of activated carbon by lithium activation and determination of hydrogen storage capacity. *Industrial Crops and Products* 203 (2023) 117171.

J. Chakraborty. An account of noncovalent interactions in homoleptic palladium(II) and platinum(II) complexes within the DFT framework: a correlation between geometries, energy components of symmetry-adapted perturbation theory and NCI descriptors. *Heliyon* 8(11) (2022) e11408.

L. Chang, C. Hu, C. Huang, V. Matějka, L. Tung. Influence of Cu incorporation on activated carbon for CO₂ adsorption and electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 690 (2024) 133784.

K. Chauhan, R. Parameshwaran, P. Kannan, R. Madhavaram, R. Sujith. Hydrogen storage in porous polymer derived SiliconOxycarbide ceramics: outcomes and perspectives. *Ceramics International* 47(2) (2021) 2591–2599.

C. Chen, J. Zhang, B. Zhang, H. Duan. Hydrogen adsorption of Mg-doped graphene oxide: a first-principles study. *Journal of Physical Chemistry C* 117(9) (2013) 4337–4344.

C. Chen, A. Sihag, R. Sarkar, Y. Chen, S. Dyer, G. Tseng, Y. Chen. Hydrogen adsorption, migration and desorption on amorphous carbon: a DFT and AIMD study. *Materials Chemistry and Physics* 325 (2024) 129711.

J. Cheng, L. Fei, X. Zhou, B. Lu, Z. Zhang, L. Chen, G. Ji. Hydrogen adsorption performance of UiO-66 functionalized by -OH, -NH₂ and -NO₂ groups: GCMC simulation and experimental investigation. *Materials Today Communications* 45 (2025) 112123.

Q. Cheng, D. Söpu, J. Zhang, N. Conejo, Y. Wang, J. Eckert, Z. Liu. A novel structure of graphene deposited Ni (111) substrate to enhance the hydrogen adsorption and dissociation: atomic insights from ReaxFF molecular dynamics simulations and DFT calculations. *Applied Surface Science* 671 (2024) 160739.

H. Cruz-Martínez, B. García-Hilerio, F. Montejó-Alvaro, A. Gazga-Villalobos, H. Rojas-Chávez, P. Sánchez-Rodríguez. Density functional theory-based approaches to improving hydrogen storage in graphene-based materials. *Molecules* 29(2) (2024) 436.

C. Correa, T. Hehr, A. Voglhuber-Slavinsky, Y. Rauscher, A. Kruse. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140 (2019) 137–147.

D. Czarna-Juszkiewicz, J. Cader, M. Wdowin. From coal ashes to solid sorbents for hydrogen storage. *Journal of Cleaner Production* 270 (2020) 122355.

S. Delbecq, J. Fontane, N. Gourdain, T. Planès, F. Simatos. Sustainable aviation in the context of the Paris Agreement: a review of prospective scenarios and their technological mitigation levers. *Progress in Aerospace Sciences* 141 (2023) 100920.

L. Deng, Y. Zhao, D. Feng, W. Zhang, Y. Yu, S. Sun. Etching physicochemical adsorption sites of biochar by steam for enhanced hydrogen storage. *Chemical Engineering Journal* 499 (2024) 156015.

J. Dewangan, V. Mahamiya, A. Shukla, B. Chakraborty. Lithium decorated Ψ -graphene as a potential hydrogen storage material: density functional theory investigations. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(96) (2023) 37908–37920.

S. Dias, A. Meira, N. Carneiro, M. Santos, B. Guimarães, M. Coelho, M. Coelho, N. Alves. Lignocellulosic materials as adsorbents in solid phase extraction for trace elements preconcentration. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 158 (2023) 116891.

Q. Ding, J. Huang, J. Chen, X. Luo. Climate warming, renewable energy consumption and rare earth market: evidence from the United States. *Energy* 290 (2024) 130276.

M. Doğan, P. Sabaz, Z. Bicil, B. Kizilduman, Y. Turhan. Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage. *Journal of the Energy Institute* 93(6) (2020) 2176–2185.

X. Duan, S. Zhao, X. Zhang, J. Fan, F. Wang, L. Wang, W. Yi, D. Zhang. Hydrothermal carbonization of corn stalk under CO_2 atmosphere: Fuel properties, structural evolution and pyrolysis behavior of hydrochar. *Thermal Science and Engineering Progress* 64 (2025) 103779.

W. Ekpotu, J. Akintola, M. Obialor, U. Philemon. Historical Review of Hydrogen Energy Storage Technology. *World Journal of Engineering and Technology* 11 (2023) 454–475.

S. Elmaci, J. Schultz, A. Isci, M. Scherzinger, D. Aslanhan, D. Cam, O. Sakiyan, M. Kaltschmitt. Deep eutectic solvent pretreatment of cork dust – effects on biomass composition, phenolic extraction and anaerobic degradability. *Waste Management* 181 (2024) 114–127.

S. Elyasi, N. Hameed, J. Mahon, S. Juodkazis, A. Keshavarz, S. Iglauder, T. Matamba, J. Vongsvivut, V. Salim. Analysis of pistachio shell-derived activated porous carbon materials for hydrogen adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy* 119 (2025) 260–270.

S. Elyasi, S. Saha, N. Hameed, J. Mahon, S. Juodkazis, N. Salim. Emerging trends in biomass-derived porous carbon materials for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 62 (2024) 272–306.

O. Erdogan, C. Celik, C. Turkmen, E. Sadak, E. Cücü. Hydrogen storage behavior of zeolite/graphene, zeolite/multiwalled carbon nanotube and zeolite/green plum stones-based activated carbon composites. *Journal of Energy Storage* 72 (2023) 108471.

S. Eti, H. Yüksel, H. Dinçer, U. Kalkavan, A. Hacioglu, S. Mikhaylov, G. Danish, G. Pinter. Assessment of technical and financial challenges for renewable energy project alternatives. *Cleaner Engineering and Technology* 18 (2024) 100719.

T. Evcil, H. Simsir, S. Ucar, K. Tekin, S. Karagoz. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Brønsted acid catalysts. *Fuel* 279 (2020) 118458.

L. Fang, X. Dong, H. Wang, M. Gong. Economic analysis of compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen, and cryo-compressed hydrogen storage methods for large-scale storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy* 162 (2025) 150725.

