

Producción de carbón activado dopado con nitrógeno a partir de cáscaras de cacao para su posible uso como electrodos para supercondensadores

Agustin De Jesús Payares Morales

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Oscar Andrés Vargas Ceballos

Dr. en Química

Codirectora

Aylin Vanesa Martínez Galindo

Ing. Metalúrgica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Ing. Metalúrgica

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

Dedico este libro principalmente a Dios por darme la vida y permitirme haber llegado hasta este gran momento para mi vida. A mi madre, Carolina Morales Mórelo, a mi padre, Reginaldo Ayos Sánchez, a mi hermana, Cayre Ayos Morales, por ser esas personas que me han brindado un apoyo incondicional, por siempre estar ahí para mí cuando más los he necesitado, nada de esto lo hubiese logrado si no fuera por ustedes.

A mi abuela, Celina Mórelo Altamiranda, por siempre mostrarme una sonrisa ante cualquier situación, por compartir todas sus experiencias de la vida y ayudarme a ser quien soy hoy.

A mi mejor amiga de la vida, Luz Angela Rueda, por ser esa persona incondicional, que a pesar de todo siempre me ha apoyado y me ha ayudado a ver las cosas de la mejor manera.

A mis compañeros de apartamento Luis Peña y Kevin Serrano, por siempre brindarme la mano cada vez que los necesitaba, este triunfo es gracias a ustedes.

A mis amigos, Keissy López, Laura Arenas, Vanessa Rojas, Juan Pablo Vargas, Laura Vilbao, por mostrarme que realmente existen los amigos y que sin importar la situación siempre podré contar con ustedes.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería metalúrgica, por brindarme los diferentes medios para enriquecer mis conocimientos y formarme como un gran profesional.

A mi director, Óscar Andrés Vargas Ceballos y Codirectora Aylin Vanesa Martínez Galindo, por asesorarme y por brindarme su apoyo en cada etapa de la creación de este libro.

Al proyecto de regalías BPIN2021000100226-SGR por brindarme el material, los equipos y los recursos necesarios para poder llevar a cabo esta investigación.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) por sus instalaciones y recursos ofrecidos.

Al laboratorio instrumental de análisis químico de la UIS, por su colaboración en los análisis elementales de mis muestras.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT, por su cooperación en los resultados de caracterización textural.

A Laura Pinto, por ser una gran ayuda en la facilitación de la entrega de los resultados, fuiste una persona muy crucial.

A todas las personas que contribuyeron de una u otra forma para que este libro se pudiera realizar de la mejor manera.

Tabla de contenido

Introducción.....	11
1. Antecedentes.....	13
1.1 Cáscara de cacao	13
1.2 Electrodos de carbón activado	14
1.3 Dopaje.....	16
1.4 Supercondensadores	17
2. Objetivos.....	20
2.1 Objetivo General	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. Metodología	21
3.1 Recolección de materia prima.....	21
3.2 Preparación del material carbonoso	21
3.2.1 Pre-tratamiento del material (lavado y secado).....	21
3.2.2 Activación y Dopaje.....	22
3.2.3 Carbonización.....	23
3.2.4 Limpieza final.....	24
3.3 Identificación de propiedades de los carbones activados	24
3.3.1 Caracterización de las muestras.....	24
3.4 Evaluación de electrodos	24
3.4.1 Voltamperometría cíclica.....	25
3.4.2 Pruebas galvanostáticas.....	26

4. Resultados y discusión	27
4.1 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)	27
4.2 Caracterización elemental (CHNS)	31
4.3 Caracterización textural a través de la técnica de adsorción de nitrógeno	32
4.4 Evaluación electroquímica de electrodos	34
4.4.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	34
4.4.2 Carga y descarga (GCD).....	39
5. Conclusiones	41
6. Recomendaciones.....	42
Referencias Bibliográficas.....	43

Lista de Tablas

Tabla 1. Porcentaje de ceniza de MST Y MT.	28
Tabla 2. Porcentaje de ceniza de los carbones antes y después del lavado con HCl.	31
Tabla 3. Análisis elemental (CHNS) de MT, CAD0-D, CAD1-D y CAD4-D.	32
Tabla 4. características texturales de los carbones CAD0-D, CAD1-D, CAD4-D Y CAD1-DP..	33

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustración de las diferentes partes de la mazorca de cacao	13
Figura 2. Ilustración de los métodos de activación.....	15
Figura 3. Esquema de un EDLC	18
Figura 4. (a) Agitación magnética de la materia prima con HCl. (b) Tiras de pH después de los lavados. (c) Material seco después de los lavados.	21
Figura 5. (a) Agitación magnética de la materia prima con ZnCl ₂ y urea. (b) materia prima con ZnCl ₂ y urea antes de carbonizar.....	22
Figura 6. (a) Horno tubular CARBOLITE-GERO. (b) Medidor de flujo volumétrico digital. (c) Medidor de presión del gas N ₂ . (d) Materia prima carbonizada.	23
Figura 7. Electrodo seco para evaluación electroquímica.	25
Figura 8. Montaje experimental para la prueba de voltamperometría cíclica.	26
Figura 9. Montaje experimental para la prueba de carga y descarga.	26
Figura 10. (a) Curvas de pérdida de peso en materia prima sin tratar (MST) y con tratar (MT). (b) Perfil de velocidad del MST Y MT.	27
Figura 11. (a) Curvas de pérdida de peso en materia prima impregnada y dopada. (b) Perfil de velocidad de materia prima impregnada y dopada.	29
Figura 12. (a) Curvas de pérdida de peso en carbón activado antes de lavar. (b) Perfil de velocidad del carbón activado antes de lavar. (c) Curvas de pérdida de peso en carbón activado después de lavar. (d) Perfil de velocidad del carbón activado después de lavar.	30
Figura 13. (a) Cantidad adsorbida de CAD0-D, (b) Cantidad adsorbida de CAD1-D, (c) Cantidad adsorbida de CAD4-D y (d) Cantidad adsorbida de CAD1-DP.....	33

Figura 14. (a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD0-D. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-D. (c) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD4-D. (d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-DP.	34
Figura 15. Capacitancia vs número de ciclos de los diferentes carbones	36
Figura 16. (a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD0-D a 10 ciclos. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-D a 10 ciclos. (c) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD4-D a 10 ciclos. d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-DP a 10 ciclos.....	37
Figura 17. Capacitancia vs velocidad de barrido de los diferentes carbones.	38
Figura 18. (a, b y c) curvas de carga y descarga galvanostáticas de CAD0-D, CAD1-D y CAD1-DP a densidades de corriente de 0,1; 0,2 y 0,4 mA/mg. (d) curvas de carga y descarga galvanostáticas de CAD0-D, CAD1-D y CAD1-DP a una densidad de corriente de 0,1 mA/mg.....	39

Resumen

Título: Producción de carbón activado dopado con nitrógeno a partir de cáscaras de cacao para su posible uso como electrodos para supercondensadores.

Autor: Agustín De Jesús Payares Morales

Palabras Clave: Supercondensadores, capacitancia, electrodos, biomasa, dopaje.

Descripción: Los carbones activados provenientes de residuos agroindustriales son materiales muy deseados a la hora de fabricar o producir electrodos para supercondensadores. Sin embargo, al momento de sintetizar dichos carbones se pueden presentar diferentes problemáticas que conllevan a tener capacitancias muy bajas. Por ende, en este trabajo se implementaron dos métodos para la síntesis de los carbones activados dopados con nitrógeno, utilizando como agente activante el $ZnCl_2$ y como precursor la cáscara de cacao. El primer método implementado fue activación – dopaje – carbonización mientras que el segundo método fue activación – carbonización – dopaje. Las proporciones que se manejaron para materia prima:dopante fueron 1:0; 1:1 y 1:4, donde se destaca la evaluación electroquímica del carbón con proporción 1:1 (CAD1-D), ya que al trabajar velocidades de 5 mV/s; 10 mV/s; 20 mV/s; 50 mV/s y 100 mV/s y con densidades de corriente de 0,1 mA/mg; 0,2 mA/mg y 0,4mA/mg, presentó la capacitancia más alta (124,21 F/g). Además de dichas pruebas, se realizó análisis elemental (CHNS) en donde se pudo observar de manera significativa el aumento del % de nitrógeno en los carbones. En la caracterización textural medida por el área superficial y el volumen de poro, el carbón CAD1-DP exhibió el valor de área superficial más alto (1139 m²/g). En cuanto al análisis termogravimétrico (TGA) el menor porcentaje de cenizas lo obtuvo CAD0-D.

* Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos. Doctor en Química. Codirector: Aylin Vanesa Martínez Galindo. Ingeniera metalúrgica.

Abstract

Title: Production of nitrogen-doped activated carbon from cocoa shells for possible use as electrodes for supercapacitors.

Author: Agustin De Jesús Payares Morales

Keywords: Supercapacitors, capacitance, electrodes, biomass, doping.

Description: Activated carbons from agro-industrial wastes are highly desirable materials when manufacturing or producing electrodes for supercapacitors. However, at the time of synthesizing these carbons, different problems can occur that lead to very low capacitances. Therefore, in this work two methods were implemented for the sintering of activated carbons doped with nitrogen, using $ZnCl_2$ as activating agent and cocoa husk as precursor. The first method implemented was activation - doping - carbonization while the second method was activation - carbonization - doping. The ratios used for raw material:dopant were 1:0; 1:1 and 1:4, where the electrochemical evaluation of carbon with 1:1 ratio (CAD1-D) stands out, since when working at speeds of 5 mV/s; 10 mV/s; 20 mV/s; 50 mV/s and 100 mV/s and with current densities of 0.1 mA/mg; 0.2 mA/mg and 0.4 mA/mg, it presented the highest capacitance (124,21 F/g). In addition to these tests, elemental analysis (CNHS) was performed, where it was possible to observe significantly the increase in the % of nitrogen in the coals. In the textural characterization measured by surface area and pore volume, the CAD1-DP coal exhibited the highest surface area value (1139 m²/g). As for the thermogravimetric analysis (TGA), the lowest percentage of ash was obtained by CAD0-D.

