

Determinación de las Condiciones de Manufactura de Electroodos de Carbón Activado
Producidos a partir de Residuos Agroindustriales de Cacao para Aplicaciones en
Supercondensadores

Laura Ximena Arenas Cordero

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Director

Óscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Codirector

Yelsin Enrique Méndez Camacho

Magíster en Ciencia de Materiales y Nanoingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, por ser mi guía y permitirme que floreciera en esta etapa de mi vida

A mis mamás: Nelly, Graciela, Omaira y Carmen, quienes con cada abrazo llenaron mi corazón de calidez y me dieron fuerzas para seguir adelante.

A mis papás: Alberto y José Trinidad, por su amor incondicional y sus palabras reconfortantes que aligeraron este camino.

A mis abuelas: Ana, Transito y Emperatriz, quienes sembraron en mí el compromiso y el servicio, recordándome que soy el reflejo de las mujeres extraordinarias que me criaron.

A mis hermanas y familiares, por su apoyo incondicional y por confiar siempre en mi trabajo.

A la profesora Ana Coy, al profesor Jaime Gonzales y al profesor Carlos Galán, por guiarme y enseñarme desde el amor y ser ejemplo de empatía y profesionalismo.

A Aylin , Yesenia y Natalia, por brindarme un lugar seguro donde crecimos juntas y por demostrarme que el trabajo en conjunto siempre permitirá obtener mejores resultados que la individualidad.

A mis amigos Carolina, Victoria, Magda, Diana, Diego y Aldair, quienes han estado a mi lado durante más de 10 años, apoyando mis proyectos sin importar la distancia ni las ocupaciones que trae la vida.

A la Familia Gamboa Acevedo, que sin dudarlo me acogió y me brindo su apoyo incondicional cada día durante estos 2 años.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, Oscar Andrés Vargas Ceballos, por su invaluable guía, compromiso y apoyo durante el desarrollo de este proyecto, contribuyendo significativamente a mi crecimiento profesional y académico. A mi codirector, Yelsin Enrique Méndez Camacho, por su dedicación, buena actitud y tiempo generosamente invertido, siempre dispuesto a resolver dudas y aportar ideas valiosas. Ambos fueron pilares fundamentales en cada etapa de esta investigación, brindándome el apoyo necesario para fortalecer mi formación integral como persona y profesional. Agradezco profundamente a la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales (IMET) por el crédito condonable otorgado, que hizo posible la realización de mis estudios de Maestría. También, extiendo mi reconocimiento al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT – UIS) por facilitarme el acceso a sus instalaciones y recursos, indispensables para el desarrollo de esta investigación. Mi gratitud al proyecto de regalías BPIN2021000100226-SGR por proporcionar los materiales, equipos y recursos necesarios para llevar a cabo este trabajo.

Finalmente, a todas las personas que, de una u otra manera, participaron en este proyecto: amigos, docentes, técnicos y compañeros, quienes con sus aportes y acompañamiento hicieron de este camino una experiencia enriquecedora y significativa. A todos ustedes, gracias por formar parte de este logro.

Contenido

Introducción	11
1. Fundamentación teórica y estado del arte	13
1.1. Supercondensador y material de electrodos	13
1.1.1 Carbón activado como material para electrodos	14
1.1.2. Residuos Agroindustriales de cacao como fuente de carbón activado.....	14
1.2 Avances en los Aglutinantes	16
1.3 Electrolitos	20
1.4 Hipótesis	22
2. Objetivos	23
2.1 Objetivo General	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. Metodología	24
3.1. Recolección de los Residuos de Cacao:	24
3.2. Etapa 1: Fabricación del carbón activado químicamente y dopado con urea.	25
3.3. Etapa 2: Formulación y fabricación de los electrodos	27
3.4. Etapa 3: Evaluación electroquímica del diseño de experimentos	31
3.5. Etapa 4: Segunda evaluación electroquímica de los electrodos con mejor desempeño	32
4. Resultados y Discusión	34
4.1 Carbón Activado y Dopado.....	34
4.2 Caracterización electroquímica	40
4.3 Desempeño electroquímico	50
5. Conclusiones	91
6. Recomendaciones	93
7. Referencias.....	94
Apéndices.....	102

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. <i>Propiedades de carbones activados obtenidos a partir de biomasa y su desempeño electroquímico en supercondensadores</i>	16
Tabla 2. <i>Evaluación de diferentes aglutinantes utilizados en la literatura según criterios de sostenibilidad y procesabilidad en la fabricación de electrodos para supercondensadores</i>	18
Tabla 3. <i>Rendimiento electroquímico de supercondensadores basados en electrolitos acuosos reportados en la literatura</i>	21
Tabla 4. <i>Parámetros del diseño experimental de la formulación de electrodos con almidón y CMC como aglomerantes</i>	27
Tabla 5. <i>Composición electrodos F1 con almidón de papa / CMC</i>	28
Tabla 6. <i>Composición electrodos F2 con almidón de papa / CMC</i>	29
Tabla 7. <i>Composición electrodos F3 con almidón de papa</i>	29
Tabla 8. <i>Composición electrodos F3 con CMC</i>	30
Tabla 9. <i>Porcentaje de cenizas de RC, RCT, CAD y CADT</i>	35
Tabla 10. <i>Análisis elemental de las muestras RCT y CADT</i>	36
Tabla 11. <i>Caracterización textural del carbón activado dopado tratado (CADT)</i>	39
Tabla 12. <i>Información de los factores del diseño de experimentos</i>	50
Tabla 13. <i>Resultados de capacitancia específica a 5mV/s del diseño de experimentos de los electrodos fabricados con almidón de papa como aglomerante</i>	51
Tabla 14. <i>Análisis de varianza de los valores de capacitancia obtenidos de los electrodos con almidón como aglomerante</i>	52
Tabla 15. <i>Resultados de capacitancia específica a 5mV/s del diseño de experimentos de los electrodos fabricados con CMC como aglomerante</i>	55
Tabla 16. <i>Análisis de varianza de electrodos con CMC+SBR como aglomerantes</i>	56
Tabla 17. <i>Capacitancias de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF a diferentes velocidades de barrido en Na₂SO₄ 1M</i>	64
Tabla 18. <i>Valores de capacitancia de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF a diferentes densidades de corriente en NaCl 2M y Na₂SO₄</i>	69
Tabla 19. <i>Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en NaCl 2M</i>	77
Tabla 20. <i>Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en Na₂SO₄ 1M</i>	80

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. Esquema de un supercondensador de doble capa eléctrica (EDLC), mostrando la distribución de iones en los electrodos	13
Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología utilizada para la síntesis y evaluación de electrodos de carbón activado dopado con aglomerantes ecológicos (almidón – CMC).....	24
Figura 3. Diagrama del proceso de síntesis de carbón activado químicamente con $ZnCl_2$ y dopado con urea, incluyendo etapas de lavado, activación, carbonización y post-tratamiento.	25
Figura 4. Diagrama de la metodología empleada en la fabricación de los electrodos mediante la técnica de recubrimiento con cuchilla (Doctor Blade)	30
Figura 5. Montaje experimental de una celda de tres electrodos para la prueba de voltamperometría cíclica	32
Figura 6. Montaje experimental en celda botón para la prueba galvanostática de carga y descarga	33
Figura 7. Análisis termogravimétrico (ATG) de los residuos de cacao y el carbón activado obtenido.....	35
Figura 8. Espectro XPS del carbón activado dopado tratado (CADT).....	38
Figura 9. Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno del carbón activado dopado tratado (CADT).....	39
Figura 10. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido del electrodo blanco con PVDF	40
Figura 11. Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F1 con almidón como aglomerante	41
Figura 12. Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F2 con almidón como aglomerante	42
Figura 13. Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F3 con almidón como aglomerante	43
Figura 14. Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F1 con CMC como aglomerante	46
Figura 15. Voltamperometrías a diferentes velocidades de barridos de los electrodos con la formulación F2 con CMC como aglomerante	47
Figura 16. Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F3 con CMC como aglomerante	48
Figura 17. Gráfica de interacción para capacitancia de los electrodos fabricados con almidón como aglomerante	54
Figura 18. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los electrodos fabricados con almidón como aglomerante	55
Figura 19. Gráfica de interacción para capacitancia de los electrodos fabricados con CMC+SBR como aglomerante	58
Figura 20. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los electrodos fabricados con CMC+SBR como aglomerante.....	59
Figura 21. Valores de capacitancia de los electrodos con almidón y CMC + SBR a diferentes velocidades de barrido	60
Figura 22. Capacitancia vs velocidades de barrido de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en NaCl	62
Figura 23. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de EPVDF en 1M Na_2SO_4	63

Figura 24. *Capacitancia vs velocidades de barrido de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en Na₂SO₄ 1M* 65

Figura 25. *Curvas de carga y descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente del blanco PVDF* 66

Figura 26. *Curvas de carga y descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente del electrodo E6F2A* 66

Figura 27. *Curvas de carga y descarga galvanostáticas a diferentes densidades de corriente del electrodo E11F3CMC* 67

Figura 28. *Diagramas de Ragone de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF* 70

Figura 29. *Influencia de la densidad de corriente en la capacitancia específica de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF* 71

Figura 30. *Evolución de la capacitancia específica en función del número de ciclos para los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en NaCl y Na₂SO₄* 73

Figura 31. *Diagramas de Nyquist y Bode de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en NaCl 2M (EIS)* 75

Figura 32. *Diagramas de Nyquist y Bode de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en Na₂SO₄ 1M (EIS)* 78

Figura 33. *Capacitancias efectivas (C_{1dl} – C_{2Dif}) y tiempos característicos (TC_{1dl} – TC_{1dl}) por EIS y CV de los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC* 81

Figura 34. *Comparación capacitancias obtenidas por EIS y CV de los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC* 83

Figura 35. *Análisis del ángulo de contacto para el electrodo EPVDF* 85

Figura 36. *Análisis del ángulo de contacto para el electrodo E11F3CMC* 85

Figura 37. *Imágenes de microscopía confocal de la superficie de los electrodos EPVDF, E6F2A, E11F3CMC* 89

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F1 Almidón	102
Apéndice B. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F2 Almidón	103
Apéndice C. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F3 Almidón	104
Apéndice D. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F1 CMC	105
Apéndice E. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F2 CMC	106
Apéndice F. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F3 CMC	107

Resumen

Título: Determinación de las Condiciones de Manufactura de Electroodos de Carbón Activado Producidos a Partir de Residuos Agroindustriales de Cacao para aplicaciones en Supercondensadores*

Autor: Laura Ximena Arenas Cordero**

Palabras clave: Supercondensador, carbón activado, aglomerante, almidón, carboximetilcelulosa.

Descripción: Los supercondensadores han emergido como dispositivos clave en el almacenamiento de energía gracias a su alta densidad de potencia, ciclos de vida prolongados y capacidad de carga/descarga rápida. Sin embargo, los materiales tradicionales utilizados en su fabricación como el PVDF (difluoruro de polivinilideno) y el NMP (N-metil-2-pirrolidona) presentan desafíos ambientales y de eficiencia, impulsando la investigación hacia alternativas sostenibles. En este trabajo, se desarrollaron electrodos para supercondensadores utilizando carbón activado de residuos de cacao dopado con urea generados durante un proceso de extracción de polifenoles, empleando biopolímeros (almidón de papa y CMC (carboximetilcelulosa) +SBR (caucho de estireno-butadieno)) como aglomerantes y agua como solvente. Mediante un diseño factorial, se optimizaron las condiciones de recubrimiento, secado y formulación para evaluar su impacto en el desempeño electroquímico de los electrodos. Los resultados mostraron que los electrodos con CMC+SBR (E11F3CMC) alcanzaron la mejor capacitancia específica (102 F/g a 1A/g) en 2M de NaCl con una retención del 97.4% en 1000 ciclos de carga y descarga. Los electrodos con almidón (E6F2A) lograron capacitancias de hasta 94.51 F/g a 1A/g igualmente en 2M de NaCl. Los análisis texturales confirmaron la microporosidad del carbón activado, mientras que los estudios de mojabilidad destacaron la superioridad de los biopolímeros frente al PVDF, al ofrecer una mayor interacción electrodo-electrolito gracias a su naturaleza hidrofílica. Por lo anterior, los biopolímeros como el almidón de papa y CMC+SBR utilizados como aglomerantes ofrecen un enfoque sostenible y eficiente para la fabricación de electrodos para supercondensadores.

*Trabajo de grado de Maestría.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos - Dr. En Química. Codirector: Yelsin Enrique Méndez Camacho – Magister en ciencias.

Abstract

Title: Determination of the Manufacturing Conditions of Activated Carbon Electrodes Derived from Cocoa Agroindustrial Waste for Supercapacitor Applications**

Author: Laura Ximena Arenas Cordero*

Keywords: Supercapacitor, activated carbon, binder, starch, carboxymethylcellulose.

Description: Supercapacitors have emerged as key devices for energy storage due to their high-power density, long cycle life, and rapid charge/discharge capabilities. However, traditional materials used in their fabrication, such as PVDF (polyvinylidene difluoride) and NMP (N-methyl-2-pyrrolidone), present environmental and efficiency challenges, driving research toward sustainable alternatives. This study developed supercapacitor electrodes using urea-doped activated carbon derived from cocoa waste generated during a polyphenol extraction process. Biopolymers (potato starch and CMC (carboxymethylcellulose) +SBR (styrene-butadiene)) were employed as binders, with water as a solvent. A factorial design was applied to optimize coating, drying, and formulation conditions to evaluate their impact on the electrodes' electrochemical performance. The results showed that electrodes with CMC+SBR (E11F3CMC) achieved the highest specific capacitance (102 F/g at 1 A/g) in 2M NaCl, with a retention of 97.4% after 1000 charge-discharge cycles. Electrodes with starch (E6F2A) achieved capacitances of up to 94.51 F/g at 1 A/g, also in 2M NaCl. Textural analyses confirmed the microporosity of the activated carbon, while wettability studies highlighted the superiority of biopolymers over PVDF, offering better electrode-electrolyte interaction due to their hydrophilic nature. Thus, biopolymers such as potato starch and CMC+SBR offer a sustainable and efficient approach for manufacturing electrodes of supercapacitors.

*Master's Thesis.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Magister in Materials Engineer. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos - Dr. En Química. Codirector: Yelsin Enrique Méndez Camacho – Magister en Ciencias.

Introducción

Actualmente, alrededor del 13% de la población mundial carece de acceso a servicios de electricidad, lo que obliga a aproximadamente 3000 millones de personas a depender de fuentes de energía tradicionales, como la madera, el carbón vegetal o los desechos de origen animal (Moran et al.2020). La creciente demanda energética representa el principal factor detrás del cambio climático, contribuyendo con aproximadamente el 76% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero (Friedrich et al.2021).

Ante esta problemática ambiental, los esfuerzos globales se han enfocado en cumplir los objetivos de desarrollo sostenible 7 y 12: “Energía Asequible y no Contaminante” y “Producción y Consumo responsable” respectivamente (ODS, et al.2022). En este contexto, las fuentes de energía renovable, como la energía solar, eólica, hidroeléctrica, de biomasa, geotérmica e hidrógeno, han sido investigadas y utilizadas como alternativas sostenibles para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar el impacto ambiental (Santika et al., 2019).

Sin embargo, las energías renovables presentan un desafío clave: su producción está condicionada por factores climáticos, lo que genera intermitencia en su disponibilidad. Para abordar esta limitación, se han desarrollado dispositivos de almacenamiento de energía con alta capacidad y materiales sostenibles (B. Yang et al., 2018). Entre ellos, los supercondensadores han ganado protagonismo en la industria del almacenamiento de energía renovable gracias a su alta densidad de potencia, rápida capacidad de carga y descarga, larga vida útil, en comparación con

las baterías convencionales (Weinstein & Dash, 2013). Estos dispositivos se utilizan ampliamente en sistemas portátiles, respaldos de memoria y vehículos eléctricos híbridos (Wang et al., 2021).

A pesar de su potencial, el desarrollo de materiales para la fabricación de electrodos para supercondensadores sigue siendo un área de investigación activa. En particular, el uso de aglomerantes verdes para reemplazar a los polímeros fluorados tradicionales ha generado interés (Bresser et al., 2018). El difluoruro de polivinilideno (PVDF) es el aglomerante más común en electrodos de carbón activado, gracias a sus propiedades mecánicas y estabilidad térmica (Cendrowski et al., 2018). Sin embargo, su disolución requiere N-metil-2-pirrolidona (NMP), un solvente orgánico tóxico y perjudicial para el medio ambiente. Además, el PVDF y el NMP presentan riesgos teratogénicos y mutagénicos, lo que refuerza la necesidad de desarrollar o investigar alternativas más sostenibles (Courtel et al., 2011).

Como alternativa, se han investigado aglomerantes naturales como la carboximetilcelulosa (CMC) y el almidón, que ofrecen ventajas ambientales al ser compatibles con solventes verdes como el agua y proporcionar recubrimientos uniformes con buena estabilidad mecánica (Azega et al., 2022). Por otro lado, el tipo de electrolito también es crucial, ya que su conductividad iónica, viscosidad y estabilidad electroquímica influyen directamente en el rendimiento de los supercondensadores.

En este proyecto, se exploró el uso de residuos agroindustriales de cacao, provenientes de procesos de extracción de polifenoles, como fuente de carbono. Asimismo, se emplearon polímeros biodegradables como aglomerantes (almidón de papa y CMC+SBR) y solventes amigables con el medio ambiente, para desarrollar una formulación ecológica y determinar las mejores condiciones de fabricación de electrodos destinados a aplicaciones en supercondensadores.

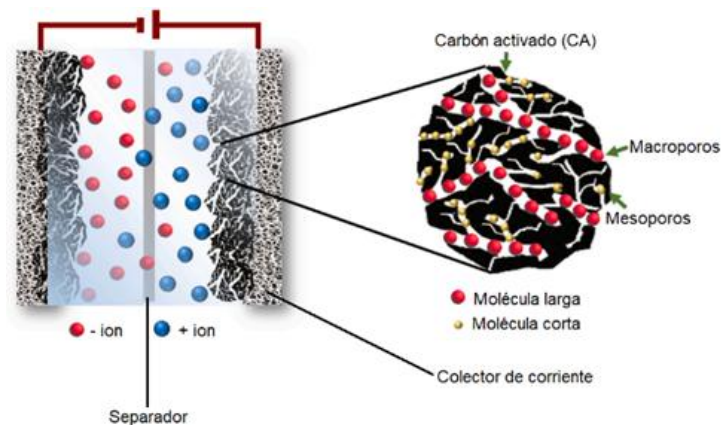
1. Fundamentación teórica y estado del arte

1.1. Supercondensador y material de electrodos

Un supercondensador de doble capa eléctrica (EDLC, por sus siglas en inglés), está compuesto por dos electrodos polarizables, cuya carga eléctrica se almacena mediante la formación de una doble capa eléctrica (Largeot et al., 2008). La estructura básica de estos dispositivos incluye los siguientes componentes: i) Dos electrodos, formados por un material activo, un aglomerante y un colector de corriente; ii) Un electrolito, que consiste en una sal disuelta o un solvente orgánico y iii) Un separador, que aísla los electrodos entre sí y contiene el electrolito (Schütter et al., 2019). Esta disposición se ilustra en la Figura 1.

Figura 1.

Esquema de un supercondensador de doble capa eléctrica (EDLC), mostrando la distribución de iones en los electrodos



Nota. Adaptado de (Gerard et al., 2022).

El material de los electrodos es crítico para el desempeño del supercondensador. Debe ser conductor, tener una alta área superficial, ser económico, resistente a la corrosión, tener un bajo

impacto ambiental y alta estabilidad electroquímica (Rajagopal et al., 2022). Entre los materiales más prometedores para los electrodos se encuentran: materiales de carbono (carbón activado, grafeno, nanotubos de carbono), polímeros conductores y óxidos/hidróxidos de metales de transición (Lee et al., 2010). De estos, los materiales carbonosos se han destacado como una fuente principal de estudio y aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía debido a que cumplen con los requisitos mencionados anteriormente.

1.1.1 Carbón activado como material para electrodos

El carbón activado es ampliamente utilizado para la fabricación de electrodos debido a su alta área superficial y excelente desempeño electroquímico. Según Frackowiak & Beguin, 2001, los electrodos fabricados con capas concéntricas de grafito presentan capacitancias gravimétricas inferiores (18.3 a 33.3 F/g), aproximadamente un tercio de las que se obtienen con carbón activado (55 a 100 F/g).

En la revisión de la literatura realizada por Abioye & Ani, 2015 se destacó que el carbón activado obtenido de biomasa, como cáscara de semillas de argán, residuos de hojas de té, residuos de granos de café, cáscara de albaricoque y concha de camelia oleífera, ofrece valores de capacitancia específica elevados, lo que lo convierte en un material atractivo para aplicaciones en supercondensadores (Tabla 1).

1.1.2. Residuos Agroindustriales de cacao como fuente de carbón activado

Entre las fuentes de biomasa, los residuos agroindustriales del cacao han sido investigados como una materia prima viable para la producción de carbón activado con propiedades electroquímicas destacadas. Por ejemplo:

Yetri et al., (2020) demostraron que el carbón activado derivado de desechos de cacao puede alcanzar una capacitancia específica de hasta 140.2 F/g, utilizando hidróxido de potasio (KOH) como agente activante a una concentración de 0.4 M mediante una combinación de activación física y química.

Sivagaami Sundari Gunasekaran & Sushmee Badhulika, (2022) obtuvieron resultados electroquímicos prometedores con capacitancias específicas de hasta 320 F/g, empleando KOH 6M como electrolito y un voltaje de celda de trabajo amplio de 1.7 V en sulfato de litio acuoso (Li_2SO_4) 1 M, usando cloruro de zinc (ZnCl_2) como agente activante.

Ramírez-Valencia et al., (2024) sintetizaron carbón activado a partir de cáscaras de cacao utilizando KOH como agente activante. El material producido a 800 °C con una relación de impregnación 3:1 presentó una capacitancia de 120 F/g a una densidad de corriente de 1 A/g.

Fasakin et al., (2024) alcanzaron capacitancias de hasta 168 F/g en una solución de nitrato de potasio (KNO_3) 2.5 M, activando con KOH. Los autores reportaron carbón activado con una estructura amorfa, combinando microporos y mesoporos, y una retención de la capacitancia del 72% después de 10 000 ciclos de carga y descarga.

Estos estudios evidencian el potencial de los residuos de cacao como materia prima sostenible para producir materiales de alto desempeño en aplicaciones de almacenamiento de energía. Además, subrayan la importancia de los parámetros de activación y síntesis para optimizar las propiedades electroquímicas del carbón activado. La Tabla 1 presenta los valores de capacitancia obtenidos con electrodos de carbón activado, producidos a partir de otras biomásas residuales.

Tabla 1.

Propiedades de carbones activados obtenidos a partir de biomasa y su desempeño electroquímico en supercondensadores

Material	Agente activante	Área superficial $m^2 g^{-1}$	Capacitancia específica $F g^{-1}$	Electrolito
Bagazo de caña de azúcar	$ZnCl_2$	1416	138	$EMImBF_4$
Cáscara de maní	$ZnCl_2$	1552	199	$1 M Et_4 NBF_4/PC$
Cascarilla de arroz	$ZnCl_2$	1527	194	$1 M Et_4 NBF_4/PC$
Cáscaras de semillas de argán	KOH	2062	355	$1 M H_2SO_4$
Residuos de hojas de té	KOH	2841	330	$2 M KOH$
Residuos de granos de café	$ZnCl_2$	1019	368	$1 M H_2SO_4$
Cáscara de semilla de girasol	$CO_2 + KOH$	2509	311	30% en peso de KOH
Cáscara de albaricoque	$NaOH$	2335	339	$6M NaOH$
Residuos de cáscara de yuca	$CO_2 + KOH$	1352	153	$0,5 M H_2SO_4$
Concha de camelia oleífera	$ZnCl_2$	1935	374	$1 M H_2SO_4$
Granos de maíz	KOH	3199	257	$6 M KOH$

Nota. Adaptado de (Abioye & Ani, 2015).

1.2 Avances en los Aglutinantes

La formulación del electrodo de un supercondensador requiere el uso de un aglomerante, generalmente de naturaleza polimérica, electroquímicamente inactivo y con propiedades aislantes. Debido a estas características, su proporción dentro del electrodo debe ser cuidadosamente controlada. Entre los aglutinantes más comunes se encuentran el difluoruro de polivinilideno (PVDF), el politetrafluoroetileno (PTFE) y la carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC) (H. Chen et al., 2018).

El PVDF sigue siendo ampliamente utilizado en dispositivos de almacenamiento de energía gracias a su alta estabilidad electroquímica, ya que no se reduce a bajo potencial ni se oxida a alto potencial a temperatura ambiente. Sin embargo, su procesamiento requiere el uso de solventes no amigables con el medio ambiente, como la N-metil-2-pirrolidona (NMP). Este compuesto no solo es tóxico para el medio ambiente, sino que también representa un riesgo para la salud humana, ya que es teratogénico e irritante (Courtel et al., 2011). En consecuencia, países como los Estados Unidos y miembros de la Unión Europea han restringido el uso del NMP bajo el reglamento relativo al Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (US EPA, 2022).

Como alternativa a los aglomerantes fluorados, las investigaciones han explorado el uso de polímeros naturales y otros materiales libres de flúor, tales como almidones, celulosa, quitosano, y alginato. Estos aglomerantes presentan ventajas significativas, ya que son compatibles con solventes ecológicos como agua y etanol, permiten procesos de síntesis sostenibles que evitan el uso de químicos nocivos y se obtienen a partir de fuentes renovables, lo que los hace más sostenibles. Además, poseen fácil eliminación y biodegradabilidad, lo que facilita su reciclaje mediante tratamiento de aguas.

La Tabla 2 resume las propiedades de algunos de estos aglomerantes alternativos y su viabilidad en la fabricación de electrodos para supercondensadores.

Tabla 2.

Evaluación de diferentes aglutinantes utilizados en la literatura según criterios de sostenibilidad y procesabilidad en la fabricación de electrodos para supercondensadores

Nombre del aglutinante	F-libre	Procesabilidad	Síntesis	Sostenibilidad	Fácil eliminación	Puntaje verde
CMC	+	+	+	+	+	+5
PTFE	-	+	-	-	-	-3
PVDF	-	-	-	-	-	-5
Agar agar	+	+	+	+	+	+5
Alginato	+	+	+	+	+	+5
Quitosano	+	+	+	+	+	+5
Gelatina	+	+	+	+	+	+5
Celulosa	+	+	+	+	0	+4
Almidón	+	+	+	+	+	+5
	+		0		-	

F-libre	Si	No
Procesabilidad	Suspensión a base de agua/etanol	Suspensión a base de disolvente orgánico (NMP...)
Síntesis	Sin química involucrada (Aglutinante natural)	Química no acuosa que implica productos químicos fluorados
Sostenibilidad	Obtenible de fuentes renovables	Derivado de fuentes no renovables
Facilidad de eliminación	Reciclable por tratamiento de agua	Apto para hidrometalurgia sin líquidos residuales de F Métodos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos requeridos y emisiones de F

Nota. Adaptado de (Bresser et al., 2018).

Como se muestra en la Tabla 2, el CMC presenta un puntaje verde positivo, lo que resalta su viabilidad para el desarrollo de formulaciones ecológicas de electrodos para supercondensadores. Este polisacárido, derivado de la fibra vegetal es un polímero soluble en agua de bajo costo, que contiene grupos hidroxilo y carboximetilo de sodio (Rokhade et al., 2006). Debido a sus cualidades

prospectivas, en particular biodegradabilidad, no toxicidad, alta hidrofiliidad y biocompatibilidad, ha demostrado ser un producto químico de bajo costo (Joseph et al., 2024).

Song et al., (2018), realizaron una comparación entre el rendimiento estructural y electroquímico de electrodos de película fina de óxido de grafeno reducido (rGO) aglomerados con una combinación de carboximetilcelulosa (CMC) y caucho estireno-butadieno (SBR), frente a los aglomerantes tradicionales como el difloruro de polivinilideno (PVDF) y el politetrafluoroetileno (PTFE). El estudio reveló que los electrodos aglomerados con CMC y SBR mostraron una mayor estabilidad cíclica, atribuida a las propiedades elásticas del SBR, que permite compensar los cambios de volumen que ocurren durante los ciclos de carga y descarga. Además, estos electrodos lograron capacitancias de hasta 95 F/g, valores similares a los obtenidos con aglomerantes tradicionales.

Por otra parte, los aglutinantes basados en almidones también han sido investigados como reemplazo de los aglutinantes tradicionales debido a su carácter biodegradable, bajo precio y su amplia disponibilidad. La investigación realizada por Varzi & Passerini, (2015) evaluó el desempeño del almidón de papa frente al CMC como aglutinante de carbón activado comercial en la fabricación de electrodos para supercondensadores de doble capa eléctrica (EDLC) utilizando electrolitos orgánicos.

Los estudios preliminares de Varzi y Passerini revelaron que, en comparación con el CMC, el almidón de papa proporciona propiedades mecánicas superiores y reduce significativamente la formación de grietas en los electrodos. Además, este aglutinante requiere un menor volumen de solvente (agua) para su formulación, lo que permite incorporar mayores cargas de material activo, mejorando así la capacitancia específica del electrodo alcanzando valores de hasta 0.5 F/cm².

De manera similar, Omran et al., (2024) compararon el rendimiento electroquímico del almidón de maíz como aglomerante frente a los aglomerantes sintéticos como el PVDF y Nafion utilizando electrodos de carbón activado producido a partir de cáscaras de coco para supercondensadores. El estudio demostró que el almidón de maíz mejoró significativamente el mecanismo de almacenamiento de carga al mitigar las limitaciones de difusión en comparación con otros aglutinantes, alcanzando capacitancias de hasta 120 F/g a una corriente específica de 1 A/g.

1.3 Electrolitos

La baja densidad de energía sigue siendo uno de los principales desafíos para los supercondensadores. Para abordar esta problemática, se han explorado diversos tipos de electrolitos, cada uno con ventajas y limitaciones específicas (Yamagata et al., 2013). Las investigaciones destacan que los electrolitos orgánicos pueden proporcionar una mayor densidad de energía, motivo por el cual se utilizan ampliamente en supercondensadores comerciales, con límites superiores de voltaje en las ventanas operativas de 2.5-3.0 V (Zhong et al., 2015). Sin embargo, estos electrolitos presentan desventajas significativas, como su alta inflamabilidad y volatilidad, que representan riesgos de seguridad (K. Liu et al., 2017).