J. Ferreira, I. Miranda, U. Şen, H. Pereira. Chemical and cellular features of virgin and reproduction cork from *Quercus variabilis*. *Industrial Crops and Products* 94 (2016) 638–648.

A. Flamina, M. Raghavendra, A. Gupta, A. Subramaniam. Hydrogen storage in Nickel dispersed boron doped reduced graphene oxide. *Applied Surface Science Advances* 13 (2023) 100371.

H. Freundlich. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57(1) (1907) 385–470.

E. Froudakis. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materials Today* 14(7–8) (2011) 324–328.

W. Gao, Y. Shi, Y. Zhou, J. Jia, S. Chen. Biochar with further enhanced properties prepared by acid base combined pretreatment for removal of water pollutants. *Scientific Reports* 15(1) (2025) 1–17.

I. Genel, Y. Yardım, C. Saka. Green synthesis of hierarchical nitrogen-doped porous activated carbon material based on biomass waste for high-performance energy storage as supercapacitor. *Biomass and Bioenergy* 197 (2025) 107818.

F. George, P. Müller, J. Winkler, M. Ragwitz. Is blue hydrogen a bridging technology? - The limits of a CO₂ price and the role of state-induced price components for green hydrogen production in Germany. *Energy Policy* 167 (2022) 113072.

B. Ghritalahre, K. Bhargav, S. Gangil, P. Sahu, K. Sahu. Next generation bio-derived 3D-hierarchical porous material for remarkable hydrogen storage – A brief critical review. *Journal of Power Sources* 587 (2023) 233648.

G. Giakoumakis, D. Sidiras. Production and storage of hydrogen from biomass and other sources: technologies and policies. *Energies* 18(3) (2025) 650.

H. Goh, K. Wan, Y. Ho, J. Tan, L. Chew. Multi-criteria optimisation of fermentative and solar-driven electrolytic hydrogen and electricity supply-demand network with hybrid storage system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 181 (2023) 113341.

V. Golovin, A. Ponomarev, V. Takhistov. Thermochemistry of organic, hetero organic, and inorganic molecules and their fragments. Quantum-chemical calculations of thermochemical parameters: molecules and their fragments. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 9 (2011) 125–153.

A. Gómez-Gualdrón, J. Colón, X. Zhang, C. Wang, S. Chen, T. Hupp, T. Yildirim, K. Farha, J. Zhang, Q. Snurr. Evaluating topologically diverse metal-organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage. *Energy Environmental Science* 9(10) (2016) 3279–3289.

M. Gong, F. Xu, P. Liu, Q. Xu, Y. Su, Y. Fan, M. Li. A review of biomass hydrochar as an adsorbent: performance, modification, and applications. *Journal of Water Process Engineering* 71 (2025) 107314.

F. González-Navarro, L. Giraldo, C. Moreno-Piraján. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-

induced LiOH basic activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014) 82–86.

M. Gorbounov, L. Hecquet-Perrot, S. Ignatova, P. Hewitson, M. Soltani. Acidic surface chemical modification of biomass combustion ash-derived activated carbon for CO₂ adsorption. *Next Materials* 6 (2025) 100321.

K. Guerra, A. Welfle, R. Gutiérrez-Alvarez, M. Freer, L. Ma, P. Haro. The role of energy storage in Great Britain's future power system: focus on hydrogen and biomass. *Applied Energy* 357 (2024) 122447.

F. Güleç, O. Williams, T. Kostas, A. Samson, A. Stevens, E. Lester. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. *Fuel* 330 (2022) 125428.

Q. Guo, S. Qiao, D. Zhang, Z. Zhang, F. Yu, Z. Ma, Y. Hu. A comparison of hydrothermal carbonization versus pyrolysis-activation for sludge-derived carbon materials on physiochemical properties and electrochemical performance. *Biomass and Bioenergy* 182 (2024) 107079.

F. Gutiérrez-Galicia, L. Coria-Páez, R. Tejeida-Padilla, F. Galicia-Haro. A system for the inclusion of the informal recycling sector (IRS) in Mexico City's solid waste management. *Sustainability* 13(22) (2021) 12490.

E. Guzmán-Martínez, V. Caltzontzin-Rabell, I. Martínez-Guido, C. Gutiérrez-Antonio. Valorization of effluents from the wine industry through a biorefinery scheme to obtain sustainable aviation fuel, levulinic acid, water, and value-added compounds. *Biochemical Engineering Journal* 221 (2025) 109798.

B. Hammer, B. Hansen, K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B* 59(11) (1999) 7413.

D. Haoxin, D. Qiyuan, L. Chaojie, L. Nian, W. Zhang, M. Hu, C. Xu. A comprehensive review on renewable power-to-green hydrogen-to-power systems: green hydrogen production, transportation, storage, re-electrification and safety. *Applied Energy* 390 (2025) 125821.

I. Hasan, V. Mayani, S. Ballal, A. Singh, S. Al-Hasnaawei, T. Krithiga, S. Ray, K. Joshi. Calcium-decorated boron-carbide T-graphene nanocage for hydrogen storage: a DFT study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 207 (2025) 112922.

Q. Hassan, S. Algburi, Z. Sameen, M. Salman, M. Jaszczur, M. Green hydrogen: a pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Hydrogen Energy* 50 (2024) 310–333.

A. Hazem, M. Zoghby, F. Bendary, A. Afia. Techno-economic study of a 100 % renewable energy-based isolated microgrid involving green hydrogen production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 76 (2025) 104303.

D. He, Q. Wang, J. Mu. Conversion of waste cork to N-doped porous carbons by urea-assisted hydrothermal method for enhanced VOC capture. *Waste Management* 175 (2024) 191–203.

Q. He, C. Cheng, A. Raheem, L. Ding, S. Lam, G. Yu. Effect of hydrothermal carbonization on woody biomass: from structure to reactivity. *Fuel* 330 (2022) 125586.

J. Heo, J. Park. Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31 (2015) 330–334.

H. Heryanto, D. Tahir, B. Abdullah, M. Kavgaci, A. Rinovian, R. Masrour, R. Prasad, I. Sayyed. Carbon as a multifunctional material in supporting adsorption performance for water treatment: science mapping and review. *Desalination and Water Treatment* 320 (2024) 100758.