* Degree project (modality: research project)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos. Doctor en Química. Codirector: Aylin Vanesa Martínez Galindo. Ingeniera metalúrgica.

Introducción

Actualmente, la creciente necesidad de generación de diversos dispositivos almacenadores de energía y el aumento de la demanda energética en un escenario de desarrollo sostenible, han provocado la búsqueda y la creación de nuevas alternativas que ayuden a controlar dichas problemáticas. Entre los diferentes dispositivos de almacenamiento que existen hoy en día se destacan los supercondensadores, dado que son capaces de almacenar y entregar energía a velocidades muy altas, (Susanti et al., 2022).

Diversos estudios se han enfocado en la búsqueda de materiales que puedan usarse como electrodos en estos dispositivos, en donde resaltan los materiales de carbono porosos, como el carbón activado, debido a las propiedades químicas que estos presentan. El carbón activado puede prepararse a partir de un precursor (residuos agroindustriales) que tenga un alto contenido de carbono, por ejemplo, Cruz et al. (2012) realizaron un estudio donde emplearon cáscara de cacao para la obtención de carbón activado, ya que este tipo de residuos poseen un alto contenido de carbono, y a su vez, atendieron a la necesidad de convertir los desechos agrícolas en productos con un alto valor agregado.

Se han presentado algunas problemáticas al sintetizar carbones activados a partir de residuos agroindustriales, por ejemplo; se pueden obtener microporos, y macroporos, en donde estos últimos normalmente llegan a producir cantidades bajas de densidad de empaquetamiento conllevando así a obtener capacitancias volumétricas muy bajas. Gracias a un estudio realizado por Zou et al. (2018) se pudo establecer que dicha problemática es solucionada mediante un método de síntesis en el cual se implementa una combinación de activación, carbonización y dopaje.

El dopaje con nitrógeno ha captado la atención de diversos científicos como Lu et al. (2017) y Song et al. (2020), ya que en sus estudios han tenido una mejora considerablemente en las propiedades del material, aumentando la capacidad de almacenamiento y la eficiencia del carbón activado al doparlo con heteroátomos de nitrógeno.

El presente proyecto tiene por finalidad producir a partir de residuos de cacao, carbón activado dopado con heteroátomos de nitrógeno, para su posible uso en electrodos de supercondensadores.

1. Antecedentes

1.1 Cáscara de cacao

A través de los años se han realizado estudios para la síntesis o producción de carbón activado a bajo costo. Dentro de los principales estudios se encuentran residuos agrícolas como cáscara de coco, cáscara de palma, bagazo de caña de azúcar, paja de arroz, cáscara de soja, cáscara de maní, cáscara de arroz y cáscara de cacao, en donde el carbón activado obtenido tiene una variación en el tamaño y estructura de poro, según el material escogido (Ahmad et al., 2013).

La mazorca de cacao está compuesta por la placenta, almendras, mucilago, semillas y cacota (cáscara), tal como se puede observar en la Figura 1. Entre dichas partes se destaca la cáscara de mazorca, la cual cuenta con una composición abundante en polisacáridos pécticos (45 %), hemicelulosas (20 %) y celulosa (35 %). La descomposición de dichos componentes ocurre mediante el rompimiento de enlaces químicos presentes en la biomasa, este proceso da lugar a la formación de CO y CO₂, dejando como residuo el carbono fijo lo cual contribuye a la producción de carbón activado (Ahmad et al., 2013).

Figura 1

Ilustración de las diferentes partes de la mazorca de cacao



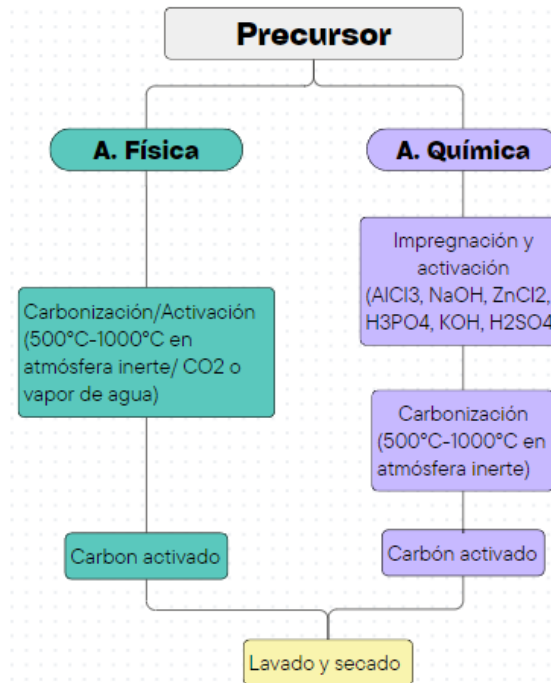
Nota. Tomado de *Utilización de los subproductos del beneficio del cacao: una revisión*, de Lozano, 2020, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano.

1.2 Electrodo de carbón activado

Los materiales de electrodos para supercondensadores se clasifican en tres grupos principales: materiales de carbono, polímeros conductores y óxidos metálicos. Cada grupo posee propiedades únicas que los hacen adecuados para diversas aplicaciones (Amado,2015). Entre los materiales de carbono, existen varios, tales como: carbones activados, nanotubos de carbón, polvos de carbono, fibras de carbono y aerosoles (Divya & Rajalakshmi, 2020). Entre estos, los carbones activados se han destacado por ser materiales altamente versátiles y valiosos en el campo de los dispositivos de almacenamiento de energía (Amado,2015).

El desarrollo de los electrodos de carbón activado, en donde el carbón activado ha sido obtenido a partir de residuos de biomasa ha sido considerado como un enfoque prometedor, en gran medida debido a su composición y al ajuste de propiedades mecánicas, químicas y físicas. La combinación de las propiedades físicas y químicas tales como estabilidad a alta temperatura, mayor resistencia a la corrosión, alta área superficial, naturaleza porosa, y alta conductividad, ofrecen la oportunidad de poder usar estos materiales como electrodo para supercondensadores (Divya & Rajalakshmi, 2020).

El carbón activado se puede obtener mediante método de activación física (uso de vapor, CO₂ o aire) y método de activación química (NaOH, KOH, ZnCl₂, HNO₃ y H₂SO₄), tal como se puede observar en la Figura 2. El método de activación química es el más usado (Priya et al., 2020), consiste en una impregnación del material con un agente activante y un tratamiento térmico, el cual se realiza en un rango de temperatura entre los 500 - 1000 °C en una atmósfera inerte (Zhang et al., 2017). Este proceso tiene como ventaja que, al utilizar agentes activantes, tales como ácidos o sales, se logra una mayor capacidad de adsorción y una superficie más extensa para interacciones químicas en comparación con la activación física (Hidayu et al.,2016).

Figura 2*Ilustración de los métodos de activación*

Nota. Adaptado de *Carbón activado: generalidades y aplicaciones*, de CienciAcierta, 2021.

Por la variación que se encuentra presente en la forma y el tamaño de poro, los carbones activados llegan a clasificarse de distintas maneras. Dicha clasificación está determinada de la siguiente forma: macroporosos, mesoporosos, microporosos y en algunos casos micromesoporosos (Pereira et al., 2014). Los microporos son usados como sitios en donde se puede almacenar carga, y los mesoporos son usados como depósitos de electrolitos en el que se transportan rápidamente los iones. La presencia de macroporos regularmente llega a producir una baja densidad de empaquetamiento en los materiales utilizados, llegando así a obtener capacitancias volumétricas muy pequeñas. Sin embargo, dicha problemática se puede solucionar a través de un mejor método de síntesis donde combinan activación, carbonización y dopante,

trayendo consigo mejores resultados como alta energía volumétrica y alta densidad de potencia para supercondensadores (Zou et al., 2018). Para el caso de los carbones activados preparados convencionalmente, estos cuentan con gran cantidad de microporos, por lo cual, requieren de procesos (como el anteriormente mencionado) que ayuden a una formación de poros más grandes para que así sean accesibles moléculas más grandes (Pereira et al., 2014).

1.3 Dopaje

El dopaje es utilizado con el fin de mejorar las propiedades electrónicas de los carbones activados, ha demostrado ser altamente efectivo mediante la incorporación de heteroátomos donantes. Entre los elementos empleados para este propósito se encuentran el boro, fósforo, azufre y nitrógeno. El nitrógeno, particularmente, se ha destacado como un dopante altamente efectivo, debido a su capacidad para enlazarse con los átomos de carbono en varias configuraciones (inclusión de nitrógeno en estructuras de carbono, formación de enlaces nitrógeno-carbono, etc). Estas interacciones crean sitios activos en la superficie del material, lo que resulta en un incremento significativo del área superficial disponible para las reacciones electroquímicas (Lu et al., 2017).

La urea es considerada como fuente de nitrógeno. El uso de esta, para la preparación de carbón dopado no solo resulta en un incremento significativo del área superficial, sino que además facilita la adecuada regulación del tamaño de los poros del material, lo que contribuye directamente en sus propiedades de adsorción y capacidad de almacenamiento. Dependiendo de las condiciones de dopaje y las proporciones de los reactivos utilizados, es posible ajustar el tamaño y distribución de los poros para adecuarse a requisitos específicos en diferentes aplicaciones (Zou et al., 2019).

La incorporación de heteroátomos en la estructura del carbono puede mejorar ciertas propiedades que logran contribuir a que el supercondensador cuente con excelentes cualidades

para su uso. Estas propiedades son la humectabilidad de la superficie, la conductividad de los electrones y la pseudocapacitancia (Ma et al., 2019).

El dopaje con nitrógeno en el carbono afecta de manera positiva la distribución de densidad de carga y la longitud de enlace de los átomos de carbono que se encuentren cerca de los dopantes. Al ser el nitrógeno un elemento más electronegativo que el carbono va a provocar una transferencia de electrones del átomo de carbono al nitrógeno, consiguiendo así una mayor actividad electroquímica del material. En muchos casos se han empleado los carbones dopados con nitrógeno para almacenar energía, adsorber contaminantes y realizar procesos de catálisis (Sanchis et al., 2023).