Por otro lado, los líquidos iónicos puros a temperatura ambiente ofrecen una ventaja al ampliar el voltaje operativo de los supercondensadores hasta 4 V. No obstante, su alta viscosidad afecta negativamente la transferencia iónica, reduciendo el rendimiento electroquímico del dispositivo. Dado que la transferencia iónica eficiente es crucial para el desempeño de los supercondensadores, esta limitación compromete su potencial (Guo et al., 2018; Eftekhari, 2017). Además, los electrolitos orgánicos y líquidos iónicos tienen requisitos de fabricación complejos y son sensibles a la humedad, lo que dificulta su manejo y estabilidad (Y. Yang et al., 2018).

En contraste, los electrolitos acuosos presentan ventajas significativas. Son intrínsecamente seguros, fáciles de manejar y no requieren procedimientos de fabricación complejos. Sin embargo, su principal limitación es el bajo voltaje de descomposición del agua (1.23 V), lo que restringe la ventana de estabilidad electroquímica en comparación con los electrolitos orgánicos (He et al., 2016)

En la Tabla 3, se presenta una revisión de los diferentes electrolitos acuosos utilizados en estudios de fabricación de supercondensadores, detallando el material del electrodo, la capacitancia específica, el voltaje de celda, la densidad de energía y la densidad de potencia obtenidas con cada tipo de electrolito.

Tabla 3.

Rendimiento electroquímico de supercondensadores basados en electrolitos acuosos reportados en la literatura

Electrolito acuosos/concentración	Material del electrodo	Capacitancia específica F/g	Voltaje de celda V	Densidad de energía Wh / kg	Densidad de potencia W / kg
Ácido fuerte $H_2SO_4/2M$	MMPGC	105	0.8	4	20
$H_2SO_4/1M$	Carbón activado	280	0.9	-	-
$H_2SO_4/1M$	Compuesto GQD/3DG	268	0.8	-	-
$H_2SO_4/1M$	Carbón microporoso	100	1	3.8	100
$H_2SO_4/0.5M$	Películas delgadas de PPy	510	1	133	758
Alcalino fuerte KOH/6 M	3D FHCP	294	1	-	-
KOH/6 M	Grafeno altamente poroso	303	1	6.5	50
KOH/6 M	p-CNTn/CGBs	202	0.9	4.9	50
KOH/2 M	Nanopelículas Co_3O_4	1400	0.47	-	-
Neutros $NaNO_3/1 M$	Carbón activado	116	1.6	-	-
$NaNO_3 /4 M$	Carbón activado	22.3	2	14	500

$Na_2SO_4/0.5 M$	Carbón activado	135	1.6	108	-
$Li_2SO_4/1 M$	Carbón activado	180	2.2	-	-

Nota. Abreviaturas; MMPGC: carbono parcialmente grafitizado macro/mesoporoso; GQD-3DG: compuestos de puntos cuánticos de grafeno y grafeno 3D; PPy: polipirrol; FHCP: material de carbono poroso 3D en forma de flor y material de carbono poroso jerárquico; p-CNTn/CGBs: redes porosas de CNT decoradas con bolas de grafeno arrugado. Adaptado de (Zhong et al., 2015).

1.4 Hipótesis

Es posible fabricar electrodos con una formulación ecológica basada en carbón activado químicamente, obtenido a partir de residuos de la agroindustria del cacao, empleando polímeros biodegradables como aglomerantes (almidón y CMC) y agua como solvente, que presenten un desempeño electroquímico comparable al de los electrodos fabricados con la formulación tradicional (PVDF+NMP), para su uso en supercondensadores.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Desarrollar electrodos para supercondensadores a partir de carbón activado químicamente, obtenido de residuos agroindustriales de cacao utilizando una formulación ecológica.

2.2 Objetivos Específicos

Determinar la formulación de los electrodos, basados en biopolímeros como aglomerantes y agua como solvente, para que sea comparable con la formulación tradicional de electrodos para supercondensadores a base de carbón activado.

Establecer los parámetros de recubrimiento que permitan obtener el mejor desempeño electroquímico de los electrodos para supercondensadores.

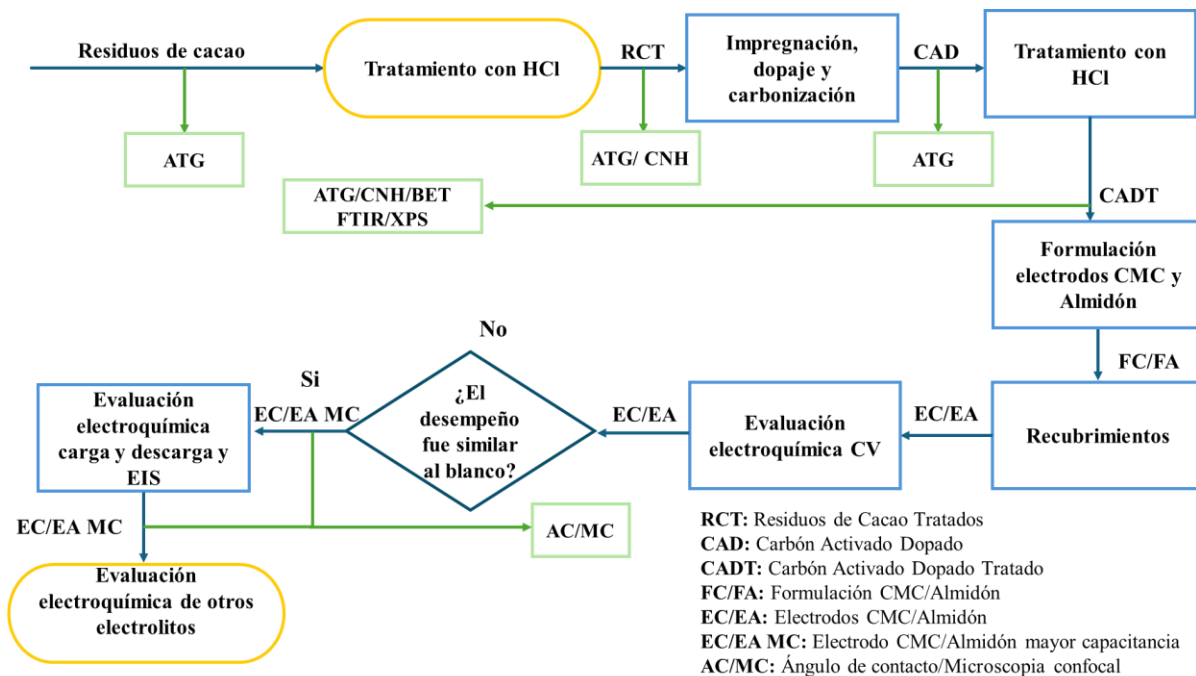
Evaluar el desempeño electroquímico de los electrodos bajo diferentes condiciones de carga y descarga y con diferentes tipos de electrolitos para su aplicación en supercondensadores.

3. Metodología

A continuación, se expone cada una de las 4 etapas experimentales que dieron cumplimiento a los objetivos planteados. La etapa 3 fue excluyente para los dispositivos evaluados en la etapa 4, en la Figura 2 se sintetiza la metodología realizada.

Figura 2.

Diagrama de bloques de la metodología utilizada para la síntesis y evaluación de electrodos de carbón activado dopado con aglomerantes ecológicos (almidón – CMC)



3.1. Recolección de los Residuos de Cacao:

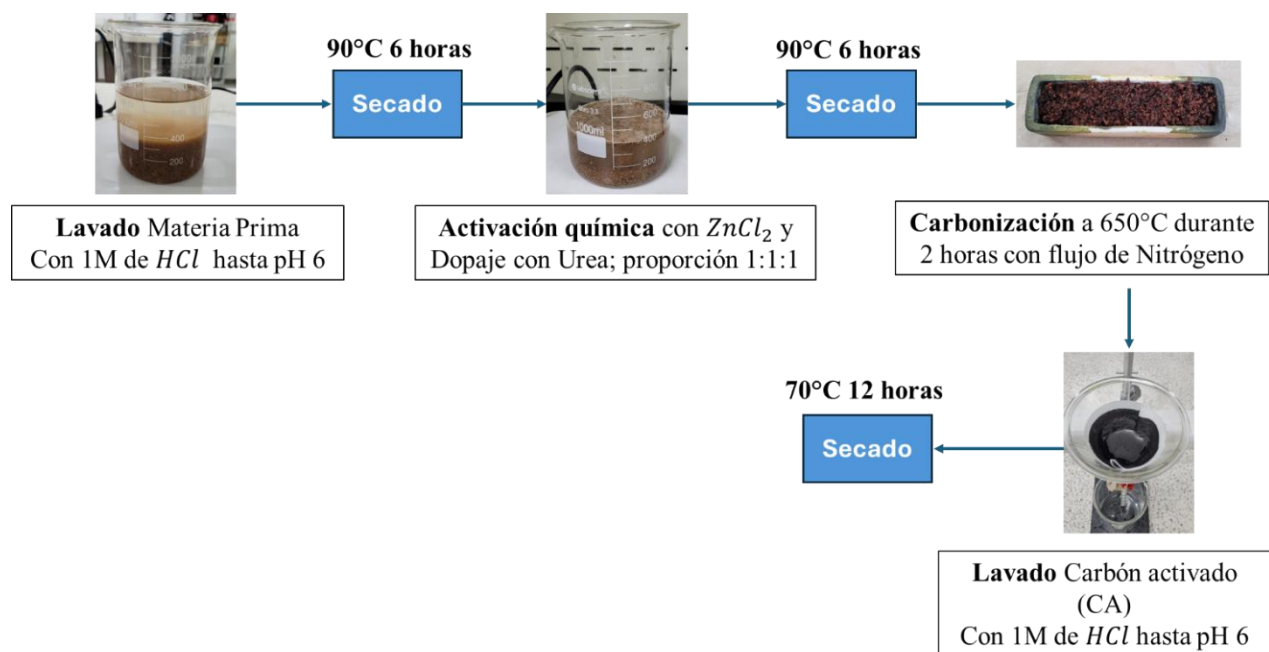
Los residuos de cacao fueron proporcionados por uno de los grupos vinculados al proyecto de regalías BPIN2021000100226 – SGR. Inicialmente a estos residuos se les realizó un proceso de extracción de polifenoles y, posteriormente, fueron suministrados a nuestro grupo de investigación, vinculado al mismo proyecto.

3.2 Etapa 1: Fabricación del carbón activado químicamente y dopado con urea

La fabricación del carbón activado químicamente y dopado con urea se realizó según la síntesis establecida en el estudio previo “*Producción de carbón activado dopado con nitrógeno a partir de cáscaras de cacao para su posible uso como electrodos para supercondensadores*” (Payares Agustin, 2024), siguiendo la metodología planteada en la Figura 3.

Figura 3.

Diagrama del proceso de síntesis de carbón activado químicamente con $ZnCl_2$ y dopado con urea, incluyendo etapas de lavado, activación, carbonización y post-tratamiento.



Inicialmente, la materia prima se sometió a un proceso de lavado por agitación magnética durante 2 horas en una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) 1M, para eliminar el contenido de impurezas (compuestos inorgánicos). Se realizaron múltiples lavados con agua desionizada para eliminar los residuos ácidos y ajustar el pH de la solución a un valor casi neutro (pH 6). Estos

lavados consistieron en adicionar agua desionizada, agitar durante 5 minutos y decantar el exceso de líquido. Una vez alcanzado el pH deseado la materia prima se secó en una estufa a las temperaturas indicadas en la Figura 3.

Posteriormente, se elaboró una suspensión en partes iguales de urea, residuo de cáscara de cacao previamente lavado y agente activante químico ($ZnCl_2$). Esta suspensión se agitó a $80^\circ C$ durante 2 horas, para asegurar una buena homogenización. El sólido obtenido se secó y se introdujo en un horno tubular marca GELON modelo GN-TL1200, donde se carbonizó a $650^\circ C$ bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo constante de $100\text{ cm}^3/\text{min}$, durante 2 horas.

El carbón activado obtenido se sometió a un proceso de molienda en mortero de ágata. A continuación, se realizó el lavado con la solución de HCl 1M durante 30 minutos para eliminar residuos del agente activante. Posteriormente, se lavó exhaustivamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH cercano al neutro (pH 6) y se secó a $70^\circ C$ durante 12 horas. La materia prima tratada y el carbón activado se caracterizó mediante análisis termogravimétrico (ATG) antes y después del tratamiento con HCl para determinar la variación en el contenido de cenizas, debido a que un alto contenido de cenizas e impurezas suele provocar un aumento de la resistencia interna y una conductividad eléctrica débil (Du et al., 2024). Este análisis se llevó a cabo con 2 flujos atmosféricos aire y nitrógeno, calentando las muestras hasta $950^\circ C$ a una velocidad de $10^\circ C/\text{min}$.

De igual forma, el carbón activado final obtenido se caracterizó químicamente hallando su contenido de Carbono (C) – Hidrógeno (H) – Nitrógeno (N) (análisis elemental CHN), con la finalidad de evaluar la eficiencia del proceso de carbonización y dopaje. Se realizó en un analizador elemental (Vario Elcube, Elementar) a una temperatura de combustión de $1150^\circ C$ y una temperatura de reducción de $850^\circ C$, en una atmósfera de Helio (He).

Finalmente, la caracterización textural del carbón se realizó mediante la técnica de adsorción de gases. Las muestras se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro, fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics) y desgasificadas a 150 °C y 6 Pa durante 4 horas en un quipo Vac Prep 061 (Micromeritics) y desgaseificadas a 150 °C y 6 Pa durante 4 horas en un quipo Vac Prep 061 (Micromeritics). La captura de isothermas de adsorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77 K en un equipo 3FLEXTM (Micromeritics), en un rango de presión relativa (P/P_0) entre 0.0025 y 0.9999. El análisis de los datos se realizó con el software 3FLEX V.4.03 proporcionado por el equipo, brindando información del área superficial y el volumen de poro de la muestra analizada.

3.3. Etapa 2: Formulación y fabricación de los electrodos

Se emplearon dos tipos de aglomerantes de origen natural, almidón de papa y la combinación de carboximetilcelulosa + estireno-butadieno (CMC+SBR), para la fabricación de electrodos de carbón activado químicamente y dopado con urea. Se aplicó el diseño experimental factorial $2 \times 3 \times 2 \times 2$, para cada tipo de aglomerante, considerando los mismos factores y niveles para ambos. En la Tabla 4 se describen los factores, niveles y combinaciones utilizadas en el diseño experimental para cada aglomerante.

Tabla 4.

Parámetros del diseño experimental de la formulación de electrodos con almidón y CMC como aglomerantes

MUESTRA	TRATAMIENTO	FORMULACIÓN DEL ELECTRODO	TEMPERATURA DE CURADO	VELOCIDAD DE RECUBRIMIENTO
E1F1A/CMC	1	F1	T ambiente	10 mm/s
E2F1A/CMC	2	F1	T ambiente	30 mm/s
E3F1A/CMC	3	F1	70°C	10 mm/s
E4F1A/CMC	4	F1	70°C	30 mm/s
E5F2A/CMC	5	F2	T ambiente	10 mm/s
E6F2A/CMC	6	F2	T ambiente	30 mm/s
E7F2A/CMC	7	F2	70°C	10 mm/s
E8F2A/CMC	8	F2	70°C	30 mm/s
E9F3A/CMC	9	F3	T ambiente	10 mm/s
E10F3A/CMC	10	F3	T ambiente	30 mm/s

E11F3A/CMC	11	F3	70°C	10 mm/s
E12F3A/CMC	12	F3	70°C	30 mm/s

La F1 corresponde a la formulación estándar para la fabricación de electrodos de carbón activado para supercondensadores. Esta formulación, compuesta por 80% en peso de carbón activado, 10% en peso de aditivo conductor (Super P) y 10% en peso de aglomerante (almidón de papa / CMC), se dispersó en agua desionizada para formar una suspensión. Los electrodos así obtenidos cumplen con el primer objetivo específico de la investigación. La composición detallada de la suspensión con la F1 se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5.

Composición electrodos F1 con almidón de papa / CMC

TIPO DE AGLOMERANTE	MEZCLA (mg)	CARBÓN ACTIVADO (80%) (mg)	SUPER P (10%) (mg)	AGLOMERANTE (10%) (mg)	AGUA (ml)
Almidón de papa	200	160	20	20	0.25
CMC y SBR	400	320	40	20 CMC y 20 SBR	1.3

Nota. Debido a la necesidad de fortalecer la adhesión entre las partículas de CMC y carbón activado, se incorporó estireno-butadieno (SBR) como co-aglomerante. En los electrodos basados en CMC, el porcentaje total asignado al aglomerante se distribuyó de manera uniforme entre CMC y SBR.

La F2 para el almidón de papa se estableció en función de la integridad estructural observada en los electrodos de la F1. En esta nueva formulación, se incrementó el porcentaje de almidón de papa, como se detalla en la Tabla 6. Para comparar el almidón de papa y evaluar como un mayor contenido de CMC afecta la respuesta capacitiva de los electrodos, la F2 de CMC se diseñó con la

misma proporción que la F2 del almidón de papa, manteniendo las siguientes composiciones: 78% en peso de carbón activado, 10% en peso de aditivo conductor (Super P) y 12% en peso de aglomerante (almidón de papa / CMC+SBR) (Tabla 6).

Tabla 6.

Composición electrodos F2 con almidón de papa / CMC

TIPO DE AGLOMERANTE	MEZCLA (mg)	CARBÓN ACTIVADO (78%) (mg)	SUPER P (10%) (mg)	AGLOMERANTE (12%) (mg)	AGUA (ml)
Almidón de papa	200	156	20	24	0.25
CMC y SBR	400	312	40	24 CMC y 24 SBR	1.6

La última formulación, correspondiente a la F3, se estableció en función de la respuesta capacitiva de los electrodos de la F2. En esta formulación, el almidón de papa mantuvo su porcentaje de aglomerante en un 12% p/p, mientras que se incrementó el porcentaje de carbón activado al 80% p/p y se redujo el porcentaje de super P al 8% p/p en comparación con la F2 como se observa en la Tabla 7. En el caso de los electrodos de CMC de la F3, se utilizó un menor porcentaje de CMC con respecto a la F1, con la siguiente composición: 82% en peso de carbón activado, 10% en peso de Super P y 8% en peso de CMC (Tabla 8).

Tabla 7.

Composición electrodos F3 con almidón de papa

TIPO DE AGLOMERANTE	MEZCLA (mg)	CARBÓN ACTIVADO (80%) (mg)	SUPER P (8%) (mg)	AGLOMERANTE (12%) (mg)	AGUA (ml)
Almidón de papa	200	160	16	24	0.25

Tabla 8.

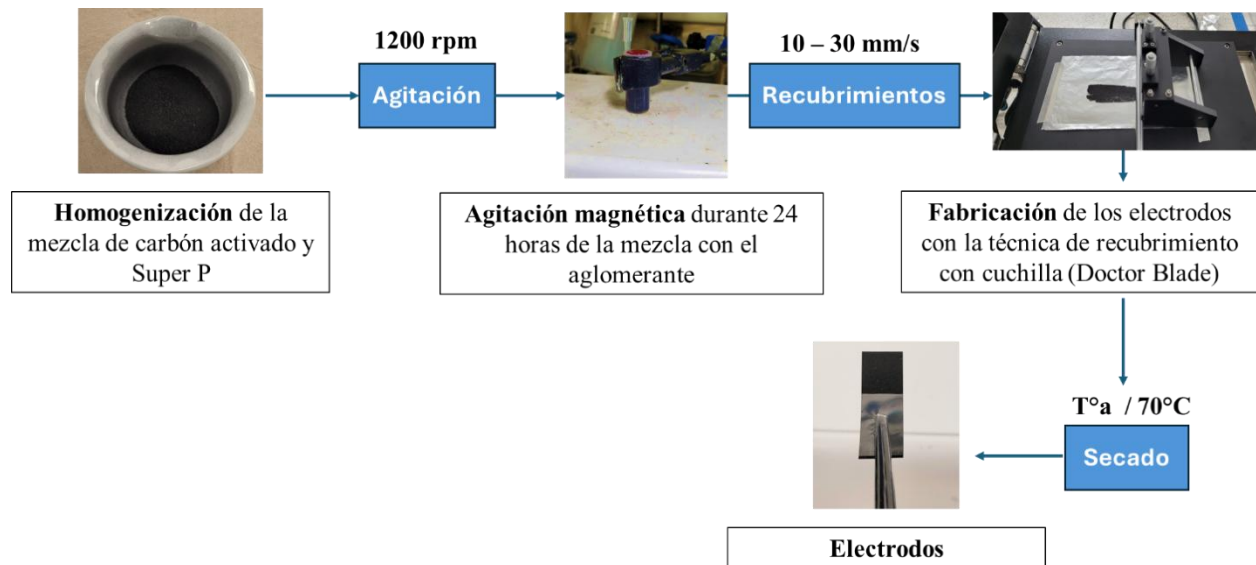
Composición electrodos F3 con CMC

TIPO DE AGLOMERANTE	MEZCLA (mg)	CARBÓN ACTIVADO (82%) (mg)	SUPER P (10%) (mg)	AGLOMERANTE (8%) (mg)	AGUA (ml)
CMC y SBR	400	328	40	16 CMC y 16 SBR	1.3

Para la fabricación de los electrodos, se siguió la metodología ilustrada en la Figura 4, que se presenta a continuación.

Figura 4.

Diagrama de la metodología empleada en la fabricación de los electrodos mediante la técnica de recubrimiento con cuchilla (Doctor Blade)



Inicialmente, el carbón activado y el Super P se maceraron en un mortero de ágata para homogenizar la mezcla. La fabricación de los electrodos con almidón de papa se llevó a cabo de la siguiente manera (Varzi & Passerini, 2015). En primer lugar, se añadió el agua desionizada correspondiente a cada formulación en un vial y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 60

°C. Luego, se incorporó el almidón de papa y se agitó a 1200 rpm durante 30 minutos, manteniendo la temperatura constante. Finalmente, se agregó la mezcla de carbón activado y Super P, continuando la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para garantizar una adecuada dispersión de los componentes.

Por otro lado, la preparación de los electrodos con CMC+SBR como aglomerante se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Varzi & Passerini, (2015). Para ello, se añadió el agua desionizada correspondiente a cada formulación en un vial y se calentó hasta alcanzar 70 °C. A continuación, se incorporó el CMC y se agitó a 1200 rpm durante una hora, manteniendo la temperatura constante. Posteriormente, se adicionó el SBR y se continuó la agitación durante otra hora, Finalmente, se agregó la mezcla de carbón activado y Super P, prolongando la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para asegurar una adecuada homogenización de los componentes.

Las suspensiones acuosas obtenidas se utilizaron para realizar los recubrimientos sobre un colector de corriente de acero inoxidable de la serie 300, con un espesor de 25 micras. Cada recubrimiento se llevó a cabo según el diseño de experimentos. Se varió la velocidad de la cuchilla del Doctor Blade para aplicar los recubrimientos, utilizando 10 y 30 mm/s y la temperatura de curado dentro del Doctor Blade, ajustándola a temperatura ambiente y 70 °C. El curado de los electrodos a temperatura ambiente se realizó durante 8 horas, mientras que el curado a 70 °C se realizó durante 30 minutos. Finalmente, los electrodos fueron secados en una estufa a 70 °C durante 12 horas para garantizar su secado completo.

3.4. Etapa 3: Evaluación electroquímica del diseño de experimentos

Las variables de respuesta o criterio de selección del diseño de experimentos, de la etapa 2, son la respuesta capacitiva de las voltamperometrías cíclicas de cada electrodo dispuestas en las Tablas

12 y 13. La evaluación electroquímica por voltamperometrías cíclicas (coincidente en su desarrollo a la formulación y fabricación de los electrodos), se efectuó utilizando una celda de 3 electrodos. En este sistema, se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo con geometría rectangular.

El electrolito usado fue NaCl 2M, el montaje se expone en la Figura 5. Las curvas se corrieron a diferentes velocidades de barrido de 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s, en una ventana de potencial de -1 a 0 V contra Ag/AgCl. El valor de capacitancia seleccionado como respuesta al diseño de experimentos fue el obtenido por las curvas a 5 mV/s.

Figura 5.

Montaje experimental de una celda de tres electrodos para la prueba de voltamperometría cíclica



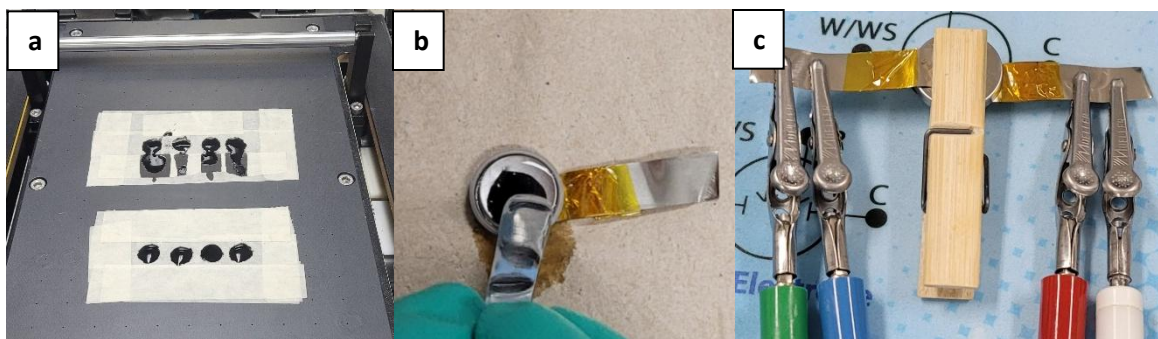
3.5. Etapa 4: Segunda evaluación electroquímica de los electrodos con mejor desempeño

En esta etapa se seleccionó el electrodo con mayor respuesta capacitiva de cada diseño de experimentos (almidón y CMC+SBR) para ser evaluado con las pruebas galvanostáticas de carga y descarga a diferentes densidades de corriente (0.5, 1, 2 y 5 A/g). Estas pruebas se realizaron en un esquema de celda completa botón, utilizando dos electrodos enfrentados y con masas similares para garantizar un desempeño comparable entre ambos. Como separador, se utilizó fibra de vidrio

Whatman, tal como se observa en la Figura 6. Las condiciones de fabricación del electrodo se replicaron para asegurar la uniformidad de los resultados.

Figura 6.

Montaje experimental en celda botón para la prueba galvanostática de carga y descarga



Nota. (a) Fabricación electrodos botón; (b) Montaje de la celda botón; (c) Montaje de la prueba galvanostática de carga y descarga.

Seguidamente, estos electrodos fueron evaluados con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), a potencial de circuito abierto imponiendo una perturbación sinusoidal AC de ± 10 mV, en un rango de frecuencia entre 100 kHz a 10 mHz, para comprender mejor la naturaleza de la conductividad electrónica e iónica en la interfase electrodo/electrolito de los 2 aglutinantes. Para evaluar la influencia del electrolito en el desempeño capacitivo de los dos electrodos, se evaluaron igualmente por CV, carga y descarga y, EIS con sulfato de sodio (Na_2SO_4) 2M como electrolito. Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un potencioestato/galvanostato GAMRY Interface 1010E.

4. Resultados y Discusión

4.1 Carbón Activado y Dopado

La caracterización de los residuos de cacao (RC), los residuos de cacao tratados con HCl (RCT), el carbón activado dopado (CAD) y el carbón activado dopado tratado con HCl (CADT) mediante análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de aire, permitió evaluar la reducción de cenizas y materia volátil no deseadas tras el tratamiento con HCl. Estas impurezas pueden reducir o bloquear los poros en el carbón activado, afectando negativamente su estructura porosa y, en consecuencia, disminuyendo su capacidad de almacenamiento de energía y respuesta capacitiva (Latham et al., 2021).

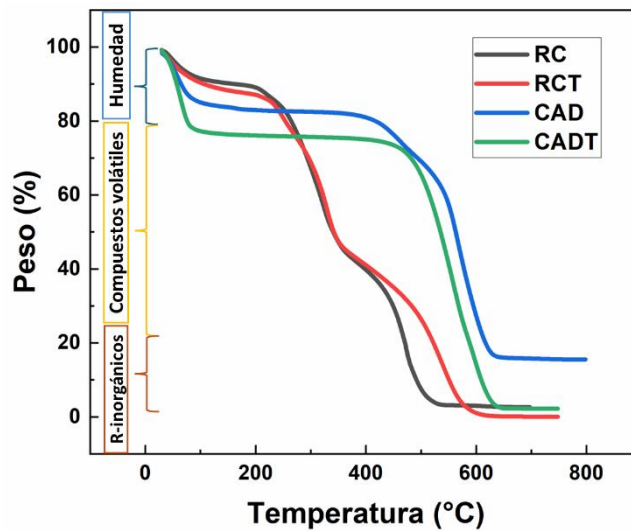
En la Figura 7 se presentan las curvas de pérdida de peso de las muestras RC, RCT, CAD y CADT. El análisis termogravimétrico reveló cuatro etapas de degradación en las muestras evaluadas. La primera, por debajo de 100 °C, corresponde a la eliminación de humedad, observándose una mayor pérdida en RC, mientras que en RCT esta se reduce por el pretratamiento con HCl. Entre 250-350 °C, la descomposición de hemicelulosa y compuestos volátiles es más pronunciada en RC y RCT, aunque menor en la muestra tratada, evidenciando la eliminación previa de estos compuestos.

En el rango de 350-500 °C, ocurre la degradación de celulosa y lignina (Rueda-Ordóñez & Tannous, 2017), con menor pérdida de masa en CAD y CADT, reflejando su mayor estabilidad térmica tras la activación que los residuos no activados, junto con una menor pérdida total de masa, lo que refleja la eliminación efectiva de compuestos volátiles durante el proceso de activación. Este comportamiento sugiere una estructura más ordenada y estable. Finalmente, por encima de 600 °C, se observa la estabilización de peso, quedando solo residuos inorgánicos, con CADT mostrando la menor cantidad de cenizas.

Estos resultados confirman que el tratamiento con HCl fue eficaz para eliminar impurezas indeseadas y mejorar la estabilidad térmica del material, lo que es fundamental para su aplicación en supercondensadores, ya que una mayor estabilidad térmica proporciona un margen de seguridad adicional frente a posibles incrementos de temperatura en aplicaciones de alta potencia o condiciones extremas. En la Tabla 9 se detalla el contenido de cenizas de cada muestra tratada.

Figura 7.

Análisis termogravimétrico (ATG) de los residuos de cacao y el carbón activado obtenido



Nota. Curvas de pérdida de peso de los residuos de cáscara de cacao (RC), con tratamiento de HCl (RCT), carbón activado dopado obtenido (CAD) y carbón activado dopado tratado (CADT).

Tabla 9.