B. Hong, C. Hu, A. Shiue, K. Chen, G. Leggett. Organic acid modified activated carbon filter media for removal of isopropanol in the cleanroom. *Optik* 255 (2022) 168733.

H. Hosseini, A. Tsolakis, A. Alagumalai, O. Mahian, S. Lam, J. Pan, W. Peng, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo. Use of hydrogen in dual-fuel diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 98 (2023) 101100.

Q. Hou, J. Wang, Y. Zhou, P. Jiang, Y. Li, Z. Ding, Q. Wang, Y. Xiong. Sustainable synthesis of Co/C nanocomposites from biomass for advanced MgH_2 -Based hydrogen storage: insights into phase transformation and catalytic mechanisms. *Journal of Power Sources* 640 (2025) 236713.

K. Hu, Q. Zhang, Y. Liu, A. Thaika. A developed dual-site Langmuir model to represent the high-pressure methane adsorption and thermodynamic parameters in shale. *International Journal of Coal Science Technology* 10 (2023) 59.

W. Hu, Y. Li, M. Zheng, Y. Xiao, H. Dong, Y. Liang, H. Hu, Y. Liu. Degradation of biomass components to prepare porous carbon for exceptional hydrogen storage capacity. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(7) (2021) 5418–5426.

M. Ibarra-Rodríguez, M. Sánchez. Lithium clusters on graphene surface and their ability to adsorb hydrogen molecules. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(42) (2021) 21984–21993.

K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, D. Meier, Y. Imamura. Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin. *Journal of Materials Science* 42(1) (2007) 122–129.

H. Jawad, S. Abdulhameed, S. Mastuli. Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Taibah University for Science* 14(1) (2020) 305–313.

R. Jeong, H. Park, M. Kim, H. Lee. Adsorption equilibria and kinetics of water on silica-alumina beads with different alumina contents for dehydrating gases. *Separation and Purification Technology* 372 (2025) 133452.

B. Jing, Z. Ao, Z. Teng, C. Wang, J. Yi, T. An. Density functional theory study on the effects of oxygen groups on band gap tuning of graphitic carbon nitrides for possible photocatalytic applications. *Sustainable Materials and Technologies* 16 (2018) 12–22.

R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, J. Cohen, W. Yang. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society* 132(18) (2010) 6498–6506.

M. Kahilu, S. Bada, J. Mulopo. Systematic physicochemical characterization, carbon balance and cost of production analyses of activated carbons derived from (Co)-HTC of coal discards and sewage sludge for hydrogen storage applications. *Waste Disposal Sustainable Energy* 5(2) (2023) 125–149.

B. Karki. First-principles computation of mantle materials in crystalline and amorphous phases. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 240 (2015) 43–69.

V. Kaura, M. Adesanya, G. Selopal, K. Grewal. Renewable hydrogen from seafood shell waste for long-term energy storage on islands. *Energy Conversion and Management* 345 (2025) 120331.

Z. Ke, Y. Cheng, S. Yang, F. Li, L. Ding. Modification of COF-108 via impregnation/functionalization and Li-doping for hydrogen storage at ambient temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* 42(16) (2017) 11461–11468.

T. Khandaker, T. Islam, A. Nandi, M. Anik, M. Hossain, M. Hasan, M. Hossain. Biomass-derived carbon materials for sustainable energy applications: a comprehensive review. *Sustainable Energy Fuels* 9(3) (2025) 693–723.

I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40(9) (1918) 1361–1403.

A. Lazzarini, A. Marino, R. Colaiezzi, O. Luca, G. Conte, A. Policicchio, A. Aloise, M. Crucianelli. Boronation of biomass-derived materials for hydrogen storage. *Compounds* 3(1) (2023) 244–279.

S. Lee, M. Lee, H. Choi, S. Yoo, C. Chung. Effect of nitrogen induced defects in Li dispersed graphene on hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(11) (2013) 4611–4617.

C. Lefebvre, G. Rubiez, H. Khartabil, C. Boisson, J. Contreras-García, E. Hénon. Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density. *Physical Chemistry Chemical Physics* 19(27) (2017) 17928–17936.

S. Lequin, T. Karbowski, L. Brachais, D. Chassagne, P. Bellat. Adsorption equilibria of sulfur dioxide on cork. *American Journal of Enology and Viticulture* 60(2) (2009) 138–144.

H. Liang, X. Du, J. Li, L. Sun, M. Song, W. Li. Manipulating active sites on carbon nanotube materials for highly efficient hydrogen storage. *Applied Surface Science* 619 (2023) 156740.

Y. Liang, Y. Wang, N. Ding, L. Liang, S. Zhao, D. Yin, Y. Cheng, C. Wang, L. Wang. Preparation and hydrogen storage performance of poplar sawdust biochar with high specific surface area. *Industrial Crops and Products* 200 (2023) 116788.

J. Li, X. Zhang, S. Ali, Z. Khan. Eco-innovation and energy productivity: new determinants of renewable energy consumption. *Journal of Environmental Management* 271 (2020) 111028.

R. Li, X. Han, Q. Liu, A. Qian, H. Shen, J. Liu, X. Pu, H. Xu, B. Mu. Porous carbon materials with improved hydrogen storage capacity by carbonizing Zn(BDC)TED_{0.5}. *Journal of Solid State Chemistry* 314 (2022) 123409.

X. Li, A. Feng, Y. Zu, P. Liu. Unraveling meso-substituent steric effects on the mechanism of hydrogen evolution reaction in Ni^{II} porphyrin hydrides using DFT method. *Molecules* 29(5) (2024) 986

Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society* 133(19) (2011) 7296–7299.

Y. Li, Y. Xiao, H. Dong, M. Zheng, Y. Liu, Y. Polyacrylonitrile-based highly porous carbon materials for exceptional hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(41) (2019) 23210–23215.

Z. Li, Z. Xu, C. Gao. Selective proximate antarafacial distribution of oxidized functional groups on graphene oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 128(3) (2024) 1323–1331.

Y. Lin, Y. Chiu, H. Chen, L. Ji. Renewable energy consumption efficiency, greenhouse gas emission efficiency, and climate change in Europe. *Geoenergy Science and Engineering* 247 (2025) 213665.

