

Determinación de las Condiciones de Producción de Carbones Activados a Partir de Residuos de la Agroindustria del Cacao para su Posible Uso como Electrodo en Supercondensadores

Aylin Vanesa Martínez Galindo

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

Director

Óscar Andrés Vargas Ceballos

Dr. en Química

Codirector

Yelsin Enrique Méndez Camacho

Magister en Ciencias

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

A mi querido padre, cuya ausencia se siente profundamente, pero cuyo amor y enseñanzas permanecen como guía constante en mi vida. Siempre estarás en mi corazón y en cada logro alcanzado.

A mi madre, por su infinita paciencia, apoyo incondicional y por ser mi roca en los momentos difíciles. Gracias por creer en mí y por su sacrificio diario.

A mis hermanos, por su compañía, cariño y por estar siempre a mi lado. Su apoyo y amor me han dado la fuerza para seguir adelante

A Laura Arenas y Yesenia Rátiva, por su invaluable apoyo y constante ánimo a lo largo de toda la maestría. Su amistad, consejos y palabras de aliento han sido fundamentales en este camino. Gracias por estar siempre a mi lado y por creer en mí.

### **Agradecimientos**

Principalmente, agradezco a mi director de tesis, Oscar Andrés Vargas Ceballos, cuya colaboración y paciencia hicieron posible este proyecto, y a mi codirector, Yelsin Enrique Méndez Camacho, por su disposición y tiempo dedicado. Gracias a ambos por apoyarme en cada etapa del desarrollo del proyecto y por contribuir a mi formación integral como persona y profesional. También, extendo mi agradecimiento 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 facilitó la realización de mis estudios de Maestría. Así mismo, agradezco al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT – UIS) por el acceso a sus instalaciones y recursos para el desarrollo de esta investigación. Al proyecto de regalías BPIN2021000100226-SGR por proporcionar el material, los equipos y los recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación.

Finalmente, a todas las personas que participaron directa e indirectamente en el proyecto: amigos, docentes y técnicos que me acompañaron en la elaboración de esta tesis de grado.

## Tabla de contenido

Introducción .....	12
1. Fundamentación Teórica: Antecedentes y Justificación.....	14
1.1 Cáscara de Cacao .....	14
1.2 Carbón Activado (CA).....	16
1.3 Activación Química y Carbonización.....	18
1.4 Supercondensadores.....	20
1.5 Hipótesis de la Investigación .....	21
2. Objetivos .....	22
2.1 Objetivo General.....	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3. Metodología .....	23
3.1 Recolección de los Residuos de Cacao.....	23
3.2 Etapa 1: Adecuación de los Residuos de Cacao .....	24
3.3 Etapa 2: Impregnación de los Residuos de Cacao con el Agente Activante. ....	25
3.4 Etapa 3: Activación Térmica de los Residuos Impregnados. ....	27
3.5 Etapa 4: Preparación y Evaluación Electroquímica de los Electrodo de Carbón Activado ..	29
3.6 Etapa 5: Caracterización de los Materiales.....	33
3.7 Diseño de Experimento.....	34
4. Resultados y Discusión.....	35
4.1 Pretratamiento de la Materia Prima .....	35
4.2 Impregnación con el Agente Activante y Activación Térmica.....	36

4.3 Evaluación Electroquímica .....	45
4.3.1 Voltamperometría Cíclica .....	45
4.3.2 Carga y Descarga Galvanostática (GCD) .....	57
5. Conclusiones .....	64
6. Recomendaciones .....	65
Referencias.....	66
Apéndices.....	73

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 <i>Composición química de una cáscara de cacao</i> .....	15
Tabla 2 <i>Tratamiento de datos</i> .....	34
Tabla 3 <i>Porcentaje de ceniza de RC y RCT</i> .....	36
Tabla 4 <i>Análisis elemental de RCT</i> .....	36
Tabla 5 <i>Porcentaje de cenizas del carbón antes (CAA) y después del lavado (CAD)</i> .....	39
Tabla 6 <i>Análisis elemental de los carbones CAD</i> .....	40
Tabla 7 <i>Caracterización textural de los carbones CAD</i> .....	41
Tabla 8 <i>Información del factor</i> .....	50
Tabla 9 <i>Diseño de experimentos capacitancias a 5 mV/s</i> .....	50
Tabla 10 <i>Análisis de Varianza</i> .....	51
Tabla 11 <i>Valores de capacitancia de los carbones activados a diferentes velocidades de barrido</i> .....	55
Tabla 12 <i>Valores de capacitancia de los carbones activados a diferentes densidades de corriente</i> .....	59

**Lista de Figuras**

Figura 1	<i>Partes de la mazorca de cacao</i> .....	14
Figura 2	<i>Componentes de un supercondensador de doble capa eléctrica</i> .....	20
Figura 3	<i>Diagrama de bloques del proceso implementado</i> .....	23
Figura 4	<i>Proceso del pretratamiento de la materia prima con HCl</i> .....	25
Figura 5	<i>Impregnación de la materia pretratada con el agente activante ZnCl<sub>2</sub> en relación 1/126</i>	
Figura 6	<i>Impregnación de la materia pretratada con el agente activante ZnCl<sub>2</sub> en relación 2/126</i>	
Figura 7	<i>Impregnación de la materia pretratada con el agente activante ZnCl<sub>2</sub> en relación 3/127</i>	
Figura 8	<i>Activación térmica de la materia prima impregnada</i> .....	28
Figura 9	<i>Lavado final del carbón activado obtenido</i> .....	29
Figura 10	<i>Preparación del recubrimiento del colector de corriente</i> .....	30
Figura 11	<i>Fabricación de los electrodos para las pruebas de voltamperometría cíclica</i> .....	31
Figura 12	<i>Montaje experimental para la prueba de voltamperometría cíclica</i> .....	32
Figura 13	<i>Montaje experimental para la prueba de carga y descarga galvanostática</i> .....	32
Figura 14	<i>Resultados ATG materia prima sin tratar y tratada</i> .....	35
Figura 15	<i>Resultados de ATG de la materia prima impregnada</i> .....	37
Figura 16	<i>Resultados de ATG de los CAA y CAD</i> .....	38
Figura 17	<i>Variación del %C según el tipo de impregnación</i> .....	41
Figura 18	<i>Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de CAD1-650/30, CAD2-650/30 y CAD3-650/30</i> .....	43
Figura 19	<i>Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de los carbones CAD1</i> .....	45
Figura 20	<i>Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de los carbones CAD2</i> .....	46

Figura 21	<i>Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de los carbones CAD3</i> .....	47
Figura 22	<i>Interacción para capacitancia</i> .....	53
Figura 23	<i>Diagrama de Pareto de efectos estandarizados</i> .....	54
Figura 24	<i>Capacitancia vs velocidades de barrido de los carbones CAD-650/120, CAD2-900/120 y CAD3-900/30</i> .....	57
Figura 25	<i>Curvas de carga y descarga galvanostáticas a diferentes densidades de corriente</i> ...	58
Figura 26	<i>Diagrama de Ragone</i> .....	60
Figura 27	<i>Capacitancia específica Vs Densidades de corriente</i> .....	61
Figura 28	<i>Capacidad específica Vs Número de ciclos</i> .....	62

**Lista de Apéndices**

Apéndice A. Estudios previos realizados para la selección del pretratamiento de la materia prima. .....	73
Apéndice B. Isotherma de adsorción de nitrógeno de CAD2-650/120. ....	73
Apéndice C. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los carbones CAD1 .....	74
Apéndice D. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los carbones CAD2. ....	75
Apéndice E. Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los carbones CAD3. ....	76

## Resumen

**Título:** Determinación de las Condiciones de Producción de Carbones Activados a Partir de Residuos de la Agroindustria del Cacao para su Posible Uso Como Electrodo en Supercondensadores\*

**Autor:** Aylin Vanesa Martínez Galindo\*\*

**Palabras Clave:** Supercondensadores, carbón activado, capacitancia, electrodos, biomasa.

**Descripción:** Los residuos de cacao generados durante un proceso de extracción de polifenoles, se pueden reutilizar para generar un mayor valor agregado en un marco de economía circular. Una aplicación prometedora es el desarrollo de carbón activado para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía, como electrodos de supercondensadores. La capacidad de almacenamiento de energía del carbón activado está influenciada por varios factores, incluido el tipo de biomasa, el método de activación y el proceso de carbonización. En esta investigación se implementó el método de activación química para la síntesis de carbones activados, utilizando cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) como agente activante y residuos de la agroindustria del cacao como materia prima. Las proporciones de agente activante y materia prima utilizada son 1:1, 2:1 y 3:1, respectivamente. La activación térmica se desarrolló a 650 °C y 900 °C, con tiempos de carbonización de 30 y 120 minutos. El lavado del carbón activado se realizó con HCl (1M). Los carbones activados se sometieron a análisis elemental CHNS, caracterización textural por medio de adsorción de nitrógeno y análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de aire y nitrógeno. Las evaluaciones electroquímicas se realizaron mediante voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática. Los resultados muestran que el material sintetizado a 900 °C/30 minutos con una relación de impregnación de 3:1 tiene una capacitancia específica de 76 F/g y una alta área superficial de 1483 m<sup>2</sup>/g, con un porcentaje de retención de la capacitancia del 86,8% durante 1000 ciclos de carga y descarga galvanostática a 1 A/g, lo que indica su viabilidad para su uso en 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 Production Conditions for Activated Carbons from Cocoa Agro-Industrial Waste for Potential Use as Supercapacitor Electrodes \*

**Author:** Aylin Vanesa Martínez Galindo\*\*

**Key Words:** Supercapacitors, capacitance, activated carbon, electrodes, biomass.

**Description:** The cocoa waste generated during the extraction of polyphenols can be repurposed to create higher added value within a circular economy framework. One promising application is the development of activated carbon for use in energy storage devices, such as supercapacitor electrodes. The energy storage capacity of activated carbon is influenced by several factors, including the type of biomass, the activation method, and the carbonization process. In this research, the chemical activation method was implemented for the synthesis of activated carbons, using zinc chloride ( $ZnCl_2$ ) as the activating agent and cocoa agro-industrial waste as the raw material. The ratios of activating agent to raw material used were 1:1, 2:1, and 3:1, respectively. Thermal activation was carried out at 650 °C and 900 °C, with carbonization times of 30 and 120 minutes. The activated carbon was washed with HCl (1M). The activated carbons were subjected to elemental CHNS analysis, textural characterization through nitrogen adsorption, and thermogravimetric analysis (TGA) in air and nitrogen atmospheres. Electrochemical evaluations were performed using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results show that the material synthesized at 900 °C for 30 minutes with an impregnation ratio of 3:1 has a specific capacitance of 76 F/g and a high surface area of 1483 m<sup>2</sup>/g, with a capacitance retention of 86.8% over 1000 galvanostatic charge-discharge cycles at 1 A/g, indicating its viability for use in supercapacitor electrodes.

---

\*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

Los condensadores electrostáticos se han utilizado durante más de un siglo como acumuladores de energía, aunque su principal inconveniente es la baja capacidad de almacenamiento en comparación con las baterías. Sin embargo, su ventaja principal es la alta velocidad de carga y descarga a la que pueden someterse. Una tecnología emergente que combina las ventajas de los condensadores y las baterías son los supercondensadores o condensadores electroquímicos. Estos supercondensadores constan de electrodos fabricados con materiales de alta superficie, como el grafito (Sun, Díaz Maroto, Moreno, Feroso , & Masek, 2024), el carbón activado (Maher, Hassan, Shoueir, Yousif , & Abo Elsoud, 2021), el grafeno (Ran , Liu, Feng, Shi, & Ma, 2024) los nanotubos de carbono (Baby , Vigneswaran, Jose, Davis, & PB, 2024) y los aerogeles de carbono (Shi, Chen, Liu, Yu, & Wang , 2024). No obstante, estos materiales tienen limitaciones debido a su costo y alta huella de carbono (Kim , Jeong, Park, & Kim, 2019). Los carbones activados comerciales derivados del coque tienen un impacto ambiental negativo (Shaheen , Fseha, & Sizirici , 2022), por lo que se están explorando otras alternativas de materiales.