Porcentaje de cenizas de RC, RCT, CAD y CADT

Muestra	RC	RCT	CAD	CADT
% Cenizas	2.579	0.034	15.509	2.236

El contenido en base de cenizas, de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y oxígeno (O) en las muestras RCT y CADT se presenta en la Tabla 10. El porcentaje de carbono aumentó significativamente, pasando de 44.81 % a 65.77 %, lo que indica que el proceso de activación química con $ZnCl_2$ fue efectivo para incrementar el contenido de carbono. El contenido de hidrógeno también aumentó, de 7.7 % a 9.82 %.

Por otra parte, se observa un aumento considerable en el contenido de nitrógeno, de 0.90 % a 8.28 %. Este cambio, el más notable, confirma el éxito del dopaje con urea, que introdujo grupos nitrogenados en la estructura del carbón activado (H. Zhang et al., 2025). El contenido de oxígeno, en cambio, disminuyó notablemente de 46.59 % a 16.13 %, lo que confirma que durante el proceso de activación y dopaje se eliminaron grupos oxigenados posiblemente debido al desequilibrio de grupos funcionales oxigenados durante el proceso de carbonización.

Para confirmar la presencia de los grupos funcionales nitrogenados introducidos por la urea, verificar la reducción de los grupos oxigenados y determinar los tipos específicos de grupos funcionales presentes, se analizó la muestra CADT por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

Tabla 10.

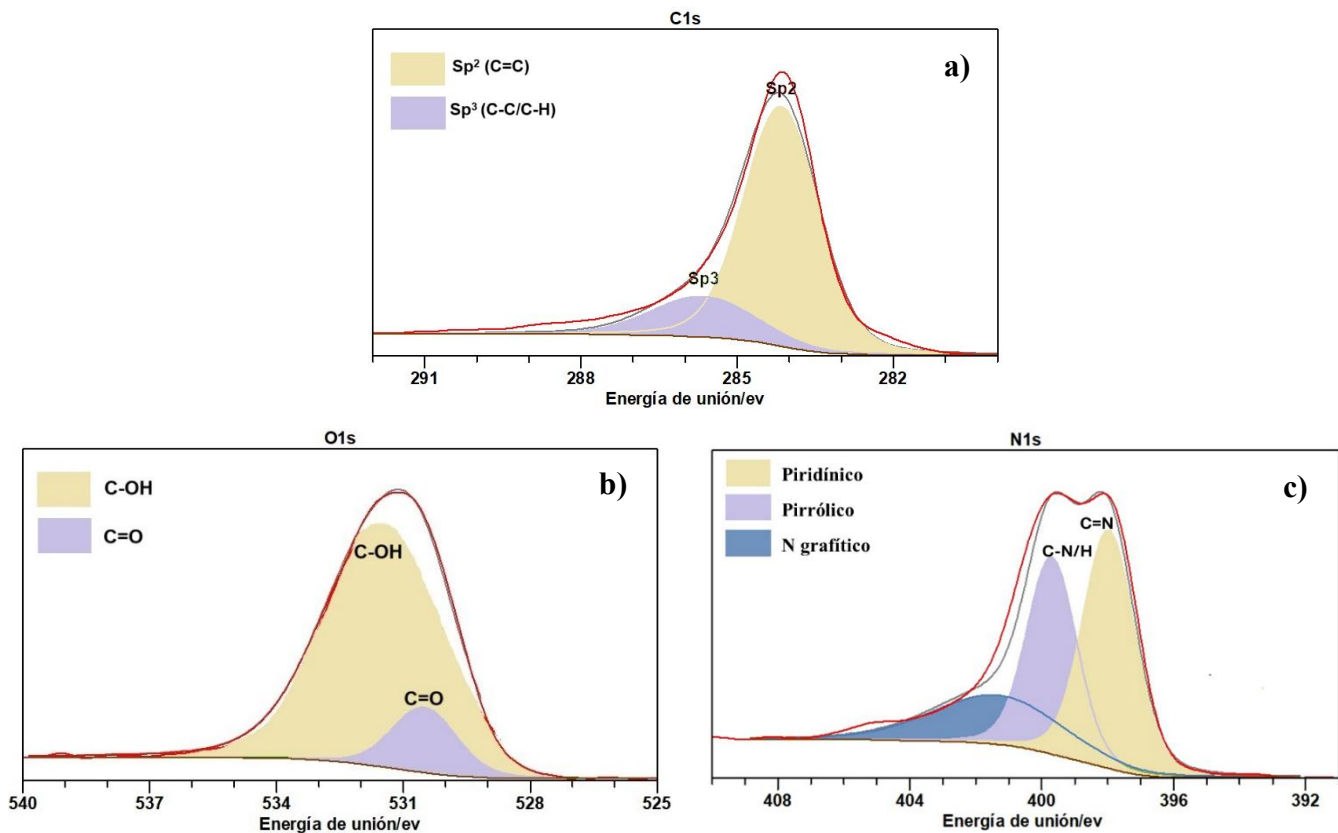
Análisis elemental de las muestras RCT y CADT

Muestra	C%	H%	N%	O%
RCT	44.81	7.7	0.90	46.59
CADT	65.77	9.82	8.28	16.13

El análisis por XPS (Figura 8) complementa y confirma los cambios observados en la composición elemental de las muestras tras el proceso de activación química con $ZnCl_2$ y dopaje con urea. El espectro C1s (Figura 8a) muestra las diferentes configuraciones de enlaces del carbono, donde se puede observar las contribuciones de enlaces C-C/C=C (sp^2 y sp^3). El dopaje con heteroátomos como nitrógeno y azufre puede alterar las propiedades de la superficie del carbón activado, incluida la mojabilidad, lo que refuerza la importancia de estos cambios estructurales (Saravanan et al., 2024). El espectro O1s (Figura 8b) muestra una predominancia de enlaces C-OH sobre grupos C=O (Zhou et al., 2020), la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, como -OH y C=O, pueden influir en la interacción del carbón con el electrolito (A. Liu et al., 2024).

Por su parte, el espectro N1s (Figura 8c) exhibe tres contribuciones principales, atribuibles a especies tipo amina/piridínico (397.97 eV), especies tipo pirrólico/cuaternario (399.70 eV) y N grafitico (401.3339 eV), lo que corrobora el exitoso proceso de dopaje con urea reflejado en el notable incremento de nitrógeno (de 0.90 % a 8.28 %). El aumento en el contenido de hidrógeno (de 7.7 % a 9.82 %) se explica por la presencia tanto de los grupos C-OH evidenciados en el espectro O1s, como por los grupos nitrogenados (NH_2 , NH) confirmados en el espectro de N1s, ya que ambos tipos de grupos funcionales contribuyen al contenido total de hidrógeno en la muestra (H. Zhang et al., 2023).

Estos resultados de XPS validan la efectividad del proceso de modificación superficial del carbón activado, demostrando tanto la incorporación exitosa de grupos nitrogenados como la transformación de la química superficial mediante la reducción selectiva de grupos oxigenados, manteniendo principalmente estructuras hidroxiladas que, junto con los grupos nitrogenados introducidos, explican el incremento observado en el contenido de hidrógeno.

Figura 8.*Espectro XPS del carbón activado dopado tratado (CADT)*

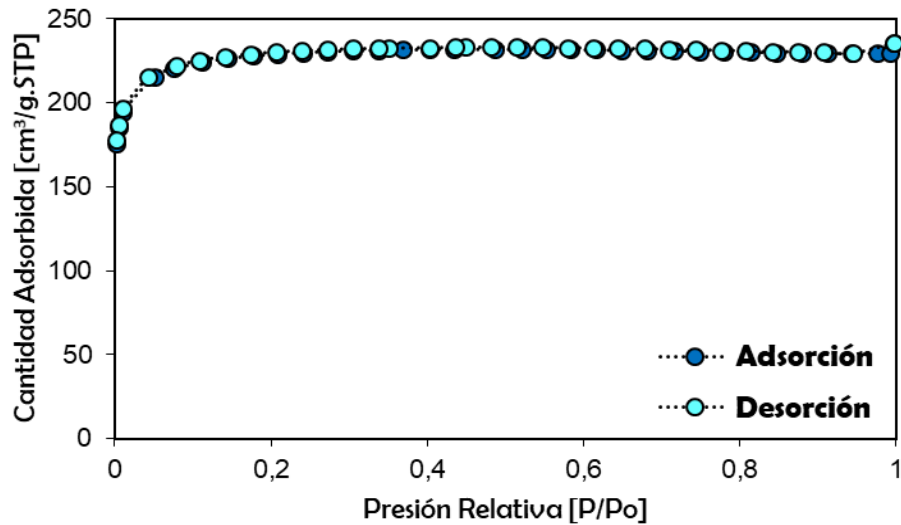
Nota. **a)** Análisis del estado químico elemental de los enlaces de carbono. **b)** Análisis del estado químico elemental de los enlaces de oxígeno. **c)** Análisis del estado químico elemental de los grupos funcionales y enlaces de nitrógeno.

Ahora bien, la caracterización textural del carbón activado reveló curvas de adsorción y desorción características de una isoterma de tipo I, según la clasificación IUPAC (Ver Figura 9) (Thommes et al., 2015) lo que indica que se ha obtenido un material predominantemente microporoso. Este comportamiento se manifiesta en la alta adsorción a bajas presiones relativas, lo que sugiere un volumen significativo de microporos. Además, la presencia de un bucle de

histéresis entre las ramas de adsorción y desorción señala la existencia de una proporción reducida de mesoporos en el material (Guedidi et al., 2020).

Figura 9.

Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno del carbón activado dopado tratado (CADT)



Por otro lado, la alta capacidad de adsorción a presiones relativas más elevadas sugiere que el material posee una alta área superficial específica y un volumen total de poros notable. La buena superposición entre las curvas de adsorción y desorción indica una estructura porosa estable. Esta combinación es fundamental para garantizar el transporte eficiente de iones y un almacenamiento energético efectivo (K. Zhang et al., 2022). La Tabla 11 muestra los valores de área superficial y volumen de poros, donde se evidencia que el carbón obtenido es predominantemente microporoso.

Tabla 11.

Caracterización textural del carbón activado dopado tratado (CADT)

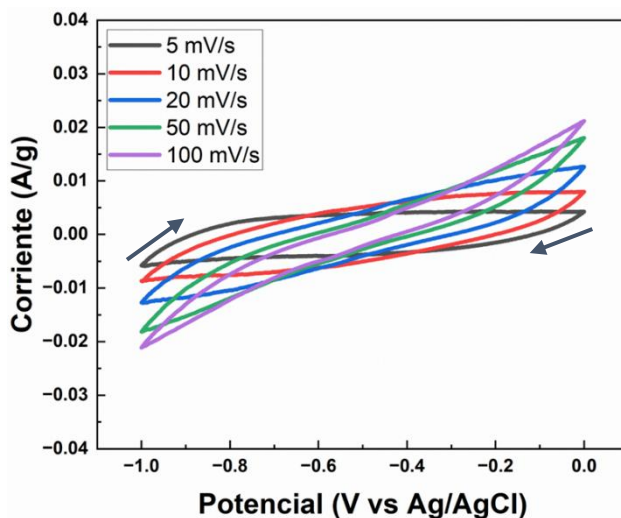
Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
CADT	867.06	775.26	91.90	0.37	0.31	0.06

4.2 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (CV) se usó en este trabajo como parámetro de respuesta en el diseño de experimentos. Las Figuras 10 a 16 presentan los voltamperogramas de los electrodos utilizando almidón de papa y una combinación de CMC+SBR como aglomerante, junto con el electrodo fabricado con PVDF utilizado como blanco. Los voltamperogramas se registraron a distintas velocidades de barrido (5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) a lo largo de 10 ciclos. El acrónimo de las muestras se interpreta de la siguiente manera: E corresponde al electrodo, el número indica el tratamiento en el diseño de experimentos, F# hace referencia a la formulación utilizada, y A/CMC representa el aglomerante empleado (donde A es almidón de papa y CMC carboximetilcelulosa), según la distribución observada en la Tabla 4 de la metodología.

Figura 10.

Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido del electrodo blanco con PVDF



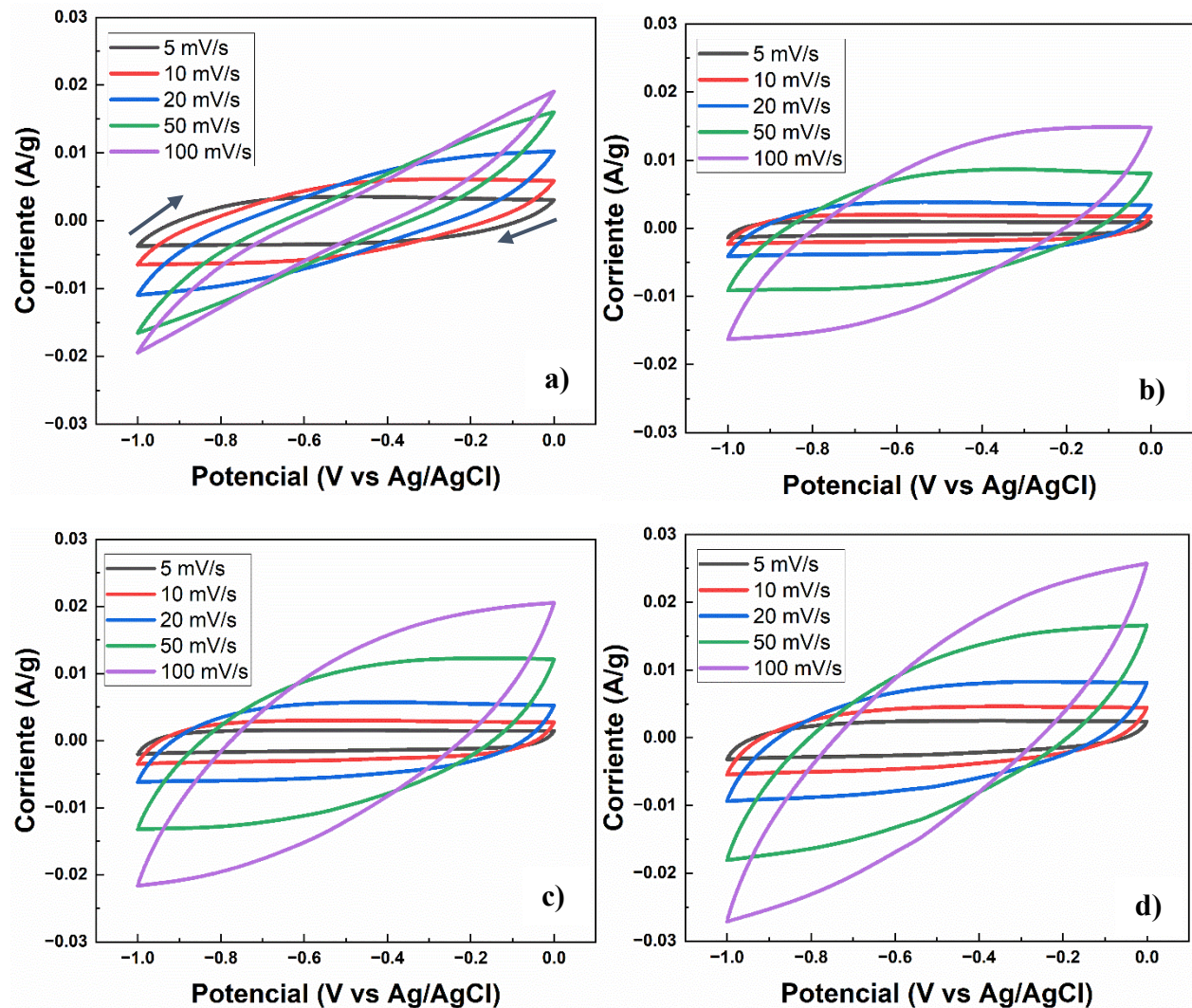
Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento del blanco.

El voltamperograma de la Figura 10, correspondiente al electrodo blanco (PVDF), exhibe una forma rectangular típica característica de un supercondensador de doble capa eléctrica. La ausencia de picos redox o procesos faradaicos sugiere que el mecanismo principal de almacenamiento de

energía es no faradaico, basado en la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito (Morata et al., 2015). Además, se observa un incremento en la respuesta eléctrica con el aumento de la velocidad de barrido, lo que confirma un comportamiento predominantemente capacitivo. Por otro lado, a continuación, se presentan las curvas de CV obtenidas de los electrodos fabricados con almidón de papa como aglomerante.

Figura 11.

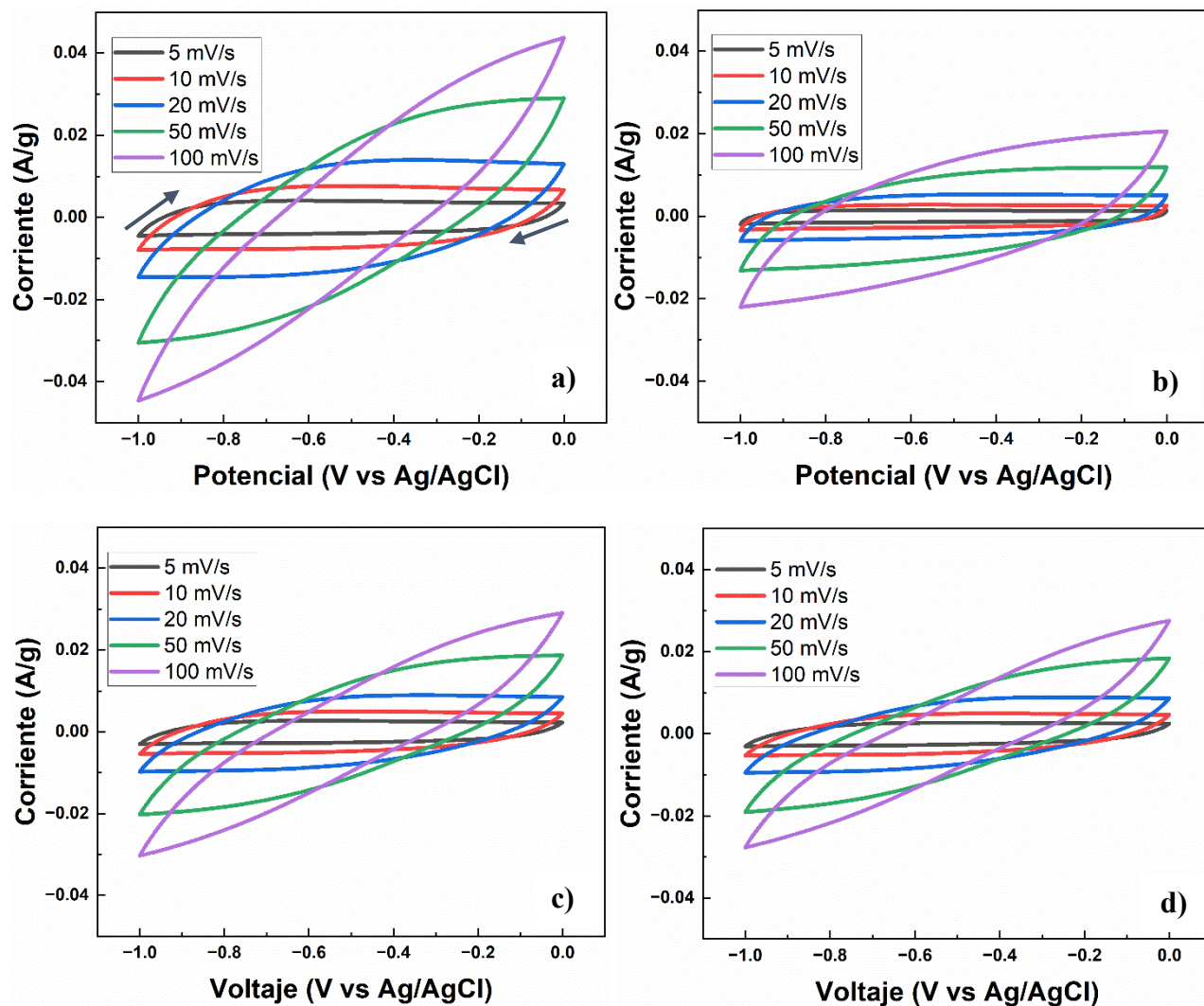
Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F1 con almidón como aglomerante



Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de: a) E1F1A. b) E2F1A. c) E3F1A. d) E4F1A.

Figura 12.

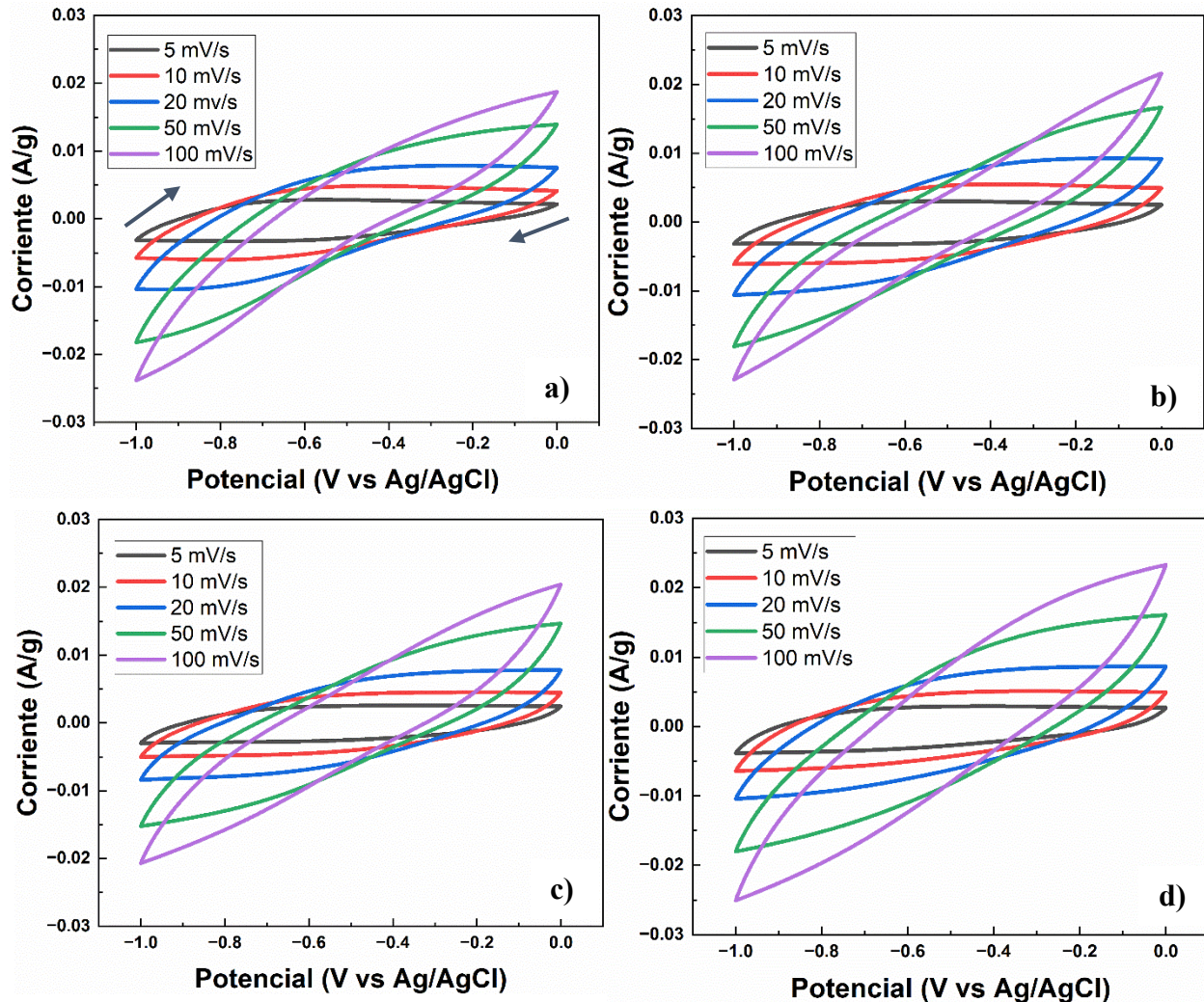
Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F2 con almidón como aglomerante



Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de: a) E5F2A. b) E6F2A. c) E7F2A. d) E8F2A.

Figura 13.

Voltagperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F3 con almidón como aglomerante



Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de: **a)** E9F3A. **b)** E10F3A. **c)** E11F3A. **d)** E12F3A.

Los resultados de las curvas de CV (Figuras 11, 12 y 13) muestran que los electrodos fabricados con almidón como aglomerante presentan curvas sin picos pronunciados, lo que indica que el almacenamiento de carga se basa principalmente en la acumulación electrostática de iones (Na^+ y Cl^-) en la interfase electrodo/electrolito, en lugar de procesos faradaicos (Omran et al.,

2024a). Los electrodos de la F2 (78 % CA – 10 % Super P – 12 % AP) (Figura 12 a, b, c y d) alcanzaron corrientes específicas máximas cercanas a 0.04 A/g, superando significativamente a la F1 (80 % CA – 10 % Super P – 10 % AP (almidón de papa)) (Figura 11a, b, c y d), cuyos valores se situaron entre 0.025 y 0.029 A/g.

El electrodo E6F2A de la F2 (Figura 12b) correspondiente con la denominación presente en la Tabla 4 de la metodología demostró una mayor simetría en las curvas, indicando una cinética de carga/descarga más eficiente, incluso a altas velocidades de barrido con capacitancias específicas de 90.51 F/g a 5 mV/s y 35.67 F/g a 100 mV/s, superando a los demás electrodos como E3F1A (Figura 11c), con 77.39 F/g y 25.22 F/g a las mismas velocidades. Estos resultados sugieren que las condiciones de fabricación, como el secado a temperatura ambiente y el recubrimiento a 30 mm/s, optimizaron el desempeño capacitivo, maximizando la estabilidad y la eficiencia del transporte iónico en estos electrodos. Por el contrario, los electrodos de la F3 (Figura 13a, b, c y d), con menor contenido de Super P, mostraron menor capacitancia y mayor inclinación de las curvas, evidenciando una transferencia de carga menos eficiente, como en el caso del electrodo E12F3A (Figura 13d), fabricado con una velocidad de recubrimiento de 30 mm/s y secado a 70 °C, que redujo su capacitancia de 57.27 F/g a 8.51 F/g entre 5 y 100 mV/s.

La inclinación observada en las curvas al aumentar la velocidad de barrido se atribuye principalmente a la naturaleza microporosa del material activo. Los poros pequeños dificultan la difusión de los iones del electrolito, lo que limita el acceso a toda la superficie interna del material (Salleh et al., 2021). Como resultado, la capacitancia disminuye a altas velocidades de barrido como se evidencia en los resultados de capacitancia mostrados más adelante, ya que los iones disponen de menos tiempo para penetrar en los poros más pequeños (Morata et al., 2015). Sin embargo, el electrodo E6F2A mostró mayor estabilidad a altas velocidades de barrido, lo que

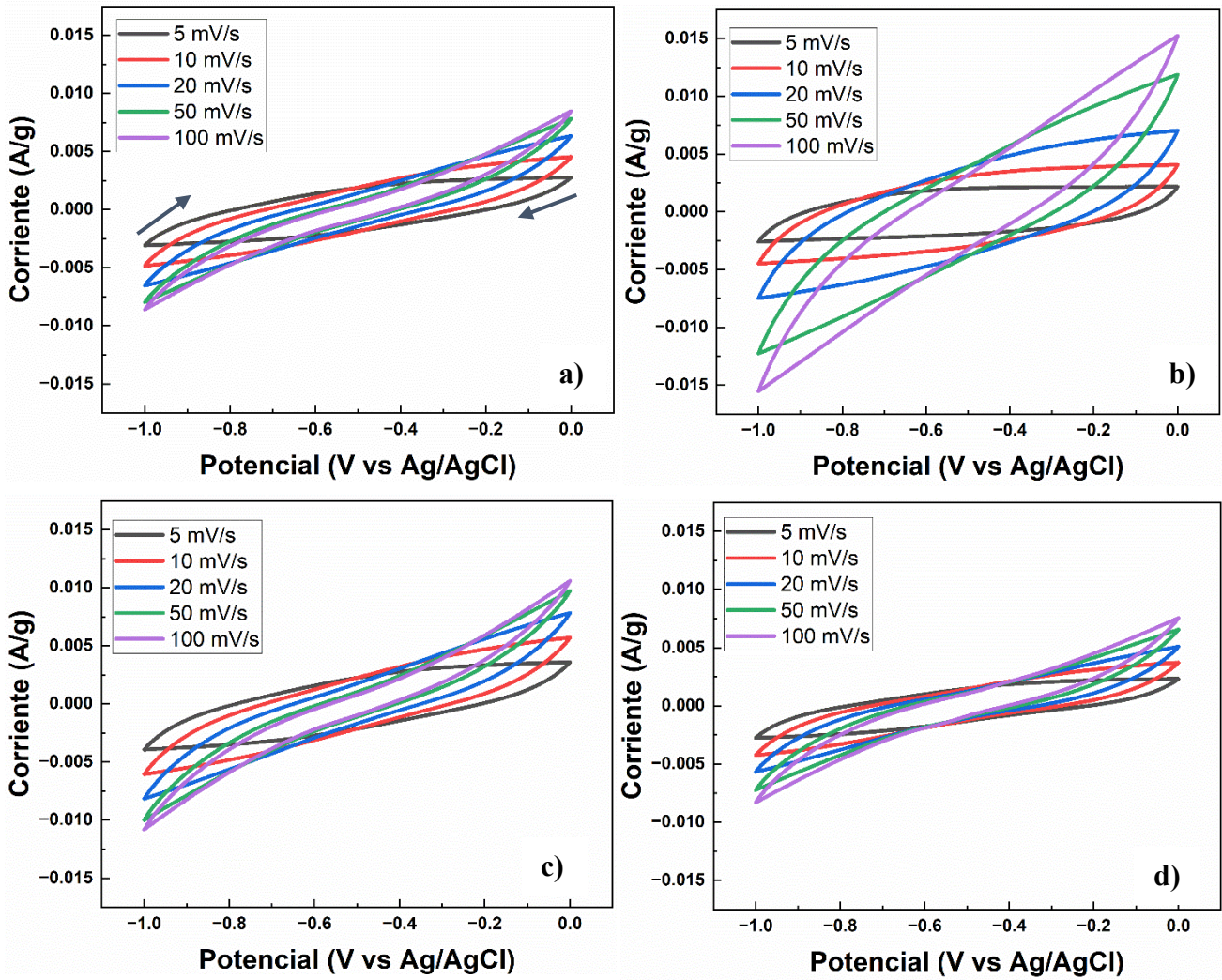
sugiere que el mayor contenido de almidón contribuyó a mejorar la conectividad entre las partículas de carbón activado, facilitando el flujo de electrones dentro de la matriz microporosa. Además, los heteroátomos de nitrógeno introducidos por el dopaje con urea generaron sitios activos adicionales para la adsorción de iones. En particular, los enlaces pirrólicos (C-N/H) favorecen la adsorción, mientras que los enlaces piridínicos (C=N) contribuyen a mejorar la conductividad (Figura 8) (X. Yang et al., 2020), lo que explica la mayor capacitancia observada en la F2. Esta formulación, al presentar un mayor contenido de aglomerante, pudo permitir una distribución más homogénea de los heteroátomos de nitrógeno, lo que favorece una mayor cantidad de sitios activos, que contribuyen a mejorar el rendimiento capacitivo (H. Zhang et al., 2025).