Q. Lin, P. Zhang, L. Zhou, P. Zhang, B. Sheng, M. Gong. Density characterization of hydrogen-blended natural gas system by a single-sinker densimeter for future hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy* 135 (2025) 507–514.

V. Lionetti, S. Bartucci, S. Bonaventura, C. Conte, G. Desiderio, A. Policicchio, R. Agostino. Optimized activation of coffee-ground carbons for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 136 (2025) 1029-1040.

X. Liu, C. Zhang, Z. Geng, M. Cai. High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corncob-derived activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* 194 (2014) 60–65.

C. Lu, Z. Yu, F. Zhao, J. Zhao, R. Wang, Z. An, G. Tu. Enhancement of polarization loss through surface modification strategies with MoS₂ nanosheets for achieving high-efficiency electromagnetic wave absorption in biomass-derived carbon fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 718 (2025) 136853

C. Lua. A comparative study of the pore characteristics and phenol adsorption performance of activated carbons prepared from oil-palm shell wastes by steam and combined steam-chemical activation. *Green Chemical Engineering* 5(1) (2024) 85–96.

D. Luo, X. Zhang. The effect of oxygen-containing functional groups on the H₂ adsorption of graphene-based nanomaterials: experiment and theory. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(11) (2018) 5668–5679.

G. Luo, T. Zhao, J. Ding, S. Yang, L. Yu, Y. Bao, J. Sun, W. Pang, Y. Zhang, Q. Ren. Comparative review of carbon emissions from hydrogen production technologies: the hydrogen color characteristic of biomass-based manufacturing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 217 (2025) 115756.

V. Mahamiya, A. Shukla, B. Chakraborty. Potential reversible hydrogen storage in Li-decorated carbon allotrope PAI-Graphene: a first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(96) (2023) 37898–37907.

A. Mahdi, A. Ahmed, E. Yousif, D. Ahmed, H. Al-Mashhadani, M. Bufaroosha. Comarine derivatives designed as carbon dioxide and hydrogen storage. *Materials Science for Energy Technologies* 5 (2022) 197–207.

M. Mahmoud, L. Rowlandson, J. Fermin, P. Ting, S. Nayak. Porous carbons: a class of nanomaterials for efficient adsorption-based hydrogen storage. *RSC Applied Interfaces* 2(1) (2024) 25–55.

A. Malecha, S. Manes, M. Vale. Climate change and biodiversity in Brazil: what we know, what we don't, and Paris Agreement's risk reduction potential. *Perspectives in Ecology and Conservation* 23(2) (2025) 77–84.

K. Malini, D. Selvakumar, S. Kumar. Activated carbon from biomass: preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity – a review. *Journal of CO₂ Utilization* 67 (2023) 102318.

B. Mansir, Z. Abubakar, A. Ali, V. Solomin, C. Okonkwo, U. Lawal. Comprehensive analysis of biomass feed power generation utilizing low-temperature LNG for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 162 (2025) 150760.

L. MariaJoseph, M. Okhawilai, S. Rajendran, P. Pattananuwat. Waste lignocellulosic biomass-derived graphitic carbon encased bimetallic nickel-palladium oxide nanofibers for efficient organic dye pollutant removal and antibacterial actions. *International Journal of Biological Macromolecules* 284 (2025) 137655.

L. Marković, N. Stamenković. Freundlich adsorption isotherm for description of gas – surface interaction. *Vacuum* 234 (2025) 114092.

O. Massarweh, M. Al-khuzaei, M Al-Shafi, Y. Bicer, S. Abushaikha. Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: a review of application and feasibility. *Journal of CO₂ Utilization* 70 (2023) 102438.

O. Massarweh, Y. Bicer, A. Abushaikha. Technoeconomic analysis of hydrogen versus natural gas considering safety hazards and energy efficiency indicators. *Scientific Reports* 15(1) (2025) 1–13.

P. Matinlinna, K. Lung, H. Tsoi. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: a review. *Dental Materials* 34(1) (2018) 13–28.

T. Mattlar, T. Ekholm. The impact of bioplastics production on climate change mitigation, fossil fuels and land-use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 212 (2025) 115234.

Z. Mei, J. Chen, F. Gao, S. Liu. Biomass-assisted lithium recovery and synthesis of Li₄SiO₄ adsorbents from spent LiCoO₂ batteries. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13(5) (2025) 118258.

J. Meng, Y. Lu, S. Zhang, X. Yuan, L. Wang. Lithium-doped graphene as a potential hydrogen storage material and experimental investigations. *Journal of Energy Storage* 132 (2025) 117821.

I. Miranda, J. Gominho, H. Pereira. Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (*Quercus variabilis*). *Journal of Wood Science* 59(1) (2023) 1–9.

F. Mofidi, A. Reisi-Vanani. Investigation of the electronic and structural properties of graphyne oxide toward CO, CO₂ and NH₃ adsorption: A DFT and MD study. *Applied Surface Science* 507 (2020) 145134.

M. Momirlan, N. Veziroglu. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy* 30(7) (2005) 795–802.

E. Mosquera-Vargas, R. Tamayo, M. Morel, M. Roble, D. Díaz-Droguett. Hydrogen storage in purified multi-walled carbon nanotubes: gas hydrogenation cycles effect on the adsorption kinetics and their performance. *Heliyon* 7(12) (2021) e08494.

A. Muhammad, S. Lim, H. Kim, D. Lee. Comparative evaluation of electrolysis methods for solar-assisted green hydrogen production. *Renewable Energy* 239 (2025) 122104.

M. Mujtaba, L. Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S. Savassa, G. Medeiros, A. Pereira, S. Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production* 402 (2023) 136815.

R. Murphy. What is undermining climate change mitigation? How fossil-fuelled practices challenge low-carbon transitions. *Energy Research Social Science* 108 (2024) 103390.

R. Murugavel, A. Rownaghi, F. Rezaei. Effect of alkali metal functionalization on hydrogen storage performance of highly porous activated carbons. *Energy and Fuels* 37(23) (2023) 19292–19303.

M. Musyoka, K. Mutuma, N. Manyala. Onion-derived activated carbons with enhanced surface area for improved hydrogen storage and electrochemical energy application. *RSC Advances* 10(45) (2020) 26928–26936.