El carbón activado (CA) puede obtenerse a partir de un precursor con alto contenido de carbono, como los residuos de la cosecha de cacao (biomasa). Según la organización Internacional del Cacao (ICCO), la producción mundial de cacao en el periodo 2022-2023 se estimó en 4.5 millones de toneladas, de las cuales, Colombia aportó en este periodo 62.158 toneladas, según las estadísticas entregadas por la Federación Nacional de Cacaoteros (Fedecacao, 2023)

Actualmente, solo el 10% del fruto del cacao se aprovecha económicamente, concentrándose en la semilla (Villamizar Jaimes, Rodríguez Guerrero, & León Castrillo, 2016).

Esto genera residuos vegetales, compuestos por la cáscara en un 65% y las hojas de poda en un 5% (Montenegro Orozco, Rojas Carpio, Cabeza Rojas, & Hernández Pardo, 2016)

La ausencia de tecnología agroindustrial en el proceso de producción del cacao (Acevedo & Cely Calixto, 2016), y el alto contenido de lignina de la cáscara de cacao hace que disminuyan las tasas de descomposición de la materia orgánica y que se acumule biomasa residual en las plantaciones (Navarro García & Navarro García, 2014). Esta biomasa puede constituir entre el 79% y el 90% del total de la mazorca de cacao (Encalada Lárraga & Jácome Pilco, 2018), generando impactos ambientales negativos, tales como: i) baja degradación de la materia orgánica debido a las condiciones climáticas; ii) producción de malos olores y bioaerosoles; iii) generación de lixiviados que reducen la estabilidad del suelo (Sánchez Monedero, 2016) (Ramírez Quintero, Valencia González, & Lara Valencia, 2017). Esto repercute negativamente en la economía local, provocando pérdidas debido al desaprovechamiento de los residuos, una disminución en la productividad y afectaciones a la salud de los agricultores (Bastidas Dorado & Rey Obando, 2019)

Estos residuos generados en el proceso de producción del cacao pueden ser utilizados en procesos que generen un mayor valor agregado dentro del contexto de una economía circular. Entre las alternativas emergentes está su aprovechamiento para el desarrollo de carbones activados que puedan ser empleados en dispositivos de almacenamiento de energía (Yetri, et al., 2020).

Para producir carbón activado a partir de biomasa, es importante considerar ciertos desafíos, como el contenido de impurezas (compuestos inorgánicos), la estructura y la porosidad del carbón activado. Estas dos últimas características pueden verse limitadas por las condiciones de síntesis del carbón activado, lo que puede influir en la capacidad de almacenamiento de energía en los electrodos de los supercondensadores (Lan, et al., 2020)

En este proyecto se emplearon residuos de la agroindustria del cacao, generados durante un proceso de extracción de polifenoles, como fuente de carbono, con el fin de obtener carbones activados con áreas superficiales y volumen de poros, que permitan su evaluación como electrodos de alta capacitancia para su posible uso en supercondensadores.

## 1. Fundamentación Teórica: Antecedentes y Justificación

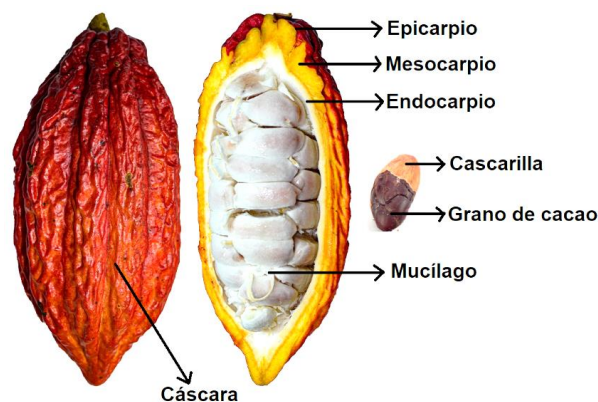
### 1.1 Cáscara de Cacao

El cacao (*Theobroma cacao*), es originario de América, su historia se remonta al tercer milenio antes de Cristo. Civilizaciones del sur de México y América central como los Olmecas, Mayas y Aztecas fueron los primeros pueblos en reconocer las cualidades de la almendra de cacao y usarlas para su conveniencia (Enriquez, 2001).

La mazorca del cacao está compuesta por el grano de cacao, cascarilla del grano, mucílago y la cáscara de la mazorca tal como se puede observar en la Figura 1.

#### Figura 1

*Partes de la mazorca de cacao*



*Nota.* Figura de elaboración propia.

En la Tabla 1 se puede observar un ejemplo de la composición química de una cáscara de cacao; consiste en materiales fibrosos con alto contenido de carbono.

**Tabla 1**

*Composición química de una cáscara de cacao*

<b>Composición</b>	<b>Cantidad %, p/p, seco</b>
<b>Proteína</b>	7-10
<b>Grasa</b>	1,5-2
<b>Carbohidratos</b>	32-47
<b>Celulosa</b>	20-26
<b>Hemicelulosa</b>	9-13
<b>Lignina</b>	14-28
<b>Pectina</b>	6-13
<b>Ceniza</b>	7-9

*Nota.* Adaptado de Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions, Lu, et al. 2018.

Las investigaciones relacionadas con el aprovechamiento de la cáscara de cacao son amplias, pues se han explorado gran variedad de alternativas para buscar la manera más eficiente de integrar esta materia prima al ciclo de producción. En la investigación realizada por la FAO (Food Agriculture Organization) se determinó que la composición de la cáscara de cacao posibilita la innovación y materialización en los procesos de aprovechamiento, a través del uso de tecnologías disruptivas en bioconversión microbiana y tecnología enzimática, como la nanotecnología y la ingeniería metabólica (Rojas, Zapata, & Tirado, 2021). En el sector de la industria alimenticia existen algunas investigaciones relacionadas con el aprovechamiento de la cáscara. Una de ellas fue realizada en Malasia, donde desarrollaron películas plásticas biodegradables utilizando cáscara de cacao y bagazo de caña de azúcar (Azmin, Hayat, & Nor, 2020). Por último, en el sector energético se ha estudiado la posibilidad de valorizar los residuos de las mazorcas de cacao a través de la digestión anaeróbica y la posibilidad de aumentar el

rendimiento de biogás mediante el pretratamiento hidrotermal (Antwi, Engler, Nelles, & Schüch, 2019). Otra alternativa posible, en el sector energético, es el aprovechamiento de la cáscara de cacao para el desarrollo de carbones activados que puedan ser empleados en dispositivos de almacenamiento de energía (Koyuncu, Güzel, & Inal, 2022) (Gunasekaran, S. S., & Badhulika, S., 2022) (Yetri, et al., 2020).

## 1.2 Carbón Activado (CA)

Hoy en día no se ha podido determinar con precisión el origen de la presencia del carbón activado en la historia humana. Los primeros registros datan del año 3750 a.C., cuando los egipcios y los sumerios usaban carbón vegetal para reducir los minerales de cobre, zinc y estaño en la producción de bronce (Gonzales Garcia, 2018)

Actualmente, se usan dos formas para preparar el carbón activado: la activación física y la activación química (Acevedo , Giraldo, & Moreno, 2016)). La activación química ofrece mayores porcentajes de conversión de biomasa en comparación con el proceso de activación física, esto se debe a una menor evolución de compuestos volátiles y volumen de contracción, lo cual produce una estructura más porosa y con mayor cantidad de grupos funcionales en superficie (Gao, Yue, Gao, & Li, 2020).

En los últimos años se han realizado diferentes estudios relacionados con la producción de carbones activados a partir de materia prima lignocelulósica, residuos agroforestales, residuos orgánicos urbanos y residuos orgánicos industriales, con el fin de mejorar su estructura superficial y respuesta electroquímica. Ospino et al (2022) prepararon carbón activado a partir de residuos de cáscara de yuca para su uso como electrodos en supercondensadores, utilizaron como agente activante hidróxido de potasio (KOH) y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) a una temperatura de 550 °C. En

donde obtuvieron un área superficial ( $398,46 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y capacitancia ( $64,18 \text{ F/g}$ ) mayor con el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en comparación con el KOH ( $304,20 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $62,16 \text{ F/g}$ ). Yetri et al (2020) sintetizaron monolitos de carbón activado derivado de mazorcas de cacao para aplicación como electrodos de supercondensadores, usaron métodos de síntesis de activación química y física; como agente activante utilizaron KOH (0,3 M y 0,4 M) a una temperatura de activación física de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , los resultados electroquímicos demostraron que los carbones activados con KOH 0,4 M produjeron electrodos con mejor desempeño que los activados con 0,3 M de KOH. El valor de capacitancia específica obtenido a una concentración de 0,3 M fue de  $90,2 \text{ F/g}$  mientras que a una concentración de 0,4 M fue de  $140,2 \text{ F/g}$ . Taer et al (2021) realizaron una modificación de la morfología de la superficie del carbón activado utilizando una estructura “elipsoidal/fibra tipo estróbilo” sintetizada a partir de desechos de cáscara de cacao mediante pirólisis e impregnación con cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). De acuerdo con este método, la combinación de este tipo de estructuras produjo un material mesoporoso con un área superficial específica de  $619,717 \text{ m}^2/\text{g}$  y una alta capacitancia específica de  $210 \text{ F/g}$ . Surya & Michael (2021), sintetizaron carbón activado a partir de los biorresiduos de la cáscara de limón (CLP) por medio de activación química con KOH en relaciones de 1/1, 1/2 y 1/3 (CLP/KOH) a temperaturas de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , en donde obtuvieron una mayor área superficial ( $744,78 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y capacitancia ( $152,14 \text{ F/g}$ ) bajo las condiciones de relación 1/1 y temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gunasekaran et al (2022), plantearon una estrategia de síntesis de carbón activado macroporoso de área superficial alta, adecuado para usarlo en supercondensadores. En la cual utilizaron el método hidrotermal para el pretratamiento de la biomasa del cacao y como activación un tratamiento en horno con flujo de gas inerte, como resultado obtuvieron macroporos de gran superficie específica  $1061,6 \text{ m}^2/\text{g}$  (activación  $\text{ZnCl}_2$ ) y  $819,79 \text{ m}^2/\text{g}$  (activación con KOH). El carbón activado en  $\text{ZnCl}_2$  demostró una mayor densidad

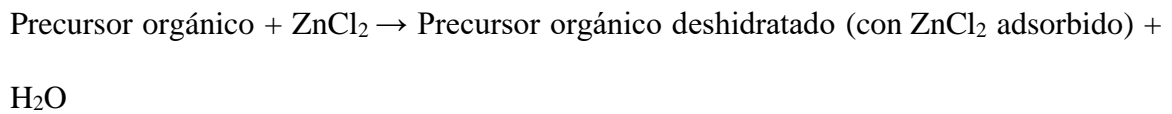
de potencia que el activado con KOH, una retención de capacitancia del 100 % durante 24000 ciclos y una capacitancia de 320 F/g. Koyuncu et al (2022), usaron la pulpa de un proceso industrial de las plantas del género Capsicum (CP) para convertirla en carbón activado de bajo costo y alta calidad a través de pirólisis catalizada por KOH; evidenciaron que la relación de mezcla de CP con KOH tenía una fuerte influencia en las características de los poros de los carbones activados producidos. En una proporción de mezcla de 1,5 a una temperatura de pirólisis de 700 °C y durante 1h, obtuvieron un carbón activado con un área superficial máxima de 1564 m<sup>2</sup>/g, con un alto contenido de carbono fijo del 77,09%, y una microporosidad de 91,5%, además mostró un alto rendimiento electroquímico como electrodo de supercondensador con una capacitancia de 198 F/g a la densidad de corriente de 0,5 A/g. Ramírez et al (2024) evaluaron el rendimiento electroquímico del carbón activado de la cáscara de cacao utilizando únicamente activación química con KOH como agente activante en tres proporciones de impregnación (1:1, 3:1, 5:1) y tres temperaturas de carbonización (500, 650 y 800 °C). Los resultados mostraron que el material sintetizado a 800 °C con una relación de impregnación de 3:1 presentó el valor de capacitancia más alto de 120 F/g a 1A/g.

### 1.3 Activación Química y Carbonización.

La activación con cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) es un método comúnmente utilizado para producir carbón activado, según estudios anteriores. Este proceso implica varios mecanismos específicos (Sait Yorgun, Naile Vural, & Hakan Demiral, 2009):

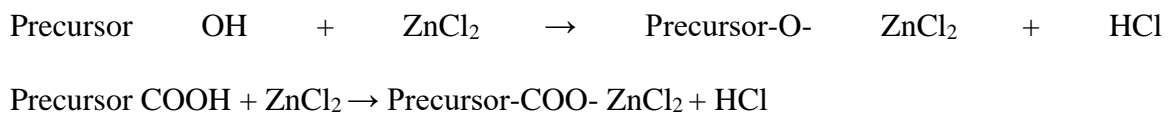
- **Deshidratación:** Elimina agua de la estructura del precursor, facilitando la descomposición de los componentes orgánicos (Sait Yorgun, Naile Vural, & Hakan Demiral, 2009).