1.4 Supercondensadores

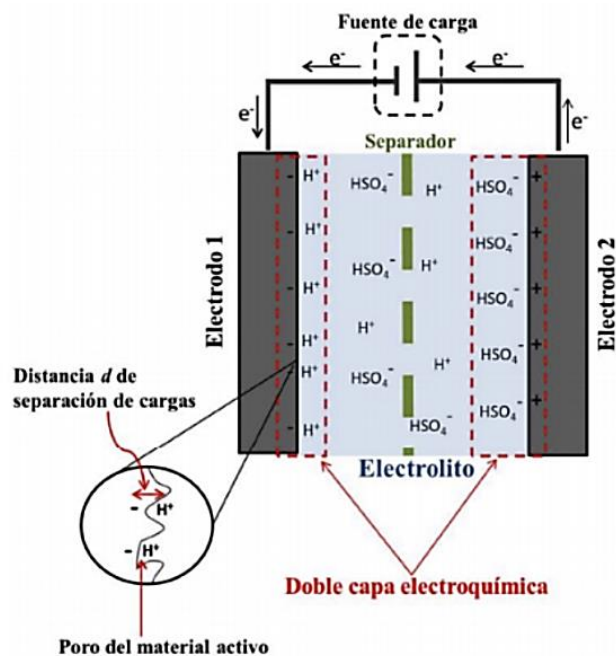
Muchos expertos consideran que el término supercondensador contempla diferentes tipos según la clase de electrodo empleado, principio de funcionamiento o diseño. Los tipos de supercondensadores son: EDLCs (del inglés, Electrochemical Double Layer Capacitors), pseudocondensadores y supercondensadores híbridos (Halper & Ellenbogen, 2006).

En contraste, autores como Mera (2010) consideran los supercondensadores, o también llamados supercapacitores, como dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas confinadas en pequeños dispositivos, formados por pares de placas conductoras separadas por un medio dieléctrico. Dentro de estos tipos de supercapacitores, los que más sobresalen son los supercapacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), y de acuerdo con Méndez (2020) serían los supercapacitores con pseudocapacitancia y los supercapacitores híbridos.

Para el caso de los EDLC (Figura 3), el mecanismo de almacenamiento de energía se da por la doble capa eléctrica, esta es formada entre el material carbonoso del electrodo y el electrolito; el electrolito se disocia, de tal manera que los aniones de este electrolito migran al electrodo cargado positivamente y los cationes al electrodo cargado negativamente. Así, la carga en estos dispositivos es almacenada de manera electrostática en la superficie del electrodo. (Méndez, 2020).

Figura 3

Esquema de un EDLC



Nota. Tomado de *Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico, análisis comparativo mediante herramientas computacionales de simulación aplicadas* de Méndez, 2020.

Por otra parte, los supercondensadores son vistos como el complemento de las baterías, ya que, pueden realizar diferentes funciones en áreas de nivelación de carga y dispositivos de

almacenamientos de energía eléctrica; y, además, pueden cumplir con labores en las que se exijan estabilidad operativa, bajo nivel de calentamiento, máxima potencia, ciclo de vida prolongado, etc. (Abioye & Ani, 2015).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Obtener carbón activado dopado con nitrógeno a partir de cáscaras de cacao para su posible uso como electrodos para supercondensadores.

2.2 Objetivos Específicos

Obtener carbones activados a partir de cáscaras de cacao dopados con nitrógeno, al tiempo y después, de la activación química.

Determinar las características fisicoquímicas y texturales y la cantidad de nitrógeno incorporado de los carbones activados obtenidos.

Correlacionar el rendimiento electroquímico de los carbones preparados con las propiedades texturales y la cantidad de nitrógeno incorporado.

3. Metodología

3.1 Recolección de materia prima

Esta primera etapa consistió en la recolección de los residuos de cáscara de cacao, los cuales primero pasaron por un proceso de extracción de moléculas de interés (polifenoles). Estos residuos fueron proporcionados por el proyecto de regalías BPIN2021000100226-SGR.

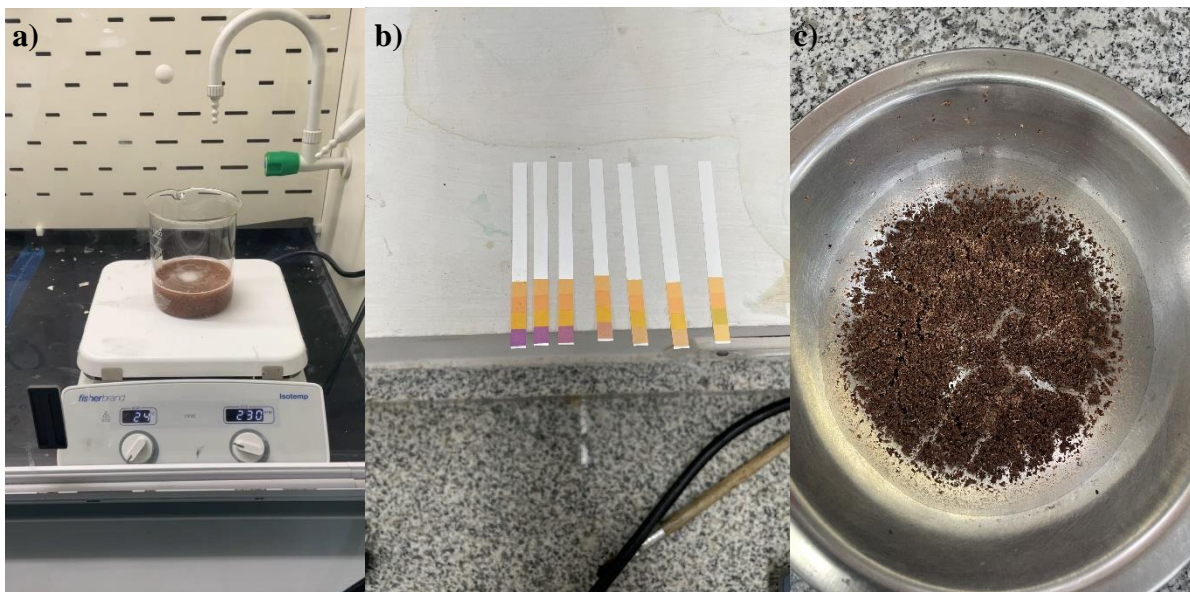
3.2 Preparación del material carbonoso

3.2.1 Pre-tratamiento del material (lavado y secado).

En esta actividad se llevó a cabo la limpieza del material, para esto se realizó dos lavados: El primer lavado se hizo con ácido clorhídrico (HCl) 1M a temperatura ambiente por 2 h en agitación magnética, con el fin de eliminar la mayor parte de las sustancias inorgánicas que estaban presentes en el material. El último lavado se realizó con agua destilada hasta llegar a pH cercano al neutro. Finalmente, la muestra se secó a 100 °C hasta que se obtuvo un peso constante, como se ilustra en la Figura 4.

Figura 4

- (a) Agitación magnética de la materia prima con HCl. (b) Tiras de pH después de los lavados.
(c) Material seco después de los lavados.

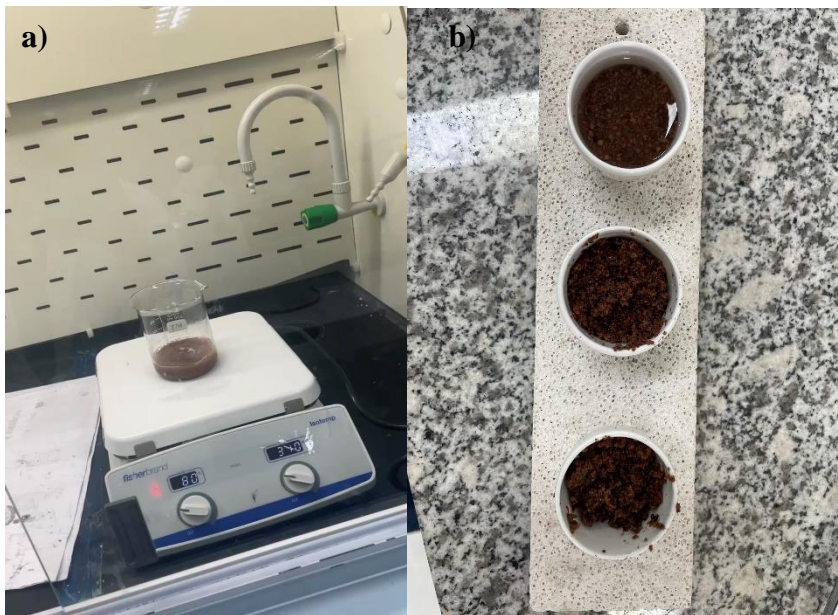


3.2.2 Activación y Dopaje.

La preparación de los carbones se llevó a cabo mediante activación química. Dicha activación se efectuó con cloruro de zinc (ZnCl_2) a una proporción de 1:1 (material: ZnCl_2). Simultáneamente se realizó el proceso de dopaje, tomando como dopante urea (precursor de nitrógeno). Dicho dopaje se ejecutó a diferentes proporciones (1:0; 1:1 y 1:4) en un agitador magnético a 80 °C por 2 horas, tal como se muestra en la Figura 5. De igual manera se desarrolló un dopaje posterior a la carbonización para mirar la variación que este pueda presentar. Para este caso se utilizó la proporción que presentó mejores resultados del proceso anterior (1:1).

Figura 5

(a) Agitación magnética de la materia prima con ZnCl_2 y urea. (b) materia prima con ZnCl_2 y urea antes de carbonizar.