Los electrodos con PVDF, aunque alcanzaron una capacitancia inicial ligeramente más alta (91.63 F/g a 5 mV/s), mostraron una rápida disminución (3.15 F/g a 100 mV/s), reflejando limitaciones en la movilidad iónica frente a los electrodos de almidón, que mantuvieron una mejor estabilidad y retención de capacitancia.

Finalmente, las Figuras 14, 15 y 16 presentan los voltamperogramas obtenidos de los electrodos fabricados con la combinación de CMC+SBR como aglomerante.

Figura 14.

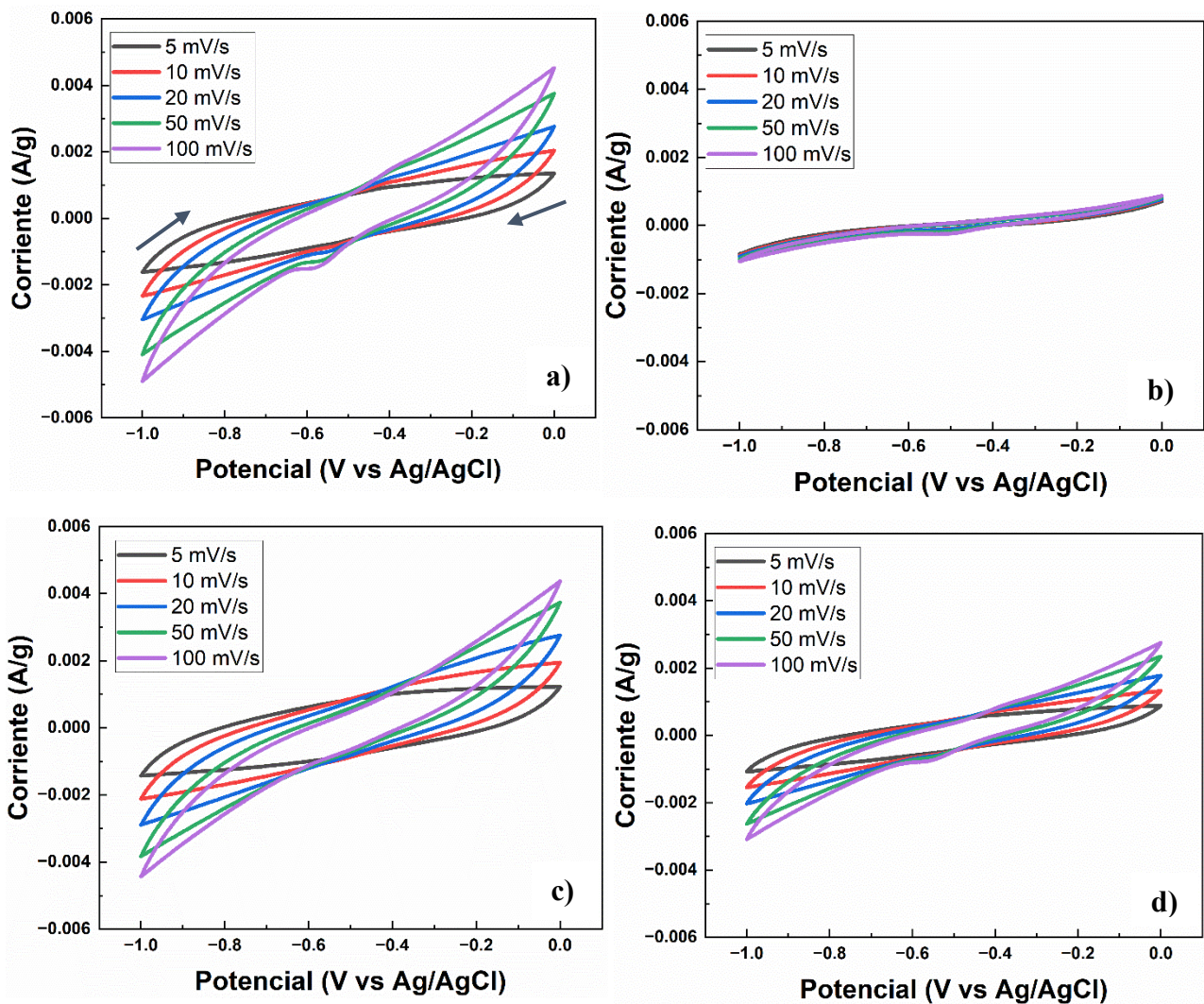
Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F1 con CMC como aglomerante



Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de: **a)** E1F1CMC. **b)** E2F1CMC. **c)** E3F1CMC. **d)** E4F1CM.

Figura 15.

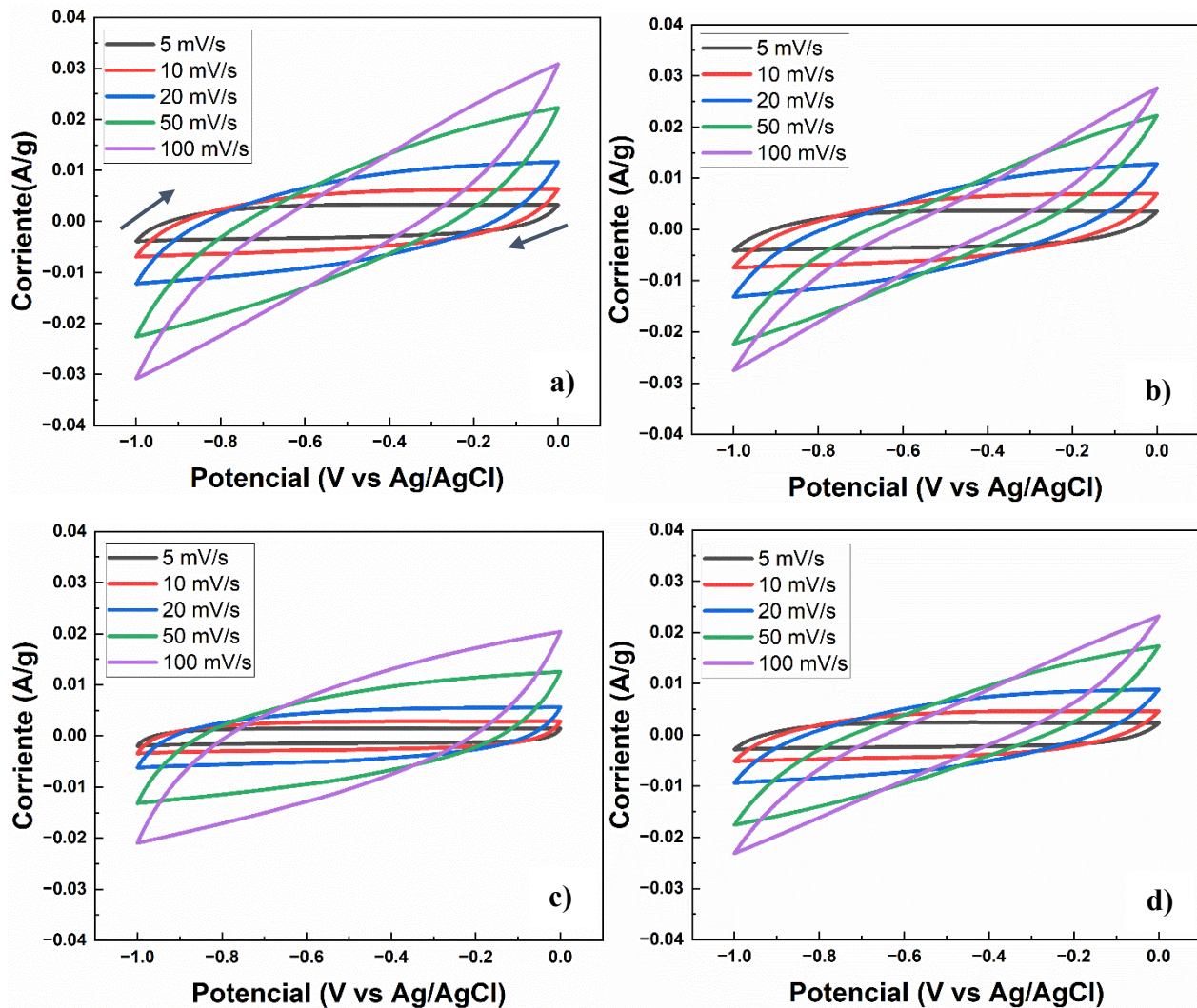
Voltagperometrías a diferentes velocidades de barridos de los electrodos con la formulación F2 con CMC como aglomerante



Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de: **a)** E5F2CMC. **b)** E6F2CMC. **c)** E7F2CMC. **d)** E8F2CMC.

Figura 16.

Voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido de los electrodos con la formulación F3 con CMC como aglomerante



Nota. Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de: **a)** E9F3CMC. **b)** E10F3CMC. **c)** E11F3CMC. **d)** E12F3CMC.

Los voltamperogramas de los electrodos con CMC+SBR (F1, F2 y F3) muestran comportamientos característicos igualmente de almacenamiento por doble capa eléctrica, con diferencias significativas según las formulaciones y condiciones de fabricación. En la F1, la Figura 14 muestra que el mejor desempeño electroquímico se logró con recubrimiento a 10 mm/s y secado

a temperatura ambiente, alcanzando valores de capacitancia como 72.51 F/g a 5 mV/s en el electrodo E1F1CMC, aunque disminuye a 3.12 F/g a 100 mV/s. No obstante, la F1 presenta limitaciones en transporte iónico y mayor resistencia interna en comparación con electrodos fabricados con almidón o PVDF.

Por otro lado, la F2 presenta capacitancias inferiores (Figura 15a, b, c y d), aunque el secado a 70 °C y la velocidad de recubrimiento de 10 mm/s optimizan parcialmente el desempeño (Figura 15c), como en el caso del electrodo E9F2CMC, el aumento en el contenido de aglomerante incrementa la resistencia interna, afectando negativamente la eficiencia del transporte iónico resultando en valores de corriente y capacitancia inferiores a los de la F1. La F3 (Figura 16a, b, c, d), con menor contenido de CMC+SBR, mejora notablemente el rendimiento capacitivo. El electrodo E11F3CMC fabricado a 10 mm/s y secado a 70 °C (Figura 15c), alcanzó curvas más simétricas y rectangulares, con menor resistencia interna y comportamiento comparable al mejor electrodo con almidón (E6F2A). En general, la F3 supera a la F2 en todos los aspectos evaluados.

A diferencia del almidón, que favorece la formación de una estructura menos densa y porosa entre las partículas de carbón activado, el CMC+SBR tiende a generar una película más densa y uniforme alrededor de las partículas. Si esta película es demasiado gruesa, puede obstruir el acceso de los iones del electrolito a los microporos, lo que limita la capacidad de almacenamiento de carga (Varzi & Passerini, 2015). Esta característica explica por qué una menor proporción de CMC+SBR en la formulación conduce a una mejor respuesta capacitiva, al permitir una mayor exposición de los microporos y facilitar el transporte iónico.

4.3 Desempeño electroquímico

La capacitancia obtenida se utilizó como variable de respuesta en los 2 diseños experimentales. Se realizaron tres réplicas de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 5 mV/s durante 10 ciclos. Esta velocidad fue seleccionada debido a que permitió obtener los valores más altos de capacitancia. Los voltamperogramas correspondientes se encuentran documentados en los apéndices A, B, C, D, E y F.

La capacitancia específica de los electrodos evaluados con cada diseño de experimentos se calculó utilizando la ecuación 1 (Ramírez-Valencia et al., 2024).

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

Donde C_p representa la capacitancia específica, A corresponde al área bajo la curva de los voltamperogramas, m es la masa del material depositado, k la velocidad de barrido, y $(V_2 - V_1)$ denota la ventana de potencial en el voltamperograma.

En las Tablas 12, 13 y 15, se presentan los datos empleados para el análisis de los diseños experimentales realizados con el software estadístico Minitab. La Tabla 12 contiene la información sobre los factores correspondientes en cada tipo de aglomerante utilizado, mientras que las Tablas 13 y 15 muestran los valores de capacitancia calculados para las tres réplicas de los electrodos fabricados con almidón y con la combinación de CMC+SBR, respectivamente.

Tabla 12.

Información de los factores del diseño de experimentos

Factor	Niveles	Valores
Formulación	3	F1/F2/F3
Velocidad de recubrimiento	2	10 /30 mm/s
Temperatura de secado	2	T ambiente – 70°C

Tabla 13.

Resultados de capacitancia específica a 5mV/s del diseño de experimentos de los electrodos fabricados con almidón de papa como aglomerante

Tratamiento	Factor A	Factor B	Factor C	Promedio	Desviación estándar
	Formulación	Velocidad de recubrimiento (mm/s)	Temperatura de secado (°C)	Capacitancia F/g	
1	F1	10	T ambiente	66.42	3.68
2	F1	30	T ambiente	84.22	0.94
3	F1	10	70	74.96	2.96
4	F1	30	70	77.35	3.41
5	F2	10	T ambiente	79.91	1.94
6	F2	30	T ambiente	94.08	3.44
7	F2	10	70	74.37	1.09
8	F2	30	70	83.55	4.95
9	F3	10	T ambiente	60.63	0.69
10	F3	30	T ambiente	81.84	6.16
11	F3	10	70	76.20	3.02
12	F3	30	70	78.61	1.97

El análisis de varianza realizado sobre los datos de capacitancia (Tabla 13) de los electrodos fabricados con almidón como aglomerante reveló información sobre los factores que influyen en el desempeño capacitivo de los electrodos, mostrando 35 grados de libertad totales, distribuidos en 24 para el error y 11 para los factores experimentales (Tabla 14). Esto indica que una gran parte de la variabilidad en la capacitancia de los carbones activados puede ser atribuida a los factores contemplados en el modelo. El resto de la variabilidad se debe a elementos no explicados, lo que podría estar relacionado con factores no incluidos en esta fase de estudio (Montgomery, 2017).

La Tabla 14 muestra que el modelo general es significativo, con un valor de F elevado (20.75) y una probabilidad asociada extremadamente baja (0.000), lo que indica que los factores estudiados explican la variabilidad de los resultados de manera adecuada, confirmando que los efectos de

estos factores son robustos y no se deben al azar (Montgomery, 2017). Entre los factores principales, la velocidad de recubrimiento destaca como el más influyente, con un valor de F alto (106.23) y un valor de p significativamente bajo (0.000), lo que confirma su impacto directo en la capacitancia. Por otro lado, la formulación presenta una influencia moderada, mientras que la temperatura de secado tiene un efecto menos significativo, con un valor de p mayor (0.0751), lo que sugiere que su impacto es mínimo en comparación con los otros factores.

Tabla 14.

Análisis de varianza de los valores de capacitancia obtenidos de los electrodos con almidón como aglomerante

Fuente	GL	Valor F	Valor P
Modelo	11	20.75	0.000
Lineal	4	38.78	0.000
Formulación	2	24.39	0.000
Temperatura de secado	1	0.10	0.751
Velocidad de recubrimiento	1	106.23	0.000
Interacciones de 2 términos	5	13.17	0.000
Formulación*Temperatura de secado	2	14.56	0.000
Formulación*Velocidad de recubrimiento	2	0.26	0.774
Temperatura de secado*Velocidad de recubrimiento	1	36.20	0.000
Interacciones de 3 términos	2	3.64	0.042
Formulación*Temperatura de secado*Velocidad de recubrimiento	2	3.64	0.042
Error	24		
Total	35		

La gráfica de interacción para la capacitancia (Figura 17) muestra cómo las combinaciones de los factores (formulación, temperatura de secado y velocidad de recubrimiento) influyen en la respuesta capacitiva. La interacción entre la formulación y la temperatura de secado evidencia que la F2 presenta la mayor capacitancia cuando se utiliza a temperatura ambiente, mientras que las formulaciones F1 y F3 muestran un desempeño más uniforme, aunque también favorecido por la

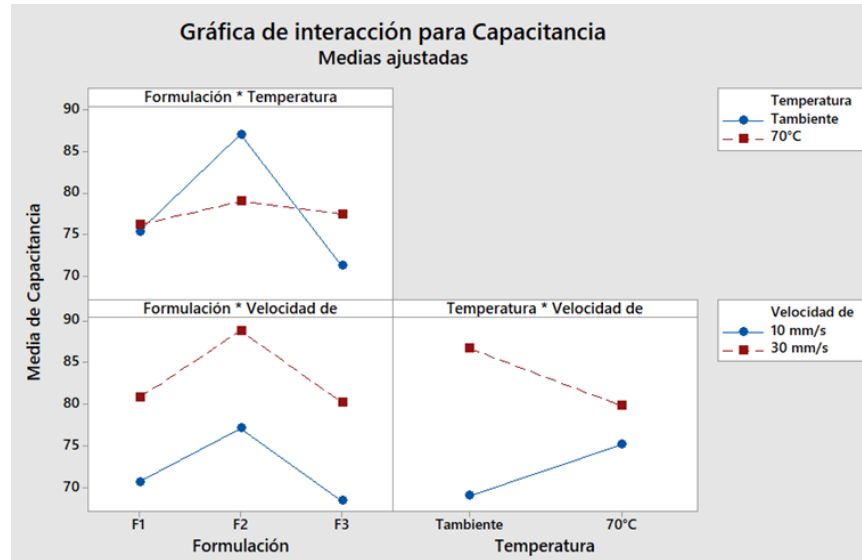
temperatura ambiente. Esto indica que la F2 es más sensible a los cambios de temperatura y su composición favorece una estructura más eficiente y estable a bajas temperaturas.

En la interacción entre la formulación y la velocidad de recubrimiento, se observa que una velocidad de recubrimiento de 30 mm/s favorece las capacitancias más altas, especialmente en la F2. Este resultado sugiere que una mayor velocidad de recubrimiento permite una deposición más uniforme y una menor resistencia interna, lo que mejora la conectividad eléctrica y el transporte iónico en los electrodos. En contraste, la velocidad de 10 mm/s muestra un desempeño más limitado en esta interacción, aunque en la F1 y F3 las diferencias son menos pronunciadas.

Finalmente, la interacción entre la temperatura y la velocidad de recubrimiento muestra que, a temperatura ambiente, la velocidad de recubrimiento de 30 mm/s genera un mejor rendimiento capacitivo. A 70 °C, las diferencias entre las velocidades son menores, pero a 30 mm/s sigue ofreciendo un desempeño ligeramente superior. Esto podría atribuirse a que el secado rápido asociado con altas temperaturas reduce las variaciones en la uniformidad de las películas depositadas, mitigando los efectos negativos de una menor velocidad.

Figura 17.

Gráfica de interacción para capacitancia de los electrodos fabricados con almidón como aglomerante



En el Diagrama de Pareto de efectos estandarizados, presentado en la Figura 18, el valor 2.06, indicado en rojo, representa el umbral de significancia estadística para este análisis, correspondiente a un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ (5%). Este umbral establece que cualquier efecto o interacción cuyo valor sea superior a 2.06 se considera estadísticamente significativo (Montgomery, 2017). El análisis del diagrama de Pareto muestra que la velocidad de recubrimiento (C) es el factor más influyente en la capacitancia, superando el umbral de significancia. La formulación (A) también tiene un impacto relevante, aunque menor. Las interacciones significativas incluyen la interacción entre la temperatura de secado y velocidad de recubrimiento (BC), lo que indica que ambos deben ajustarse conjuntamente para optimizar la capacitancia. La interacción entre la formulación y la temperatura de secado (AB) también es importante, ya que el efecto de la temperatura depende de la formulación utilizada.

Por otra parte, la temperatura de secado (B) por si sola y la interacción entre la formulación y velocidad de recubrimiento (AC) no tienen un impacto significativo. En general, la velocidad de recubrimiento y la formulación son los factores clave para maximizar la capacitancia, y las interacciones BC y AB deben considerarse en el diseño de los electrodos con almidón como aglomerante.

Figura 18.

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los electrodos fabricados con almidón como aglomerante

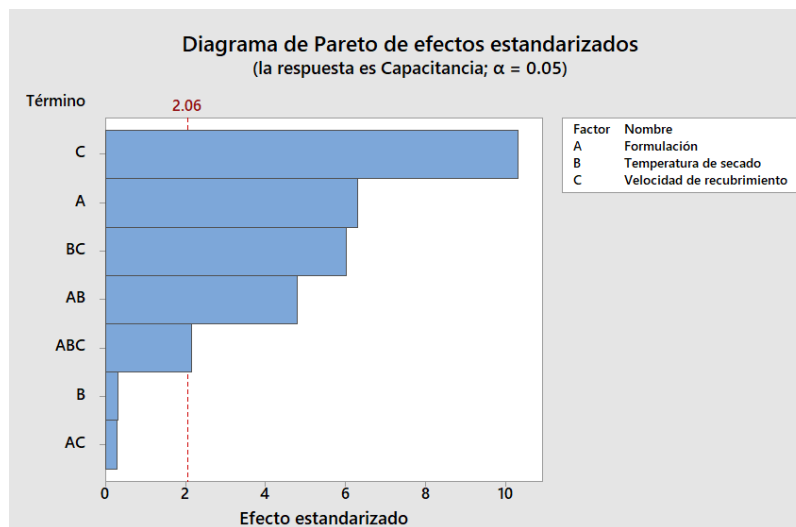


Tabla 15.

Resultados de capacitancia específica a 5mV/s del diseño de experimentos de los electrodos fabricados con CMC como aglomerante

Tratamiento	Factor A	Factor B	Factor C	Promedio	Desviación
	Formulación	Velocidad de recubrimiento (mm/s)	Temperatura de secado (°C)	Capacitancia F/g	
1	F1	10	T ambiente	72.82	0.79
2	F1	30	T ambiente	76.28	3.41
3	F1	10	70	63.02	2.50
4	F1	30	70	64.30	1.86
5	F2	10	T ambiente	26.88	5.82
6	F2	30	T ambiente	5.48	1.51
7	F2	10	70	34.35	4.24

8	F2	30	70	18.30	2.82
9	F3	10	T ambiente	80.21	3.95
10	F3	30	T ambiente	80.75	3.12
11	F3	10	70	101.02	1.42
12	F3	30	70	86.21	4.31

El análisis de varianza presentado en la Tabla 16, correspondiente a los electrodos fabricados con CMC+SBR como aglomerante, muestra que el modelo general es altamente significativo, con un valor de F de 191.66 y un valor de P de 0.000, lo que indica que los factores estudiados igualmente explican de manera adecuada la variabilidad de los resultados.

Entre los factores principales, la formulación emerge como el factor más influyente en estos tipos de electrodos, con un valor de F notablemente alto (963.85) y un valor de P de 0.000, lo que resalta su papel crucial en la determinación de la capacitancia de los electrodos. La velocidad de recubrimiento también muestra una influencia significativa (F = 31.88, P = :0.000), lo que sugiere que optimizar este parámetro es clave para mejorar el rendimiento, Por otro lado, la temperatura de secado presenta un efecto menor pero aún significativo (F = 15.41, P = 0.001).

Tabla 16.

Análisis de varianza de electrodos con CMC+SBR como aglomerantes

Fuente	GL	Valor F	Valor P
Modelo	11	191.66	0.000
Lineal	4	493.75	0.000
Formulación	2	963.85	0.000
Temperatura de secado	1	15.41	0.001
Velocidad de recubrimiento	1	31.88	0.000
Interacciones de 2 términos	5	23.52	0.000
Formulación*Temperatura de secado	2	36.75	0.000
Formulación*Velocidad de recubrimiento	2	21.55	0.000
Temperatura de secado*Velocidad de recubrimiento	1	1.00	0.327
Interacciones de 3 términos	2	7.82	0.002
Formulación*Temperatura de secado*Velocidad de recubrimiento	2	7.82	0.002

Error	24
Total	35

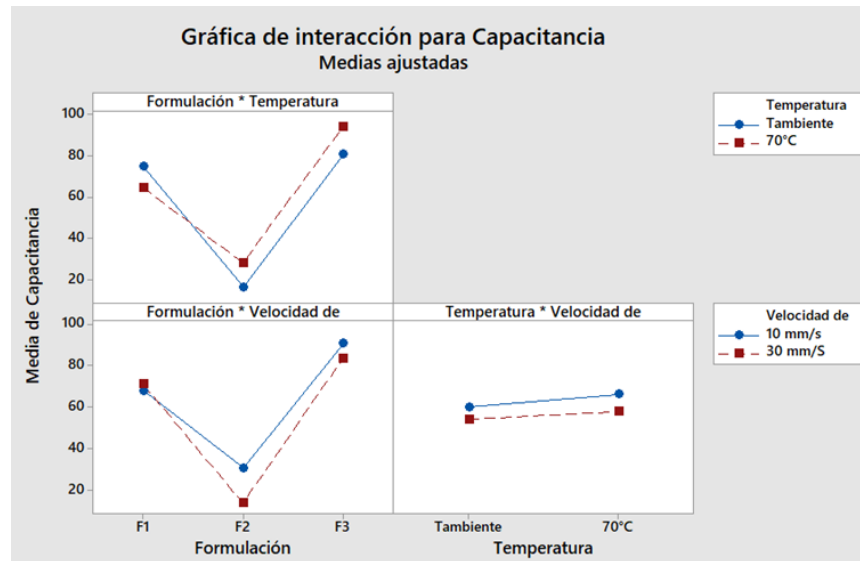
La gráfica de interacción para la capacitancia (Figura 19) muestra igualmente cómo las combinaciones de los factores (formulación, temperatura de secado y velocidad de recubrimiento) influyen en la respuesta capacitiva de los electrodos fabricados con CMC como aglomerante.

La interacción entre la formulación y la temperatura de secado revela que la F3 presenta la mayor capacitancia a 70°C, mientras que la F2 muestra un rendimiento más bajo, sin importar la temperatura. La formulación F1 tiene un desempeño intermedio, con una ligera ventaja a temperatura ambiente. Este comportamiento sugiere que la F3 es más eficiente y estable a altas temperaturas como se observó en las curvas de voltamperometría, lo que podría indicar una mejor sinergia entre la CMC+SBR y el material activo en condiciones de secado intensas. La presencia de SBR en la mezcla de CMC+SBR contribuye a acomodar los cambios de volumen del electrodo durante los ciclos de carga/descarga, proporcionando una excelente estabilidad cíclica (Arnaiz et al., 2024). Además, el SBR, al ser un elastómero, se reblandece con la temperatura, lo que facilita una mejor dispersión del material al reducir su viscosidad con el aumento de la temperatura (Song et al., 2018).

En la interacción entre la formulación y la velocidad de recubrimiento, se observa que una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s favorece capacitancias más altas, especialmente en las formulaciones F2 y F3. La formulación F2, que muestra la capacitancia más baja en términos generales, aún se beneficia de la velocidad más baja, lo que sugiere que una velocidad de recubrimiento reducida permite una deposición más controlada y uniforme, lo cual podría ser clave para mejorar la conectividad y minimizar defectos en los electrodos fabricados con CMC+SBR.

Figura 19.

Gráfica de interacción para capacitancia de los electrodos fabricados con CMC+SBR como aglomerante



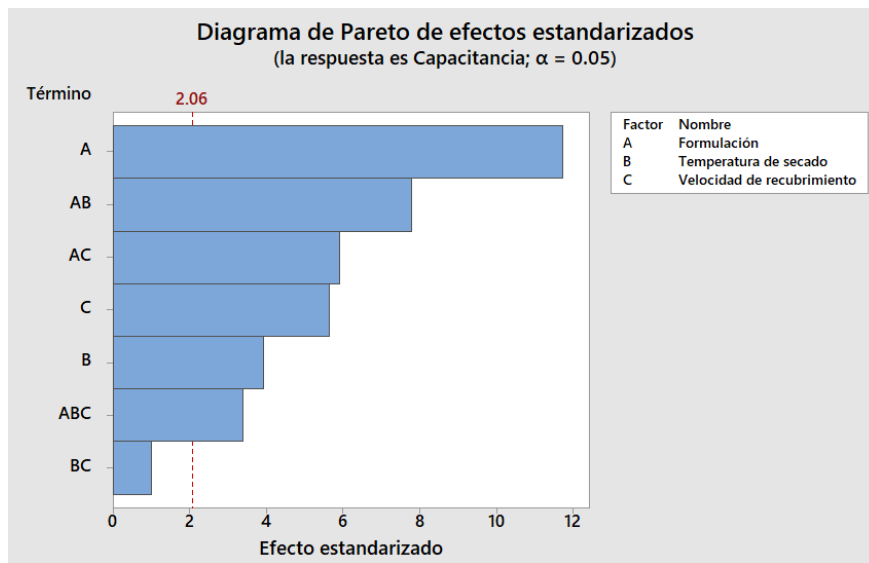
El análisis del diagrama de Pareto (Figura 20) muestra que la formulación (A) es el factor más influyente en la capacitancia, superando ampliamente el umbral de significancia (2.06). Esto indica que la composición de los electrodos tiene el mayor impacto en el desempeño capacitivo. La interacción entre la formulación y la temperatura de secado (AB) también es significativa, lo que sugiere que la respuesta capacitiva depende de cómo interactúan estos dos factores.

Las interacciones entre la formulación y velocidad de recubrimiento (AC) y la temperatura de secado (B) también presentan efectos por encima del umbral de significancia, indicando que la velocidad de recubrimiento y la temperatura influyen en el rendimiento, especialmente en combinación con la formulación. Por otra parte, la interacción de segundo orden entre la temperatura y la velocidad de recubrimiento (BC) tiene el menor efecto significativo, lo que sugiere que ajustar conjuntamente estos dos factores podría tener un impacto moderado en la

capacitancia. La interacción de tercer orden (ABC), aunque significativa, tiene un impacto menor en comparación con los efectos principales y de segundo orden.

Figura 20.