V. Nák, I. Saldan, D. Giannakoudakis, M. Barczak, J. Pasán. Factors affecting hydrogen adsorption in metal–organic frameworks: a short review. *Nanomaterials* 11(7) (2021) 1638.

K. Nakkeeran, K. Victor. Grey and blue hydrogen: insights into production technologies and outlook on CO₂-free alternatives. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 75 (2025) 104222.

M. Nasser. Biomass valorization in green hydrogen production, storage and transportation using low and high-temperature water electrolyzers: a thermo-economic approach. *Energy* 319 (2025) 135011.

G. Nguyen, X. Nguyen-Thi, Q. Nguyen, D. Tran, Ü. Ağbulut, H. Nguyen, D. Balasubramanian, W. Tarelko, S. Bandh, D. Pham. Recent advances in hydrogen production from biomass waste with a focus on pyrolysis and gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 54 (2024) 127–160.

K. Nishad, P. Kale. Near-ambient temperature enhancement of hydrogen storage in thermally reduced graphene oxide to 6.53 wt% after porous silicon nanoparticles decoration. *Journal of Energy Storage* 131 (2025) 117606.

L. Niu, X. Zhao, F. Wu, Z. Tang, H. Lv, J. Wang, M. Fang, P. Giesy. Hotpots and trends of covalent organic frameworks (COFs) in the environmental and energy field: Bibliometric analysis. *Science of The Total Environment* 783 (2021) 146838.

C. Nobre, A. Şen, L. Durão, I. Miranda, H. Pereira, M. Gonçalves. Low-temperature pyrolysis products of waste cork and lignocellulosic biomass: product characterization. *Biomass Conversion and Biorefinery* 13(3) (2023) 2267–2277.

M. Odegard, K. Chen, L. Liu, A. Rangel-Vázquez, A. Bonilla-Petriciolet, A. Márquez-Brazón, Y. Huerta, R. Zavala-Arce, D. Rodríguez-Macías, M. Co. DFT-based functionalization of graphene with lithium-modified groups for enhanced hydrogen detection: Thermodynamic, electronic, and spectroscopic properties. *Nanomaterials* 15(16) (2025) 1234.

M. Oliveira, R. Beswick, Y. Yan. A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Current Opinion in Chemical Engineering* 33 (2021) 100701.

O. Oni, K. Anaya, T. Giwa, G. Lullo, A. Kumar. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions. *Energy Conversion and Management* 254 (2022) 115245.

T. Oyegoke, A. Aliyu, I. Uzochuwu, Y. Hassan. Enhancing hydrogen sulphide removal efficiency: a DFT study on selected functionalized graphene-based materials. *Carbon Trends* 15 (2024) 100362.

N. Paksung, J. Pfersich, J. Arauzo, D. Jung, A. Kruse. Structural effects of cellulose on hydrolysis and carbonization behavior during hydrothermal treatment. *ACS Omega* 5 (21) (2020) 12210–12223.

P. Pal, A. Yadav, S. Chauhan, K. Parida, A. Gupta. Reduced graphene oxide based hybrid functionalized films for hydrogen detection: theoretical and experimental studies. *Sensors International* 2 (2021) 100072.

S. Pavlov, K. Kim, A. Yaresko, K. Choi, A. Nekrasov, D. Evtushinsky. Weakness of correlation effect manifestation in BaNi_2As_2 : an ARPES and LDA + DMFT study. *The Journal of Physical Chemistry C* 121(51) (2021) 28075–28087.

R. Pedicini, S. Maisano, V. Chiodo, G. Conte, A. Policicchio, G. Agostino. Posidonia oceanica and wood chips activated carbon as interesting materials for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(27) (2020) 14038–14047.

R. Peverati, G. Truhlar. Exchange-correlation functional with good accuracy for both structural and energetic properties while depending only on the density and its gradient. *Journal of Chemical Theory and Computation* 8(7) (2012) 2310–2319.

M. Petersen, E. Hordvei, S. Hummelen, S. Backe, E. Andreae, S. You, A. Cronin, H. Mortensen. The role of financial mechanisms in advancing renewable energy and green hydrogen. *Journal of Cleaner Production* 519 (2025) 146048.

J. Petrović, M. Ercegović, M. Simić, M. Koprivica, J. Dimitrijević, A. Jovanović, J. Pantić. Hydrothermal carbonization of waste biomass: a review of hydrochar preparation and environmental application. *Processes* 12(1) (2024) 207.

A. Pintor, A. Ferreira, C. Pereira, P. Correia, P. Silva, P. Vilar, C. Botelho, R. Boaventura. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research* 46(10) (2012) 3152–3166.

G. Prasannamedha, S. Kumar, R. Balasubramani, V. Parthasarathy, D. Deehen, E. Jananie, V. Lokesh, S. Shivani, S. Keerthana, I. Shivani, G. Rangasamy. Engineering properties of hydrochar fabricated from hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: practice as adsorbent and catalyst in water treatment. *Journal of Water Process Engineering* 74 (2025) 107739.

D. Prasetia, D. Purusatama, H. Kim, H. Jang, Y. Park, H. Lee, H. Kim. X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermal decomposition analyses of

virgin cork elements in *Quercus variabilis* grown in Korea. *Wood Science and Technology* 58(1) (2024) 313–332.

D. Radevych, M. Gajdardziska-Josifovska, J. Hirschmugl, M. Weinert. Interaction of lithium with a monolayer of graphene monoxide. *Journal of Physical Chemistry C* 125(22) (2021) 11820–11827.

A. Rafiani, D. Aulia, M. Kadja. Zeolite-encapsulated catalyst for the biomass conversion: recent and upcoming advancements. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 9 (2024) 100717.

T. Ramesh, N. Rajalakshmi, S. Dhathathreyan. Activated carbons derived from tamarind seeds for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage* 4 (2015) 89–95.

R. Raupach, G. Marland, P. Ciais, C. Quéré, G. Canadell, G. Klepper, B. Field. Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104(24) (2007) 10288–10293.

X. Ren, M. Ghazani, H. Zhu, W. Ao, H. Zhang, E. Moreside, J. Zhu, P. Yang, N. Zhong, X. Bi. Challenges and opportunities in microwave-assisted catalytic pyrolysis of biomass: A review. *Applied Energy* 315 (2022) 118970.