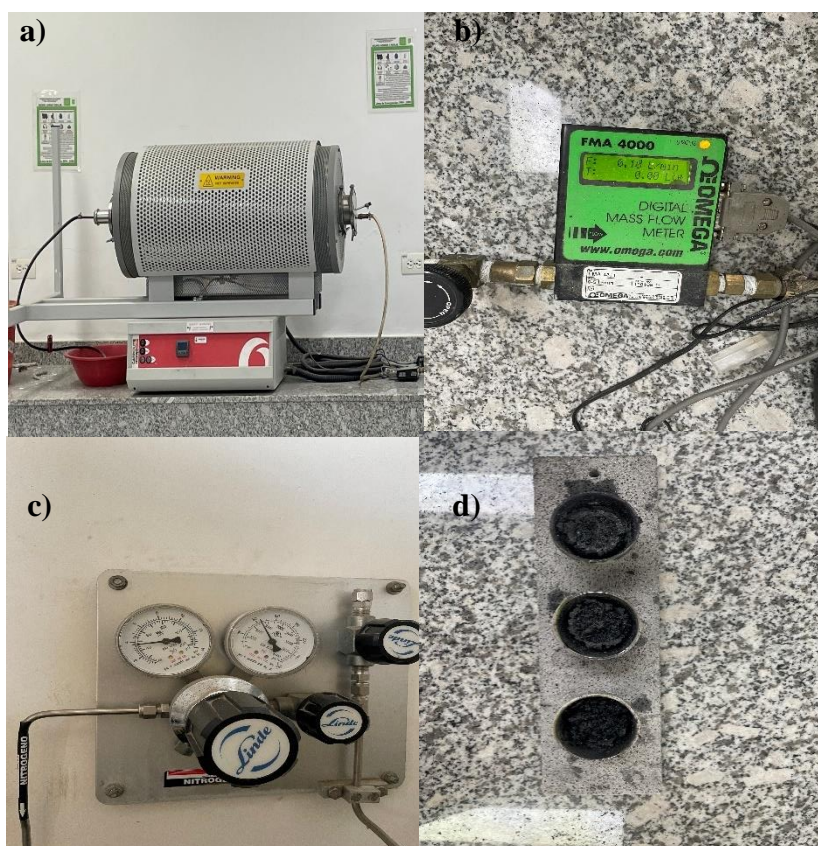


3.2.3 Carbonización.

En este punto se realizó el tratamiento térmico del material impregnado con el agente activante y la urea bajo una atmósfera de nitrógeno (N_2) con un flujo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, a una temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ en un tiempo de 2 horas con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, como se representa en la Figura 6.

Figura 6

(a) Horno tubular CARBOLITE-GERO. (b) Medidor de flujo volumétrico digital. (c) Medidor de presión del gas N_2 . (d) Materia prima carbonizada.



3.2.4 Limpieza final.

Se realizaron dos lavados, uno con HCl 1 M y el otro con agua destilada (hasta tener pH cercano al neutro). Posteriormente, se secó la muestra a 100 °C por un tiempo de 16 horas aproximadamente.

3.3 Identificación de propiedades de los carbones activados

3.3.1 Caracterización de las muestras.

Se realizó análisis elemental CHNS (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre) a la materia prima tratada (MT) y a los diferentes carbones obtenidos del proceso simultáneo entre activación y dopaje. Dicho análisis fue ejecutado mediante un analizador elemental (Vario Elcube, Elementar) a una temperatura de combustión de 1150°C y a una temperatura de reducción de 850°C en un flujo de gas de Oxígeno (O₂). Asimismo, se realizó una caracterización textural a través de la técnica de adsorción de gases, en donde se midió el área superficial y el volumen de poros a las diferentes muestras que se obtuvieron después de la carbonización. Por último, el análisis termogravimétrico (TGA) fue ejecutado a diferentes flujos de atmósfera (Aire y N₂) de 25 mL/min con el fin de conocer la estabilidad térmica y el porcentaje de cenizas que presentan los carbones.

3.4 Evaluación de electrodos

Para poder llevar a cabo esta evaluación, se fabricaron electrodos con un recubrimiento de los carbones activados obtenidos después del proceso de carbonización sobre unas láminas de acero inoxidable 304 (Figura 7).

Para esto, se preparó una mezcla de material de electrodo, aglutinante, aditivo conductor y solvente bajo la formulación 80:10:10 respectivamente Song et al. (2020). Se tomaron 0,5 g de

carbón activado y se mezclaron con 0,0625 g de carbón conductor súper P y 0,0625 g de polímero aglutinante PVDF (difluoruro de polivinilideno) en un vaso de precipitado de 50 mL. Continuamente, la muestra se colocó sobre una plancha de agitación magnética, se introdujo un imán agitador, y mediante una pipeta se adicionó 2,5 mL de N-metilpirrolidona (NMP).

Figura 7

Electrodos secos para evaluación electroquímica.

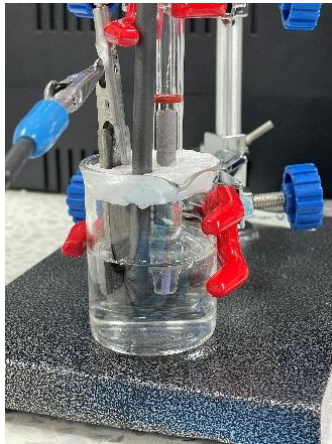


3.4.1 Voltamperometría cíclica.

En esta se aplicaron diferentes velocidades de barrido de potencial (5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) a un sistema electroquímico con una ventana de potencial de -1 a 0 V, para luego medir la corriente resultante. El sistema en cuestión contó con un electrolito acuoso (KOH 6M) y de 3 electrodos en donde el electrodo de carbón activado depositado en láminas de acero inoxidable fue el electrodo de trabajo, la barra de grafito sirvió como contraelectrodo y el Ag/AgCl como electrodo de referencia, tal como se muestra en la Figura 8.

Figura 8

Montaje experimental para la prueba de voltamperometría cíclica.

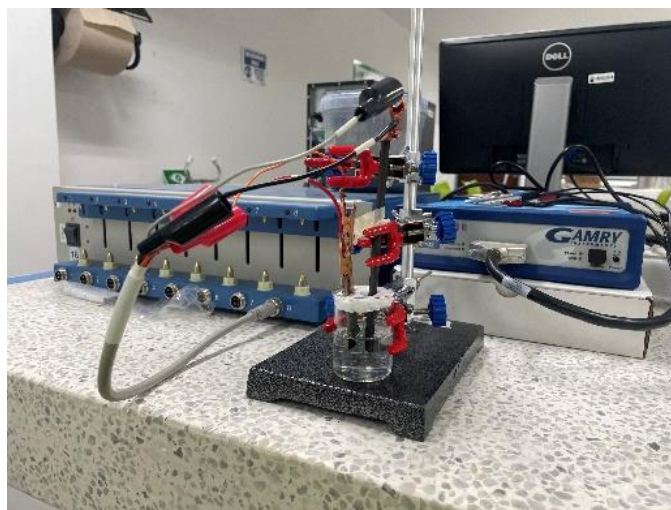


3.4.2 Pruebas galvanostáticas.

Mediante una celda Swagelok (Figura 9), se obtuvo curvas de carga y descarga galvanostáticas mediante la aplicación de una corriente constante, mientras se fue registrando la corriente de la celda hasta que se alcanzó el potencial de corte (Rodríguez et al. (2023)).

Figura 9

Montaje experimental para la prueba de carga y descarga.



4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)

El objetivo principal de la caracterización por TGA es identificar el cambio de masa que presenta el material a medida que se va aumentando la temperatura, así como también observar los rangos de velocidad con respecto a dichos cambios.

Por ende, inicialmente se caracterizaron dos muestras bajo atmósfera de aire, tal como se ve en la Figura 10 (a). En la mencionada figura se muestran las curvas de pérdida de peso para la materia prima (cáscara de cacao) antes y después de ser tratada con HCl. En esta se observa que la materia prima después de ser tratada presenta menor porcentaje en peso y a su vez una menor cantidad de cenizas (material inorgánico) que la materia prima sin tratar (Tabla 1), reflejando que el pretratamiento realizado contribuyo de manera eficaz en la disminución de este porcentaje de cenizas.

En cuanto a la Figura 10 (b) se evidencian valles entre los rangos de temperatura 200°C y 500°C que representan cambios en la velocidad de perdida o ganancia de peso.

Figura 10

(a) Curvas de pérdida de peso en materia prima sin tratar (MST) y con tratar (MT). (b) Perfil de velocidad del MST Y MT.

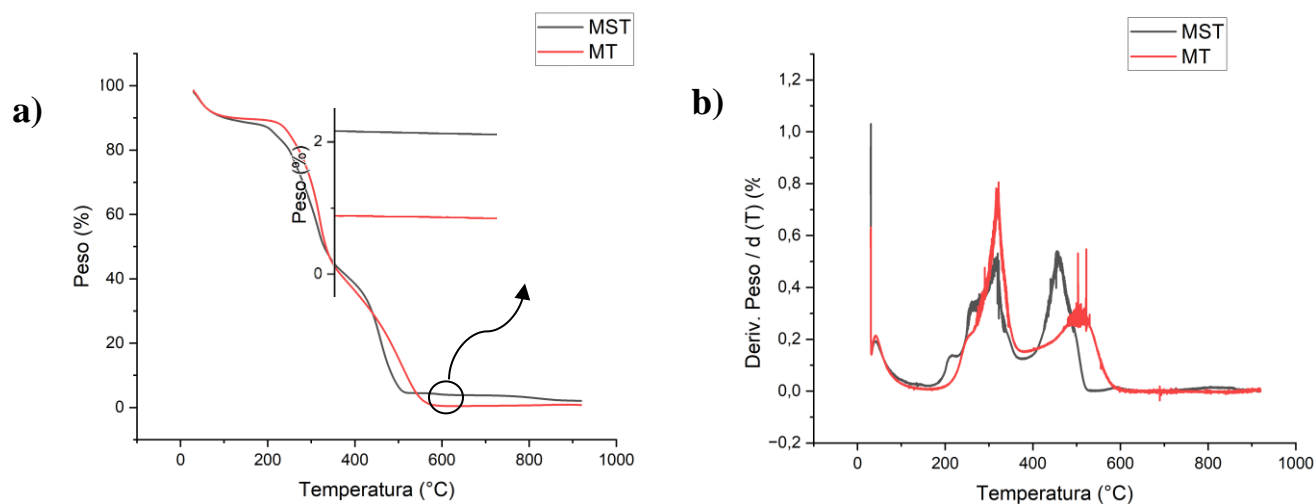


Tabla 1

Porcentaje de ceniza de MST Y MT.