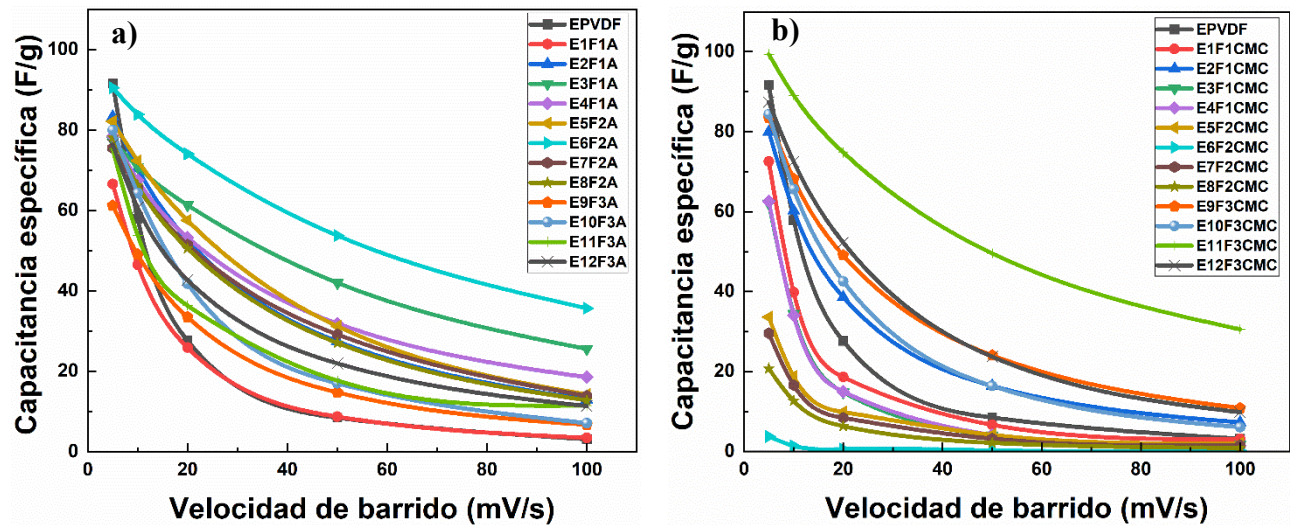
Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los electrodos fabricados con CMC+SBR como aglomerante



En las Figura 21a y b se encuentran los valores de capacitancias específicas a diferentes velocidades de barrido calculadas a partir de las voltamperometrías mostradas en las Figuras 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16, como se muestra en la ecuación 1. Tal como se indicó previamente, las capacitancias más altas se registraron a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Figura 21.

Valores de capacitancia de los electrodos con almidón y CMC + SBR a diferentes velocidades de barrido



Nota. Comportamiento de la capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido en NaCl 2M. **a)** Electrodo con almidón de papa como aglomerante. **b)** Electrodo con CMC+SBR como aglomerante

La Figura 21a muestra que el electrodo E6F2A alcanza la mayor capacitancia, de 90.51 F/g a 5 mV/s, manteniendo 35.67 F/g a 100 mV/s. Esta estabilidad se refleja en la curva de voltamperometría cíclica observada en la Figura 12b. El electrodo de almidón E6F2A exhibe una mejor retención de capacitancia al aumentar la velocidad de barrido, en comparación con el electrodo de PVDF, cuya capacitancia disminuye drásticamente de 91.63 F/g a 5 mV/s a 3.15 F/g a 100 mV/s. A diferencia de los resultados mencionados anteriormente, autores como Omran et al., (2024b) reportan capacitancias de 120 F/g utilizando almidón de maíz como aglomerante. Esta diferencia en los valores de capacitancia se atribuye al uso de carbón activado de cáscara de coco y Na_2SO_4 1M como electrolito. Asimismo, investigaciones previas han explorado el uso de otros aglomerantes biodegradables, como el quitosano. En el estudio de Salleh et al., 2021, se reportan

valores de capacitancia comparables a los obtenidos en la presente investigación, alcanzando 114.2 F/g en supercondensadores basados en grafeno.

Por otro lado, la combinación de almidón de papa y goma guar, en una proporción 75/25, mostró una excelente resistencia mecánica, logrando una relación masa/área de 7.5 mg/cm² sin presentar defectos de recubrimiento bajo condiciones de flexión (Ruschhaupt et al., 2020). Estos resultados, en conjunto con los obtenidos en el presente trabajo, refuerzan el potencial de los aglomerantes biodegradables para el desarrollo y comercialización de supercondensadores sostenibles y de alto rendimiento. A su vez, la Figura 21b presenta los valores de capacitancia obtenidos a diferentes velocidades de barrido de los electrodos fabricados utilizando la combinación de CMC+SBR como aglomerante.

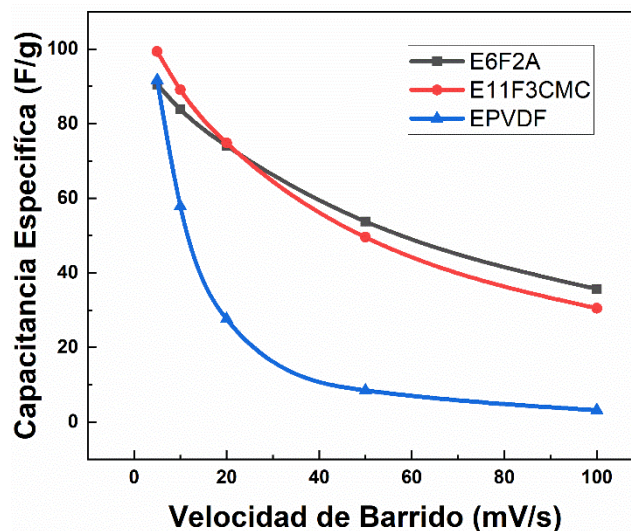
En relación con los electrodos fabricados con CMC+SBR, la Figura 21b muestra que el electrodo E11F3CMC, con el menor contenido de aglomerante, alcanzó la mayor capacitancia, registrando 99.36 F/g a 5 mV/s y 30.52 F/g a 100 mV/s. Estos valores superan los obtenidos por el electrodo fabricado con PVDF, así como por los electrodos que utilizaron almidón de papa como aglomerante. Además, el electrodo E11F3CMC mostró una mayor retención de la capacitancia (Figura 22) frente al electrodo de PVDF (EPVDF) al incrementar la velocidad de barrido, un comportamiento similar al observado en los electrodos con almidón de papa, pero con un rendimiento superior al de los electrodos de PVDF.

La investigación de Song et al., (2018), reveló que los electrodos aglomerados con CMC+SBR presentan mayor estabilidad cíclica, atribuida a las propiedades elásticas del SBR, que compensa los cambios de volumen que ocurren durante los ciclos de carga y descarga. Este mismo comportamiento se observa en el electrodo E11F3CMC en los resultados de carga y descarga presentados posteriormente (Figuras 26 y 29). Además, los electrodos de Song alcanzaron

capacitancias de hasta 95 F/g, un valor que fue superado por los electrodos de CMC+SBR en la presente investigación, lo que refleja la efectividad de la formulación utilizada y su capacidad para mantener un rendimiento electroquímico estable. Por otro lado, la investigación de Bauer et al., (2022) sobre electrodos de cebollas de carbono (nanomateriales compuestos por múltiples capas concéntricas de grafeno) destaca que el uso de CMC+SBR como aglomerante permitió obtener una capacitancia específica un 22% mayor en comparación con los electrodos de PVDF. En dicho estudio, la capacitancia específica de los electrodos con CMC reportada es de 56 F/g, mostrando un comportamiento similar al observado en los electrodos de esta investigación, aunque con valores de capacitancia inferiores.

Figura 22.

Capacitancia vs velocidades de barrido de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en NaCl

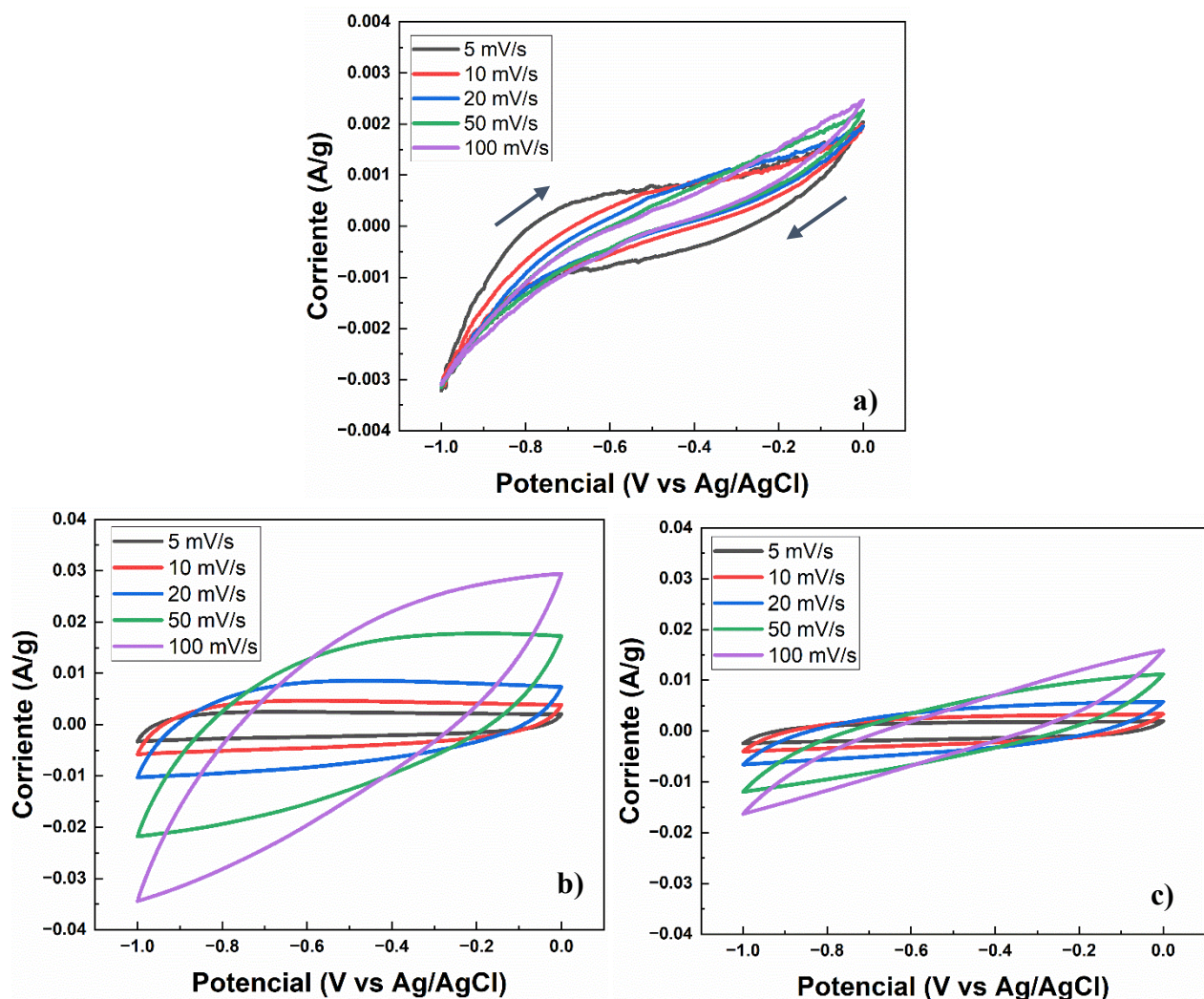


Los electrodos con mejor respuesta capacitiva de cada diseño experimental, E6F2A (fabricado con almidón) y E11F3CMC (fabricado con CMC+SBR), fueron sometidos a pruebas de carga y descarga para evaluar su desempeño a diferentes densidades de corriente (0.5, 1 y 2 A/g), junto con el blanco elaborado con PVDF. Estas evaluaciones electroquímicas se llevaron a cabo con una solución de NaCl 2M, con el propósito de dar continuidad a los resultados obtenidos en el diseño

de experimentos, y con una solución de Na_2SO_4 1M, con el objetivo de analizar el desempeño de los electrodos en diferentes electrolitos. La Figura 23 muestra la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF a diferentes velocidades de barrido en una solución de Na_2SO_4 1M. Los valores de capacitancia calculados a partir de cada curva de CV se presentan en la Tabla 19, mientras que la Figura 24 ilustra la retención de capacitancia en función del aumento de la velocidad de barrido, evidenciando el desempeño comparativo de cada electrodo bajo diferentes condiciones de operación.

Figura 23.

Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de EPVDF en 1M Na_2SO_4



Nota. **a)** Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de EPVDF. **b)** Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de E6F2A. **c)** Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de E11F3CMC en 1M de Na_2SO_4 .

Las Figuras 23 y 24 y la Tabla 19 reflejan que el electrodo con PVDF evaluado en Na_2SO_4 1M presenta una capacitancia inicial baja (20.60 F/g a 5 mV/s) que disminuye drásticamente a 0.41 F/g a 100 mV/s, reflejando una retención de solo 1.99%. Las curvas de CV (Figura 22a) muestran histéresis irregulares que sugiere una pobre eficiencia de transporte iónico como se observó en las capacitancias obtenidas.

En contraste, el electrodo con almidón (E6F2A-Figura 23b) muestra una mejor respuesta capacitiva, con una capacitancia de 67.66 F/g a 5 mV/s. Las curvas de CV mantienen una forma más rectangular, lo que refleja una mayor eficiencia capacitiva. El electrodo con CMC (E11F3CMC-Figura 23c) exhibe el mejor desempeño, alcanzando 84.96 F/g a 5 mV/s y retención de 11.04 F/g a 100 mV/s, lo que representa un 13% de la capacitancia inicial. Las curvas de CV mantienen su forma rectangular incluso a altas velocidades, lo que indica baja resistencia interna y una rápida respuesta iónica (Tran & Kalra, 2013).

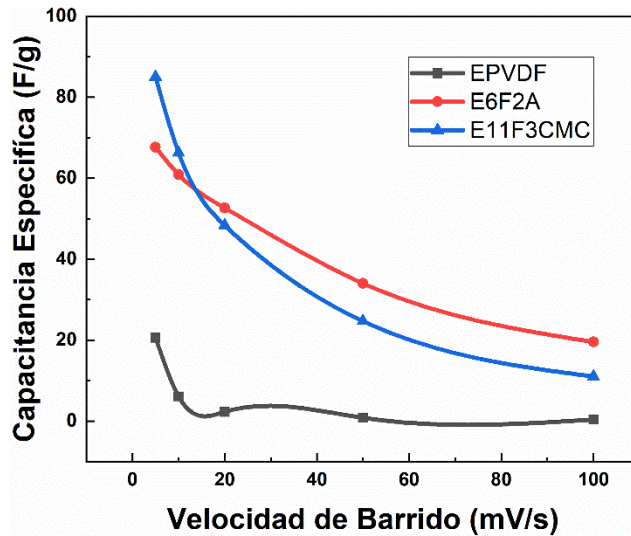
Tabla 17.

Capacitancias de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF a diferentes velocidades de barrido en Na_2SO_4 1M

Muestra/Velocidad de barrido	Capacitancia F/g				
	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s
EPVDF	20.60	6.11	2.3	0.84	0.41
E6F2A	67.66	60.89	52.65	34.04	19.58
E11F3CMC	84.96	66.30	48.35	24.71	11.04

Figura 24.

Capacitancia vs velocidades de barrido de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en Na_2SO_4 1M



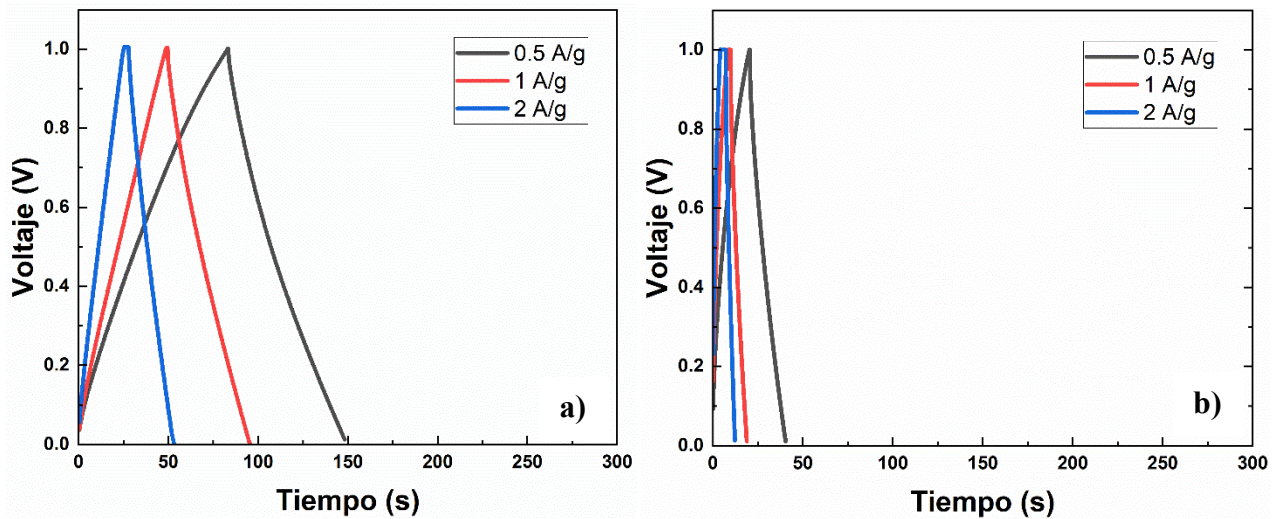
Por otra parte, el análisis de las curvas de carga y descarga galvanostática (Figuras 25, 26 y 27) muestra que todas las curvas presentan una forma triangular, característica de los supercondensadores, con un voltaje máximo cercano a 1 V. En todos los casos, se observa que, a mayores densidades de corriente, los ciclos de carga y descarga se completan con mayor rapidez. Este comportamiento puede atribuirse a la aceleración de las reacciones en la interfase electrodo-electrolito, donde el aumento en la densidad de corriente facilita una transferencia de carga más eficiente y rápida (Huang et al., 2019).

Los electrodos evaluados en 2M de NaCl presentan tiempos de descarga más prolongados en comparación con los mismos electrodos evaluados en 1M de Na_2SO_4 , lo que sugiere una mayor capacidad de almacenamiento de carga en NaCl como se evidenció en los resultados de voltametría mostrados anteriormente. Sin embargo, las curvas en NaCl exhiben una meseta en el pico de la carga, indicando una mayor resistencia interna durante el proceso de carga, lo que

ralentiza la acumulación de carga y reduce la estabilidad de la doble capa en comparación con el sulfato de sodio (Morata et al., 2015).

Figura 25.

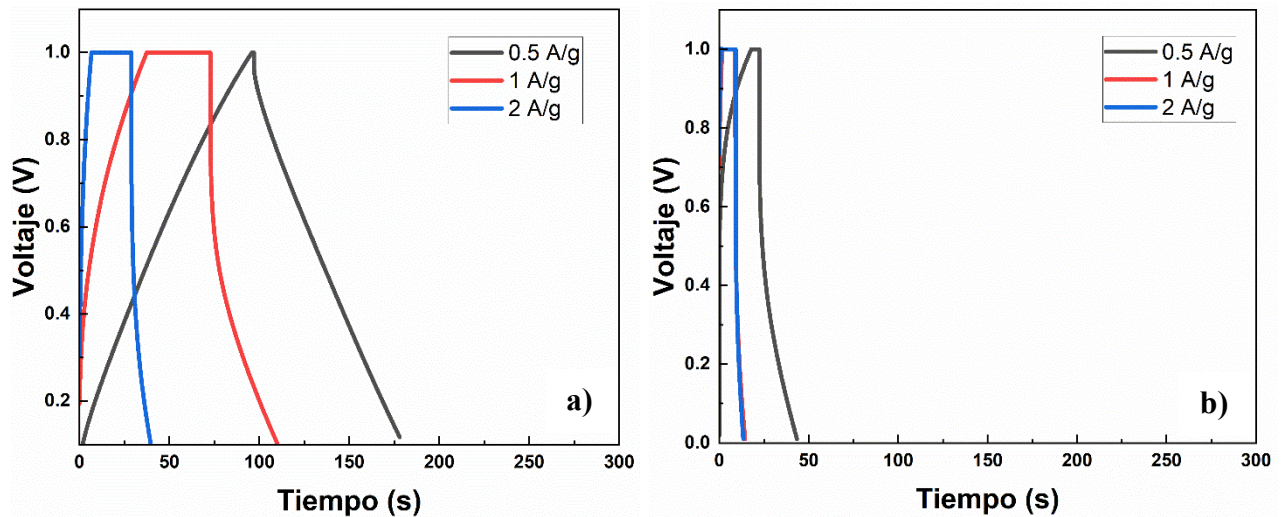
Curvas de carga y descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente del blanco PVDF



Nota. a) Curvas de carga y descarga galvanostáticas en 2M NaCl. b) curvas de carga y descarga galvanostáticas en 1M de Na₂SO₄

Figura 26.

Curvas de carga y descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente del electrodo E6F2A

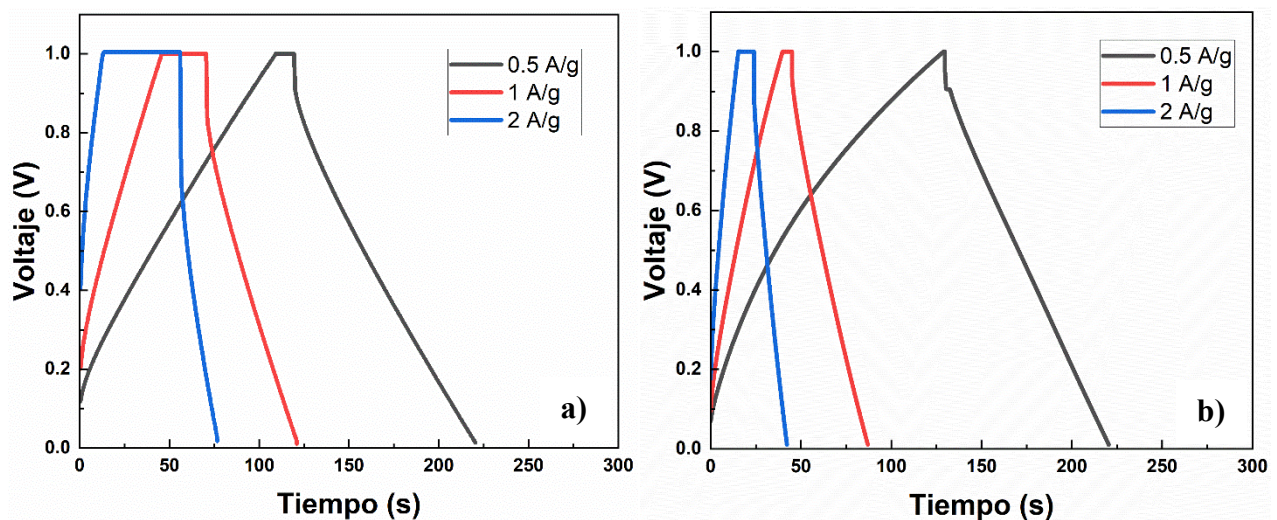


Nota. **a)** Curvas de carga y descarga galvanostáticas en 2M NaCl. **b)** curvas de carga y descarga galvanostáticas en 1M de Na_2SO_4 .

El efecto descrito, es más evidente en el electrodo con PVDF (EPVDF) (Figura 25b), donde la pendiente de descarga en Na_2SO_4 , es más pronunciada, reflejando tiempos de descarga más cortos y una rápida pérdida de energía a mayores densidades de corriente (1 y 2 A/g), donde las curvas de CV mostradas anteriormente reflejan el mismo comportamiento (Figura 23a). En el electrodo con almidón E6F2A, se observa un comportamiento similar, con una descarga más prolongada en NaCl (Figura 26a), pero con una caída más abrupta en Na_2SO_4 , lo que sugiere que, aunque la capacidad de almacenamiento de carga es menor en Na_2SO_4 , la resistencia interna también disminuye, a pesar de evidenciar un comportamiento capacitivo aceptable en las curvas de CV (Figura 23b).

Figura 27.

Curvas de carga y descarga galvanostáticas a diferentes densidades de corriente del electrodo E11F3CMC



Nota. **a)** Curvas de carga y descarga galvanostáticas en 2M NaCl. **b)** curvas de carga y descarga galvanostáticas en 1M de Na_2SO_4 .

El electrodo con CMC (E11F3CMC) (Figura 27) exhibe el rendimiento más equilibrado, con descargas más rápidas y eficientes con Na_2SO_4 y con curvas en NaCl más simétricas, aunque presenten mesetas en los picos, lo que indica una menor resistencia interna y una respuesta capacitiva más estable. Esto sugiere que el Na_2SO_4 podría ser más adecuado para aplicaciones que requieren descargas rápidas y alta eficiencia energética, mientras que NaCl resulta más beneficioso en aplicaciones que priorizan mayor capacidad de almacenamiento y estabilidad a largo plazo.

Para evaluar de manera más precisa el desempeño de los electrodos, se llevó a cabo un análisis cuantitativo detallado, enfocado en los tiempos exactos de carga y descarga. Además, se calcularon parámetros clave como la capacitancia específica, la densidad de potencia y la densidad de energía, proporcionando una comprensión más completa del rendimiento electroquímico de los electrodos.

Basándose en la Figuras 25, 26 y 27, se determinaron las capacitancias (CGD) de los tres electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF utilizando la ecuación (Ramírez-Valencia et al., 2024).

$$C_{GD} = \frac{I_d * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (2)$$

En donde I_d es la corriente de descarga (A/g), Δt el tiempo de descarga (s), m la masa del material activo (g) y ΔV la ventana de potencial (V).

En la Tabla 20 se muestran los valores de capacitancia calculados para los 3 electrodos ya mencionados.

Tabla 18.

Valores de capacitancia de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF a diferentes densidades de corriente en NaCl 2M y Na₂SO₄

Muestra/Densidad de corriente	Capacitancia F/g		
	0.5 A/g	1 A/g	2 A/g
EPVDF NaCl	84.78	90	96
EPVDF Na ₂ SO ₄	19.8	17.87	20.18
E6F2A NaCl	97.2	94.51	58.72
E6F2A Na ₂ SO ₄	20.82	11.03	16.88
E11F3CMC NaCl	111	102	84
E11F3CMC Na ₂ SO ₄	90.1	84.1	73.4

La energía y potencia específica de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en cada electrolito, fueron calculadas usando la curva de descarga extraída de las curvas de ensayos GCD y las ecuaciones 3 y 4 (Ojeda López, 2022). con la finalidad de construir el Diagrama de Ragone observado en la Figura 27a.

$$E = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{GD} * \Delta V^2}{3.6} \right] \quad (3)$$

$$P = \frac{3600 * E}{\Delta t} \quad (4)$$

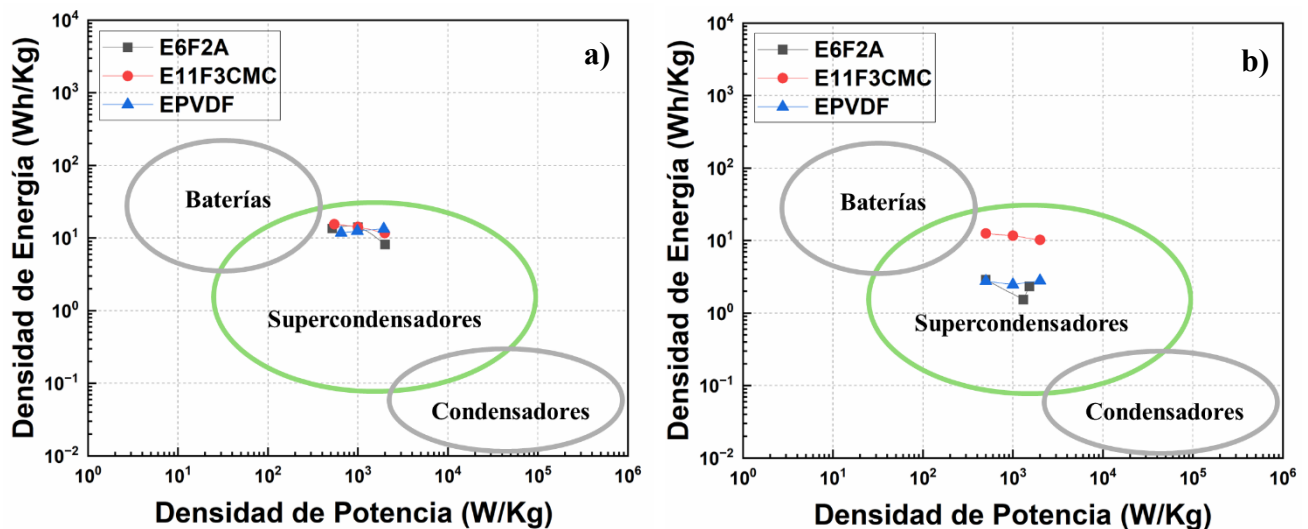
Donde, E y P son la energía y potencia específica de la celda botón en Wh/kg y W/kg, respectivamente. C_{GD} (Tabla 20), corresponde a la capacitancia obtenida en el proceso de carga y descarga en cada densidad de corriente y Δt es el tiempo de descarga del dispositivo.

Los diagramas de Ragone en la Figura 28a y 28b ilustran la relación entre la densidad de energía y la densidad de potencia para los electrodos E6F2A (almidón), E11F3CMC (CMC+SBR) y EPVDF (PVDF) en los 2 electrolitos 2M NaCl y 1M Na₂SO₄, posicionándolos dentro de la región típica de los supercondensadores (Figura 28a), con densidades de potencia entre 490 y 2000 W/kg

y densidades de energía de 2 a 16 Wh/kg. Estos valores reflejan el equilibrio característico de los supercondensadores comerciales, que ofrecen mayor densidad de potencia que las baterías, pero menor densidad de energía, mientras que superan a los capacitores convencionales en densidades de energía, aunque con una leve reducción en potencia (Joseph et al., 2024).

Figura 28.

Diagramas de Ragone de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF



Nota. Diagrama de Ragone: **a)** Electrodo E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en 2M NaCl. **b)** Electrodo E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en Na₂SO₄ 1M.