Ejemplo de reacción química general:



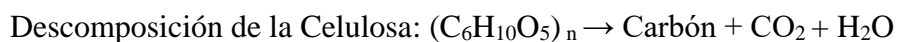
- **Formación de Complejos:**  $\text{ZnCl}_2$  forma complejos con los grupos funcionales del precursor, como hidroxilos (OH) y carboxilos (COOH), lo que ayuda a reorganizar la estructura carbonosa. Estos complejos facilitan la eliminación de volátiles y la formación de una matriz porosa (Khadiran, Hussein, Zainal, & Rusl, 2015).

Ejemplo de reacción química general:



- **Catalizador de Reacciones de Descomposición:**  $\text{ZnCl}_2$  actúa como catalizador, promoviendo la descomposición térmica de los componentes orgánicos del precursor, como la celulosa y la lignina. Esto genera gases como  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , que crean poros en la estructura carbonosa (Sait Yorgun, Naile Vural, & Hakan Demiral, 2009).

Ejemplo de reacción química general de descomposición:



En estas reacciones, n y m representan el número de unidades repetitivas en las cadenas de celulosa y lignina, respectivamente. Estas reacciones son simplificadas y representan la descomposición térmica de estos polímeros durante el proceso de carbonización.

Estos mecanismos permiten obtener un material con propiedades óptimas para diversas aplicaciones industriales, ambientales y energéticas.

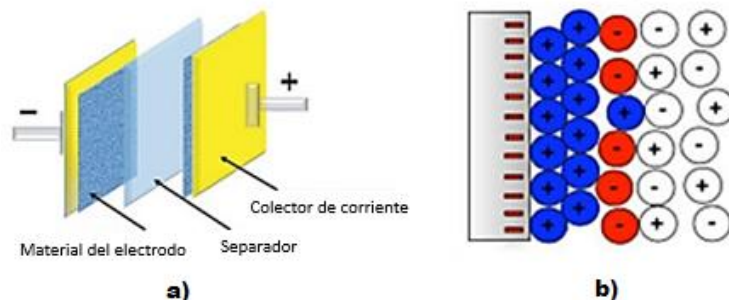
Durante la carbonización del precursor orgánico, ocurren varias transformaciones físicas y químicas. Primero, se elimina el agua a bajas temperaturas (100-200 °C). Luego, entre 200 y 600 °C, la hemicelulosa, la celulosa y la lignina presentes en el precursor se descomponen, liberando gases como CO, CO<sub>2</sub> y compuestos volátiles. A temperaturas superiores a 600 °C, los átomos de carbono se reorganizan en estructuras más estables y densas lo que conduce a la formación del carbón activado (Peraza Gallegos, et al., 2024).

## 1.4 Supercondensadores

Los supercondensadores son dispositivos de almacenamiento de energía, los cuales se pueden clasificar según su mecanismo de almacenamiento de energía en dos tipos principales: pseudocondensadores y condensadores eléctricos de doble capa. En los pseudocondensadores, la energía se almacena mediante reacciones redox rápidas y reversibles en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Por otro lado, en los condensadores eléctricos de doble capa, la energía se almacena acumulando carga en la superficie del electrodo debido a una diferencia de potencial (Zhang , y otros, 2024). Estos últimos están formados por dos electrodos polarizables (Figura 2a), donde su carga eléctrica está determinada por la capacitancia de la doble capa eléctrica (Figura 2b).

### Figura 2

*Componentes de un supercondensador de doble capa eléctrica*



*Nota.* a) Adaptado de Advances in Electrochemical Energy Storage Device: Supercapacitor. Energy Storage. Sugatika, Bikash Kumar, & Suddhasatwa, 2021. b) Tomado de Review of carbon materials for supercapacitors. Materials and Design. Elsevier Ltd., Vol 221, Zhai, et al., 2022.

Los electrodos de los supercondensadores suelen ser óxidos de metales de transición, el mejor de ellos el óxido de rutenio, pero es muy costoso. Diferentes estudios han demostrado que los carbones activados, las fibras de carbono, los aerogeles de carbono, los grafenos, óxidos de grafeno y nanotubos de carbono pueden utilizarse como materiales de electrodos de supercondensadores (Luo, et al., 2022). Teniendo en cuenta esto se han contemplado diferentes fuentes de carbón, las cuales proporcionan un material poroso y con alta área superficial para la fabricación de estos electrodos. Entre estos estudios están la cáscara de nuez (Lan, et al., 2020), cáscara de maíz, cáscara de ajo, tallo de arroz, semillas de açai, cáscara de trigo, cáscara de plátano, piel de naranja, piel de cebolla, cáscara de cacao y piel de pitaya, en donde la cáscara de ajo se destaca por ser un buen precursor de CA, al brindar una alta área superficial de 2818 m<sup>2</sup>/g y capacitancia de 427 F/g, en comparación a las demás biomásas (Surya & Michael, 2021).

### **1.5 Hipótesis de la Investigación**

Es posible establecer las condiciones de síntesis de carbón activado producido a partir de residuos de la agroindustria del cacao, que permitan promover la porosidad y área superficial del material con el fin de mejorar su desempeño electroquímico.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Determinar las condiciones de preparación de carbones activados a partir de residuos de cacao, con unas propiedades texturales que permitan su uso como electrodo en supercondensadores de alto desempeño.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Establecer las condiciones del proceso de activación y carbonización de los residuos de la agroindustria del cacao, tales como: relación agente activante/residuo, la temperatura y tiempo de carbonización, para mejorar la capacidad de almacenamiento electroquímico de energía de carbones activados.

Obtener carbones activados por activación química, que presenten alta área superficial y alto volumen de mesoporos, para el desarrollo de electrodos para supercondensadores.

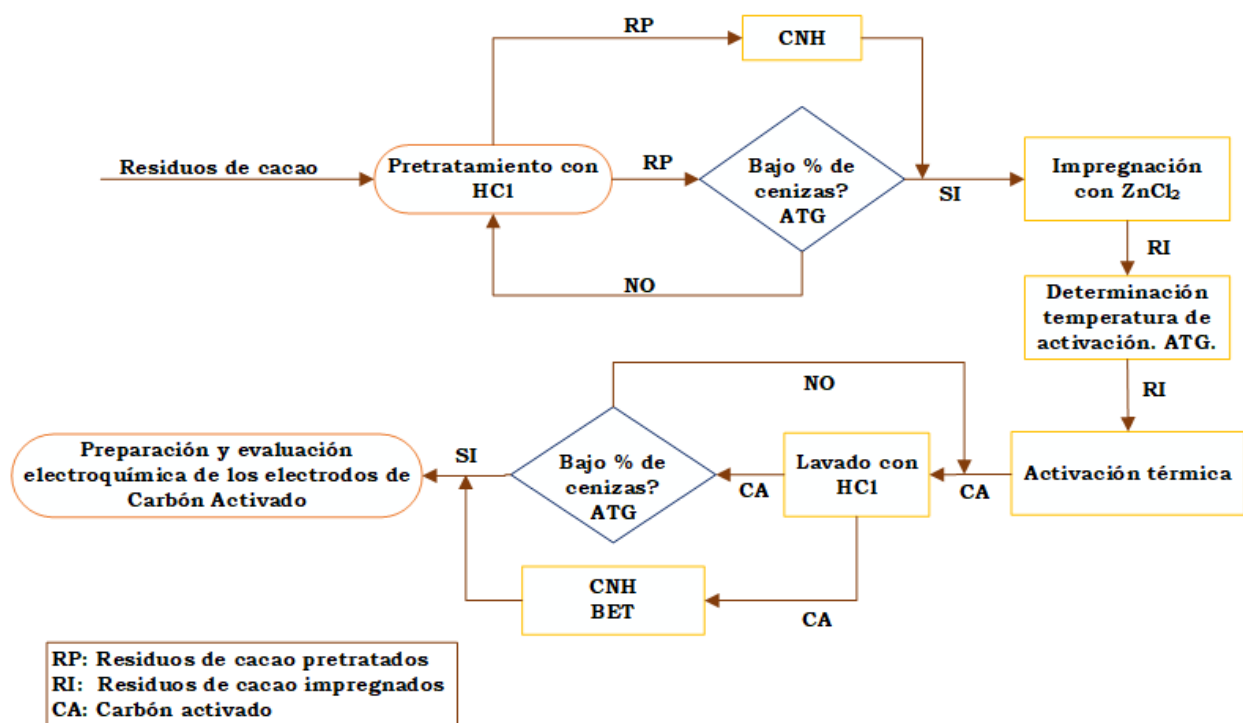
Determinar la factibilidad de uso como electrodo en supercondensadores de los carbones activados preparados, mediante su caracterización fisicoquímica, textural y electroquímica.

### 3. Metodología

El proyecto se desarrolló en cinco etapas, siguiendo la metodología mostrada en la Figura 3.

**Figura 3**

*Diagrama de bloques del proceso implementado*



#### 3.1 Recolección de los Residuos de Cacao

Los residuos de cacao fueron proporcionados por el proyecto de regalías BPIN2021000100226-SGR. Estos residuos fueron sometidos inicialmente a un proceso de extracción de polifenoles, posteriormente fueron entregados para el desarrollo de este proyecto.

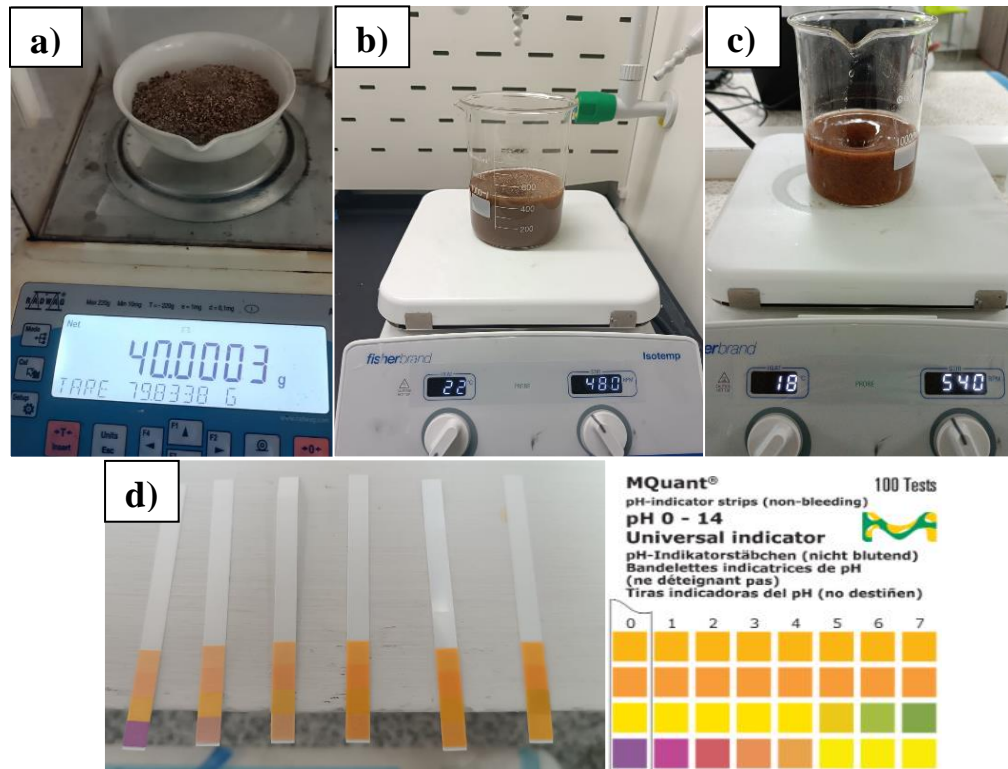
### 3.2 Etapa 1: Adecuación de los Residuos de Cacao

En esta etapa se llevó a cabo la adecuación de la materia prima, tal como se puede observar en la Figura 4.