Materia prima	MST	MT
% Cenizas	2,078	0,787

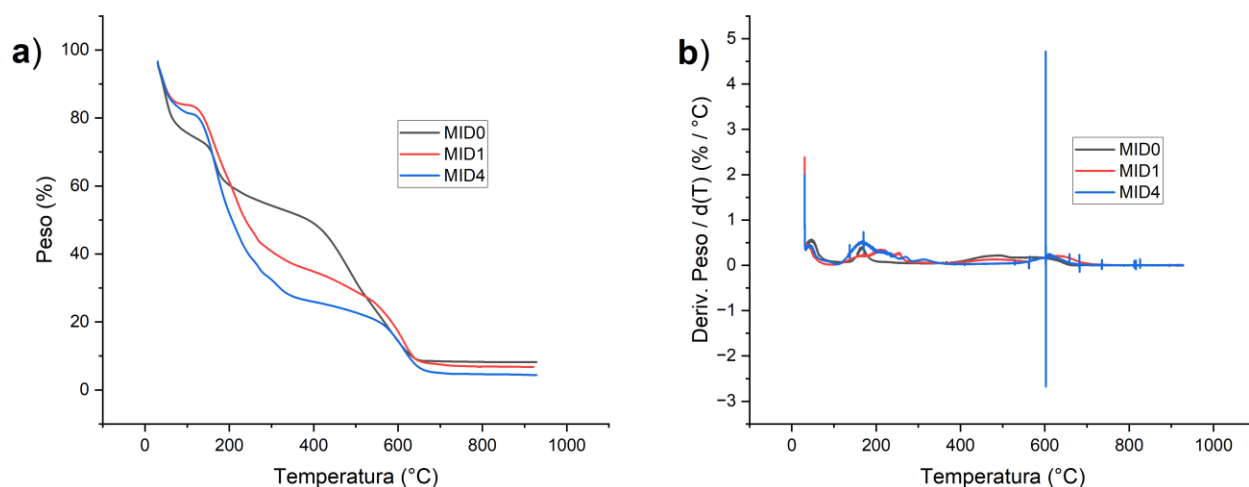
Posteriormente, se examinó bajo atmósfera de N₂ la materia prima (pretratada) impregnada con el agente activante (ZnCl₂) y el dopante en diferentes proporciones, recibiendo la denominación MIDX. En donde MID es la abreviación de “materia prima impregnada y dopada” y la X representa a la proporción de dopante añadida.

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 11 (a) se obtuvieron resultados con curvas discontinuas al principio de la prueba pero que al final de esta se logra visualizar la estabilización de cada una, con la variación de que a medida que se iba incrementado el agente dopante, menor era el porcentaje de peso, también se observa que a partir de los 600°C el porcentaje de peso se mantiene constante. Por lo tanto se determina que desde esta temperatura es ideal realizar el proceso de carbonización.

En la Figura 11 (b) se visualizan ciertos picos a lo largo de la prueba, picos que representan los cambios significativos en la velocidad del peso de las muestras. Es decir, a mayor amplitud de los picos reflejados mayor es el cambio que tienen las muestras.

Figura 11

(a) Curvas de pérdida de peso en materia prima impregnada y dopada. (b) Perfil de velocidad de materia prima impregnada y dopada.

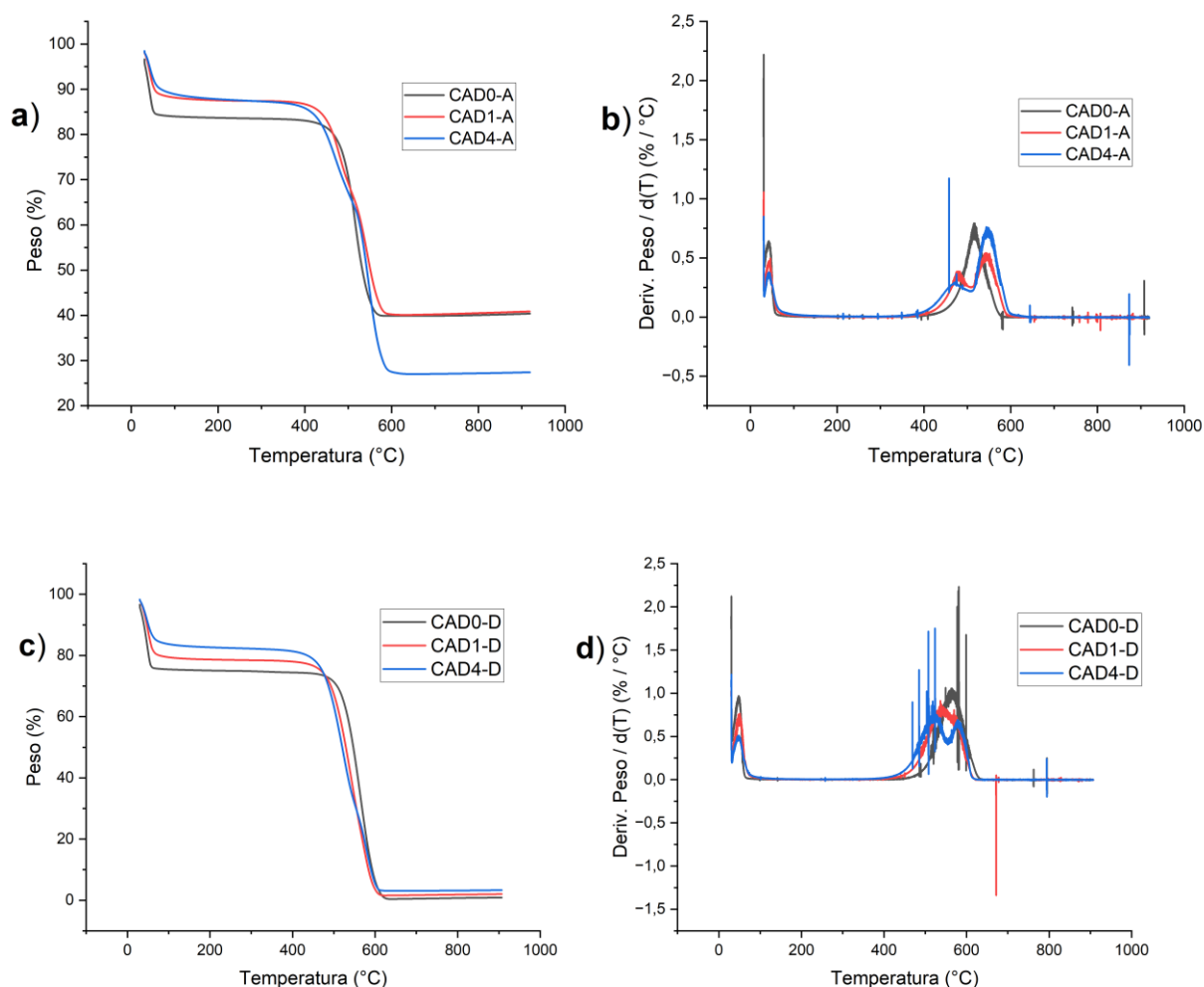


Finalmente, se llevó a cabo el proceso de carbonización. Los carbones obtenidos se establecieron de tres formas. La primera forma se denominó CADX-A, donde CAD hace referencia a las abreviaturas “carbón activado dopado”, X hace hincapié en la cantidad de dopante que fue añadido y A simboliza al carbón antes de recibir el lavado con HCl. Para la segunda forma se estableció CADX-D, que representa las mismas condiciones ya dichas, con la diferencia que la letra D dictamina al carbón después de haber recibido el lavado con HCl. La tercera forma llevó por nombre CADX-DP, que simboliza al carbón activado con un dopaje posterior.

En las Figuras (12a y 12c) se puede observar que dichos carbones se comienzan a estabilizar a partir de los 600°C. Adicionalmente, se determina que los carbones que presentan el porcentaje de peso más bajo son los carbones después de lavado con HCl, específicamente el que no tiene dopante; ya que, al no presentar algún tipo de aditivo al carbón, menor es la cantidad de materia presente en la muestra.

Figura 12

(a) Curvas de pérdida de peso en carbón activado antes de lavar. (b) Perfil de velocidad del carbón activado antes de lavar. (c) Curvas de pérdida de peso en carbón activado después de lavar. (d) Perfil de velocidad del carbón activado después de lavar.



Para el caso de las Figuras (12b y 12d) se encontró similitud en distintas etapas. La primera etapa es el momento de liberación de humedad contenida en la muestra que ocurre entre los 0°C y 60°C. La segunda etapa empieza a los 200°C y termina a los 400°C, en esta comienza el

desprendimiento los componentes volátiles del carbón. En la tercera etapa se obtiene el intervalo de plasticidad de los carbones entre 400°C y 600°C. Finalmente, en la cuarta etapa (después de los 600°C) el desprendimiento de masa es menor, ya no hay fase plástica y comienza la estabilización de los carbones (Guerrero, et al., 2010).

A partir de los carbones obtenidos se estableció los diferentes porcentajes de cenizas tal como se identifican en la Tabla 2. De dicha tabla se pudo determinar que los carbones examinados después del lavado presentan menor porcentaje de cenizas en comparación con los otros carbones, comprobando así que el lavado final con HCl se llevó a cabo de manera efectiva.

Tabla 2

Porcentaje de ceniza de los carbones antes y después del lavado con HCl.

Carbones	CAD0-A	CAD0-D	CAD1-A	CAD1-D	CAD4-A	CAD4-D
% Cenizas	40,381	0,867	40,863	2,010	27,411	3,328

4.2 Caracterización elemental (CHNS)

El resultado de la caracterización de la materia prima tratada y los carbones activados a diferentes cantidades de dopante se muestra en la Tabla 3. En esta tabla se observa que el contenido de carbono elemental del carbón preparado sin dopante se encuentra elevado en comparación a la materia tratada, esto es gracias al proceso de carbonización, ya que este se encarga de aumentar notablemente el contenido de carbono mientras va disminuyendo los valores de hidrógeno y nitrógeno.