Los tres electrodos muestran valores similares de densidades de energía y de potencia en 2M de NaCl (Figura 28a), con una ligera ventaja en estabilidad para el electrodo de E11F3CMC. Sin embargo, el electrodo con CMC+SBR (E11F3CMC) sobresale, especialmente en Na₂SO₄ (Figura 28b, línea roja), alcanzando densidades de energía y potencias que se aproximan a las de supercondensadores de alto rendimiento disponibles comercialmente, lo que sugiere baja resistencia interna, excelente eficiencia iónica y rápida respuesta de carga y descarga (Kasprzak & Galiński, 2023). Este comportamiento es clave para aplicaciones que requieran entregas rápidas

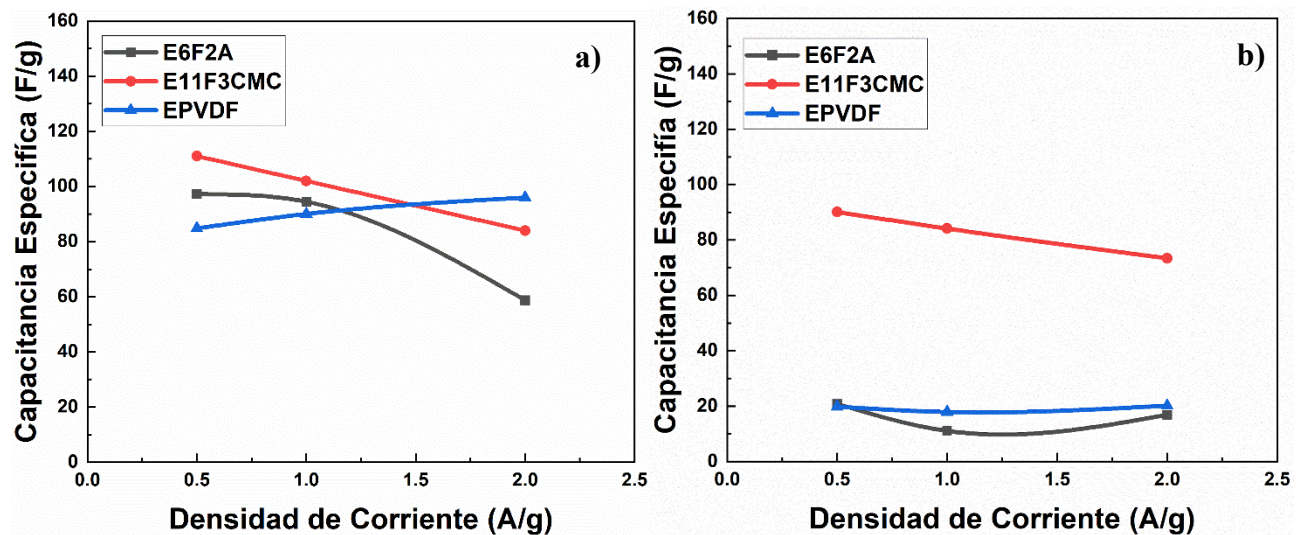
de energía con estabilidad cíclica a largo plazo, consolidando a CMC+SBR como un aglomerante altamente competitivo frente a materiales tradicionales como el PVDF.

Por otro lado, los electrodos de PVDF (EPVDF) y almidón (E6F2A) presentan rendimiento limitado, en Na_2SO_4 , puesto que estos dos electrodos presentan menores densidades de energía con respecto al electrodo de CMC. Estos resultados posicionan al electrodo de CMC+SBR (E11F3CMC) como la opción más prometedora para el desarrollo de supercondensadores avanzados.

Con los valores de capacitancia obtenidos en la Tabla 20, se elaboró la gráfica de la Figura 29 para analizar la influencia de la densidad de corriente en la capacitancia de los electrodos.

Figura 29.

Influencia de la densidad de corriente en la capacitancia específica de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF



Nota. **a)** Influencia de la densidad de corriente en la capacitancia de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en 2M NaCl. **b)** Influencia de la densidad de corriente en la capacitancia de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en 1M Na_2SO_4 .

La gráfica de la Figura 29 compara la capacitancia específica (F/g) en función de la densidad de corriente (A/g) para los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF. En 2M de NaCl (Figura 29a), el electrodo con CMC+SBR (E11F3CMC) presenta la mayor capacitancia, alcanzando 111 F/g a 0.5 A/g, aunque disminuye a 84 F/g a 2 A/g. A pesar de esta caída, sigue siendo el de mejor desempeño en este electrolito. El electrodo de almidón (E6F2A) muestra una capacitancia inicial alta de 97.2 F/g a 0.5 A/g, pero decrece significativamente a 58.72 F/g a 2 A/g, reflejando una pérdida de rendimiento con el aumento de la densidad de corriente. Por otro lado, el electrodo con PVDF tiene una capacitancia inicial de 84.78 F/g a 0.5 A/g, la cual aumenta ligeramente a 96 F/g a 2 A/g, mostrando estabilidad, pero con valores generales más bajos que los otros electrodos.

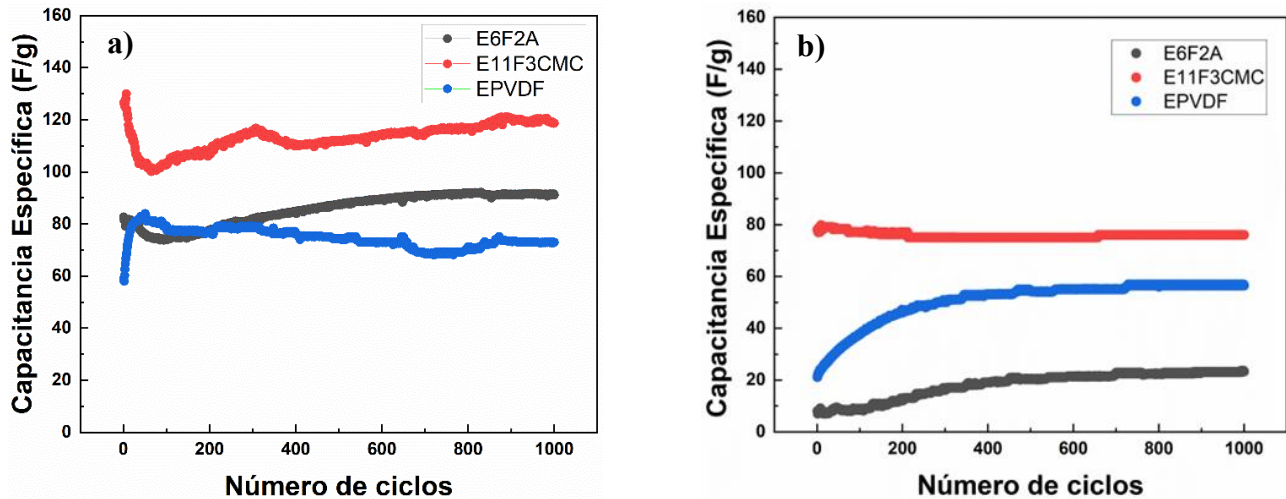
En 1M de Na_2SO_4 , el electrodo con CMC mantiene un comportamiento estable, con 90.1 F/g a 0.5 A/g y una ligera disminución a 73.4 F/g a 2 A/g. Aunque estos valores son inferiores a los obtenidos en NaCl, la pérdida de capacitancia es menos pronunciada, reflejando mejor retención a altas densidades de corriente. El electrodo con almidón muestra una caída considerable, comenzando con 20.82 F/g a 0.5 A/g y disminuye a 16.88 F/g a 2 A/g, lo que sugiere limitaciones significativas en Na_2SO_4 . El electrodo con PVDF tiene el rendimiento más bajo, con 19.8 F/g a 0.5 A/g, apenas sube a 20.18 F/g a 2 A/g, reflejando baja eficiencia en este electrolito.

Estos valores confirman que el electrodo con CMC ofrece el mejor rendimiento general en ambos electrolitos, aunque NaCl proporciona mayor capacitancia inicial, mientras que el Na_2SO_4 favorece una mejor retención y estabilidad a altas densidades de corriente.

La Figura 30 muestra la estabilidad cíclica y la retención de la capacitancia de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF al someterlos a un ensayo de carga y descarga galvanostática a 1 A/g durante 1000 ciclos.

Figura 30.

Evolución de la capacitancia específica en función del número de ciclos para los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en NaCl y Na₂SO₄



Nota. **a)** Curvas de carga y descarga galvanostáticas en NaCl 2M 1000 ciclos. **b)** Curvas de carga y descarga galvanostáticas en Na₂SO₄ 1M 1000 ciclos.

La Figura 30 muestra la evolución de la capacitancia específica (F/g) en función del número de ciclos para los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en 2M NaCl y 1M Na₂SO₄. En 2M de NaCl, el electrodo de CMC inicia con 126.54 F/g y finaliza con 118.63 F/g, mostrando una retención del 93.7%. A pesar de esta pequeña pérdida, su capacitancia sigue siendo la más alta después del ciclado. El aumento de capacitancia en los electrodos de almidón (de 82.64 F/g a 91.11 F/g, 110.2%) y PVDF (de 59.01 F/g a 73.01 F/g, 123.7%) puede atribuirse a la activación progresiva de sitios activos, una mayor humectación del material y la mejora de la accesibilidad de los electrolitos a los poros internos durante el proceso de carga y descarga (Arnaiz et al., 2024). Este efecto es común en materiales que inicialmente tienen estructura densa o limitada accesibilidad de iones, y con el ciclado, el material experimenta expansión de poros o

reordenamiento interno, lo que facilita la difusión iónica y mejora la capacitancia (Schütter et al., 2019).

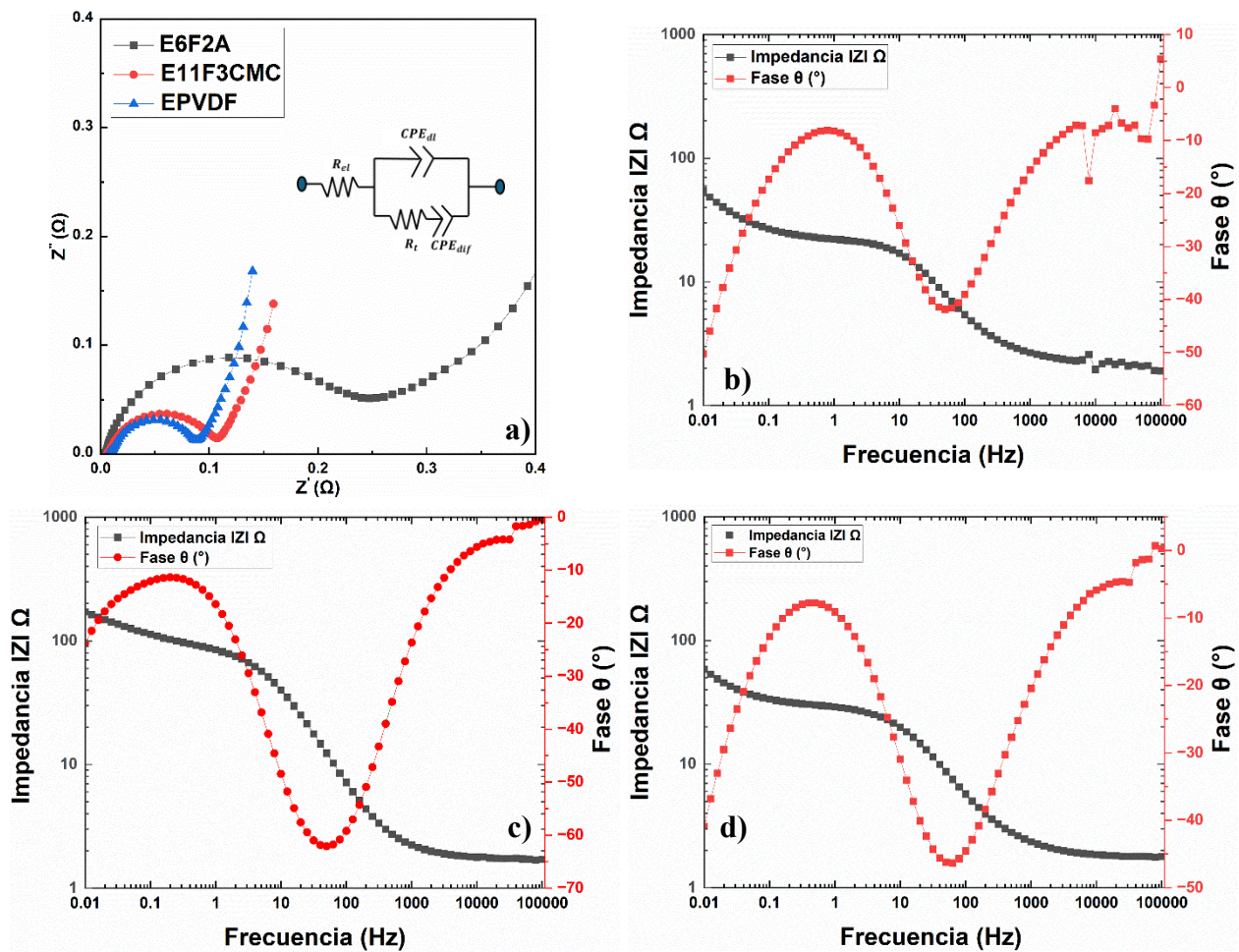
En 1M de Na_2SO_4 , el electrodo de CMC muestra una capacitancia inicial de 78 F/g, terminando con 76 F/g y una retención del 97.4%, reflejando alta estabilidad estructural y baja resistencia interna. El electrodo de almidón aumenta significativamente de 8.01 F/g a 23.32 F/g (290.9%), mientras que el PVDF pasa de 21.14 F/g a 56.44 F/g (267.1%). Este incremento lo genera el ciclado, el electrolito penetra más profundamente en los poros, reduciendo la resistencia de contacto y generando una mayor respuesta capacitiva a medida que avanza el ciclado (Schütter et al., 2019). Sin embargo, aunque los electrodos de almidón y PVDF muestran una mejora con el tiempo, su capacitancia final sigue siendo significativamente menor que la del electrodo de CMC+SBR, lo que indica que, si bien se benefician del ciclado, su estructura de base no permite alcanzar los niveles de almacenamiento del CMC+SBR. El rendimiento estable y superior del electrodo de CMC+SBR sugiere una mayor eficiencia en la difusión iónica y una estructura de poros bien desarrollada desde el inicio, lo que minimiza la dependencia de la activación progresiva.

Por otra parte, las respuestas obtenidas en la evaluación de EIS en 2M de NaCl y 1M de Na_2SO_4 se presentan en las Figuras 31 y 32 (Diagrama de Nyquist y Bode) y en la Tablas 21 y 22 (Valores del circuito). Durante la evaluación de EIS, se aplicó a las muestras un rango de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz, comenzando en las altas frecuencias donde predominan los procesos resistivos. Es en estas frecuencias altas donde inicia el semicírculo característico observado en los diagramas de Nyquist. El diámetro de este semicírculo, medido sobre el eje real, se relaciona directamente con la resistencia a la transferencia de carga de los electrodos evaluados, mientras que el coeficiente n refleja el comportamiento capacitivo de los mismos.

La respuesta obtenida en la evaluación EIS pudo ser modelada utilizando el mismo circuito equivalente para cada electrodo, compuesto por los siguientes elementos: R_{el} , CPE_{dl} , R_t y CPE_{dif} , la resistencia al electrolito, el elemento de fase constante asociado a la doble capa eléctrica, la resistencia a la transferencia de carga y el elemento de fase constante relacionado con el comportamiento difusivo respectivamente. Según el ajuste de los datos experimentales, los CPE no siguen el comportamiento ideal de los elementos Warburg y capacitivos puros, por lo que pueden modelarse mejor con CPE genéricos de fase constante.

Figura 31.

Diagramas de Nyquist y Bode de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en NaCl 2M (EIS)



Nota. **a)** Diagrama de Nyquist de los 3 electrodos. **b)** Diagrama de Bode del electrodo EPVDF. **c)** Diagrama de Bode del electrodo E6F2A. **d)** Diagrama de Bode del electrodo E11F3CMC.

El diagrama de Nyquist (Figura 31a) muestra diferencias notables en el comportamiento electroquímico de los tres electrodos en 2M de NaCl, reflejando sus distintas propiedades de superficie y naturaleza química. El electrodo EPVDF presenta el menor diámetro de semicírculo, indicando una menor resistencia a la transferencia de carga ($0.0843 \Omega g$) en comparación con el electrodo de almidón E6F2A ($0.211 \Omega g$) y CMC E11F3CMC ($0.103 \Omega g$). Esta baja resistencia se correlaciona con la ausencia de mesetas en los picos observados en las curvas de carga y descarga, lo que sugiere una menor impedancia interna durante el proceso de almacenamiento y liberación de energía (Morata et al., 2015). En contraste, los electrodos de almidón y CMC presentan mesetas resistivas, reflejando una mayor resistencia a la transferencia de carga, coherente con los valores obtenidos en la evaluación EIS.

Sin embargo, aunque el PVDF presenta baja resistencia, el valor de n ($0.761 CPE_{dl}$) mostrado en la Tabla 21 indica que el comportamiento capacitivo de la doble capa no es ideal, reflejando cierta dispersión capacitiva y heterogeneidad superficial. Por otro lado, el electrodo de almidón exhibe un valor de n ($0.887 CPE_{dl}$), lo que indica un comportamiento más aproximado a un capacitor ideal (Varzi & Passerini, 2015), pero con una alta resistencia a la transferencia de carga, en comparación con los otros electrodos. Asimismo, el electrodo de CMC presenta un comportamiento intermedio, con una resistencia de transferencia de carga moderada y un valor de n de $0.7657 CPE_{dl}$, sugiriendo una buena capacidad de almacenamiento de carga y un nivel de dispersión capacitiva aceptable.

En los diagramas de Bode, el electrodo de almidón muestra una pendiente pronunciada en la región de baja frecuencia, lo que sugiere limitaciones por difusión y acumulación de carga. El

electrodo de PVDF exhibe una menor inclinación, indicando una respuesta más rápida y homogénea, como se observó igualmente en las curvas de carga y descarga. El ángulo de fase del electrodo de almidón alcanza valores más negativos, reflejando una mayor contribución de procesos difusivos y heterogeneidad en comparación con el PVDF.

El análisis del circuito equivalente revela la presencia de dos elementos de fase constante, (CPE_{dl} y CPE_{dif}), lo que indica que la respuesta electroquímica de los electrodos está dominada tanto por la capacitancia de la doble capa como por procesos difusivos. Este comportamiento no ideal es típico de los supercondensadores reales, donde la rugosidad de la superficie, la distribución de poros y la cinética de transporte de iones contribuyen a desviaciones de la respuesta capacitiva pura (Köps et al., 2023). La mayor resistencia observada en el electrodo de almidón y la formación de mesetas en las curvas de carga y descarga en los electrodos de CMC y almidón confirman la presencia de una resistencia interna significativa, lo que reduce su eficiencia en aplicaciones de alta velocidad de barrido.

En la Tabla 21 se presentan los valores de los componentes del circuito equivalente para los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC en 2M de NaCl.

Tabla 19.

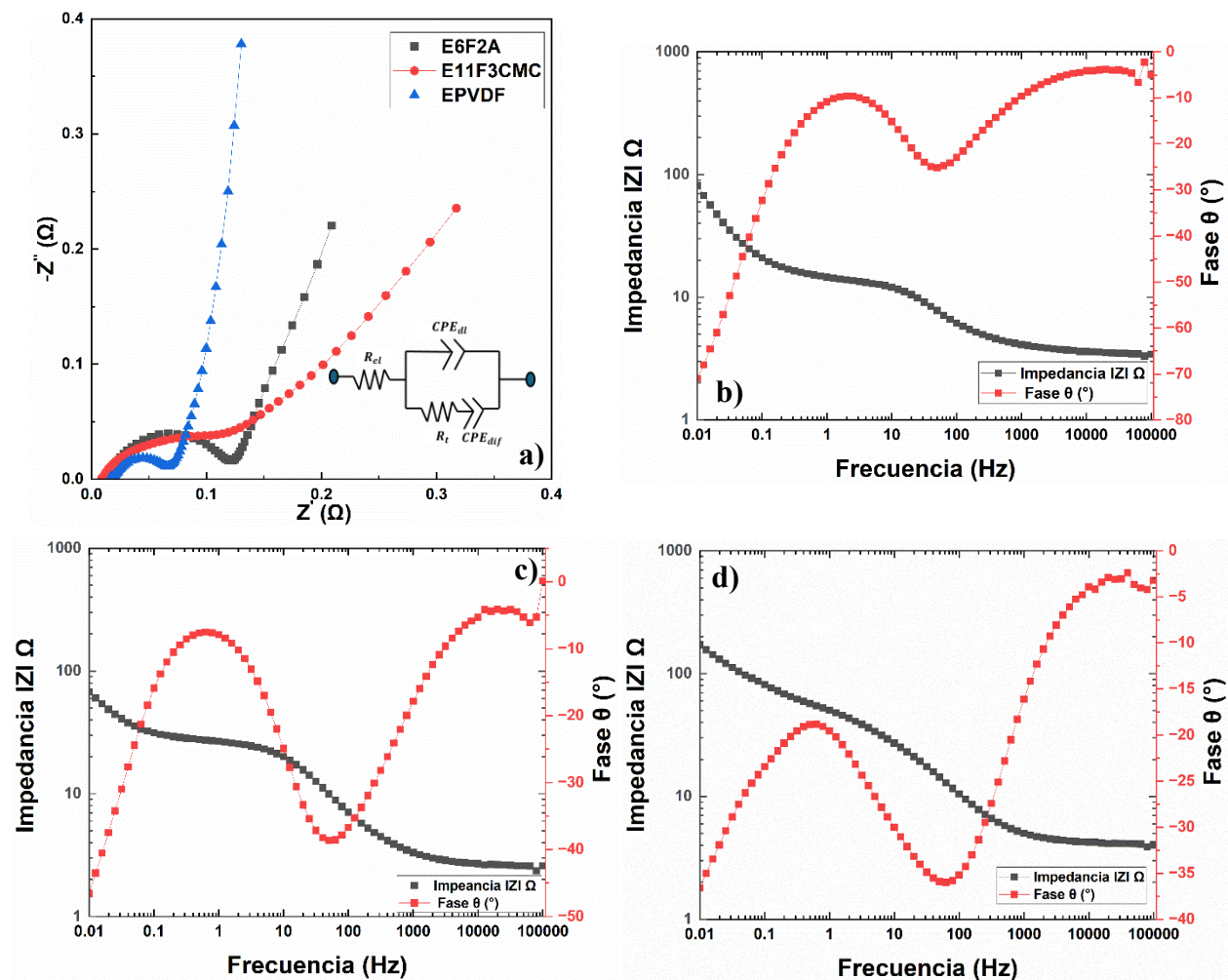
Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en NaCl 2M

Electrodo	R_{el} (Ωg)	$YoCPE_{dl}$ ($S \cdot s^n$)	n	R_{tc} (Ωg)	$YoCPE_{dif}$ ($S \cdot s^n$)	n
EPVDF	0.0085	1.611×10^{-3}	0.761	0.0843	0.197	0.789
Error (%)	1.652×10^{-2}	5.860×10^{-5}	6.810×10^{-3}	0.254	6.574×10^{-3}	1.272×10^{-2}
E6F2A	0.0043	5.864×10^{-4}	0.8872	0.211	3.908×10^{-2}	0.495
Error (%)	1.913×10^{-2}	2.051×10^{-5}	8.231×10^{-3}	1.483	1.713×10^{-3}	1.196×10^{-2}
E11F3CMC	0.0064	1.415×10^{-3}	0.7657	0.103	0.204	0.764
Erros (%)	1.416×10^{-2}	5.085×10^{-5}	5.729×10^{-3}	0.342	8.991×10^{-3}	1.644×10^{-2}

En la Figura 32 se evidencian los diagramas obtenidos de Nyquist y Bode de los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC evaluados con 1M de Na_2SO_4 y en la Tabla 22, se exponen los valores obtenidos de los componentes del circuito equivalente.

Figura 32.

Diagramas de Nyquist y Bode de los electrodos E6F2A, E11F3CMC y EPVDF en Na_2SO_4 1M (EIS)



Nota. **a)** Diagrama de Nyquist de los 3 electrodos. **b)** Diagrama de Bode del electrodo EPVDF. **c)** Diagrama de Bode del electrodo E6F2A. **d)** Diagrama de Bode del electrodo E11F3CMC.

Los resultados EIS con respecto a 1M de Na_2SO_4 , pudieron ser modelados bajo el mismo circuito equivalente de los resultados EIS con 2M de NaCl. El diagrama de Nyquist (Figura 32a) revela que el electrodo de PVDF (EPVDF), exhibe el menor valor de diámetro del semicírculo, indicando una baja resistencia a la transferencia de carga ($0.057 \Omega\text{g}$) como se evidenció en 2M de NaCl, mientras que los electrodos de almidón y CMC presentaron resistencias a la transferencia de carga más altas de $0,113 \Omega\text{g}$ y $0,090 \Omega\text{g}$, pero inferiores a los de NaCl, lo que sustenta la estabilidad cíclica observada en la Figura 30b, respectivamente. Sin embargo, a pesar de la alta resistencia a la transferencia de carga, los electrodos de almidón y CMC alcanzan la mayor capacitancia específica, lo que a primera vista puede parecer contradictorio.

Esta discrepancia se explica por el papel dominante de la superficie específica accesible y la morfología del electrodo en la acumulación de carga. El CMC, al ser un aglutinante más disperso y menos denso que el PVDF, puede cubrir y bloquear menos la superficie del material activo, lo que permite que una mayor área esté disponible para la interacción con el electrolito (Köps et al., 2023). Esto resulta en una mayor cantidad de sitios activos electroquímicos de carga y contribuyen a una mayor capacitancia específica, como se evidenciaron en los resultados mostrados anteriormente.

La Tabla 22 muestra que los valores de n de los CPE_{dl} se encuentran entre 0.5 y 1, lo que indica que la respuesta capacitiva de los electrodos no es completamente ideal. Este comportamiento, similar al observado en el análisis EIS con NaCl, sugiere una combinación de características de la doble capa eléctrica con procesos difusivos. Dichos procesos pueden estar directamente relacionados con la morfología del electrodo y la naturaleza de sus componentes, reflejando posibles irregularidades estructurales, heterogeneidad en la superficie o limitaciones en la difusión de iones a través del material activo (Joseph et al., 2024).

Tabla 20.

Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en Na₂SO₄ 1M

Electrodo	R_{el} (Ωg)	$YoCPF_{dl}$ ($S \cdot s^n$)	n	R_{tc} (Ωg)	$YoCPF_{dif}$ ($S \cdot s^n$)	n
EPVDF	0.017	3.23×10^{-3}	0.6694	0.057	0.139	0.864
Error (%)	2.924×10^{-2}	2.304×10^{-4}	1.148×10^{-2}	0.195	2.696×10^{-3}	8.137×10^{-3}
E6F2A	0.0116	1.498×10^{-3}	0.729	0.113	0.166	0.785
Error (%)	2.096×10^{-2}	6.513×10^{-5}	6.856×10^{-3}	0.3181	5.698×10^{-3}	1.321×10^{-2}
E11F3CMC	0.0090	1.918×10^{-3}	0.678	0.090	2.886×10^{-2}	0.500
Erros (%)	3.414×10^{-2}	1.054×10^{-4}	1.239×10^{-2}	1.999	1.379×10^{-3}	1.557×10^{-2}

A partir de los resultados de impedancia, se calculó la capacitancia efectiva en la superficie del electrodo (C1) y la capacitancia efectiva asociada a los procesos difusivos a través del electrodo poroso (C2), utilizando la ecuación de Brug (Hirschorn et al., 2010) para los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3 CMC. Adicionalmente, se determinó la capacitancia a 0.01 Hz mediante el cálculo directo, empleando la ecuación 5 (Wang et al., 2016), presentada a continuación.

$$C = \frac{1}{2\pi f |Z|} \quad (5)$$

Donde C representa la capacitancia efectiva en faradios (F), f es la frecuencia en hercios (Hz) (generalmente 0.01 Hz o la frecuencia más baja disponible) y $|Z|$ corresponde a la parte imaginaria de la impedancia en ohmios (Ω), obtenida del diagrama de bode a la frecuencia más baja.

Así mismo, el tiempo característico (τ) es un parámetro fundamental en la evaluación de la cinética de carga y descarga de los electrodos, que se define como (Etman et al., 2023):

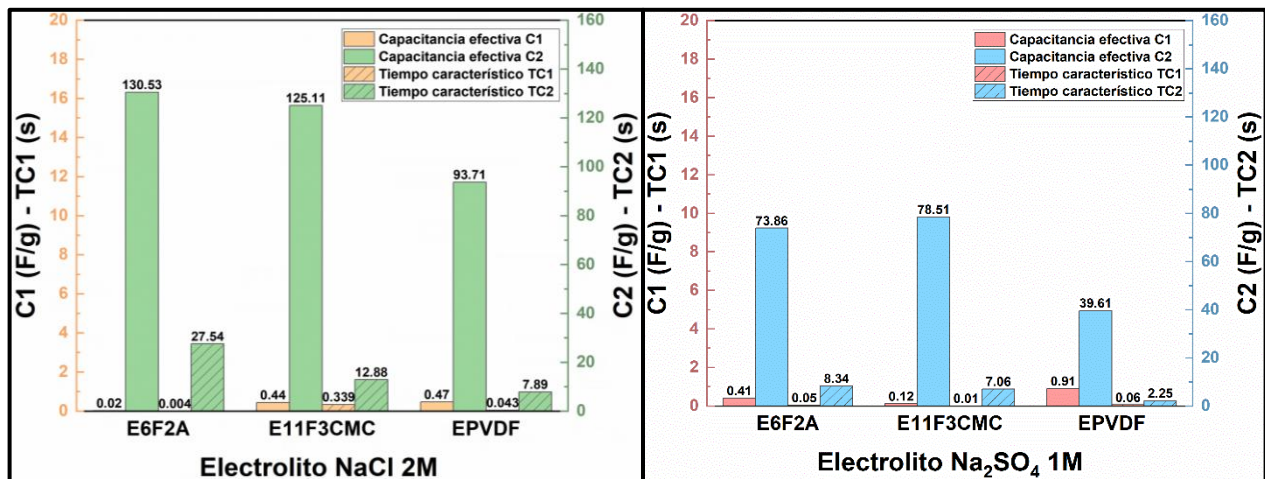
$$\tau = R_{eq} C_{eff} \quad (6)$$

Donde, R_{eq} representa la resistencia equivalente del sistema y C_{eff} es la capacitancia efectiva ($C1-C2$).

La Figura 33 presenta los valores de capacitancias efectivas junto con sus respectivos tiempos característicos.

Figura 33.

Capacitancias efectivas ($C1_{dl} - C2_{Dif}$) y tiempos característicos ($TC1_{dl} - TC1_{dif}$) por EIS y CV de los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC



El análisis de las capacitancias efectivas de la doble capa ($C1$) y de los procesos difusivos ($C2$), presentadas en la Figura 33, permite comprender los mecanismos de almacenamiento de carga y su relación con la estructura y composición de los electrodos. A partir de los resultados obtenidos en NaCl 2M y Na₂SO₄ 1M, se observa que los valores de $C1$ y $C2$ varían significativamente en función del aglomerante utilizado y la naturaleza del electrolito.