- Primero se realizó el secado de los residuos del cacao a 80 °C, para eliminar la humedad y contenido de alcohol que estaba presente en el material.
- El pretratamiento de los residuos de cacao se llevó a cabo con ácido clorhídrico (HCl) 1 M, mediante agitación magnética durante 2 h a temperatura ambiente y 480 rpm (de acuerdo con estudios previos, Apéndice A), este lavado se realizó para eliminar la mayor parte de las sustancias inorgánicas que tenía el residuo de manera natural.
- Posteriormente estos residuos se lavaron con agua destilada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH cercano al neutro. Se utilizó papel indicador de pH para medir el pH durante los lavados con agua destilada, como se muestra en la Figura 4 (d). El proceso comenzó con un pH ácido (primer indicador) y finalizó con un pH cercano al neutro (último indicador).
- Finalmente se realizó el secado de estos residuos pretratados a 80 °C para eliminar la humedad y evitar descomposición del mismo.

**Figura 4**

*Proceso del pretratamiento de la materia prima con HCl*



*Nota.* (a) Residuos de cáscara de cacao, (b) Lavado con HCl 1M, (c) Lavado con agua destilada hasta pH cercano al neutro, d) Verificación de pH del agua de lavado

### 3.3 Etapa 2: Impregnación de los Residuos de Cacao con el Agente Activante.

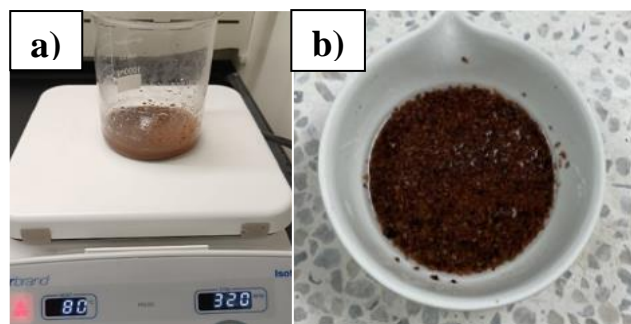
En esta etapa se determinó la mejor relación agente activante/residuo. Esta etapa consistió en la impregnación de la materia orgánica obtenida en la etapa 1 con el agente activante, tal como se puede observar en las Figuras 5, 6 y 7, está se realizó por el método de activación química, teniendo en cuenta que:

- El agente activante usado fue  $\text{ZnCl}_2$  (Gunasekaran, S. S., & Badhulika, S., 2022)

- Se probaron diferentes relaciones en peso de agente activante/residuo (1/1, 2/1, 3/1).
- La impregnación se realizó por medio de agitación durante 2 h a una temperatura de 80 °C (Jiménez Ramos, et al., 2017).

### Figura 5

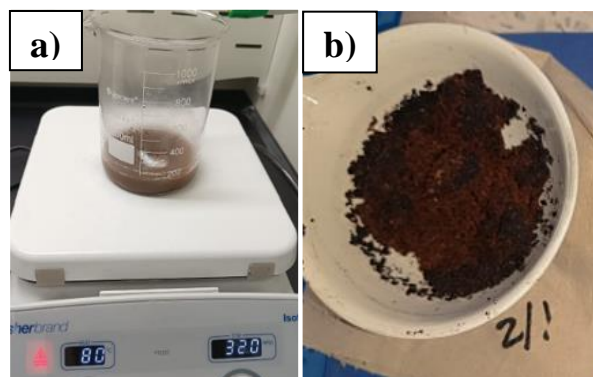
*Impregnación de la materia pretratada con el agente activante  $ZnCl_2$  en relación 1/1*



*Nota.* (a) Impregnación materia prima y agente activante, (b) Materia pretrata impregnada con  $ZnCl_2$ .

### Figura 6

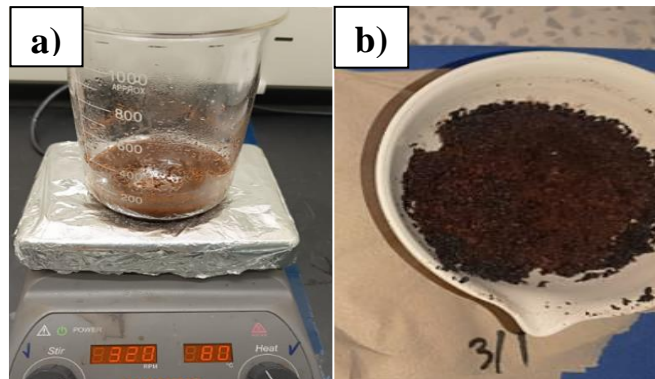
*Impregnación de la materia pretratada con el agente activante  $ZnCl_2$  en relación 2/1*



*Nota.* (a) Impregnación materia prima y agente activante, (b) Materia pretrata impregnada con  $ZnCl_2$ .

**Figura 7**

*Impregnación de la materia pretratada con el agente activante  $ZnCl_2$  en relación 3/1*



*Nota.* (a) Impregnación materia prima y agente activante, b) Materia pretrata impregnada con  $ZnCl_2$ .

**3.4 Etapa 3: Activación Térmica de los Residuos Impregnados.**

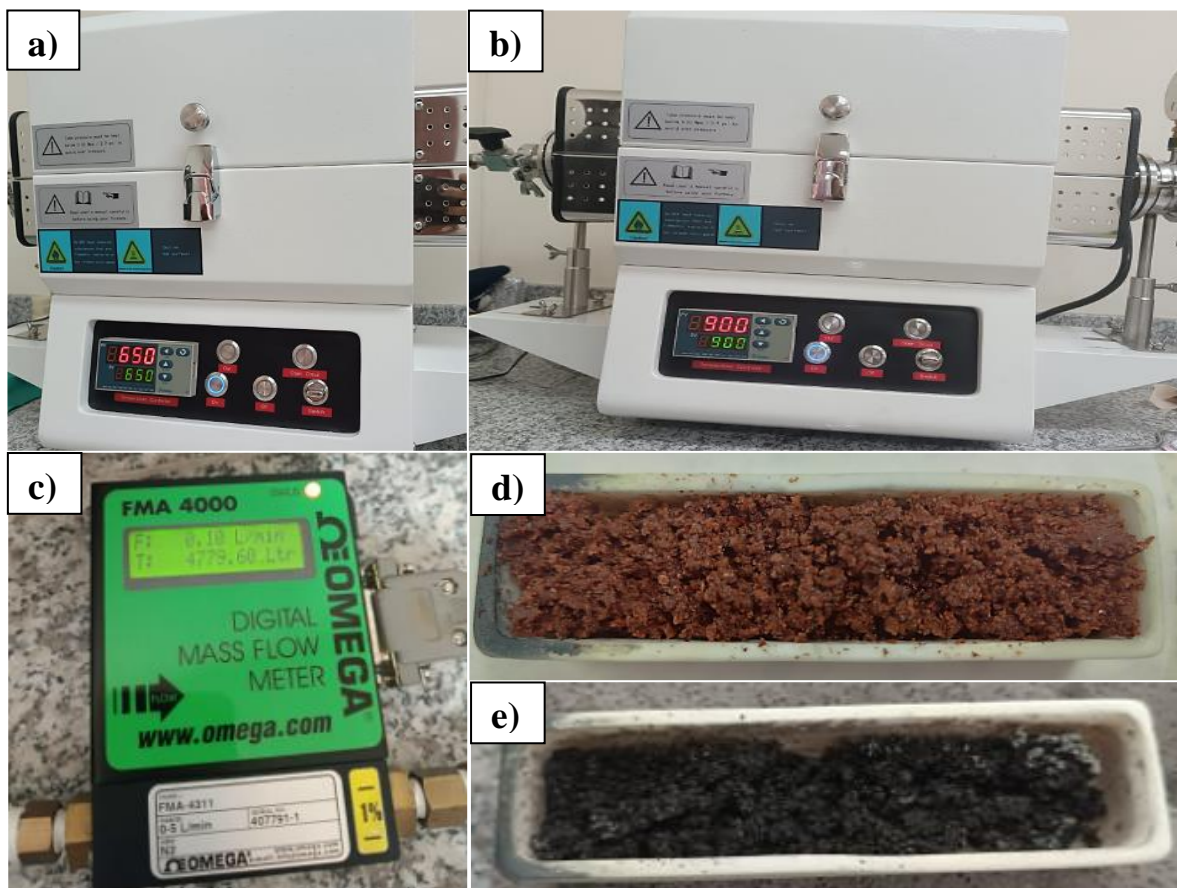
En esta etapa el objetivo era determinar las mejores condiciones de operación como: temperatura y tiempo de carbonización, para producir carbones activados que presentaran alta área superficial y alto volumen de mesoporos, con respecto a la literatura disponible (Zhai, et al., 2022).

Para la carbonización de los residuos impregnados con el agente activante, se emplearon dos temperaturas de calentamiento  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , las cuales fueron seleccionadas teniendo en cuenta los resultados de análisis termogravimétrico (ATG) que se le realizaron a las muestras impregnadas, así mismo se probaron dos tiempos de calentamiento 30 min y 120 min, a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , con un caudal fijo de gas inerte ( $N_2$ ) de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , esto último con el fin de evitar la combustión del material orgánico (Cruz Cerro, Canepa La Cortera, & Aguirre, 2013), tal como se puede observar en la Figura 8.

Finalmente, la muestra activada térmicamente se impregnó con una solución de HCl (1M) durante 30 min, para eliminar el exceso del agente activante, luego se lavó con agua destilada para neutralizar el pH y por último se realizó su respectivo secado a 80 °C para obtener la muestra final (Gunasekaran et al.,2022), en la Figura 9 se muestra el lavado de los carbones obtenidos.

### Figura 8

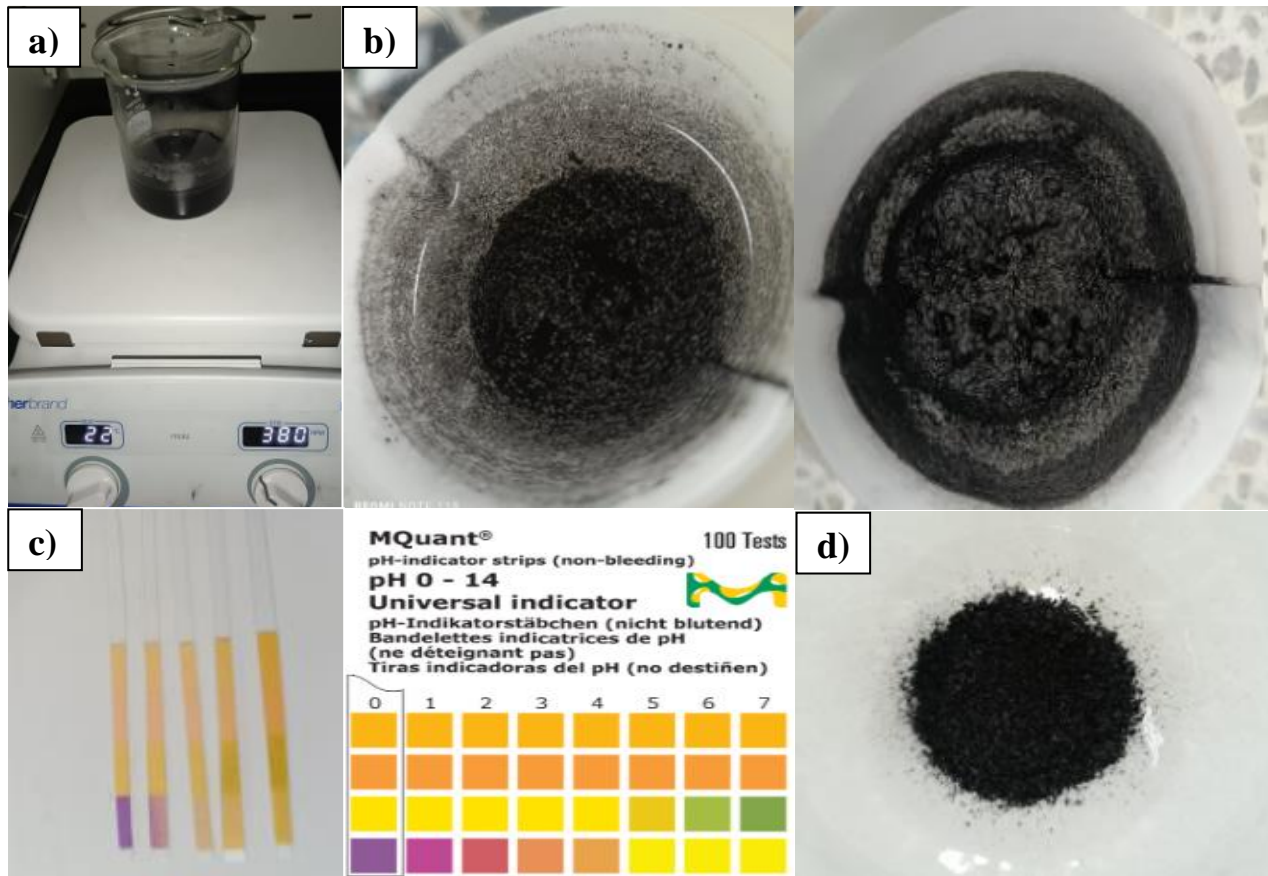
*Activación térmica de la materia prima impregnada*



*Nota.* Temperatura de carbonización a (a) 650 °C y (b) 900 °C, (c) Flujo de N<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup>/min, (d) materia prima impregnada antes de carbonizar, (e) Carbón activado obtenido a 900 °C-30min.