Por otro lado, se considera que conforme va aumentando la proporción del agente dopante en los carbones, va aumentando el porcentaje de nitrógeno. Esto ocurre debido a que el precursor

de nitrógeno utilizado (urea) presenta un gran porcentaje de nitrógeno conllevando así a una disminución de %C.

Tabla 3

Análisis elemental (CHNS) de MT, CAD0-D, CAD1-D y CAD4-D.

Muestras	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cenizas (%)
MT	44,2	9,4	1,0	0,1	44,513	0,787
CAD0-D	73,8	4,7	1,1	0,5	19,033	0,867
CAD1-D	68,9	4,1	5,2	0,2	19,59	2,010
CAD4-D	64,3	4,3	7,8	0,2	20,072	3,328

4.3 Caracterización textural a través de la técnica de adsorción de nitrógeno

Con base en la Figura 13 y la Tabla 4, se determina que el carbón CAD1-DP presenta la mayor área superficial, lo que se infiere al relacionar de manera directa con la cantidad de nitrógeno adsorbido, ya que un área superficial amplia brinda mayor disponibilidad de sitios para que las moléculas interactúen. A pesar de tener una gran área superficial, también muestra una gran cantidad de volumen de microporos, lo que sugiere que sus propiedades capacitivas podrían no ser las mejores. Lo dicho anteriormente se puede aclarar mediante los resultados de las pruebas electroquímicas.

Figura 13

(a) Cantidad adsorbida de CAD0-D, (b) Cantidad adsorbida de CAD1-D, (c) Cantidad adsorbida de CAD4-D y (d) Cantidad adsorbida de CAD1-DP

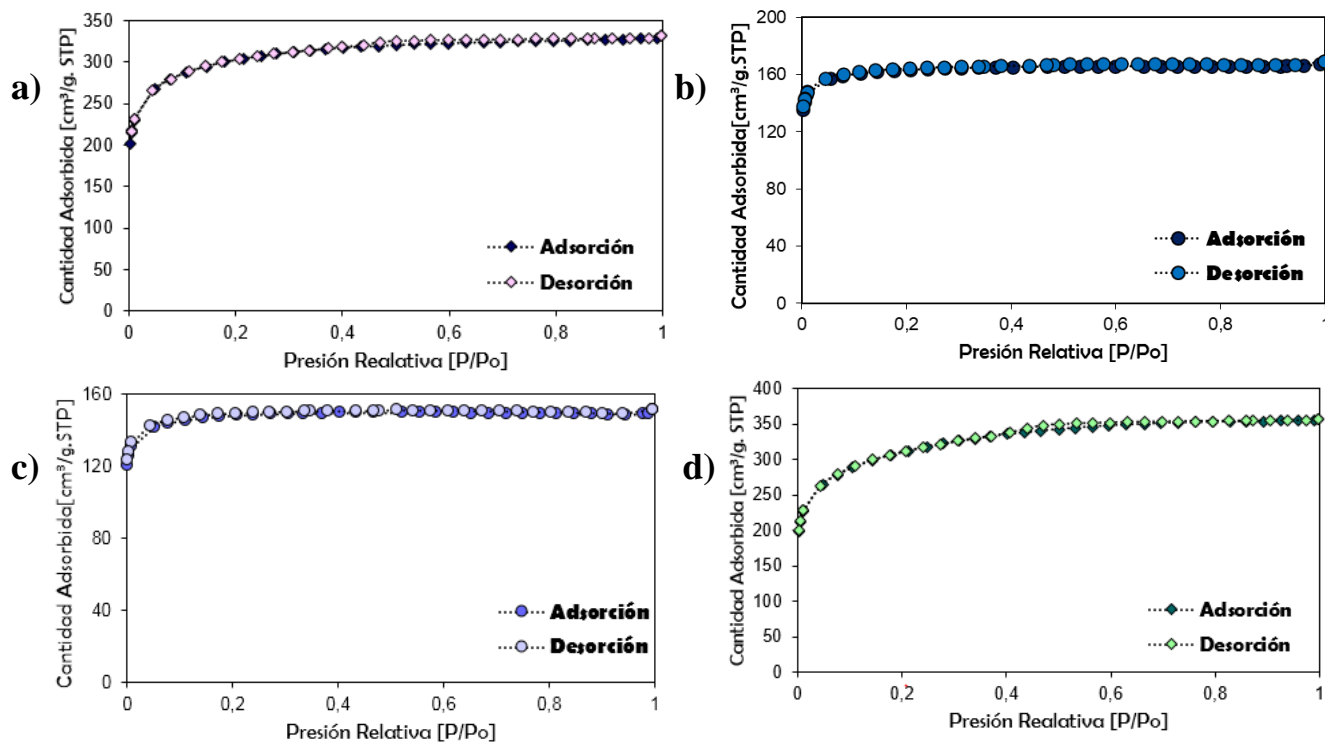


Tabla 4

Características texturales de los carbones CAD0-D, CAD1-D, CAD4-D Y CAD1-DP.

Muestras	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{micro}^b (m^2/g)	$S_{meso/macro}^c$ (m^2/g)	V_{total}^d (cm^3/g)	V_{micro}^e (cm^3/g)	$V_{meso/macro}^f$ (cm^3/g)
CAD0-D	1136	831	305	0,47	0,33	0,14
CAD1-D	651	592	59	0,26	0,22	0,04
CAD4-D	587	541	46	0,23	0,20	0,03
CAD1-DP	1139	697	442	0,52	0,28	0,24

4.4 Evaluación electroquímica de electrodos

4.4.1 Voltamperometría cíclica (CV)

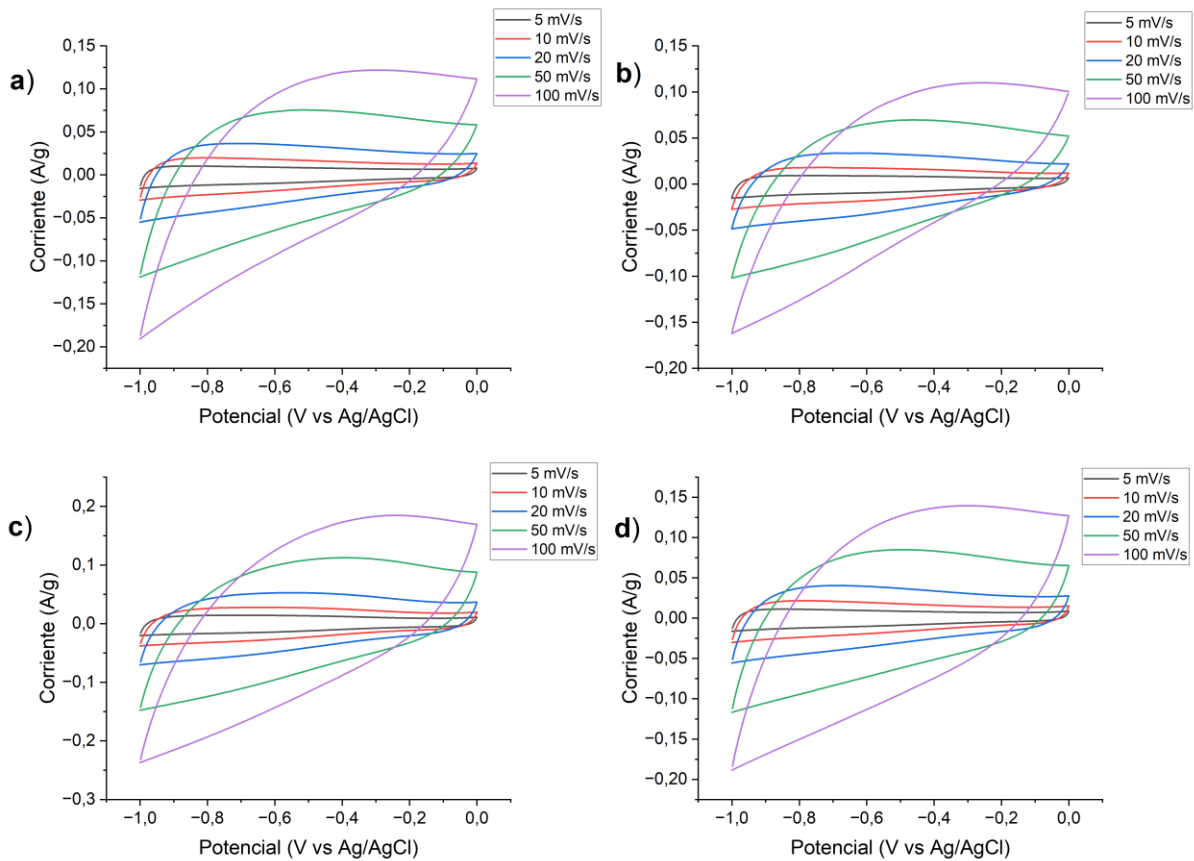
En esta última etapa se realizó voltamperometría cíclica para poder observar el rendimiento que presentan los carbones al estar presentes en un electrolito acuoso bajo diferentes velocidades de barrido y a cierto número de ciclos.

En ese sentido, se pudo establecer que los carbones estudiados no presentaron reacciones redox, ya que no se formaron picos o cambios abruptos en la corriente asociada a la curva del Voltamperograma (como se exhibe en la Figura 14). Al no presentar este tipo de reacciones el material es idóneo para brindar información sobre la capacidad que este tiene para almacenar carga eléctrica.

A partir de la Figura 14 se logró determinar la influencia que presenta la velocidad de barrido sobre cada uno de los carbones, en donde a mayor velocidad de barrido mayor es el rango de corriente y por ende su área. Adicionalmente no se logra visualizar una flexión severa en las curvas lo que da a entender que hay buena reversibilidad en cada una de las muestras.

Figura 14

(a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD0-D. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-D. (c) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD4-D. (d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-DP.