En NaCl 2M, los electrodos E6F2A y E11F3CMC presentan valores de $C2$ significativamente más altos que $C1$, lo que indica que el almacenamiento de carga está dominado por procesos difusivos dentro de la estructura porosa del material. En contraste, el electrodo EPVDF, aunque

muestra una menor C_2 , exhibe los tiempos característicos más bajos (TC_1 y TC_2), lo que sugiere una formación más rápida de la doble capa. Sin embargo, su almacenamiento de carga total es menor, lo que limita su capacidad en aplicaciones donde se requiera una alta densidad de energía.

En Na_2SO_4 1M, se observa una disminución en las capacitancias absolutas en todos los electrodos, lo que sugiere que la movilidad iónica es menor en este medio en comparación con $NaCl$ 2M. Sin embargo, la relación entre C_1 y C_2 se mantiene, con los electrodos de almidón y CMC exhibiendo una mayor contribución de los procesos difusivos, mientras que PVDF mantiene su menor C_2 , lo que indica que la accesibilidad de los iones dentro del material sigue siendo más limitada en este sistema.

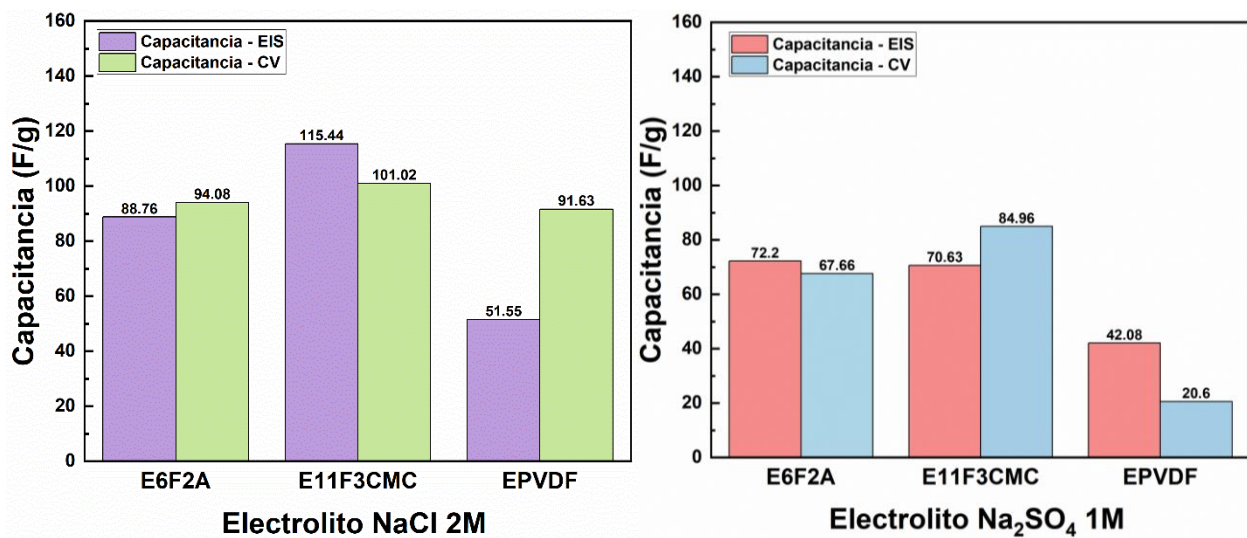
Si el objetivo es priorizar una alta potencia (rápida entrega de carga), un electrodo con mayor C_1 y menor TC_1 sería el más adecuado. En este caso, EPVDF presenta la menor resistencia a la transferencia de carga, lo que favorece un rápido almacenamiento y entrega de energía en la interfase electrodo – electrolito. Sin embargo, su baja C_2 indica que el material no optimiza el almacenamiento a largo plazo, lo que podría reducir su rendimiento en aplicaciones que requieran una mayor densidad de energía.

Por otra parte, si el objetivo es maximizar la densidad de energía, los procesos difusivos deben jugar un papel importante. En este sentido, E6F2A y E11F3CMC presentan los mayores valores de C_2 , aunque con diferencias en su movilidad iónica. E6F2A, a pesar de su alta capacitancia difusiva, presenta los tiempos característicos más elevados, lo que sugiere limitaciones en la movilidad iónica. En contraste, E11F3CMC muestra un equilibrio más favorable, con una alta C_2 , pero tiempos característicos más bajos, lo que indica una mayor accesibilidad de los iones sin comprometer la estabilidad del almacenamiento de carga.

Asimismo, el análisis comparativo entre las capacitancias obtenidas por EIS y CV en NaCl 2M y Na₂SO₄ 1M permite identificar diferencias en los mecanismos de almacenamiento de carga según el electrolito y el aglomerante utilizado. En general, EIS refleja la capacitancia total del sistema, incluyendo la doble capa y los procesos difusivos, mientras que CV captura principalmente la respuesta de la doble capa electroquímica. En la Figura 34 se evidencian los valores de capacitancia obtenidos por el método directo de EIS y por CV a 5 mV/s.

Figura 34.

Comparación capacitancias obtenidas por EIS y CV de los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC



En NaCl 2M, la capacitancia obtenida por EIS es superior a la obtenida por CV en el electrodo E11F3CMC, lo que indica una fuerte contribución de los procesos difusivos al almacenamiento de carga. Este comportamiento es coherente con su alta capacitancia efectiva difusiva ($C_2=125.11\text{F/g}$), lo que evidencia que la carga se almacena en gran medida dentro de la estructura porosa del electrodo, favoreciendo la movilidad iónica. En contraste, EPVDF muestra la mayor

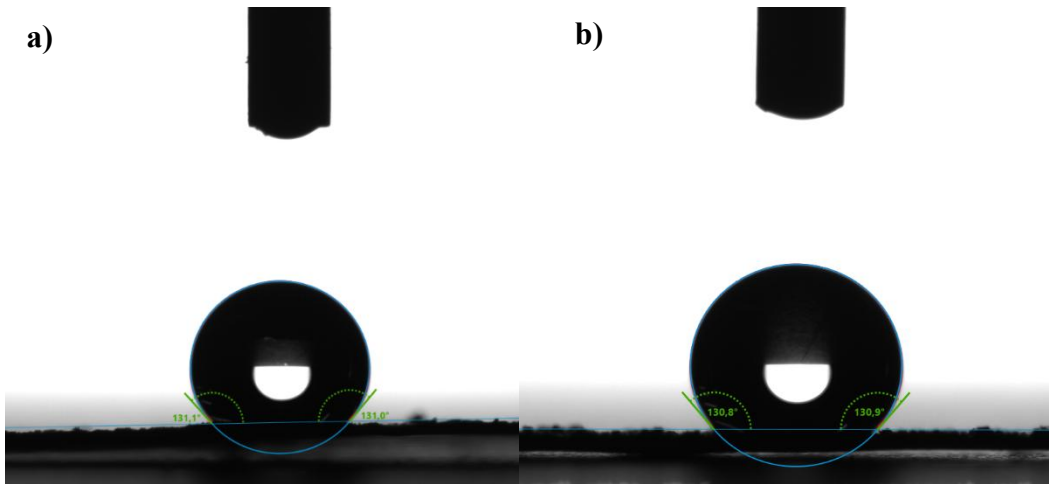
diferencia, pero en sentido inverso: su capacitancia por CV (91.63 F/g) supera significativamente a la obtenida por EIS (51.55 F/g), lo que sugiere que este electrodo almacena carga predominantemente en la doble capa eléctrica, con una menor contribución de procesos difusivos en comparación con los otros materiales.

En Na_2SO_4 1M, la relación entre EIS y CV cambia considerablemente. E11F3CMC es el único electrodo donde la capacitancia por CV supera a la de EIS (84.96 F/g vs. 70.63 F/g), lo que indica que, en este electrolito, la acumulación de carga en la doble capa es más eficiente y predominante. En el caso de E6F2A, los valores de capacitancia obtenidos por ambas técnicas son similares (72.2 F/g por EIS vs. 67.66 F/g por CV), lo que sugiere un comportamiento equilibrado entre la doble capa y los procesos difusivos. Por otro lado, EPVDF muestra una marcada discrepancia (42.08 F/g por EIS vs. 20.6 F/g por CV), reflejando nuevamente una menor accesibilidad iónica y una capacidad de almacenamiento más limitada en comparación con los otros electrodos.

Adicionalmente, en las Figuras 35 y 36 se exponen los resultados de ángulo de contacto de los electros EPVDF, E6F2A y E11F3CMC, los cuales, presentaron el mejor desempeño capacitivo a lo largo de la investigación.

Figura 35.

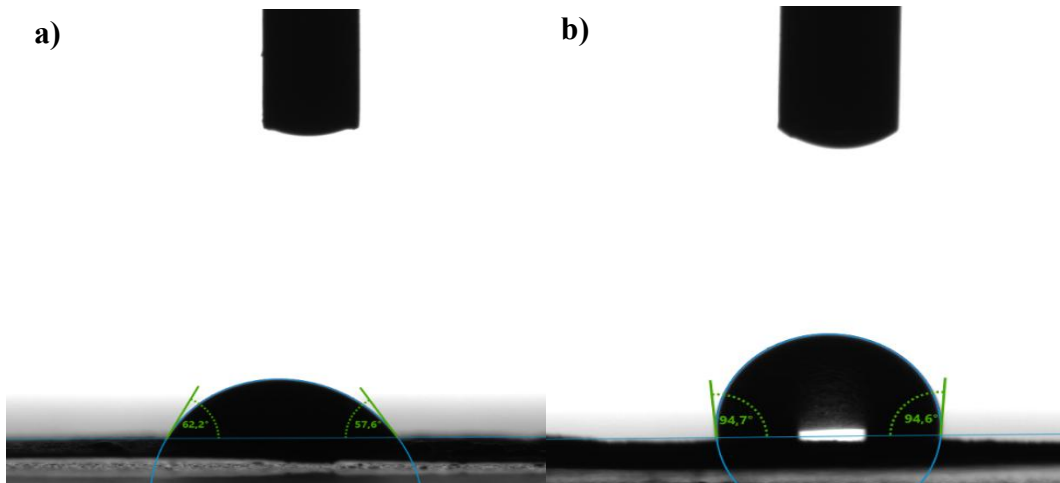
Análisis del ángulo de contacto para el electrodo EPVDF



Nota. **a)** valor del ángulo de contacto en 2M de NaCl. **b)** valor del ángulo de contacto en 1M de Na_2SO_4 .

Figura 36.

Análisis del ángulo de contacto para el electrodo E11F3CMC



Nota. **a)** valor del ángulo de contacto en 2M de NaCl. **b)** valor del ángulo de contacto en 1M de Na_2SO_4 .

El análisis de ángulo de contacto (Figuras 35 y 36) reveló importantes diferencias en la humectabilidad y naturaleza de las superficies de los electrodos evaluados en NaCl y Na_2SO_4 . El electrodo de PVDF (EPVDF) mostró un ángulo de contacto promedio de 131.05° en 2M NaCl (Figura 33a) y 130.85° en 1M Na_2SO_4 (Figura 33b), indicando una superficie altamente hidrofóbica. Esto implica que el PVDF repele el agua, lo que puede atribuirse a su baja afinidad con el electrolito y su estructura química no polar (Joseph et al., 2024). La consistencia en los valores de ángulo de contacto en ambos electrolitos sugiere que el PVDF mantiene su comportamiento hidrofóbico independientemente del medio acuoso, lo que puede influir en una menor humectabilidad y una interfase electrodo-electrolito menos favorable para la retención de la capacitancia, como se evidenció en los resultados mostrados anteriormente (Song et al., 2018).

En contraste, el electrodo con CMC exhibió un comportamiento diferente dependiendo del electrolito. En NaCl, el ángulo de contacto promedio fue de 59.8° (Figura 36a), reflejando una naturaleza hidrofílica. Sin embargo, en sulfato de sodio, el ángulo de contacto aumentó a 94.65° (Figura 36b), indicando una reducción en la hidrofiliidad manteniéndose en el límite del umbral hidrofóbico (90°). Este aumento puede deberse a interacciones específicas entre el CMC y el sulfato, que modifican la tensión superficial del electrodo (Y. Zhang et al., 2024).

Por otro lado, el electrodo de almidón mostró una absorción completa de la gota con ambos electrolitos, lo que impidió la obtención de un valor de ángulo de contacto. Este comportamiento hidrofílico sugiere que el almidón tiene una alta afinidad con el agua, facilitando una mayor difusión de iones a través de su superficie (Aristizábal et al., 2007). Esta característica podría explicar, en parte, porque el electrodo de almidón alcanzó valores de capacitancia superiores a los del electrodo de PVDF, a pesar de presentar una mayor resistencia a la transferencia de carga en 2M NaCl y 1M de Na_2SO_4 . La mayor difusión iónica y el acceso efectivo al material activo podrían

haber compensado la resistencia a la transferencia de carga, contribuyendo así a mejorar el almacenamiento de carga del electrodo de almidón.

La influencia de los aglomerantes fue clave en el rendimiento electroquímico. CMC+SBR y almidón promovieron una mejor humectabilidad, facilitando el acceso a los sitios activos, mientras que PVDF, debido a su hidrofobicidad, limitó la accesibilidad iónica y redujo la capacitancia del electrodo. Esto se reflejó en las capacitancias obtenidas por EIS y CV, donde E6F2A y E11F3CMC presentaron mayores capacitancias efectivas y específicas debido a una mayor contribución de los procesos difusivos. En cambio, EPVDF mostró menores valores, lo que concuerda con su menor interacción con el electrolito. El análisis de EIS reveló diferencias en la resistencia interna de los electrodos. EPVDF presentó la menor resistencia de transferencia de carga, lo que favorece una rápida respuesta, pero exhibió la mayor resistencia del electrolito, indicando una pobre interacción con la solución iónica. En contraste, E6F2A y E11F3CMC mostraron menor resistencia del electrolito, confirmando una mejor accesibilidad iónica, aunque su mayor resistencia de transferencia de carga sugiere una movilidad electrónica más limitada.

En NaCl 2M, E11F3CMC mostró una capacitancia por EIS superior a la de CV, evidenciando un almacenamiento dominado por procesos difusivos ($C_2=125.11\text{F/g}$). En contraste, EPVDF presentó la mayor diferencia en sentido contrario, con una capacitancia mayor por CV (91.63 F/g) que por EIS (51.55 F/g), lo que indica un almacenamiento predominantemente en la doble capa eléctrica.

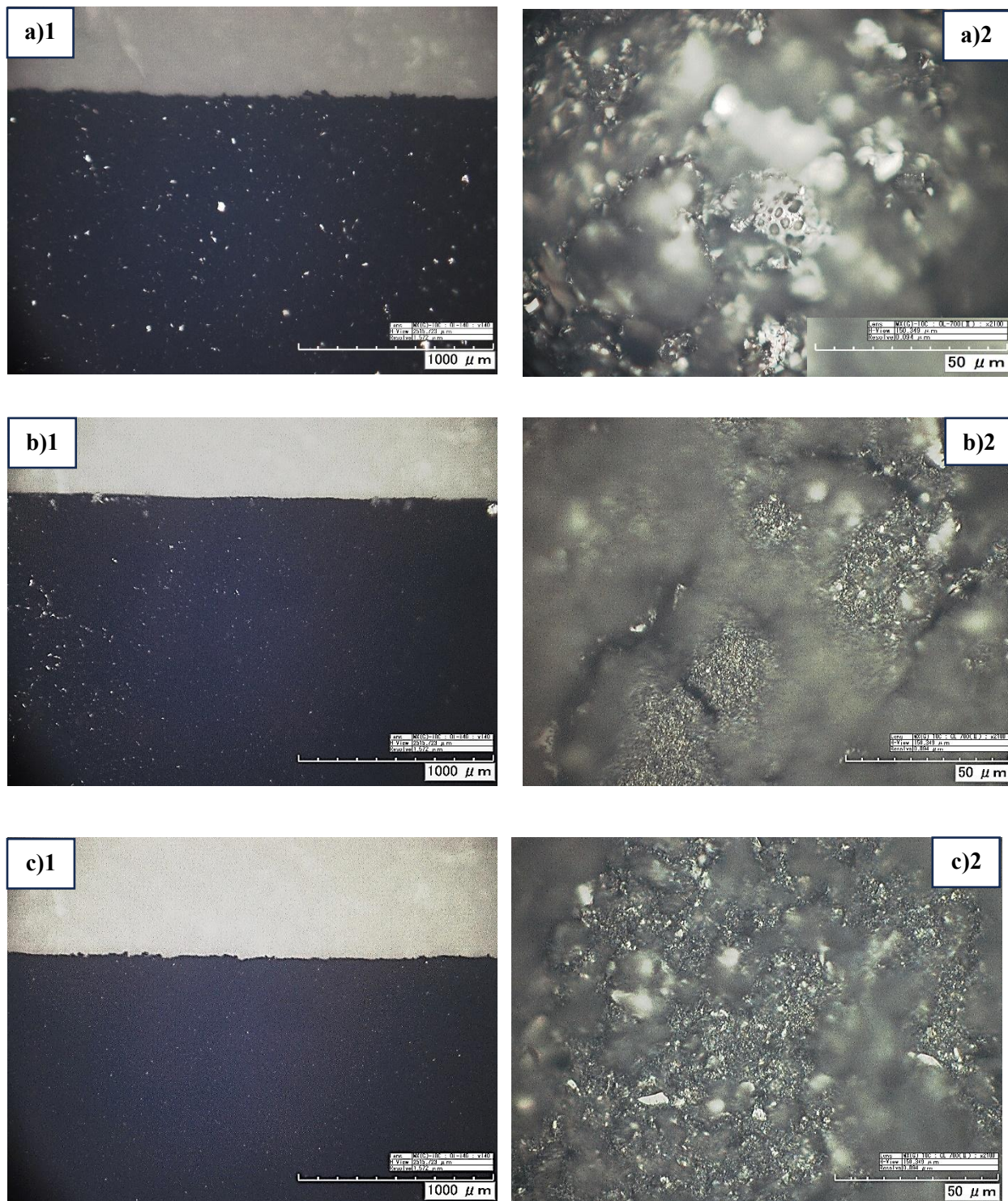
En Na_2SO_4 1M, la relación entre EIS y CV cambió. E11F3CMC fue el único electrodo donde la capacitancia por CV superó a la de EIS (84.96 F/g vs. 70.63 F/g), lo que indica una mayor eficiencia en la acumulación de carga en la doble capa. E6F2A presentó valores similares en ambas técnicas (72.2 F/g por EIS vs. 67.66 F/g por CV), sugiriendo un equilibrio entre mecanismos de

almacenamiento, mientras que EPVDF mantuvo una diferencia significativa (42.08 F/g por EIS vs. 20.6 F/g por CV), reflejando una menor accesibilidad iónica. Los tiempos característicos (TC2) refuerzan estas tendencias. En NaCl 2M, E6F2A presentó el TC2 más alto (27.54 s), lo que indica un almacenamiento más lento y dependiente de procesos difusivos, mientras que EPVDF, con el menor TC2 (7.89 s), confirmó su rápida formación de la doble capa. En Na₂SO₄ 1M, los TC2 fueron menores en todos los electrodos, lo que sugiere que los procesos difusivos son menos relevantes, favoreciendo una respuesta más rápida en carga y descarga.

Finalmente, la Figura 37 muestra la morfología superficial de los electrodos EPVDF, E6F2A y E11F3CMC. En la Figura 37a, el electrodo EPVDF presenta espacios sin recubrir en el colector de corriente (zonas blancas). En contraste, las Figuras 37b y 37c, reflejan que los electrodos E6F2A y E11F3CMC poseen un recubrimiento más homogéneo. Esta mayor homogeneidad del recubrimiento explica porque, a pesar de que los electrodos con almidón y CMC presentan mayor resistencia a la transferencia de carga, lograron valores superiores de capacitancia y mejor retención a diferentes velocidades de barrido, puesto que poseen menos sitios inactivos de carga.

Figura 37.

Imágenes de microscopía confocal de la superficie de los electrodos EPVDF, E6F2A, E11F3CMC



Nota. a) Superficie del electrodo EPVDF (a1-140X, a2 2100X). **b)** superficie del electrodo E6F2A (b1-140X, b2 2100X). **c)** superficie del electrodo E11F3CMC (c1-140X, c2 2100X).

Un recubrimiento heterogéneo, como el observado en el electrodo de PVDF (Figura 37a), puede dar lugar a la formación de zonas muertas o regiones donde el material activo no está en contacto efectivo con el electrolito. Esto limita la participación del material activo en el almacenamiento de energía, reduciendo la capacitancia y afectando negativamente el rendimiento del electrodo (Bauer et al., 2022). Aunque el PVDF mostró baja resistencia a la transferencia de carga en ambos electrolitos, su naturaleza hidrofóbica afectó la humectabilidad del electrodo. Esto impidió que el electrolito penetrara completamente en toda la superficie, restringiendo el acceso a ciertas áreas, lo que redujo la eficiencia del almacenamiento de carga, especialmente en un recubrimiento heterogéneo.

En contraste, los electrodos de almidón y CMC, debido a su mayor homogeneidad en el recubrimiento, favoreció una mejor humectabilidad y distribución del electrolito. Esta propiedad facilita un mayor contacto del material activo con el electrolito, permitiendo una mayor participación en el proceso de almacenamiento de energía. Como resultado, estos electrodos lograron mayores valores de capacitancia y mejor retención de energía, superando el desempeño de los electrodos con PVDF.

5. Conclusiones

La formulación de electrodos a partir de residuos del cacao utilizando almidón de papa y la combinación de CMC+SBR como aglomerantes, disueltos en agua, permitió desarrollar electrodos con desempeño electroquímico superior al de los fabricados con PVDF y NMP (aglomerante y solvente comercial), utilizando el mismo material activo. A lo largo de 1000 ciclos a 1A/g en 2M de NaCl, el electrodo con 12% de almidón (E6F2A) logró una retención del 110.2% y una capacitancia específica de 91.11 F/g, mientras que el electrodo con 8% de CMC+SBR (E11F3CMC) alcanzó una retención de 93.7% y una capacitancia superior de 118.63 F/g, mostrando mayor estabilidad cíclica y mejores valores de capacitancia, que los electrodos con PVDF que alcanzaron 73.01 F/g con una retención del 123.7%. El mejor desempeño de los electrodos con CMC se atribuye a su menor resistencia a la transferencia de carga y superficie más homogénea frente a los electrodos de almidón, lo que mejora la interacción electrodo-electrolito y favorece un transporte iónico eficiente.

Mediante la respuesta capacitiva del diseño de experimentos, se demostró que una velocidad de recubrimiento de 30 mm/s y secado a temperatura ambiente optimizan el rendimiento de los electrodos de almidón, mientras que los electrodos con CMC alcanzaron su mejor desempeño a 10 mm/s y secado a 70°C. La velocidad de recubrimiento y el tiempo de secado favorecen una distribución uniforme del material, maximizando la eficiencia del transporte iónico y reduciendo la resistencia interna, como se observó en los resultados de voltamperometría cíclica y carga y descarga galvanostática.

Los electrodos E6F2A y E11F3CMC demostraron un desempeño electroquímico superior en comparación con los fabricados con PVDF, destacándose por su mayor retención de la capacitancia

y eficiencia en el transporte iónico. Estos resultados reafirman la eficacia de los aglomerantes biodegradables como el almidón y el CMC, en aplicaciones de almacenamiento de energía. En 2M de NaCl, los electrodos lograron una notable capacidad de almacenamiento de energía: E6F2A alcanzó 91.11 F/g y E11F3CMC 118.63 F/g, ambos a una densidad de corriente de 1A/g, lo que los hace adecuados para dispositivos de respaldo de memoria o sistemas portátiles de almacenamiento de energía que requieran alta densidad de energía. Además, en 1 M Na₂SO₄, los electrodos demostraron una notable estabilidad cíclica (E6F2A con 290.9% y E11F3CMC con 97.4% de retención de la capacitancia a 1000 ciclos), atribuida a su baja resistencia a la transferencia de carga, lo que los hace adecuados para aplicaciones que demandan entregas rápidas y repetidas de energía, como los vehículos eléctricos. En conjunto, estos resultados consolidan a los aglomerantes biodegradables como una opción eficiente y sostenible en el desarrollo de electrodos para supercondensadores de alto rendimiento.

6. Recomendaciones

Explorar nuevas formulaciones. En el caso de los electrodos con CMC+SBR, reducir aún más la cantidad de este aglomerante podría mejorar las respuestas capacitivas al optimizar el acceso del electrolito a los poros del material activo. Por otro lado, para los electrodos con almidón, aumentar la proporción del aglomerante podría favorecer una mejor dispersión de las partículas de carbón activado, mejorando la conectividad eléctrica y, en consecuencia, las capacitancias obtenidas. g

Evaluación con otros electrolitos. Evaluar los electrodos en electrolitos de mayor voltaje operativo, como acetonitrilo o líquidos iónicos, para determinar su capacidad en aplicaciones que requieran alta densidad de energía. Además, se sugiere probar electrolitos a base de sales alternativas, para analizar como diferentes especies iónicas influyen en el desempeño electroquímico y la estabilidad del material.

Ciclos de vida útil. Realizar más ciclos de carga y descarga para determinar la capacidad de retención a lo largo del tiempo y su relación con la estructura del material.

7. Referencias

- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 52, pp. 1282–1293). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.129>
- Aristizábal, J., Sánchez Autoras, T., & Lorío, D. M. (2007). *Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca*.
- Arnaiz, M., Fernandez, M., Suty, A., Martin-Fuentes, S., Carriazo, D., Bouvet-Marchand, A., Villaverde, A., & Morant-Miñana, M. C. (2024). Novel Binders for Aqueous Electrode Processing of Electrochemical Capacitors. *ChemSusChem*. <https://doi.org/10.1002/cssc.202401316>
- Azega, R. K., Haque, M. M., Vyas, A., Tam, P. L., Smith, A. D., Lundgren, P., & Enoksson, P. (2022). Durable Activated Carbon Electrodes with a Green Binder. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 259(2). <https://doi.org/10.1002/pssb.202100311>
- Bauer, C., Bilican, A., Braxmeier, S., Reichenauer, G., & Krueger, A. (2022). Sustainable supercapacitor electrodes based on preagglomerated carbon onions and a green binder. *Carbon*, 197, 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.06.041>
- Bresser, D., Buchholz, D., Moretti, A., Varzi, A., & Passerini, S. (2018). Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage-the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy and Environmental Science*, 11(11), 3096–3127. <https://doi.org/10.1039/c8ee00640g>
- Cendrowski, K., Kukulka, W., Kedzierski, T., Zhang, S., & Mijowska, E. (2018). Poly(Vinylidene fluoride) and carbon derivative structures from eco-friendly MOF-5 for supercapacitor electrode preparation with improved electrochemical performance. *Nanomaterials*, 8(11). <https://doi.org/10.3390/nano8110890>
- Courtel, F. M., Niketic, S., Duguay, D., Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. J. (2011). Water-soluble binders for MCMC carbon anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(4), 2128–2134. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.025>

- Du, H., Yang, Y., Zhang, C., Li, Y., Wang, J., Zhao, K., Lu, C., Sun, D., Lu, C., Chen, S., & Ma, X. (2024). Hierarchical porous carbon originated from the directing associated with activation as high-performance electrodes for supercapacitor and Li ion capacitor. *Journal of Power Sources*, 614. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234988>
- Eftekhari, A. (2017). Supercapacitors utilising ionic liquids. In *Energy Storage Materials* (Vol. 9, pp. 47–69). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.06.009>
- Etman, A. E. S., Ibrahim, A. M., Darwish, F. A. Z. M., & Qasim, K. F. (2023). A 10 years-developmental study on conducting polymers composites for supercapacitors electrodes: A review for extensive data interpretation. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 122, pp. 27–45). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.03.008>
- Fasakin, O., Oyedotun, K. O., Mirghni, A. A., Sylla, N. F., Mahmoud, B. A., & Manyala, N. (2024). Synthesis and characterization of activated carbon derived from agricultural waste (cocoa pod husks) as potential electrode for symmetric supercapacitor. *Materials Today Sustainability*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.101028>
- Frackowiak, E., & Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. In *Carbon* (Vol. 39).
- Gerard, O., Numan, A., Krishnan, S., Khalid, M., Subramaniam, R., & Kasi, R. (2022). A review on the recent advances in binder-free electrodes for electrochemical energy storage application. In *Journal of Energy Storage* (Vol. 50). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104283>
- Guedidi, H., Lakehal, I., Reinert, L., Lévêque, J. M., Bellakhal, N., & Duclaux, L. (2020). Removal of ionic liquids and ibuprofen by adsorption on a microporous activated carbon: Kinetics, isotherms, and pore sites. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 258–270. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.006>
- Guo, J., Guo, H., Zhang, L., Yang, B., & Cui, J. (2018). Hierarchically Porous Carbon as a High-Rate and Long-Life Electrode Material for High-Performance Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 5(5), 770–777. <https://doi.org/10.1002/celec.201701286>

- He, M., Fic, K., Frąckowiak, E., Novák, P., & Berg, E. J. (2016). Influence of aqueous electrolyte concentration on parasitic reactions in high-voltage electrochemical capacitors. *Energy Storage Materials*, 5, 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.06.001>
- Hirschorn, B., Orazem, M. E., Tribollet, B., Vivier, V., Frateur, I., & Musiani, M. (2010). Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>
- Huang, G., Wang, Y., Zhang, T., Wu, X., & Cai, J. (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>
- Joseph, A., Mathew, A., Perikkathra, S., & Thomas, T. (2024). Recent advances in and perspectives on binder materials for supercapacitors—A review. In *European Polymer Journal* (Vol. 210). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112941>
- Kasprzak, D., & Galiński, M. (2023). Chitin as a universal and sustainable electrode binder for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 553. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232300>
- Köps, L., Ruschhaupt, P., Guhrenz, C., Schlee, P., Pohlmann, S., Varzi, A., Passerini, S., & Balducci, A. (2023). Development of a high-energy electrical double-layer capacitor demonstrator with 5000 F in an industrial cell format. *Journal of Power Sources*, 571. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233016>
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730–2731. <https://doi.org/10.1021/ja7106178>
- Latham, K. G., Kozyatnyk, I., Figueira, J., Carlborg, M., Rosenbaum, E., & Jansson, S. (2021). Self-generation of low ash carbon microspheres from the hydrothermal supernatant of anaerobic digestate: Formation insights and supercapacitor performance. *Chemical Engineering Journal Advances*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100097>

- Lee, H., Cho, M. S., Kim, I. H., Nam, J. Do, & Lee, Y. (2010). RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors. *Synthetic Metals*, 160(9–10), 1055–1059. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.02.026>
- Liu, A., Yan, L., Zhang, Y., Ma, R., Guo, N., Wang, L., Zhang, B., Jia, D., & Sheng, R. (2024). Nitrogen-doped coal-based microporous carbon material co-activated by HCOOK and urea for high performance supercapacitors. *Surfaces and Interfaces*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103754>
- Liu, K., Liu, W., Qiu, Y., Kong, B., Sun, Y., Chen, Z., Zhuo, D., Lin, D., & Cui, Y. (2017). *Electrospun core-shell microfiber separator with thermal-triggered flame-retardant properties for lithium-ion batteries*. <https://www.science.org>
- Morata, S. V., Marcilla, R., Jesús, G., Del Val, P., & Ocón, P. (2015). *Diseño y Caracterización de Supercondensadores de Alta Energía Basados en Materiales Carbonosos*.
- Omran, M. M., Galal, A., & Aman, D. (2024a). Cornstarch as a green binder in supercapacitors: Understanding the effect of binder on the charge storage mechanism. *Carbon Trends*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100402>
- Omran, M. M., Galal, A., & Aman, D. (2024b). Cornstarch as a green binder in supercapacitors: Understanding the effect of binder on the charge storage mechanism. *Carbon Trends*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100402>
- Payares Agustin. (2024). *Producción de carbón activado dopado con nitrógeno a partir de cáscaras de cacao para su posible uso como electrodos para supercondensadores*. <https://noesis.uis.edu.co/items/a6c88fd6-fb6b-46a4-88dd-2d4525b293ed>
- Rajagopal, S., Pulapparambil Vallikkattil, R., Mohamed Ibrahim, M., & Velez, D. G. (2022). Electrode Materials for Supercapacitors in Hybrid Electric Vehicles: Challenges and Current Progress. In *Condensed Matter* (Vol. 7, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/condmat7010006>
- Ramírez-Valencia, L. D., López-Suárez, F. E., Conde, L. R., Bailón-García, E., Bueno-López, A., & Perez-Cadenas, A. F. (2024). Cocoa husk as precursor of carbonaceous materials for

- supercapacitors electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 963. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118325>
- Rokhade, A. P., Agnihotri, S. A., Patil, S. A., Mallikarjuna, N. N., Kulkarni, P. V., & Aminabhavi, T. M. (2006). Semi-interpenetrating polymer network microspheres of gelatin and sodium carboxymethyl cellulose for controlled release of ketorolac tromethamine. *Carbohydrate Polymers*, 65(3), 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.013>
- Ruschhaupt, P., Varzi, A., & Passerini, S. (2020). Natural Polymers as Green Binders for High-Loading Supercapacitor Electrodes. *ChemSusChem*, 13(4), 763–770. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902863>
- Salleh, N. A., Kheawhom, S., & Mohamad, A. A. (2021). Chitosan as biopolymer binder for graphene in supercapacitor electrode. *Results in Physics*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104244>
- Santika, W. G., Anisuzzaman, M., Bahri, P. A., Shafiullah, G. M., Rupf, G. V., & Urme, T. (2019). From goals to joules: A quantitative approach of interlinkages between energy and the Sustainable Development Goals. *Energy Research and Social Science*, 50, 201–214. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.11.016>
- Saravanan, M., Ramesh, K., Kiruthiga, M., & Pratheep, C. (2024). Preparation of N and S heteroatoms doped activated carbon from stalks of *Gossypium hirsutum* L. flower for high-performance symmetric supercapacitor application. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 130(10). <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07931-8>
- Schütter, C., Pohlmann, S., & Balducci, A. (2019). Industrial Requirements of Materials for Electrical Double Layer Capacitors: Impact on Current and Future Applications. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 9, Issue 25). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900334>
- Sivagaami Sundari Gunasekaran, & Sushmee Badhulika. (2022). Effect of pH and activation on macroporous carbon derived from. *Materials Chemistry and Physics*, 1–8.