**Figura 9**

*Lavado final del carbón activado obtenido*



*Nota.* (a) Lavado del Carbón activado en HCl 1M, (b) Lavado con agua destilada, (c) Verificación de pH, (d) Carbón final obtenido.

### **3.5 Etapa 4: Preparación y Evaluación Electroquímica de los Electrodo de Carbón**

#### **Activado**

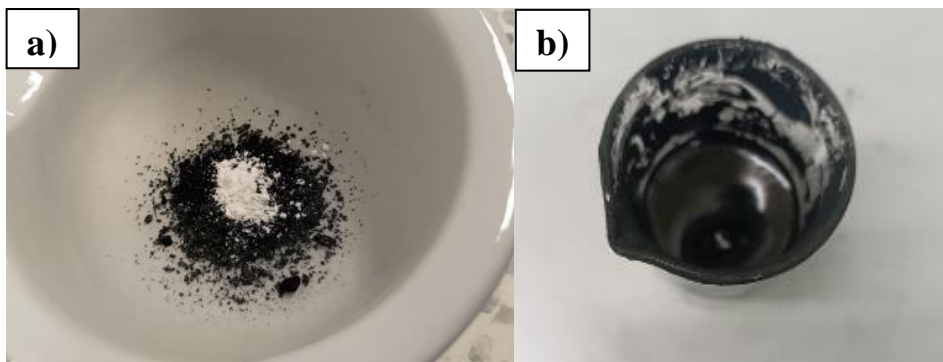
En esta etapa el objetivo era obtener un comportamiento capacitivo y respuesta adecuada al cambio de velocidad de barrido en Voltametría del carbón activado.

La preparación de los electrodos se realizó de la siguiente forma:

Primero se realizó la mezcla del carbón activado (80 %), negro de carbón (10%) y difluoruro de polivinilideno (PVDF) (10%) como material aglomerante (Lan, et al., 2020), por medio de agitación magnética durante 8h a 1000 rpm, tal como se puede observar en la Figura 10.

### Figura 10

*Preparación del recubrimiento del colector de corriente*



*Nota. (a) Carbón activado (80%), Negro de carbón (10%) y PVDF (10%); (b) Fabricación de la tinta por medio de agitación magnética.*

Posteriormente, por medio de la técnica Doctor Blade la suspensión resultante se depositó sobre láminas de acero inoxidable de espesor 25  $\mu\text{m}$ , a una velocidad de 10 mm/s y por último los electrodos formados se secaron a 70 °C durante 12 h (Koyuncu et al., 2022), tal como se puede observar en la Figura 11.

**Figura 11**

*Fabricación de los electrodos para las pruebas de voltamperometría cíclica*



*Nota.* (a) Laminas recubiertas por medio de la técnica de Doctor Blade; (b) Electrodo fabricado para evaluación electroquímica.

Después de la preparación de los electrodos, estos se evaluaron electroquímicamente para conocer su desempeño al ser usados como electrodo en supercondensadores.

La evaluación electroquímica (coincidente en su desarrollo a la de la síntesis y caracterización de los materiales), se realizó por medio de voltametría cíclica y pruebas galvanostáticas de carga/descarga, de la siguiente forma:

Las pruebas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo frente a un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo (barra de grafito), utilizando un electrolito de hidróxido de potasio KOH 6M, el montaje se puede observar en la Figura 12. Las pruebas se realizaron a diferentes velocidades de barrido de 5,10,20,50 y 100 mV/s, en una ventana de potencial de -1 a 0 V.

**Figura 12**

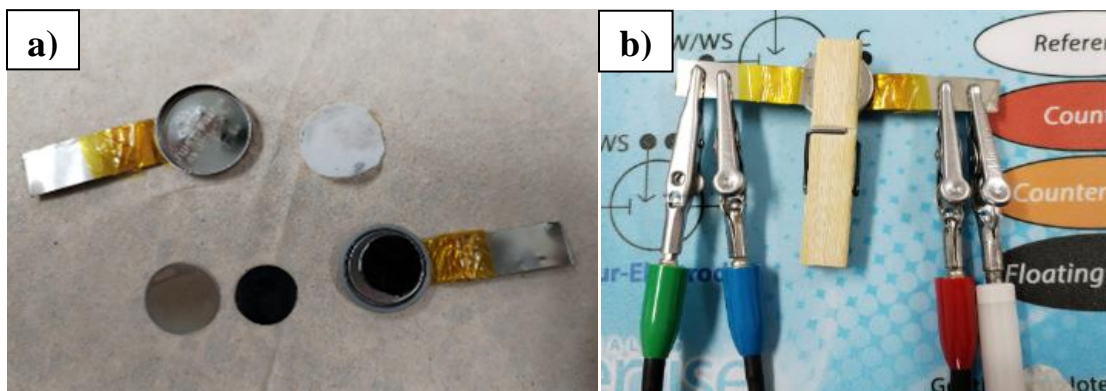
*Montaje experimental para la prueba de voltamperometría cíclica*



Las pruebas galvanostáticas de carga/descarga se realizaron a diferentes densidades de corriente (0.5, 1, 2 y 5 A/g), En una celda botón, tal como se puede observar en la Figura 13, como separador se utilizó fibra de vidrio Whatman.

**Figura 13**

*Montaje experimental para la prueba de carga y descarga galvanostática*



*Nota.* (a) Montaje de la celda botón; (b) Montaje de la prueba de carga y descarga.

### 3.6 Etapa 5: Caracterización de los Materiales

Una vez definidos los métodos y condiciones de síntesis, se caracterizaron los materiales en composición química y textural.

Esta etapa fue coincidente con las anteriormente mencionadas, ya que los materiales se analizaron a medida que se prepararon. Se realizaron las siguientes técnicas de caracterización:

Se llevó a cabo un análisis de TGA en los residuos de cacao tanto antes como después del lavado con HCl, así como en la materia prima impregnada con el  $ZnCl_2$  y en los carbones obtenidos tras el proceso de carbonización, antes y después del lavado con HCl. Este análisis se realizó bajo diferentes flujos atmosféricos (aire y nitrógeno), calentando las muestras desde la temperatura ambiente hasta  $950\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica y el porcentaje de cenizas de las muestras.

Además, se efectuó un análisis elemental CHNS (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre) en los residuos de cacao tratados y en los distintos carbones obtenidos mediante el proceso de activación térmica. Este análisis se llevó a cabo con un analizador elemental (Vario Elcube, Elementar) a una temperatura de combustión de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  y una temperatura de reducción de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando un flujo de gas de Helio (He).

Finalmente, se realizó una caracterización textural mediante la técnica de adsorción de gases. Las muestras fueron pesadas en celdas de 9 mm de diámetro, fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics), y desgasificadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y 6 Pa durante 4 horas en un equipo 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, permitiendo medir el área superficial y el volumen de poros de las diferentes muestras obtenidas tras la carbonización.

### 3.7 Diseño de Experimento

Se aplicó una metodología estadística para optimizar el proceso de experimentación. El diseño de experimento que se realizó fue un 3 x 2 x 2, en donde se estipularon tres factores con sus respectivos niveles: Relación agente activante/residuo (1/1, 2/1, 3/1), temperatura de carbonización (650 °C y 900 °C) y tiempo de carbonización (30min y 120min).

Los tratamientos de los datos, se puede observar en la Tabla 2.

**Tabla 2**

*Tratamiento de datos*

FACTORES			
TRATAMIENTO	RELACIÓN AGENTE ACTIVANTE/RESIDUO	TEMPERATURA DE CARBONIZACIÓN °C	TIEMPO DE CARBONIZACIÓN min
1	1/1	650	30
2	1/1	650	120
3	1/1	900	30
4	1/1	900	120
5	2/1	650	30
6	2/1	650	120
7	2/1	900	30
8	2/1	900	120
9	3/1	650	30
10	3/1	650	120
11	3/1	900	30
12	3/1	900	120

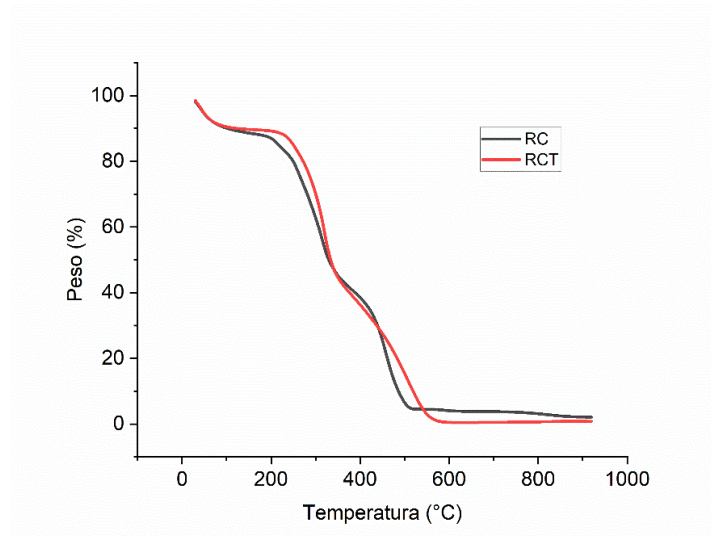
## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Pretratamiento de la Materia Prima

Se analizaron dos muestras de la materia prima mediante ATG en atmósfera de aire, con el objetivo de verificar la reducción de impurezas, cenizas y materiales no deseados tras el pretratamiento con HCl, los cuales podrían afectar negativamente la capacidad de almacenamiento de energía del carbón activado. La Figura 14 presenta las curvas de pérdida de peso de los residuos de cáscara de cacao antes del pretratamiento (RC) y después del pretratamiento con HCl (RCT), ambos materiales presentan pérdidas de masa entre 150°C y 350°C, la cual se atribuye a salida de agua de la estructura. Asimismo, una pérdida de masa entre 350°C y 500°C la cual es atribuida a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina, liberando gases como CO, CO<sub>2</sub> (Peraza Gallegos, et al., 2024). Los resultados muestran que los residuos tratados (RCT) tienen un menor porcentaje de peso y una menor cantidad de cenizas (material inorgánico) en comparación con los residuos sin tratar (RC), como se indica en la Tabla 3. Esto demuestra que el pretratamiento redujo efectivamente el contenido de cenizas.

### Figura 14

*Resultados ATG materia prima sin tratar y tratada*



*Nota.* (a) Curvas de pérdida de peso de los residuos de cáscara de cacao sin tratar (RC) y con tratamiento de HCl (RCT).

**Tabla 3**

*Porcentaje de ceniza de RC y RCT*

<b>Materia Prima</b>	<b>RC</b>	<b>RCT</b>
<b>% Cenizas</b>	2,078	0,787

El contenido de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y oxígeno (O) de los RCT se presentan en la Tabla 4. Se observa que los RCT ingresaron a cada proceso de carbonización con un 44% de carbono. La expectativa es que este porcentaje de carbono aumente después de la activación térmica o carbonización, lo cual se podrá confirmar mediante los resultados de Termogravimetría (ATG) de los carbones activados.