T. Reza, W. Becker, K. Sachsenheimer, J. Mumme. Hydrothermal carbonization (HTC): near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology* 161 (2014) 91–101.

J. Rives, I. Fernandez-Rodriguez, J. Rieradevall, X. Gabarrell. Environmental analysis of the production of natural cork stoppers in southern Europe (Catalonia – Spain). *Journal of Cleaner Production* 19(2–3) (2011) 259–271.

S. Rochat, K. Polak-Kraśna, M. Tian, J. Mays, R. Bowen, D. Burrows. Assessment of the long-term stability of the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(1) (2019) 332–337.

E. Rose, S. Bartucci, C. Bonaventura, G. Conte, G. Agostino, A. Policicchio. Effects of activation temperature and time on porosity features of activated carbons derived from lemon peel and preliminary hydrogen adsorption tests. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 672 (2023) 131727.

S. Roshal, K. Azzag, E. Le Goff, B. Rochal, S. Baghdiguan. Crystal-like order and defects in metazoan epithelia with spherical geometry. *Scientific Reports* 10 (2020) 7652.

R. Roszak, L. Firlej, S. Roszak, P. Pfeifer, B. Kuchta. Hydrogen storage by adsorption in porous materials: Is it possible?. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 496 (2016) 69–76.

R. Roy, G. Antonini, S. Hayibo, M. Rahman, S. Khan, W. Tian, H. Boutilier, W. Zhang, Y. Zheng, A. Bassi, M. Pearce. Comparative techno-environmental analysis of grey, blue, green/yellow and pale-blue hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 116 (2025) 200–210.

E. Salih, I. Ayesh. Pt-doped armchair graphene nanoribbon as a promising gas sensor for CO and CO₂: DFT study. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 125 (2011) 114418.

M. Sapountzi, M. Gracia, J. Weststrate, J. Kees, A. Fredriksson, W. Niemantsverdriet. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 1–35.

Y. Sathe, J. Dhilip Kumar. Reversible hydrogen adsorption in Li functionalized [1,1]paracyclophane. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(23) (2020) 12940–12948.

Y. Sathe, J. Kumar, R. Ahuja. Furtherance of the material-based hydrogen storage based on theory and experiments. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(34) (2023) 12767–12795.

F. Scalera, G. Monteduro, A. Quarta, A. Caputo, C. Pullar, G. Maruccio, C. Piccirillo. Cork-derived magnetic composites: a preliminary study. *RSC Sustainability* 3(2) (2025) 914–928.

S. Schaefer, A. Jeder, G. Sdanghi, P. Gadonneix, A. Abdedayem, T. Izquierdo, G. Maranzana, A. Ouederni, A. Celzard, V. Fierro. Oxygen-promoted hydrogen adsorption on activated and hybrid carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(55) (2020) 30767–30782.

G. Segovia-Hernández, S. Hernández, E. Cossío-Vargas, M. Juárez-García, E. Sánchez-Ramírez. Green hydrogen production for sustainable development: a critical examination of barriers and strategic opportunities. *RSC Sustainability* 3(1) (2024) 134–157.

J. Serafin, B. Dziejarski. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 354 (2023) 112513.

J. Serafin, B. Dziejarski, C. Solis, P. Piscina, N. Homs. Medium-pressure hydrogen storage on activated carbon derived from biomass conversion. *Fuel* 363 (2024) 130975.

S. Selvaraj, P. Ettiyagounder, K. Sabarish, K. Periasamy, B. Rengasamy, D. Veeraswamy, T. Karchiyappan, S. Kathirvel. Hydrothermal carbonization approach for transforming biomass waste to value added hydrochar and its applications in water remediation. *Desalination and Water Treatment* 322 (2025) 101199.

R. Selvaraj, N. Kostoglou, R. Rajendiran, I. Cho, C. Rebholz, D. Chakravarthi, K. Prabakar. Scalable synthesis of biomass-derived three-dimensional hierarchical porous activated carbons for electrochemical energy storage and hydrogen physisorption. *Journal of Energy Storage* 92 (2024) 112085.

A. Şen, V. Marques, J. Gominho, H. Pereira. Study of thermochemical treatments of cork in the 150-400°C range using colour analysis and FTIR spectroscopy. *Industrial Crops and Products* 38(1) (2015) 132–138.

U. Şen, H. Pereira. Pyrolysis behavior of alternative cork species. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147(6) (2022) 4017–4025.

D. Shen, Z. Liu, Z. Tu, S. Li. Understanding hydrogen adsorption performance of lithium-doped MIL-101(Cr) by molecular simulations: effects of lithium distribution. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(48) (2023) 18366–18374.

Q. Shen, X. Zhu, Y. Peng, M. Xu, Y. Huang, A. Xia, X. Zhu, Q. Liao. Structure evolution characteristic of hydrochar and nitrogen transformation mechanism during co-hydrothermal carbonization process of microalgae and biomass. *Energy* 295 (2024) 131028.

S. Shen, H. Liang, H. Long, J. Meng, P. Ring. Towards an ab initio covariant density functional theory for nuclear structure. *Progress in Particle and Nuclear Physics* 109 (2019) 103713.

J. Sierra-Pérez, J. Boschmonart-Rives, X. Gabarrell. Production and trade analysis in the Iberian cork sector: economic characterization of a forest industry. *Resources, Conservation and Recycling* 98 (2015) 55–66.

A. Sihag, L. Xie, V. Thang, L. Kuo, G. Tseng, S. Dyer, T. Chen. DFT Insights into comparative hydrogen adsorption and hydrogen spillover mechanisms of Pt₄/Graphene and Pt₄/Anatase (101) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* 123(42) (2019) 25618–25627.

R. Simões, D. Neiva, I. Miranda, H. Pereira. Chemical depolymerization of cork suberin with hydrothermal processes. *Industrial Crops and Products* 208 (2024) 117902.

P. Singh, S. Sharma, K. Singh, K. Singh, I. Chowdhury, A. Yahya, F. Yusuf, M. Diantoro, A. Latif, B. Singh. Recent development on neem (*Azadirachta indica*) biomass absorbent: surface modifications and its applications in water remediation. *Chemical Physics Impact* 9 (2024) 100773.