Despues de analizar las graficas mencionadas anteriormente se calculó la capacitancia como se muestra en la ecuacion 1.

$$C_p = \frac{A}{2mk(V_2 - V_1)} \quad (1)$$

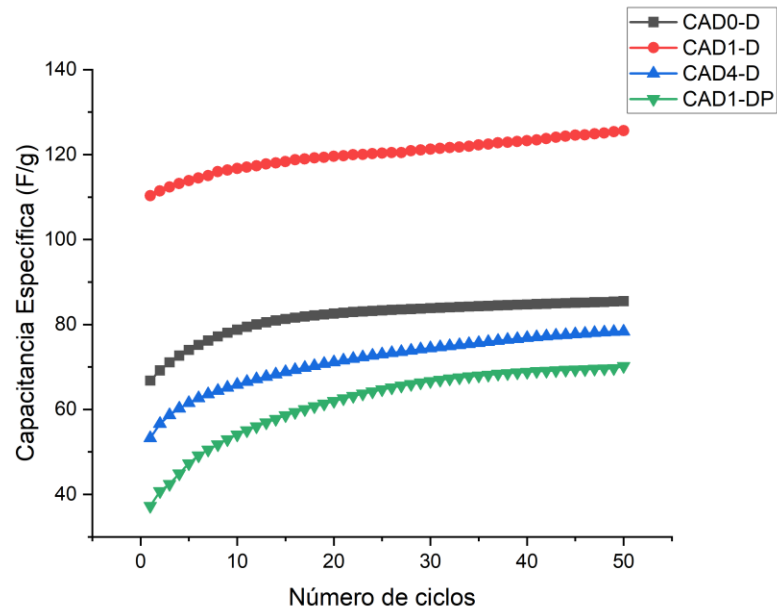
Donde C_p representa a la capacitancia especifica, A expresa el área dentro de la curva , m es la masa del material que se encuentra depositado, k simboliza la velocidad de barrido y finalmente (V_2-V_1) expresa la ventana de potencial que se tiene en el voltamperograma.

Con los datos de capacitancia ya calculados y con la informacion brindada por la Figura 15 se dictaminó que el carbon que se encuentran dopado con la proporción 1:1 de urea muestra una mayor capacidad electrica que los otros carbones a altos ciclos (50) en una velocidad de barrido de 5mV/s, esto quiere decir que la adicion de los heteroátomos de nitrógeno contribuyó de manera

positiva en las propiedades electroquímicas. Asimismo, se visualiza que a medida que aumentan los ciclos mayor es el valor de la capacitancia.

Figura 15

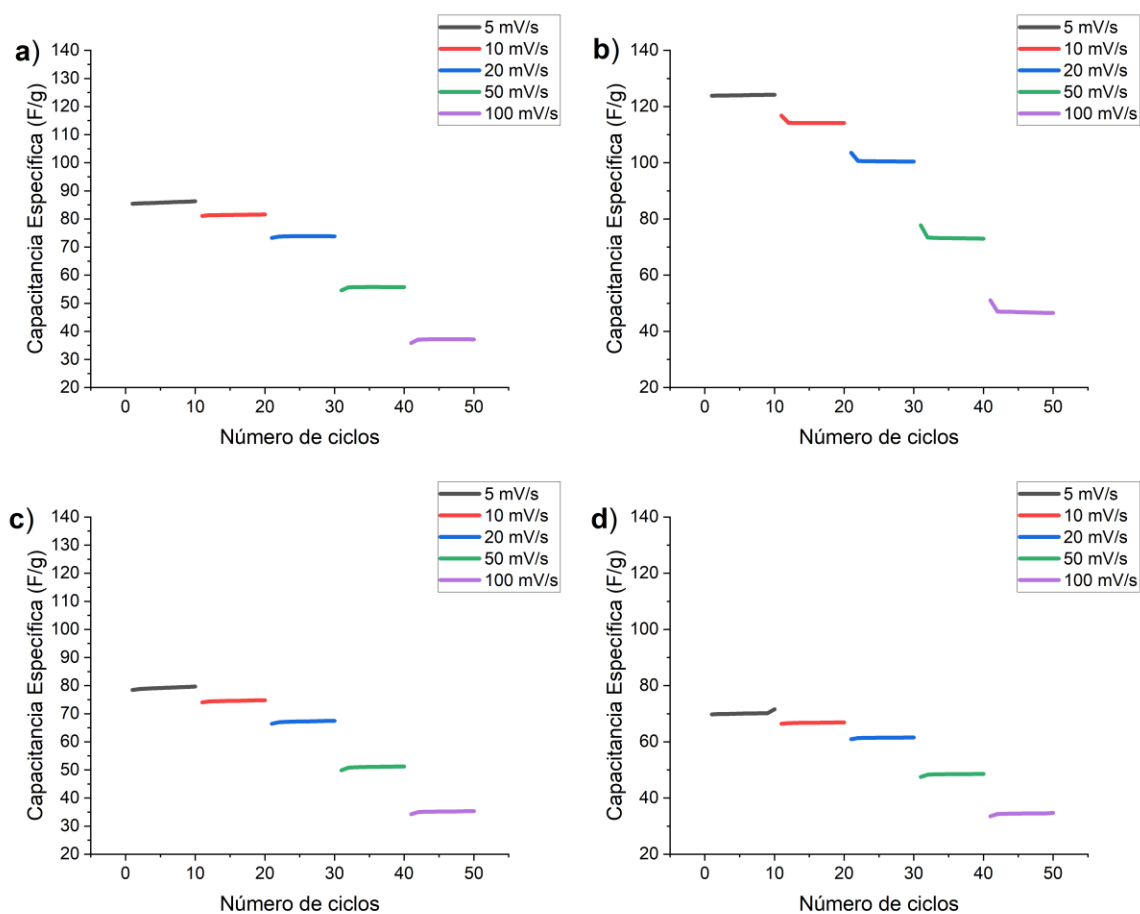
Capacitancia vs número de ciclos de los diferentes carbones



Por otro lado, se contempló la influencia y comportamiento que tiene la velocidad de barrido a 10 ciclos en diferentes velocidades de barrido. Esta influencia como se ve en la Figura 16, está vinculada a que a mayor velocidad de barrido menor será la capacitancia ya que a velocidades más altas la difusión de los iones será menor y por ende tendrá una menor eficiencia en su funcionamiento electroquímico.

Figura 16

(a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD0-D a 10 ciclos. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-D a 10 ciclos. (c) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD4-D a 10 ciclos. d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-DP a 10 ciclos.



En último lugar se visualizó con la Figura 17 que el CAD1-D tiene las mejores propiedades electroquímicas con una capacitancia máxima de 124,21 F/g a 5mV/s mientras que CAD0-D, CAD4-D y CAD1-DP cuentan con 86,29 F/g, 79,65 F/g y 71,59 F/g respectivamente.

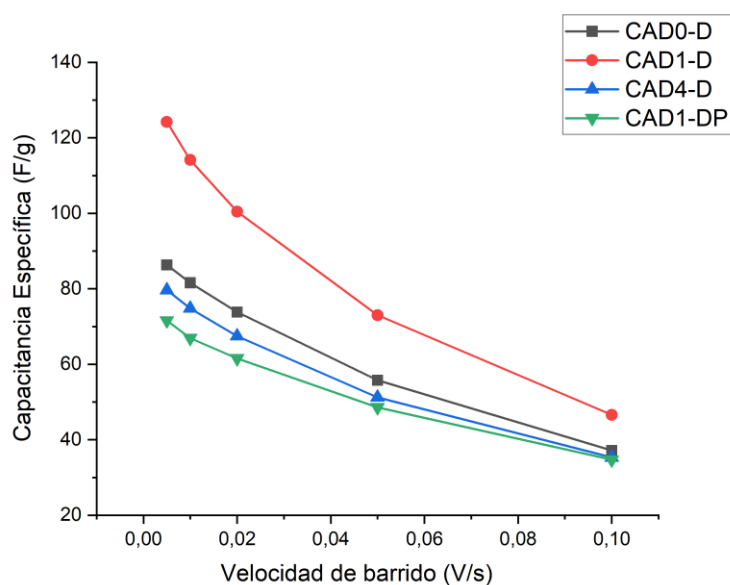
Dicha prueba fue realizada a las mismas condiciones que en la Figura 16 en donde nuevamente se comprueba que a mayor velocidad menor es la capacitancia.

A diferencia de los resultados anteriormente mencionados, ciertos autores, como Song et al. (2020) obtuvieron valores de capacitancias de 382,6 F/g. Esta notable diferencia podría atribuirse a la excelente área superficial ($1722 \text{ m}^2/\text{g}$) que tiene el carbón (mazorca de maíz como material precursor) y a las altas temperaturas de carbonización ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) a las que fue sometido el experimento, una condición similar a la implementa por Zou et al. (2018).

En el caso de Zou et al. (2018) se reportaron valores de capacitancia de 350,7 F/g. Además de las elevadas temperaturas ya nombradas, su metodología experimental incluyó la precarbonización de la materia prima (caña de azúcar). Esta etapa produjo una alteración en las propiedades del carbón, lo que explicaría la variación de los resultados.

Figura 17

Capacitancia vs velocidad de barrido de los diferentes carbones.