- Song, B., Wu, F., Zhu, Y., Hou, Z., Moon, K. sik, & Wong, C. P. (2018). Effect of polymer binders on graphene-based free-standing electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 267, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.072>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tran, C., & Kalra, V. (2013). Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 235, 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.080>
- Varzi, A., & Passerini, S. (2015). Enabling high areal capacitance in electrochemical double layer capacitors by means of the environmentally friendly starch binder. *Journal of Power Sources*, 300, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.065>
- Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016). Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 21, pp. 5925–5950). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cs00580a>
- Wang, Y., Zhang, L., Hou, H., Xu, W., Duan, G., He, S., Liu, K., & Jiang, S. (2021). Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. In *Journal of Materials Science* (Vol. 56, Issue 1, pp. 173–200). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05157-6>
- Weinstein, L., & Dash, R. (2013). Supercapacitor carbons: Have exotic carbons failed? In *Materials Today* (Vol. 16, Issue 10, pp. 356–357). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.09.005>
- Yamagata, M., Ikebe, S., Soeda, K., & Ishikawa, M. (2013). Ultrahigh-performance nonaqueous electric double-layer capacitors using an activated carbon composite electrode with alginate. *RSC Advances*, 3(4), 1037–1040. <https://doi.org/10.1039/c2ra22188h>
- Yang, B., Chen, J., Lei, S., Guo, R., Li, H., Shi, S., & Yan, X. (2018). Spontaneous Growth of 3D Framework Carbon from Sodium Citrate for High Energy- and Power-Density and Long-Life

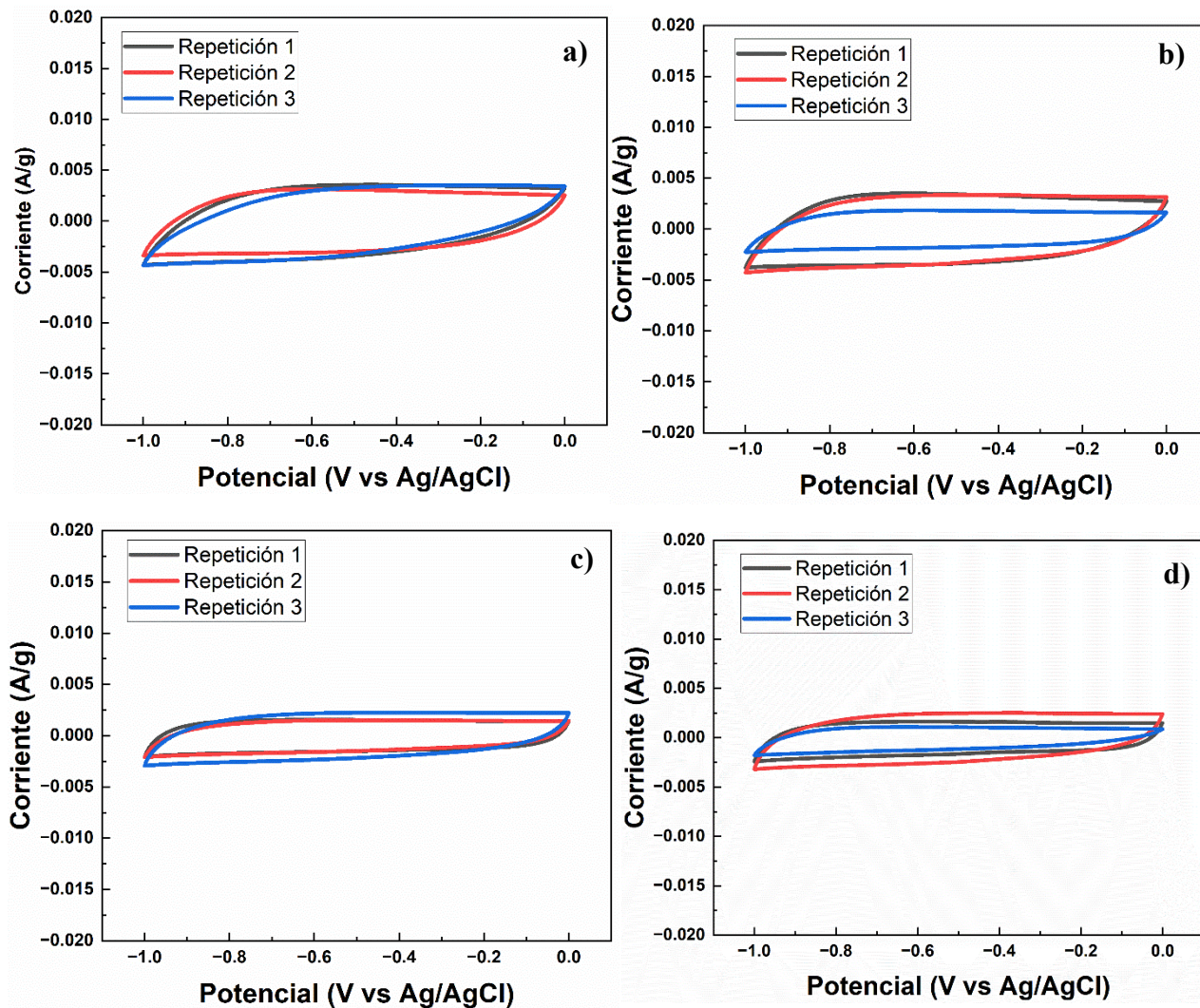
- Sodium-Ion Hybrid Capacitors. *Advanced Energy Materials*, 8(10). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702409>
- Yang, X., Wang, Q., Lai, J., Cai, Z., Lv, J., Chen, X., Chen, Y., Zheng, X., Huang, B., & Lin, G. (2020). Nitrogen-doped activated carbons via melamine-assisted NaOH/KOH/urea aqueous system for high performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123201>
- Yang, Y., Bremner, S., Menictas, C., & Kay, M. (2018). Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 91, pp. 109–125). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.047>
- Yetri, Y., Hoang, A. T., Mursida, Dahlan, D., Muldarisnur, Taer, E., & Chau, M. Q. (2020). Synthesis of activated carbon monolith derived from cocoa pods for supercapacitor electrodes application. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1811433>
- Zhang, H., Zheng, Y., & Cui, Y. (2023). Melamine assisted preparation of nitrogen doped activated carbon from sustainable biomass for H₂ and CO₂ storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(47), 17914–17922. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.269>
- Zhang, H., Zheng, Y., Ren, Q., Oluwaseyi Fagbohun, E., & Cui, Y. (2025). In-situ doping of nitrogen and aluminum on microporous carbon for efficient dichloromethane adsorption. *Separation and Purification Technology*, 360. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130889>
- Zhang, K., Sun, J., E, L., Ma, C., Luo, S., Wu, Z., Li, W., & Liu, S. (2022). Effects of the Pore Structure of Commercial Activated Carbon on the Electrochemical Performance of Supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103457>
- Zhang, Y., Yu, Z., Yue, W., Zhang, X., He, T., & Ma, X. (2024). Formulation of N-doped carbon with meso/microporous structure for supercapacitors through biotemplates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.07.043>
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. In *Chemical Society Reviews*

(Vol. 44, Issue 21, pp. 7484–7539). Royal Society of Chemistry.
<https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>

Zhou, K., Ma, W., Zeng, Z., chen, R., Xu, X., Liu, B., Li, H., Li, H., & Li, L. (2020). Waste biomass-derived oxygen and nitrogen co-doped porous carbon/MgO composites as superior acetone adsorbent: Experimental and DFT study on the adsorption behavior. *Chemical Engineering Journal*, 387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124173>

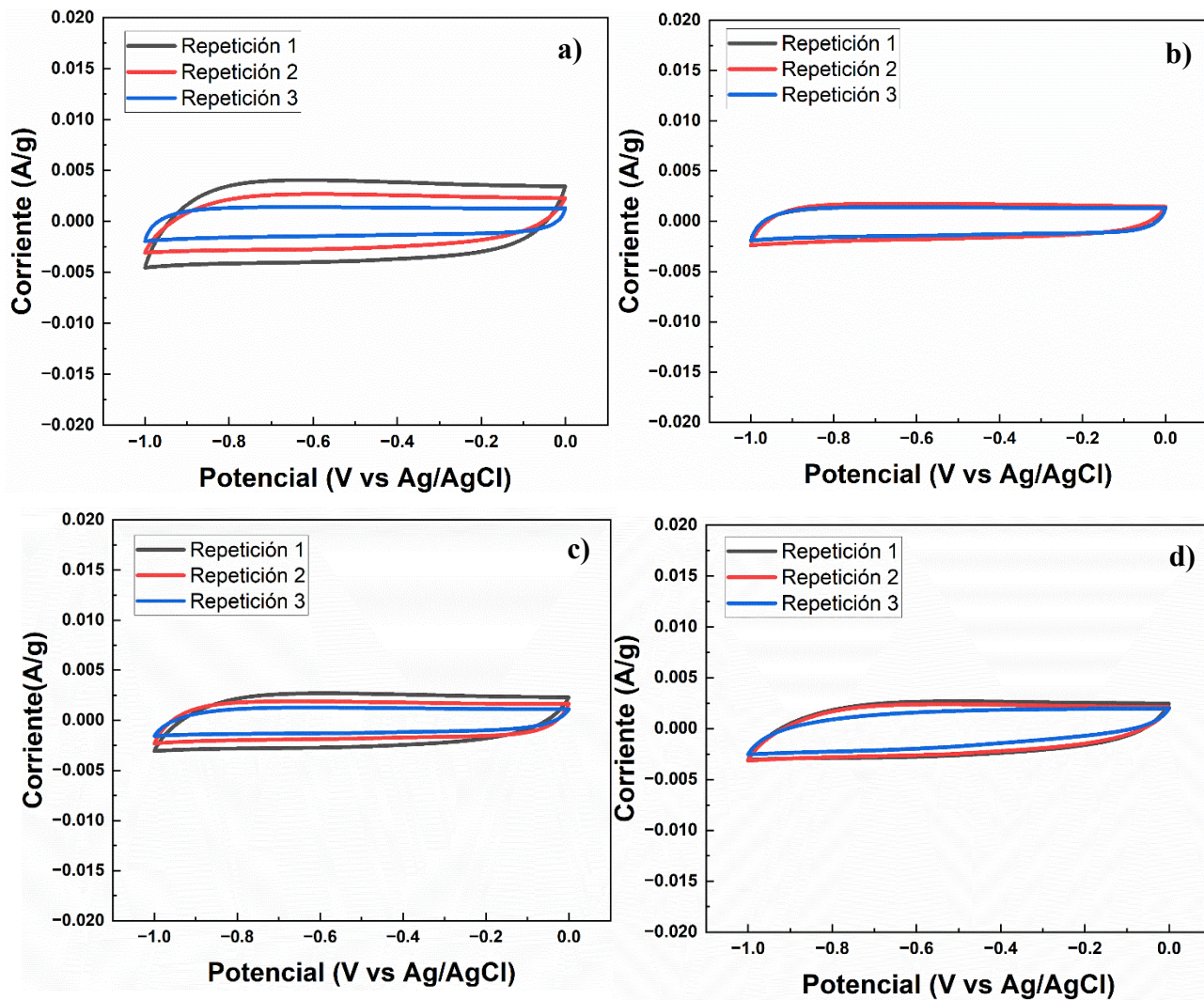
Apéndices

Apéndice A. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F1 Almidón

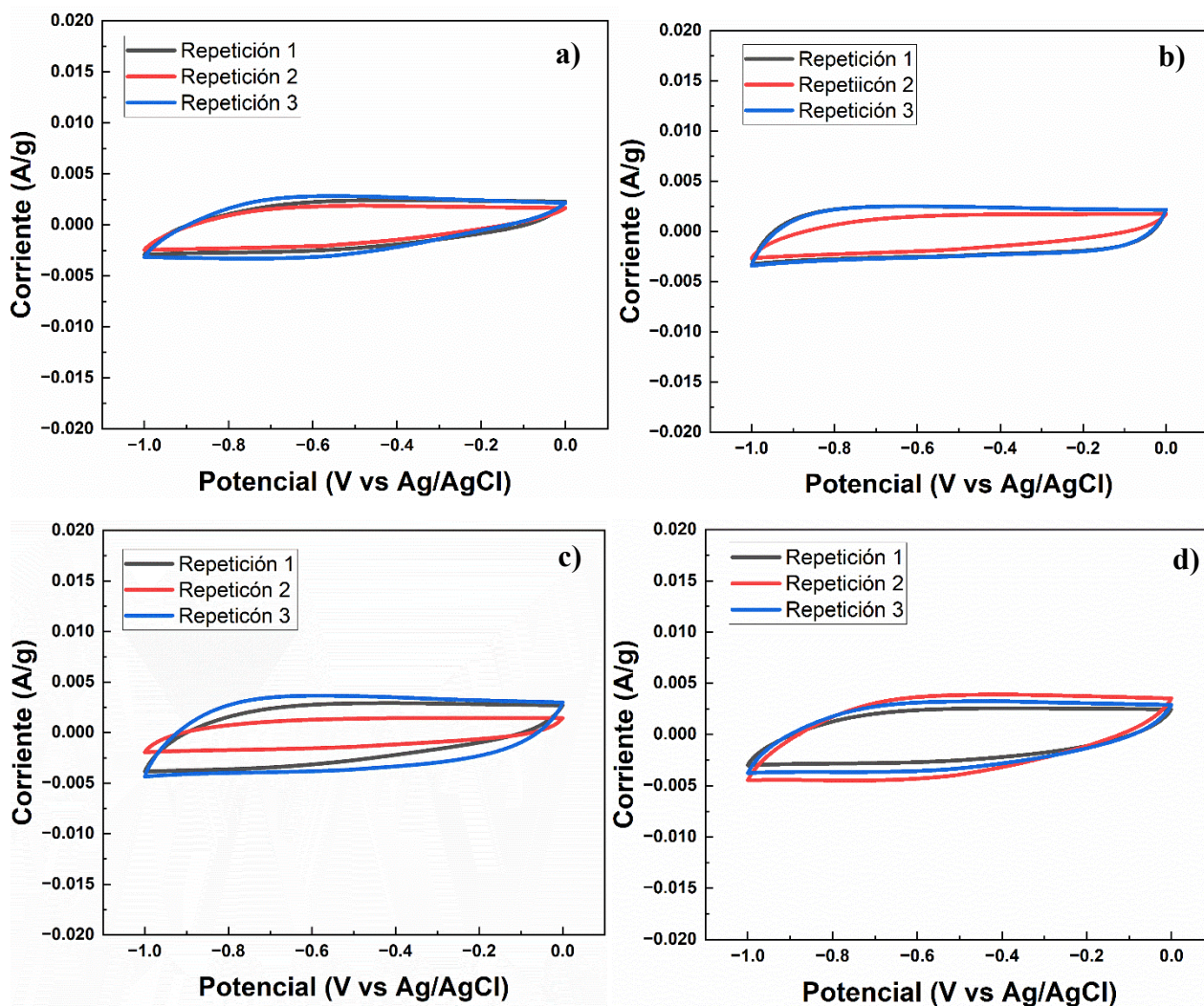


Nota. (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E1F1A. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E2F1A. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E3F1A. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E4F1A.

Apéndice B. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F2 Almidón

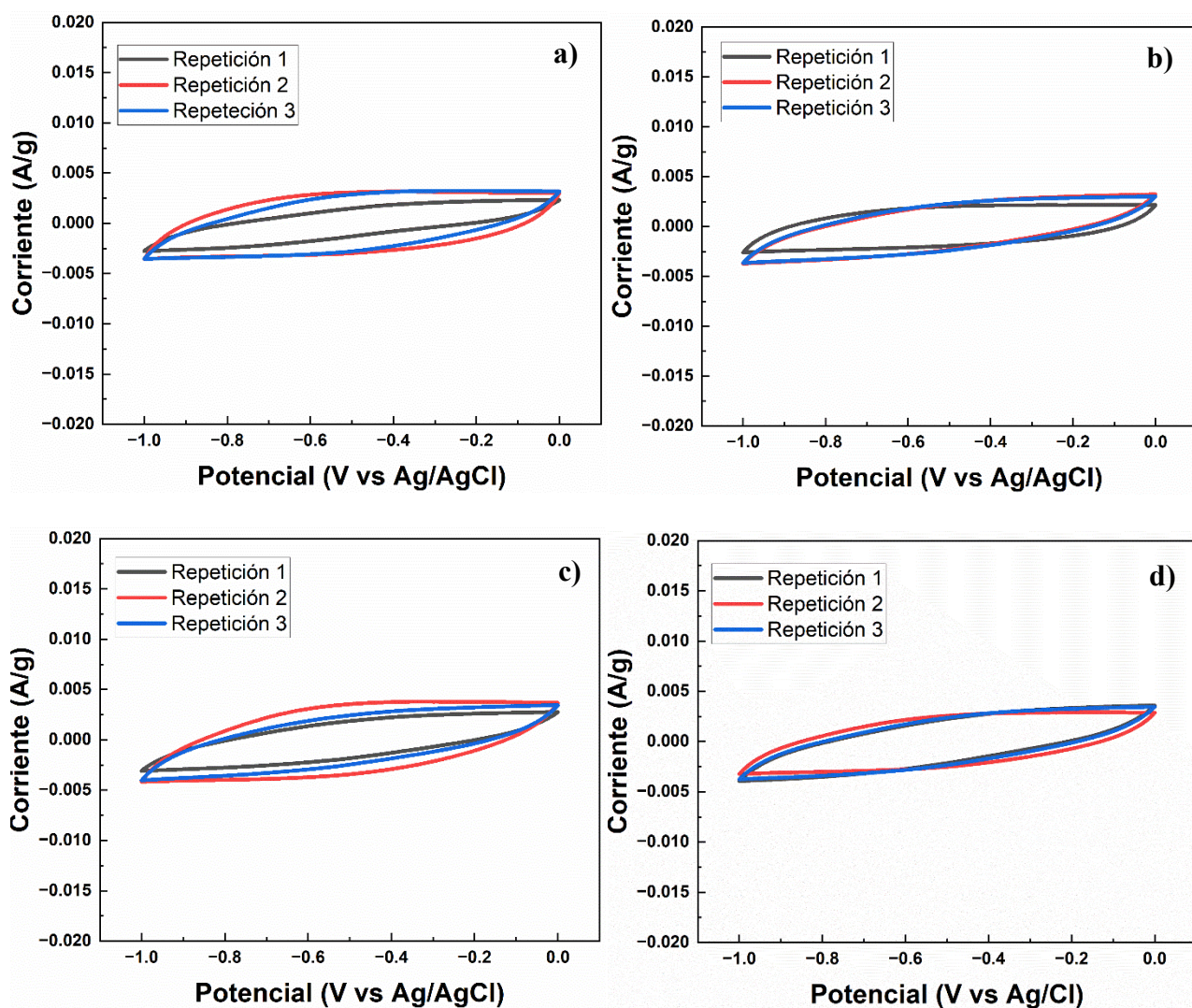


Nota. **(a)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E5F2A. **(b)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E6F2A. **(c)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E7F2A. **(d)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E8F2A.

Apéndice C. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F3 Almidón


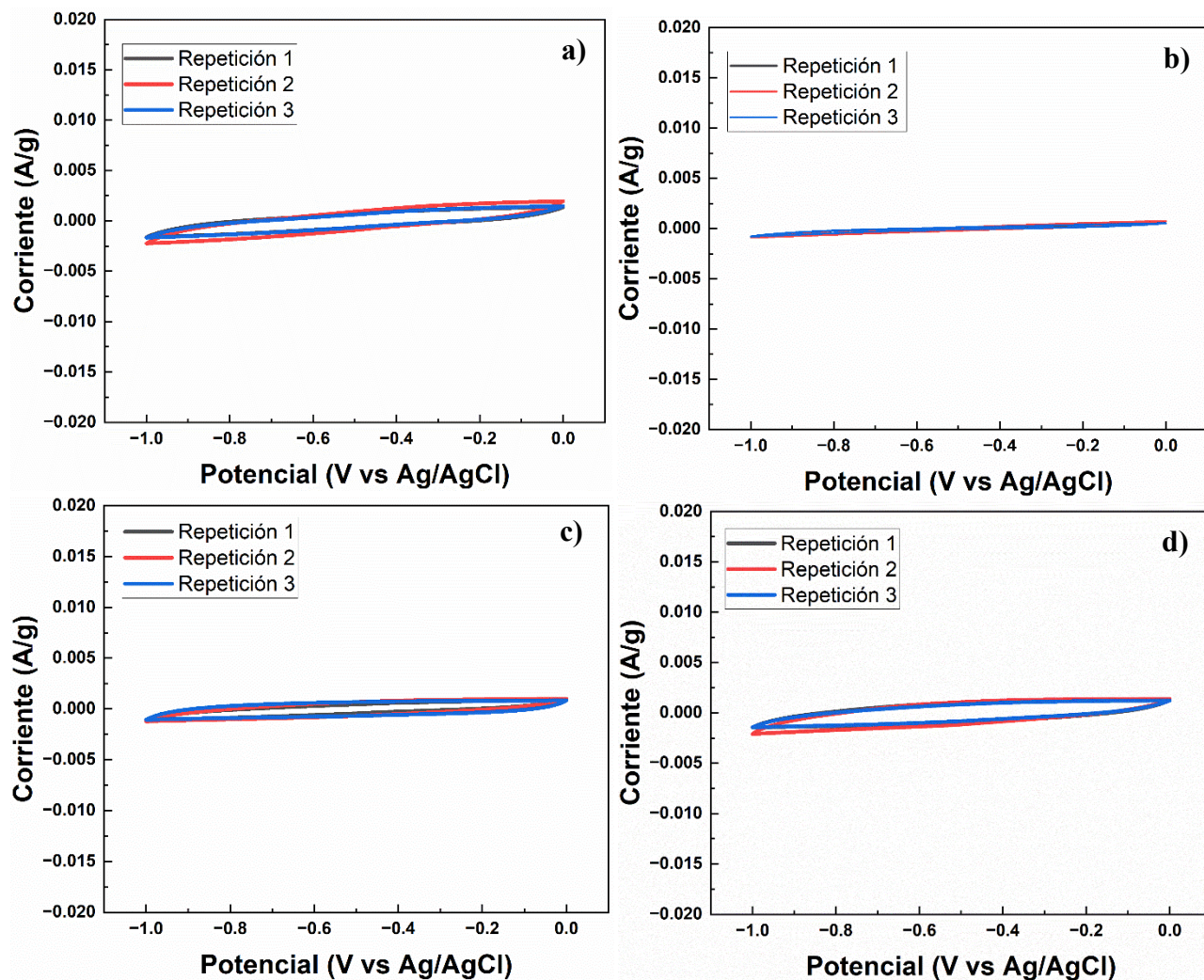
Nota. **(a)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E9F3A. **(b)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E9F3A. **(c)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E9F3A. **(d)** Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E9F2A.

Apéndice D. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F1 CMC

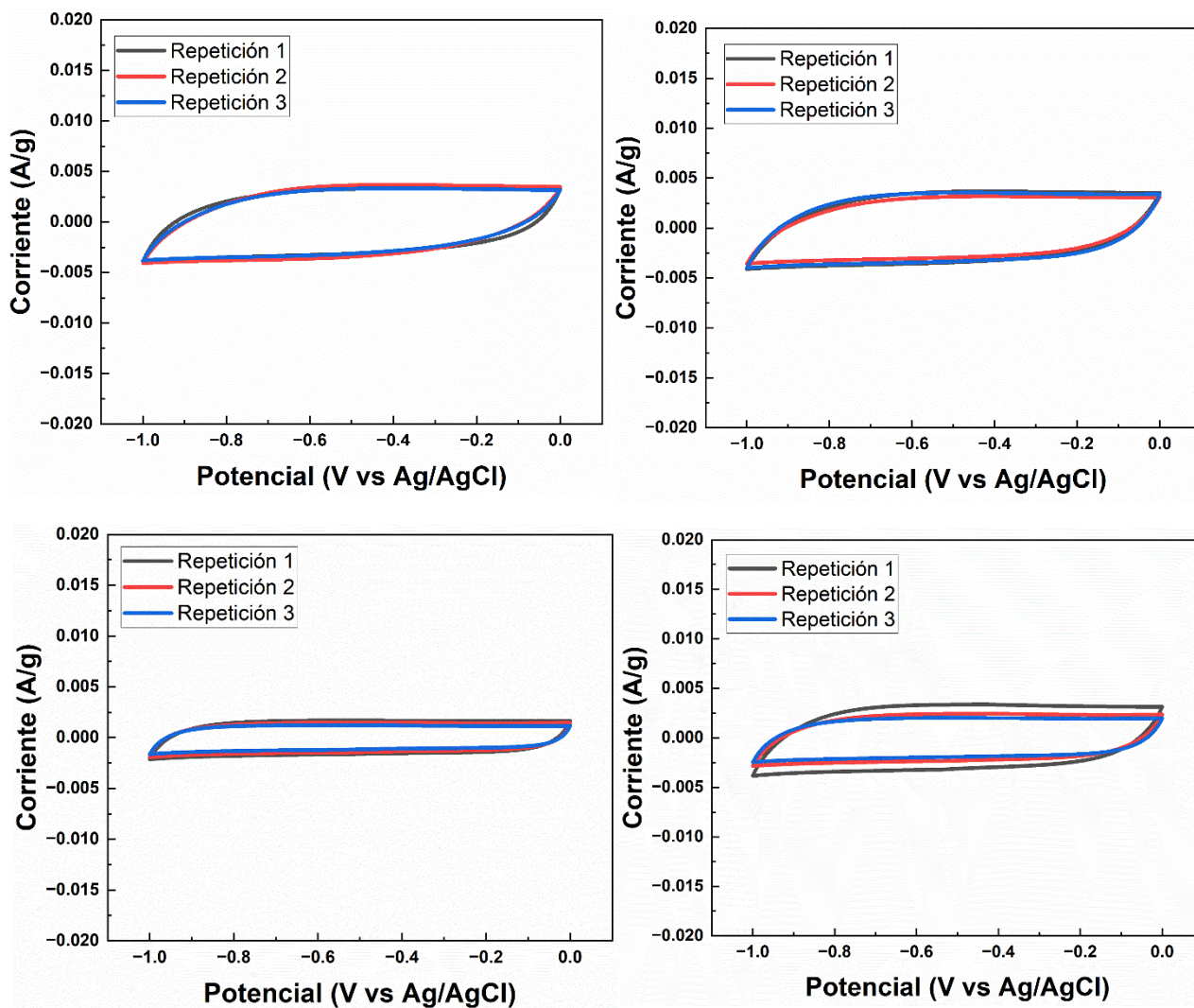


Nota. (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E1F1CMC. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E2F1CMC. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E3F1CMC. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E4F1CMC.

Apéndice E. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F2 CMC



Nota. (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E5F2CMC. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E6F2CMC. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E7F2CMC. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E8F2CMC.

Apéndice F. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los electrodos F3 CMC

Nota. (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E9F3CMC. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E10F3CMC. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E11F3CMC. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de E12F3CMC.