K. Singla, J. Gupta, M. Safaraliev, P. Nijhawan, S. Oberoi, A. Menaem. Characterization of an activated carbon electrode made from coconut shell precursor for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 61 (2024) 1417–1428.

R. Sips. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics* 16(5) (1948) 490–495.

R. Sivaranjane, S. Kumar, S. Mahalaxmi. A review on agro-based materials on the separation of environmental pollutants from water system. *Chemical Engineering Research and Design* 181 (2022) 423–457.

K. Srinivasu, K. Ghosh. Theoretical studies on hydrogen adsorption properties of lithium decorated diborene (B₂H₄Li₂) and diboryne (B₂H₂Li₂). *International Journal of Hydrogen Energy* 36(24) (2011) 15681–15688.

K. Srinivasu, K. Ghosh. Hydrogen adsorption in lithium decorated conjugated microporous polymers: a DFT investigation. *RSC Advances* 4(8) (2013) 4170–4176.

S. Stelitano, G. Conte, A. Policicchio, A. Aloise, G. Desiderio, G. Agostino. Pinecone-derived activated carbons as an effective medium for hydrogen storage. *Energies* 13(9) (2020) 2237.

I. Sultana, N. Saha, T. Reza. Upcycling simulated food wastes into superactivated hydrochar for remarkable hydrogen storage. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 159 (2021) 105322.

A. Sunny, T. Jose, R. Thomas. Exploring non-covalent interactions: a computational study of methyl acetate in chloroform and hexafluoroisopropanol. *Chemical Physics Impact* 8 (2024) 100514.

V. Tangcharoensathien, N. Yamamoto, R. Suphanchaimat, H. Sukbut, S. Chotchoongchatchai. Impact of climate change on biodiversity, agriculture and health: a call for papers. *Bulletin of the World Health Organization* 100(4) (2022) 238.

M. Thomas. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today* 120(3–4) (2007) 389–398.

W. Tian, Y. Zhang, Y. Wang, T. Liu, H. Cui. A study on the hydrogen storage performance of graphene–Pd(T)–graphene structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(22) (2020) 12376–12383.

V. Tietze, D. Stolten. Comparison of hydrogen and methane storage by means of a thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (35) (2015) 11530–11537.

A. Tomczyk, B. Kondracki, K. Szewczuk-Karpisz. Chemical modification of biochars as a method to improve its surface properties and efficiency in removing xenobiotics from aqueous media. *Chemosphere* 312 (2023) 137238.

E. Torres, A. Dilabio. A (nearly) universally applicable method for modeling noncovalent interactions using B3LYP. *Journal of Physical Chemistry Letters* 3(13) (2012) 1738–1744.

A. Umar, M. Hossain. Hydrogen storage via adsorption: a review of recent advances and challenges. *Fuel* 387 (2025) 134273.

R. Usman. Hydrogen storage methods: review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 167 (2022) 112743.

K. Vero, P. Borah. Investigating the influence of exchange correlation functionals on the electronic structure and magnetic properties of $L1_0$ -MnAl compound: a comparative study of LDA and GGA functionals. *Physica B: Condensed Matter* 700 (2025) 416926.

A. Vijeata, R. Chaudhary, S. Chaudhary, A. Ibrahim, A. Umar. Recent advancements and prospects in carbon-based nanomaterials derived from biomass for environmental remediation applications. *Chemosphere* 357 (2024) 141935.

I. Vydrina, A. Malkov, K. Vashukova, I. Tyshkunova, L. Mayer, A. Faleva, S. Shestakov, E. Novozhilov, D. Chukhchin. A new method for determination of lignocellulose crystallinity from XRD data using NMR calibration. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 5 (2023) 100305.

J. Wang, F. Lou, M. Zhang, J. Yuan. Recent progress in nitrogen-doped activated carbon: microstructural regulation and enhanced gas adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(5) (2025) 118107.

J. Wang, I. Senkovska, S. Kaskel, Q. Liu. Chemically activated fungi-based porous carbons for hydrogen storage. *Carbon* 75 (2014) 372–380.

Q. Wang, D. Chu, C. Luo, Z. Lai, S. Shang, S. Rahimi, J. Mu. Transformation mechanism from cork into honeycomb-like biochar with rich hierarchical pore structure during slow pyrolysis. *Industrial Crops and Products* 181 (2022) 114827.

Q. Wang, L. Du, S. Wang, L. Yu, X. Tu, H. Zhang. Biomass-derived hard carbon anodes processed with deep eutectic solvents for high-performance sodium-ion batteries. *ACS Omega* 10(22) (2025) 23620–23628.

Q. Wang, D. He, J. Mu. Hierarchically porous carbon from cork with tunable pore size and N-doped structure for adsorption of toluene and CO₂. *Separation and Purification Technology* 360 (2025) 131256.

Q. Wang, Z. Lai, J. Mu, D. Chu, X. Zang. Converting industrial waste cork to biochar as Cu (II) adsorbent via slow pyrolysis. *Waste Management* 105 (2020) 102–109.

R. Wang, Z. Lin, S. Meng, S. Liu, Z. Zhao, C. Wang, Q. Yin. Effect of lignocellulosic components on the hydrothermal carbonization reaction pathway and product properties of protein. *Energy* 259 (2022) 125063.

T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, Y. Li, G. Zeng. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90 (2018) 223–247.

X. Wang, H. Cheng, G. Ye, J. Fan, F. Yao, Y. Wang, Y. Jiao, W. Zhu, H. Huang, D. Ye. Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: a review. *Chemosphere* 287 (2022) 131995.

X. Wang, H. Liu, M. Sun, F. Gao, X. Feng, M. Xu, W. Fan, D. Sun. Steric hindrance regulation in hydrogen-bonded organic frameworks: from nonporous to microporous. *Chemical Communications* 61(57) (2025) 10538–10541.

Y. Wang, C. He, X. Sun, X. Liu. Oxygen-rich carbon cloth as a lithium deposition host for stable lithium metal anodes. *RSC Advances* 15(16) (2025) 12372–12381.

Z. Wang, H. Wang, M. Zhao, N. Zhao, Y. Lyu, X. Meng, L. Wang, P. Lyu. Ecological circular disposal of agricultural waste: Integrated production of gas, electricity, heat, and fertilizer for achieving synergistic effects of pollution reduction and carbon emission reduction. *Circular Economy* 4(1) (2025) 100130.