**Tabla 4**

*Análisis elemental de RCT*

<b>Muestra</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>O (%)</b>
<b>RCT</b>	44.2	9.4	1.0	45.4

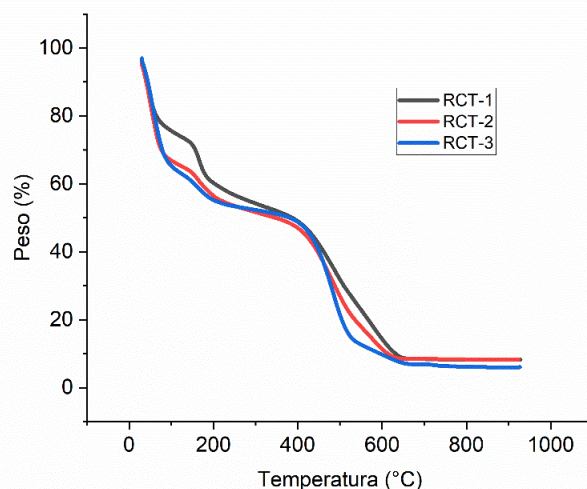
#### **4.2 Impregnación con el Agente Activante y Activación Térmica**

Posteriormente, se analizaron mediante ATG en atmósfera de N<sub>2</sub> los RCT impregnados con el agente activante (ZnCl<sub>2</sub>), denominados RCT-X, donde X representa la proporción de ZnCl<sub>2</sub> añadida. Según la Figura 15, el análisis termogravimétrico del material RCT-1 mostró que la mayor pérdida de masa se produjo entre 200 y 650 °C, atribuida a la descomposición de la

hemicelulosa, celulosa y lignina y a la liberación de compuestos volátiles presentes en la muestra, mientras que las pérdidas menores por debajo de 200 °C se debieron a la pérdida de agua contenida en el material. No se observaron cambios a temperaturas superiores a 650 °C. Para el material RCT-2, la mayor pérdida de masa se dio entre 400 y 650 °C, atribuida a la descomposición gradual de la lignina y la celulosa (~350-700°C) con una pérdida adicional entre 50 y 250 °C, también atribuida a la pérdida de agua. No se registraron más pérdidas de masa entre 650 y 900 °C. En el caso del material RCT-3, se observó una pérdida de masa entre 100 y 200 °C, atribuida a la pérdida de agua, y la mayor pérdida de masa se produjo entre 400 y 500 °C, también atribuida a la descomposición gradual de la lignina y la celulosa, no se presentaron cambios en la masa a temperaturas superiores (650-900 °C) (Peraza Gallegos, et al., 2024) . En todos los materiales, las pérdidas de masa solo ocurrieron a temperaturas inferiores a 650 °C, por lo que para los ensayos de carbonización se seleccionaron temperaturas en el rango de 650 a 900 °C. Por ello, se carbonizaron los residuos impregnados a 650 y 900 °C.

### Figura 15

*Resultados de ATG de la materia prima impregnada*

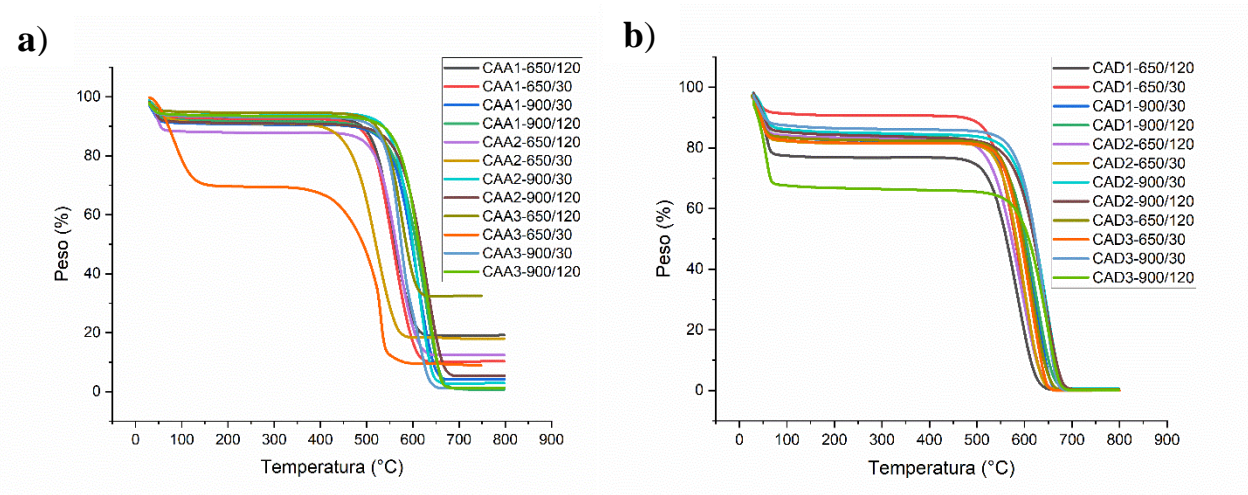


*Nota.* (a) Curvas de pérdida de peso en materia prima impregnada.

Los carbones activados obtenidos fueron analizados mediante ATG en una atmósfera de aire. Este análisis se realizó tanto a los carbones activados antes del tratamiento con HCl (CAA) como después del tratamiento con HCl (CAD). Las muestras de carbón activado, sintetizadas bajo distintas condiciones, recibieron la siguiente denominación: CAAX-T/t y CADX-T/t, donde X indica la proporción de  $ZnCl_2$  (1, 2 y 3), T corresponde a la temperatura de carbonización (650-900 °C) y t representa el tiempo de carbonización (30-120 min). En la Figura 16 se puede observar las curvas de pérdida de peso para los carbones CAA Figura 16 (a), y los carbones CAD Figura 16 (b). A partir de estas curvas se determinaron los porcentajes de cenizas de los carbones, tal como se indica en la Tabla 5.

**Figura 16**

*Resultados de ATG de los CAA y CAD*



*Nota.* (a) Curvas de pérdida de peso de los carbones antes de los lavados. (b) Curvas de pérdida de peso de los carbones después de los lavados.

Los resultados presentados en la Tabla 5 indican que los carbones con menor porcentaje de cenizas antes del lavado fueron los sintetizados a 900 °C. Esto probablemente se deba a que a esta temperatura no queda una gran cantidad de residuos de  $ZnCl_2$  en el carbón, dado que su punto de ebullición es de 732 °C. Además, se observó que los carbones CAD tienen un menor porcentaje de cenizas en comparación con los CAA, lo cual confirma que el lavado final con HCl se realizó de manera efectiva.

**Tabla 5**

*Porcentaje de cenizas del carbón antes (CAA) y después del lavado (CAD)*

% CENIZAS		
Muestras	CAA	CAD
CA1-650/30	10,4	0,2
CA1-650/120	19,1	0,4
CA1-900/30	4,2	0,4
CA1-900/120	0,7	0,4
CA2-650/30	17,9	0,6
CA2-650/120	12,48	0,35
CA2-900/30	2,81	0,6
CA2-900/120	5,36	0,46
CA3-650/30	8,79	0,03
CA3-650/120	32,5	0,34
CA3-900/30	1,2	0,7
CA3-900/120	1,34	0,15

El contenido de C, H y N de los CAD se muestran en la Tabla 6. Estos resultados indican que, tras el proceso de carbonización, el porcentaje de carbono (%C) aumentó significativamente. Inicialmente, los RCT tenían un 44% de carbono y después de la carbonización, se observó un incremento en el contenido de carbono (63,9 - 77.8 %), lo que confirma que el proceso de activación térmica efectivamente fijo el carbono en el material. Un hallazgo similar se observa en

el estudio de Koyuncu et al. (2022), en donde después de la carbonización obtuvieron un porcentaje de carbono fijo del 71%, el cual mostró una capacitancia de 198 F/g.

**Tabla 6**

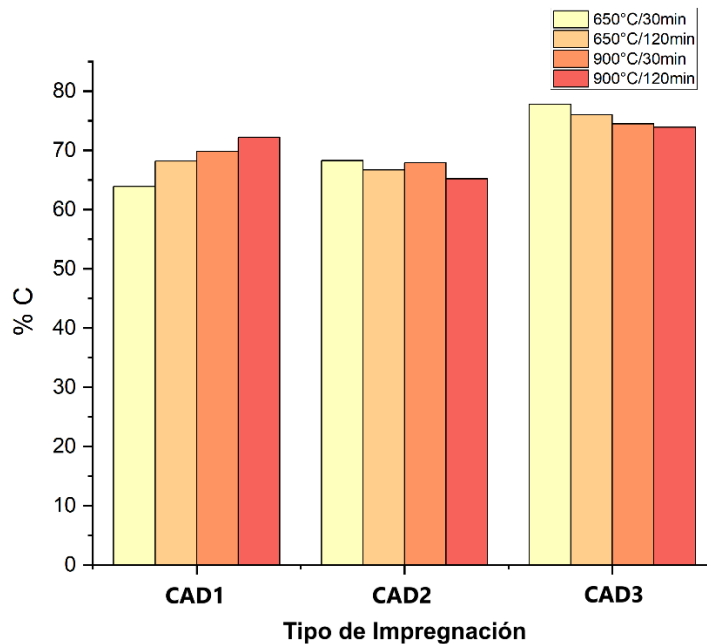
*Análisis elemental de los carbones CAD*

Muestras	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
<b>CAD1-650/30</b>	63,9	1,5	1,2	33,4
<b>CAD1-650/120</b>	68,2	4,1	1,0	26,7
<b>CAD1-900/30</b>	69,8	1,2	1,1	27,9
<b>CAD1-900/120</b>	72,2	1,04	1,3	25,46
<b>CAD2-650/30</b>	68,3	4,1	0,8	26,8
<b>CAD2-650/120</b>	66,7	4,4	1	27,9
<b>CAD2-900/30</b>	67,9	3,6	0,9	27,6
<b>CAD2-900/120</b>	65,2	4,1	0,9	29,8
<b>CAD3-650/30</b>	77,8	2,9	1,3	18
<b>CAD3-650/120</b>	76,0	3,0	1,0	20
<b>CAD3-900/30</b>	74,5	2,9	1,1	21,5
<b>CAD3-900/120</b>	73,9	2,9	1,0	22,2

Para los carbones activados nombrados con la nomenclatura CAD1, se evidencia un aumento en el porcentaje de C y una disminución de H y O conforme aumenta la temperatura y el tiempo de carbonización. Por otro lado, los valores de C de las muestras CAD2 muestran una oscilación más estable entre 65,2% y 68,3%, mientras que los valores de H varían ligeramente entre el 3,6% y el 4,4%. Además, se observa un pequeño aumento de oxígeno (O) conforme se incrementa la temperatura y el tiempo de carbonización. Finalmente, las muestras CAD3 presentan los porcentajes más altos de C, con tasas de H y O más bajas y estables. El contenido de N de todas las muestras es relativamente constante, variando menos de 0,5%. Se puede evidenciar que conforme aumenta la relación de impregnación, aumenta el contenido de C, como se observa en la Figura 17.

**Figura 17**

*Variación del %C según el tipo de impregnación*



Los valores obtenidos para las áreas superficiales y volúmenes de microporos-mesoporos se muestran en la Tabla 7. Los resultados presentados en este análisis revelaron variaciones significativas en el área superficial BET de los carbones activados (CAD) obtenidos, con valores que oscilaron entre 984 y 1573 m<sup>2</sup>/g. A continuación, se presenta un análisis de las características de cada tipo de muestra, junto con el establecimiento de relaciones entre las variables estudiadas.

**Tabla 7**

*Caracterización textural de los carbones CAD*

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$S_{meso}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )
<b>CAD1-650/30</b>	1487	912	575	0,65	0,36	0,29
<b>CAD1-650/120</b>	1184	982	202	0,48	0,38	0,1
<b>CAD1-900/30</b>	1136	915	221	0,47	0,36	0,11
<b>CAD1-900/120</b>	984	877	107	0,39	0,34	0,05
<b>CAD2-650/30</b>	1433	341	1092	0,87	0,13	0,74
<b>CAD2-650/120</b>	1257	953	304	0,54	0,38	0,16
<b>CAD2-900/30</b>	1322	483	839	0,7	0,2	0,5
<b>CAD2-900/120</b>	1266	740	526	0,6	0,3	0,3
<b>CAD3-650/30</b>	1573	33,41	1539,7	1,8	0,0028	1,7971
<b>CAD3-650/120</b>	1472	63	1409,1	1,2	0,0079	1,1921
<b>CAD3-900/30</b>	1483	100,7	1382,7	1,27	0,032	1,238
<b>CAD3-900/120</b>	1393	84,15	1309	1,19	0,029	1,161

Las muestras de carbón CAD1 sintetizadas muestran áreas superficiales que varían entre 1487 y 984  $m^2/g$ . Sin embargo, estas muestras presentan un volumen de microporos superior al de los mesoporos, lo que podría reducir su capacidad de almacenamiento de energía, ya que los microporos no permiten una fácil movilidad o acceso de los iones del electrolito en la estructura del carbón (Ramírez Valencia, et al., 2024). Por otro lado, las muestras CAD2 tienen áreas superficiales que oscilan entre 1266 y 1433  $m^2/g$  y un contenido de microporos relativamente menor en comparación con las de CAD1. Las muestras CAD3, por su parte, exhiben áreas superficiales que van de 1393 a 1573  $m^2/g$ , destacándose por su bajo volumen de microporos y un alto volumen de mesoporos en comparación con los otros tipos de muestras. Un balance entre mesoporos y microporos, o un mayor contenido de mesoporos, puede ayudar a que el electrolito se difunda mejor hacia los microporos, lo que puede incrementar la capacidad de almacenamiento de energía del material (Ramírez Valencia, et al., 2024).