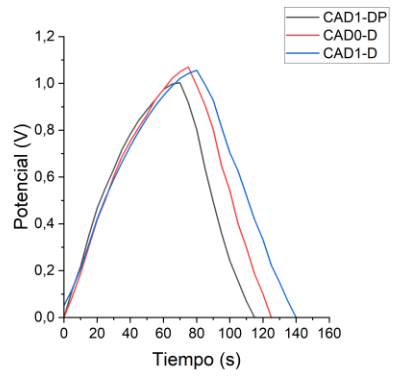
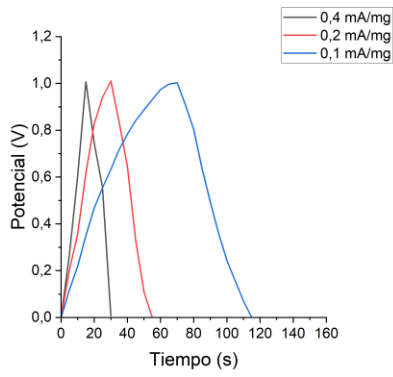
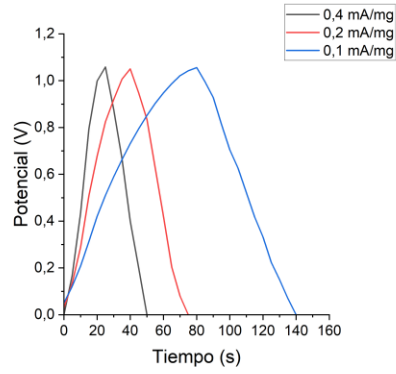
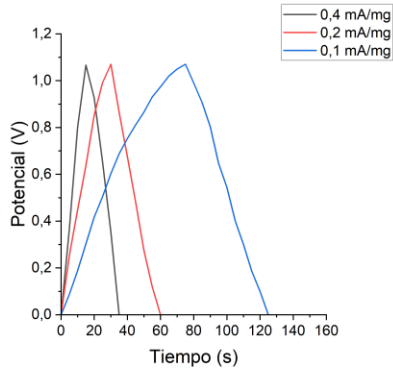
4.4.2 Carga y descarga (GCD)

La prueba de carga y descarga se llevó a cabo para mirar la eficiencia que presentaron cada uno de los carbones estudiados: CAD0-D, CAD1-D y CAD1-DP. Este enfoque permitió examinar las variaciones en ausencia de dopante, cuando se añade dopante junto con la activación, y cuando se realiza después de la carbonización. Adicionalmente, cabe agregar que esta prueba sirve de complemento para la voltamperometría cíclica, proporcionando una evaluación de la capacidad que tienen las diversas muestras.

Con base a la Figura 18 se contempló que a medida que va aumentando la densidad de corriente menor es el tiempo que se demora el electrodo en cargar y descargar, esto se debe a las reacciones rápidas que se forman en la interfaz del electrodo-electrolito, ya que al tener densidades altas la transferencia de carga ocurrirá de manera veloz (Gege H, et al., 2019). De igual manera se puede contemplar que al comparar las diferentes muestras, el carbón CAD1-D presenta mayor tiempo en cada una de las densidades, esto sugiere que la capacitancia de dicho electrodo será la más alta (tal como se identifica en voltamperometría cíclica), puesto que al tener menor restricciones en la interfaz del electrodo- electrolito, los iones podrán moverse de manera libre favoreciendo la formación de una doble capa más efectiva.

Figura 18

(a, b y c) curvas de carga y descarga galvanostáticas de CAD0-D, CAD1-D y CAD1-DP a densidades de corriente de 0,1; 0,2 y 0,4 mA/mg. (d) curvas de carga y descarga galvanostáticas de CAD0-D, CAD1-D y CAD1-DP a una densidad de corriente de 0,1 mA/mg.



5. Conclusiones

Se obtuvo de manera eficiente carbón activado a partir de cáscara de cacao, los dos métodos de síntesis implementados fueron clave para la obtención de esto. Entre los métodos empleados, el método de activación – dopaje – carbonización mostró mejores resultados.

Se evidenció el aumento del porcentaje de nitrógeno en los carbones, gracias a la adición de urea en el proceso de síntesis de los carbones activados. Este incremento en la concentración de nitrógeno está relacionado directamente al dopaje exitoso que se llevó a cabo en el proceso de síntesis.

Se llegó a evidenciar que ningún carbón presentó reacciones redox lo que facilita su uso como electrodos para supercondensadores. En cuanto al carbón CAD1-DP mostró excelente área superficial pero menor capacitancia con respecto a los otros carbones. Por otra parte, el carbón CAD1-D evidenció la capacitancia más alta a pesar de tener menor área superficial lo que significa que el dopaje es mejor realizarlo junto a la activación y no después de la carbonización.

6. Recomendaciones

Se recomienda para trabajos posteriores:

Explorar otros tipos de relaciones de materia prima y dopante, con el fin de llegar a capacitancias más elevadas.

Realizar nuevos tratamientos térmicos variando temperatura, tiempo de sostenimiento y flujo de nitrógeno, para poder observar las diferentes variaciones que se puedan presentar.

Hacer pruebas electroquímicas utilizando diferentes tipos de electrolitos con el fin de evaluar la respuesta de los electrodos en varios entornos.

Referencias Bibliográficas

- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.129>
- Ahmad, F., Daud, W. R. W., Ahmad, M. S., Radzi, R., & Azmi, A. F. M. (2013). The effects of CO₂ activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) – Shell based activated carbon. *Journal of environmental chemical engineering*, 1(3), 378-388. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.004>
- Amado, I. A. (2015). Electrodo para supercondensadores obtenidos por electrodeposición. https://repositorio.uam.es/bitstream/10486/669305/1/aldama_amado_ivan.pdf
- Carbón activado: generalidades y aplicaciones. (2021). *CienciAcierta*, 2683-1848.
- Cruz, G. L., Pirilä, M., Huuhtanen, M., Carrión, L., Alvarenga, E., & Keiski, R. L. (2012). Production of Activated Carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) Pod Husk. *Journal of civil & environmental engineering*, 02(02). <https://doi.org/10.4172/2165-784x.1000109>
- Divya, P., & Rajalakshmi, R. (2020). Renewable low cost green functional mesoporous electrodes from *Solanum lycopersicum* leaves for supercapacitors. *Journal of energy storage*, 27, 101149. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101149>
- Energías renovables. (2022). <https://www.energiasrenovables.com/almacenamiento/supercondensadores-una-alternativa-cada-vez-mas-tentadora-20220210>
- Gege H., Ying W., Tianyun Z., Xingxing W., Jinjun C. (2019). High-performance hierarchical N-doped porous carbons from hydrothermally carbonized bamboo shoot shells for symmetric

- supercapacitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 672-680. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.024>.
- Guerrero, C., Salamanca, M. E., & de J. Díaz, J. (2010). ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN LA CARACTERIZACIÓN DE CARBONES COLOMBIANOS EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE COQUE. *Revista Colombiana de Química*, 39(2), 287-297.
- Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006). *Supercapacitors: A brief overview*. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1
- Hidayu, A. R., & Muda, N. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*, 148, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.463>
- Lozano, M. (2020). *Utilización de los subproductos del beneficio del cacao: una revisión*. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano
- Lu, Q., Xu, Y., Mu, S., & Li, W. (2017). The effect of nitrogen and/or boron doping on the electrochemical performance of non-caking coal-derived activated carbons for use as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 130, 844. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.057>.
- Ma, Y., Chen, M., Zheng, X., Yu, D., & Dong, X. (2019). Synergetic effect of swelling and chemical blowing to develop peach gum derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for symmetric supercapacitors. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.031>
- McGraw Hill Education (India) Private Limited. (2014). (pp. 3 - 6). <https://www.standardsmedia.com/Ultracapacitors--Future-of-Energy-Storage-9173-book.html>

- Méndez, Arrobo, Morocho, E. E. A. (2020, 23 abril). Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico, análisis comparativo mediante herramientas computacionales de simulación aplicadas. Researchgate. https://www.researchgate.net/publication/341031026_Supercapacitores_como_aporte_al_desarrollo_energetico_electrico_analisis_comparativo_mediante_herramientas_computacionales_de_simulacion_aplicadas
- Mera, I. (2010). Diseño de un Sistema de Almacenamiento de Energía Híbrido Basado en Baterías y Supercondensadores para su Integración en Microredes Eléctricas. [Proyecto fin de carrera]. Universidad de Sevilla.
- Niu, J., Liu, M., Xu, F., Zhang, Z., Dou, M., & Wang, F. (2018). Synchronously boosting gravimetric and volumetric performance: biomass-derived ternary-doped microporous carbon nanosheet electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 140, 664-672. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.036>
- Pandolfo, A., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Pereira, R. G., Veloso, C. M., Da Silva, N. M., De Sousa, L. O., Bonomo, R. C. F., De Souza, A. O., Da Guarda Souza, M. O., & Da Costa Ilhéu Fontan, R. (2014). Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology*, 126, 476-486. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.001>
- Priya, M., Divya, P., & Rajalakshmi, R. (2020). A review status on characterization and electrochemical behaviour of biomass derived carbon materials for energy storage

- supercapacitors. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100243. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100243>
- Rodríguez, J. M., Mendoza, L., Marcos, A. C., Carrasco, J. P., & Macías, A. (2023). Study of the influence of the type of pores present in the electrodes on the behaviour of a SWAGELOK-type supercapacitor. ISSN 2352-152X. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107670>.
- Sanchis, I., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F., & Diaz, E. (2023). N-doped activated carbon as support of Pd-Sn bimetallic catalysts for nitrate catalytic reduction. *Catalysis Today*, ISSN 0920-5861. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.018>.
- Song, Y., Qu, W., He, Y., Yang, H., Du, M., Wang, A., Yang, Q., & Chen, Y. (2020). Synthesis and processing optimization of N-doped hierarchical porous carbon derived from corncob for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 32, 101877. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101877>
- Susanti, R. F., Wiratmadja, R. D., Kristianto, H., Arie, A. A., & Nugroho, A. (2022). Synthesis of high surface area activated carbon derived from cocoa pods husk by hydrothermal carbonization and chemical activation using zinc chloride as activating agent. *Materials Today: Proceedings*, 63, S55-S60. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.042>
- Tiegam, R. F. T., Tchuifon, D. R. T., Santagata, R., Nanssou, P. A. K., Anagho, S. G., Ionel, I., & Ulgiati, S. (2021). Production of activated carbon from cocoa pods: Investigating benefits and environmental impacts through analytical chemistry techniques and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 288, 125464. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125464>

- Zhang, W., Lin, N., Liu, D., Xu, J., Sha, J., Yin, J., Tan, X., Yang, H., Lu, H., & Lin, H. (2017). Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications. *Energy*, 128, 618-625. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.065>
- Zou, K., Deng, Y., Chen, J., Qian, Y., Yang, Y., Li, Y., & Chen, G. (2018). Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 378, 579-588. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.081>
- Zou, K., Tan, H., Wang, L., Qian, Y., Deng, Y., & Chen, G. (2019). Biomass waste-derived nitrogen-rich hierarchical porous carbon offering superior capacitive behavior in an environmentally friendly aqueous MGSO₄ electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 537, 475-485. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.050>.