A. Webb. Cell-mediated crystallization of calcium oxalate in plants. *The Plant Cell* 11(4) (1999) 751–761.

Y. Wen, X. Chai, Y. Gu, W. Wu, W. Ma, J. Zhang, T. Zhang. Advances in hydrogen storage materials for physical H₂ adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy* 97 (2025) 1261–1274.

H. Wenfeng, T. Xiaoqiang, C. Chuanxiao, Z. Shiquan, Q. Tian, Z. Xueling, Z. Jun, W. Fan, W. Xuehong, S. Xiyue. Molecular dynamics simulation of hydrogen adsorption and diffusion characteristics in graphene pores. *International Journal of Hydrogen Energy* 69 (2024) 883–894.

D. Worth, P. Ting, J. Faul. Exploring conjugated microporous polymers for hydrogen storage: a review of current advances. *International Journal of Hydrogen Energy* 152 (2025) 149718.

W. Xie, Y. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, Y. Wang, Y. Xie, G. Ji, A. Li. Fast pyrolysis of biomass with diverse properties to produce liquid hydrogen storage molecules. *Carbon Capture Science Technology* 12 (2024) 100230.

C. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, S. Iijima. Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(13) (2007) 2504–2512.

F. Xu, D. Neshumayev, A. Konist. Synthesis strategies and hydrogen storage performance of porous carbon materials derived from bio-oil. *Chemical Engineering Journal* 505 (2025) 159381.

X. Xu, A. Goddard. The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. *The Journal of Chemical Physics* 121(9) (2004) 4068–4082.

X. Xu, Y. Guo, R. Shi, H. Chen, Y. Du, B. Liu, Z. Zeng, Z. Yin, L. Li. Natural honeycomb-like structure cork carbon with hierarchical micro-mesopores and N-containing functional groups for VOCs adsorption. *Applied Surface Science* 565 (2021) 150550.

Y. Xu, Z. Lun, H. Wang, W. Hu, C. Zhao, X. Zhou, D. Zhang. SO₂ ad-/desorption performance on shale matrix: new insights into SO_x mitigation via geologic storage in unconventional natural gas reservoir. *Chemical Engineering Journal* 507 (2025) 160422.

A. Yadav, B. Chakraborty, A. Gangan, N. Patel, R. Press, M. Ramaniah. Magnetic moment controlling desorption temperature in hydrogen storage: a case of zirconium-doped graphene as a high capacity hydrogen storage medium. *Journal of Physical Chemistry C* 121(31) (2017) 16721–16730.

J. Yang, Z. Zhang, J. Wang, X. Zhao, Y. Zhao, J. Qian, T. Wang. Pyrolysis and hydrothermal carbonization of biowaste: a comparative review on the conversion pathways and potential applications of char product. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 33 (2023) 101106.

K. Yang, J. Zheng, Y. Zhao, G. Truhlar. Tests of the RPBE, revPBE, τ -HCTHhyb, ω b97X-D, and MOHLYP density functional approximations and 29 others against representative databases for diverse bond energies and barrier heights in catalysis. *Journal of Chemical Physics* 132(16) (2010) 164117.

L. Yang, L. Sun, Q. Deng. van der Waals function for molecular mechanics. *Journal of Physical Chemistry A* 124(10) (2020) 2102–2107.

Z. Yang, R. Gluesenkamp, A. Frazzica. Equilibrium vapor pressure properties for absorbent and adsorbent materials. *International Journal of Refrigeration* 124 (2021) 134–166.

F. You, Y. Yang, H. Li, Y. Yuan, Y. Chen, S. Li, C. Wang, Y. Li, L. Jiang, R. Tao. Acid-modified hydrothermal carbonization carbon from biomass waste: a platform for efficient hydrogen peroxide photogeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13(5) (2025) 118483.

R. Zangi. Breakdown of Langmuir adsorption isotherm in small closed systems. *Langmuir* 40(7) (2024) 3900–3910.

R. Zavala, B. Pereira, R. Vieira, I. Aires, N. Dari, H. Félix, C. Lima, C. Santos. Challenges and innovations in green hydrogen storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 113 (2025) 322–339.

F. Zhang, Q. Wu, X. Bi, W. Chen, X. Huang, L. Bi, Y. Xu, G. Yan, H. Zhao, J. Hu, Y. Wang, Z. Yang. Lithium and potassium decorated naphthylene for high capacity hydrogen storage by DFT and GCMC study. *Surfaces and Interfaces* 34 (2022) 102395.

F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(33) (2016) 14535–14552.

T. Zhang, W. Bai, Q. Dong, D. Chu, L. Wang, Y. He. Hydrodynamic analysis of carbon nanotube clusters in distributor-less conical fluidized beds with step-by-step scaling. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 67 (2024) 117–125.

X. Zhang, I. Elsayed, X. Song, R. Shmulsky, B. Hassan. Microporous carbon nanoflakes derived from biomass cork waste for CO₂ capture. *Science of The Total Environment* 748 (2020) 142465.

X. Zhang, P. Liu, Y. Zhang. The application of MOFs for hydrogen storage. *Inorganica Chimica Acta* 557 (2023) 121683.

Q. Zheng, X. Ji, S. Gao, X. Wang. Analysis of adsorption equilibrium of hydrogen on graphene sheets. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(25) (2013) 10896–10902.

D. Zhou, H. Sun, S. Guo, D. Zhao, J. Li, Y. Zhang. Hydrogen storage properties of Mg-based alloys modified with metal-organic frameworks and carbon-based porous materials: a review and summary. *International Journal of Hydrogen Energy* 57 (2024) 1373–1388.

L. Zhou, Y. Cui, P. Niu, L. Ge, R. Zheng, S. Liang, W. Xing. Biomass-derived hard carbon material for high-capacity sodium-ion battery anode through structure regulation. *Carbon* 231 (2025) 119733.

Y. Zhou, W. Chu, F. Jing, J. Zheng, W. Sun, Y. Xue. Enhanced hydrogen storage on Li-doped defective graphene with B substitution: a DFT study. *Applied Surface Science* 410 (2017) 166–176.