Además, las muestras CAD1-650/30, CAD2-650/30 y CAD3-650/30 sobresalen dentro de sus respectivos grupos debido a que presentan la mayor área superficial (Tabla 7). Esta observación

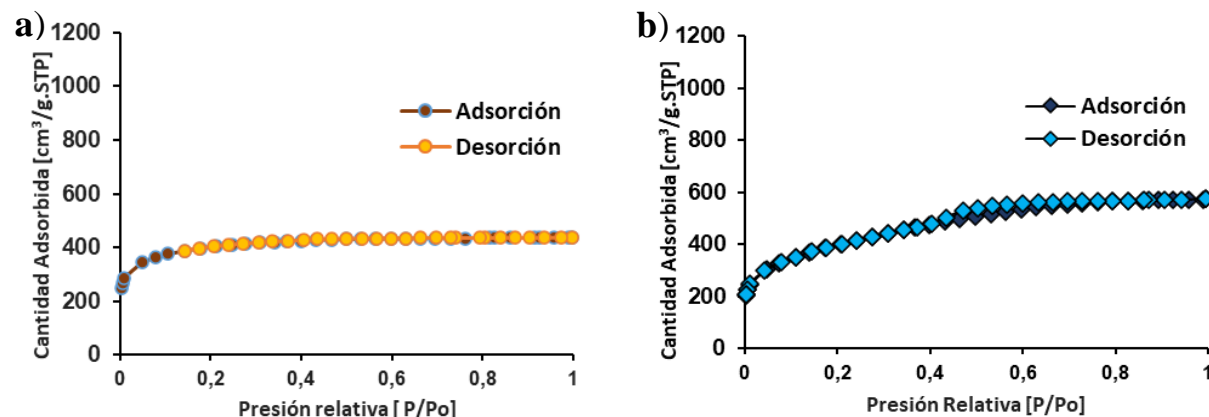
indica que el uso de una temperatura de carbonización de 650 °C junto con un tiempo de retención de 30 minutos favorece la obtención de carbón con áreas superficiales más grandes.

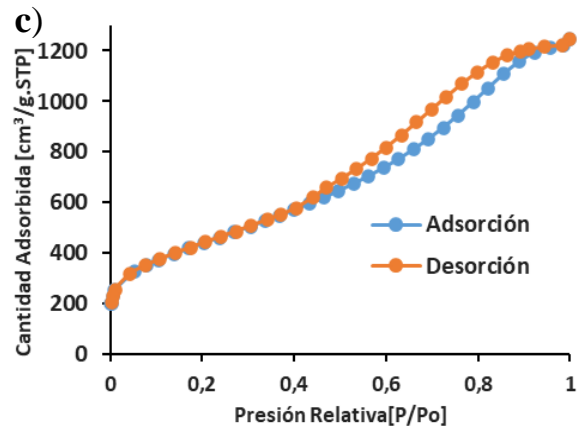
Según la información de las Tablas 6 y 7, se observa que los carbones con mayor porcentaje de carbono (%C) muestran las áreas superficiales más altas. Esto indica que los carbones activados con un mayor contenido de carbono suelen tener áreas superficiales más amplias (Rault, Bedmohata, & Chaudhari, 2022). La explicación se encuentra en la capacidad del carbono para formar enlaces fuertes y estables, lo que facilita la formación de una estructura porosa más desarrollada (Sarwar, y otros, 2021). En contraste con el efecto positivo del carbono, el contenido de hidrógeno generalmente tiene un impacto negativo en el área superficial específica. Esto se debe a que los enlaces C-H son más débiles que los enlaces C-C y pueden romperse durante el proceso de activación, lo que lleva a una reducción del área superficial (Khalil, Khary, Allam, & Khalil, 2022) cómo se observó en los carbones ACD1 y CD2.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  de CAD1-650/30, CAD2-650/30 y CAD3-650/30 sintetizados a partir de residuos de cáscara de cacao se muestran en la Figura 18.

**Figura 18**

*Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de CAD1-650/30, CAD2-650/30 y CAD3-650/30*





*Nota.* a) Cantidad adsorbida del CAD1-650/30; (b) Cantidad adsorbida del CAD2-650/30 y (c) Cantidad adsorbida del CAD3-650/30.

Al examinar los tres gráficos de isothermas de adsorción-desorción, se evidencian diferencias significativas en la capacidad de adsorción, la forma de la isoterma y la estructura porosa de los materiales. Las Figuras 18 (a y b) muestran una capacidad de adsorción máxima de aproximadamente 600 cm<sup>3</sup>/g STP, mientras que la Figura 18 (c) alcanza hasta 1200 cm<sup>3</sup>/g STP, lo que indica una capacidad de adsorción mucho mayor. Las formas de las isothermas varían desde el Tipo I en la Figura 18 (a), típica de materiales principalmente microporosos, hasta una forma similar con una ligera histéresis en la Figura 18 (b), y un Tipo IV en la Figura 18 (c), que es característico de los materiales mesoporosos según la clasificación IUPAC (Thomes, et al., 2015). La histéresis está casi ausente en la Figura 18 (a), moderada en la Figura 18 (b) y muy pronunciada en la Figura 18 (c), lo que indica una presencia creciente de mesoporos. Las Figuras 18 (a y b) muestran una estabilización a altas presiones, mientras que la Figura 18 (c), correspondiente al carbón activado CAD3-650/30, no presenta estabilización y continúa adsorbiendo nitrógeno. Esto sugiere la posible presencia de macroporos o poros de gran tamaño, ya que estos no alcanzan la

saturación en las mismas condiciones que los mesoporos. En consecuencia, sus propiedades capacitivas pueden no ser óptimas a pesar de tener el valor de área superficial más alto ( $1573 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Esta conclusión es respaldada por los resultados de las pruebas electroquímicas.

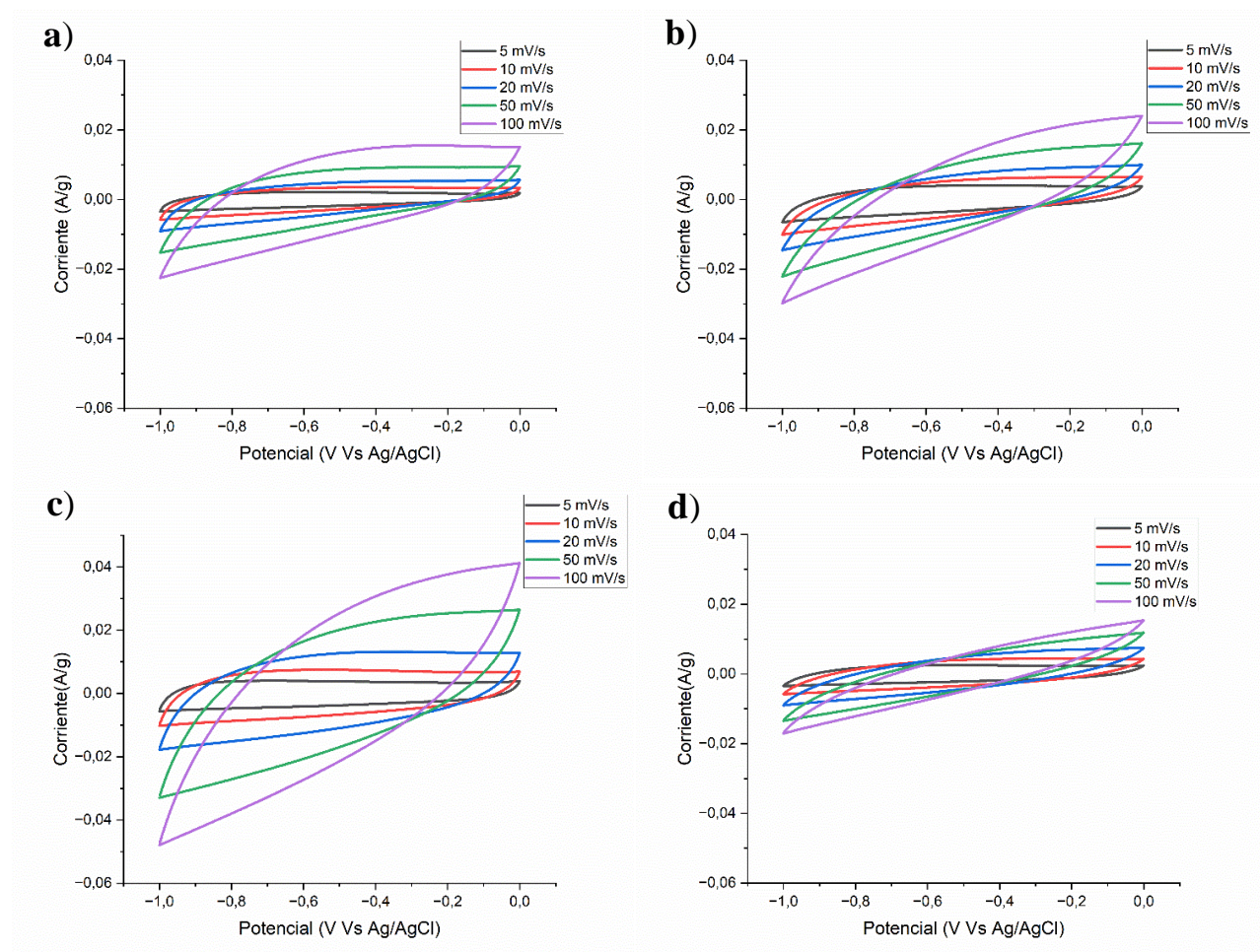
### 4.3 Evaluación Electroquímica

#### 4.3.1 Voltamperometría Cíclica

Las Figuras 19, 20 y 21 presentan los voltamperogramas de los CAD obtenidos, registrados a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) durante 10 ciclos.

**Figura 19**

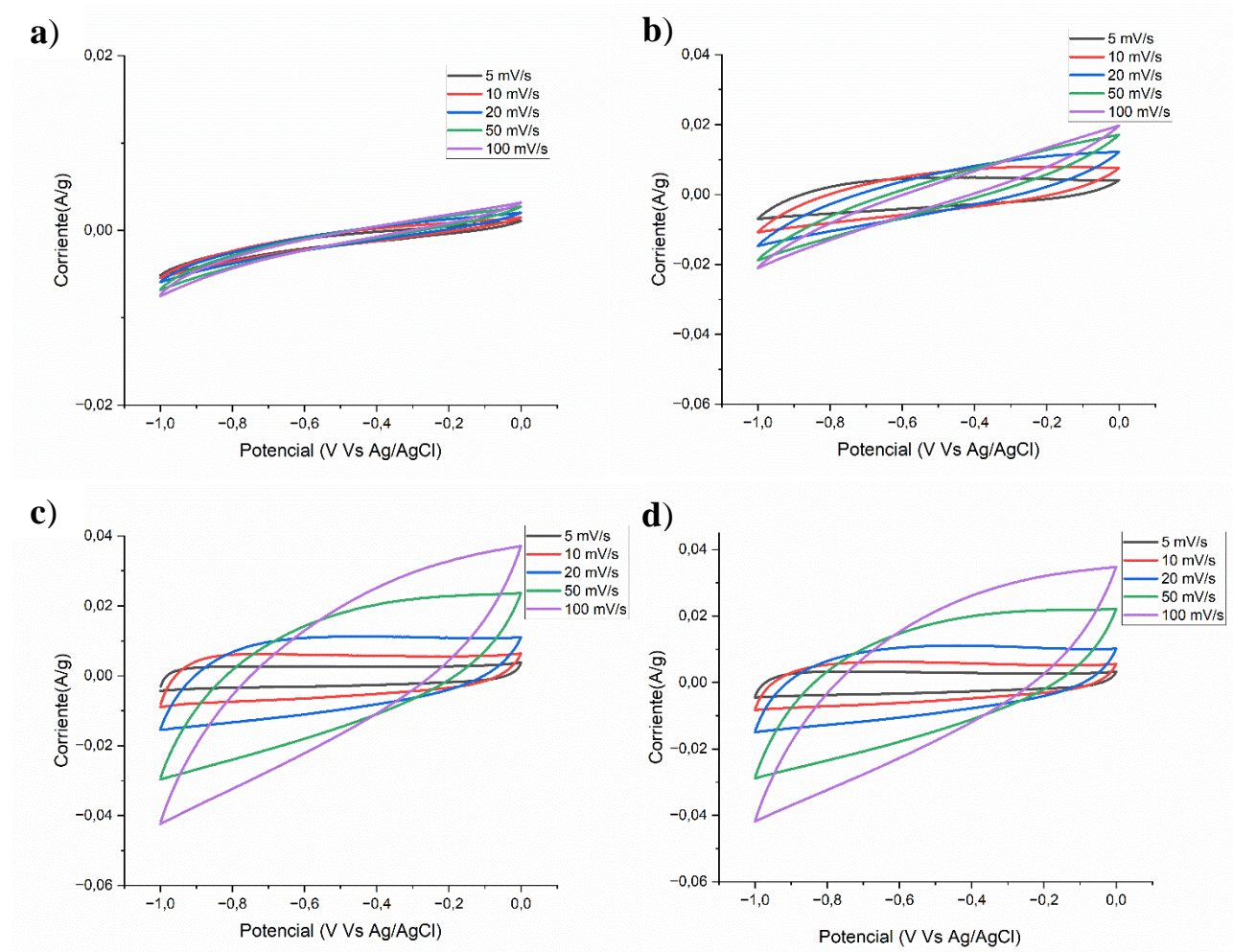
*Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de los carbones CAD1*



*Nota.* (a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-650/30. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-650/120. (c) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-900/30. (d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD1-900/120.

### Figura 20

*Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de los carbones CAD2*

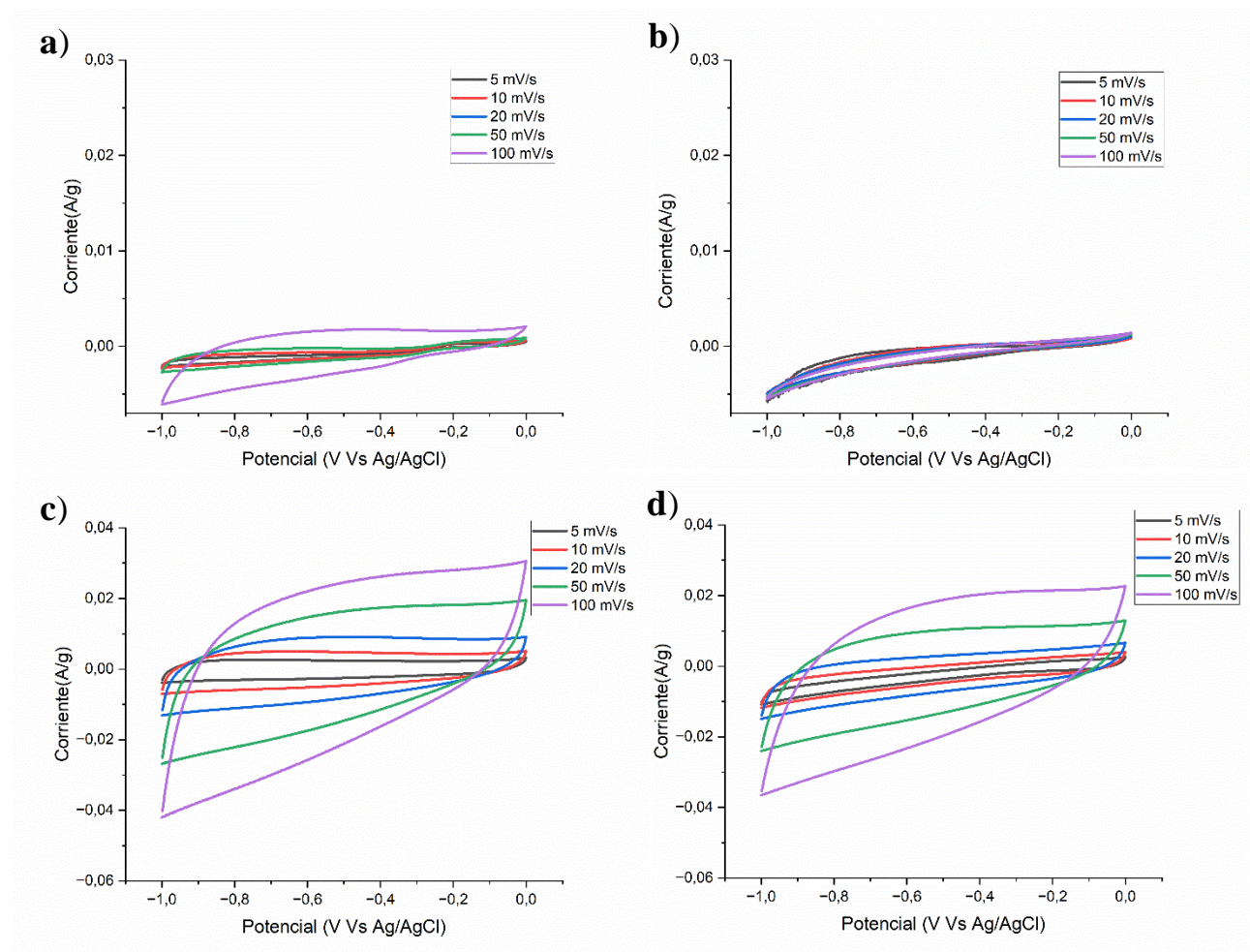


*Nota.* (a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD2-650/30. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD2-650/120. (c)

Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD2-900/30. (d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD2-900/120.

### Figura 21

*Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de los carbones CAD3*



*Nota.* (a) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD3-650/30. (b) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD3-650/120. (c) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD3-900/30. (d) Efecto que presenta la velocidad de barrido sobre el comportamiento de CAD3-900/120.

Según las voltamperometrías obtenidas de CAD1, CAD2 y CAD3 (Figuras 19, 20 y 21), los carbones evaluados no mostraron reacciones redox, ya que no se observaron picos ni cambios abruptos de corriente en las curvas de los voltamperogramas.

Los carbones CAD1-650/30 y CAD1-650/120, mostrados en las Figuras 19 presentan curvas de forma pseudo-rectangular. A medida que aumenta la velocidad de barrido, se refleja un aumento en el área bajo las curvas. Las curvas del carbón CAD1-900/30 exhiben un comportamiento similar al de los carbones anteriores, pero con un incremento más pronunciado en el área encerrada por las curvas al aumentar la velocidad de barrido. En contraste, el carbón CAD1-900/120 presenta las áreas bajo las curvas más pequeñas en comparación con los otros carbones, lo que puede deberse a su menor volumen de mesoporos en relación con los otros carbones evaluados. En general, los carbones CAD1 presentan curvas con una forma aproximadamente rectangular, aunque estas curvas se distorsionan ligeramente al aumentar la velocidad de barrido. Esta distorsión podría sugerir cierta resistencia en el material, posiblemente relacionada con su alto contenido de microporos, que se detalla en la Tabla 7.

Los carbones CAD2-650/30 y CAD2-650/120, como se observa en las Figuras 20, muestran curvas con áreas más pequeñas en comparación con los demás carbones. En el caso del carbón CAD2-650/30, esto podría estar relacionado con la forma de la curva de adsorción presentada en la Figura 18 (b), característica de materiales microporosos, aunque con una pequeña histéresis debido a la presencia de mesoporos. Para el carbón CAD2-650/120, su comportamiento podría atribuirse al hecho de que es predominantemente microporoso. Por otro lado, los carbones CAD2-900/30 y CAD2-900/120 exhiben curvas pseudo-rectangulares, y muestran un incremento más marcado en el área encerrada por las curvas a medida que aumenta la velocidad de barrido, en comparación con los carbones anteriores. Aunque estas curvas también se distorsionan

ligeramente con el aumento de la velocidad, conservan mejor su forma que los otros carbones, lo cual podría deberse a que poseen un área superficial similar y un equilibrio adecuado entre microporos y mesoporos, como se refleja en la Tabla 7.

Los carbones CAD3-650/30 y CAD3-650/120, como se observa en las Figuras 21, presentan curvas con áreas más reducidas, lo que podría estar vinculado con la forma de sus curvas de adsorción. Aunque estas curvas son del tipo IV, típicas de materiales mesoporosos, no logran estabilizarse, lo que sugiere la posible presencia de macroporos. La curva de adsorción del CAD3-650/30 se muestra en la Figura 18 (c), mientras que la del CAD3-650/120 aparece en el Apéndice B. Por otro lado, los carbones CAD3-900/30 y CAD3-900/120 muestran curvas pseudo-rectangulares, siendo notable el comportamiento del CAD3-900/30, ya que mantiene su forma rectangular al aumentar la velocidad de barrido. Las curvas de ambos carbones revelan un aumento significativo en el área encerrada a medida que incrementa la velocidad de barrido, lo cual podría estar relacionado con su alta área superficial y considerable volumen de mesoporos.

Para el diseño de experimentos, se efectuaron tres réplicas de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 5 mV/s durante 10 ciclos, dado que a esta velocidad se obtuvieron los valores más altos de capacitancia, cuyos voltamperogramas se encuentran en los apéndices C, D y E. Esta capacitancia se empleó como variable de respuesta en el diseño experimental.

La capacitancia de los carbones evaluados se calculó utilizando la ecuación 1 (Ramírez Valencia, et al., 2024).

$$Cp = \frac{A}{2mk(V2-V1)} \quad (1)$$

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

Los datos utilizados en el diseño de experimentos realizados con Minitab se presentan en las Tablas 8 y 9, donde la Tabla 9 muestra los valores de capacitancia calculados para las tres réplicas.

**Tabla 8**

*Información del factor*

Factor	Niveles	Valores
Agente activante/Residuo	3	1/1; 2/1; 3/1
Temperatura de carbonización °C	2	650; 900
Tiempo de carbonización min	2	30; 120

**Tabla 9**

*Diseño de experimentos capacitancias a 5 mV/s*

Tratamiento	Factor A	Factor B	Factor C	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
	Relación Agente Activante/ Residuo	Temperatura Carbonización °C	Tiempo Carbonización Min	Capacitancia F/g	Capacitancia F/g	Capacitancia F/g
1	1/1	650	30	41	40,4	39,7
2	1/1	650	120	56,8	54,2	55,6
3	1/1	900	30	56	52,08	53,2
4	1/1	900	120	50,1	49	49,1
5	2/1	650	30	14,2	14	13
6	2/1	650	120	55,9	54,6	56,6
7	2/1	900	30	61,2	60,1	60,3
8	2/1	900	120	77	76,6	74
9	3/1	650	30	9,4	8,9	8,7
10	3/1	650	120	10	9,7	9,9
11	3/1	900	30	75,7	75,6	74,4
12	3/1	900	120	50,3	53,4	51

El análisis de varianza, presentado en la Tabla 10, mostró que los grados de libertad totales eran 35, distribuidos en 24 para el error y 11 para los factores experimentales. Esto sugiere que una parte significativa de la variabilidad observada en la capacitancia de los carbones activados puede ser explicada por los factores incluidos en el modelo, mientras que el resto se atribuye a variabilidad no explicada, posiblemente debido a factores no considerados en esta etapa del estudio (Montgomery, 2017).

Los resultados del análisis de varianza indicaron que todos los factores evaluados tienen efectos altamente significativos sobre la capacitancia de los carbones activados. Los valores F obtenidos fueron extremadamente altos (por ejemplo, 2186.19 y 6949.91), con valores p cercanos a cero, lo que señala que las diferencias entre los grupos son altamente significativas. En particular, los valores p fueron menores a 0.05, lo que confirma que los efectos de estos factores son robustos y no se deben al azar (Montgomery, 2017).

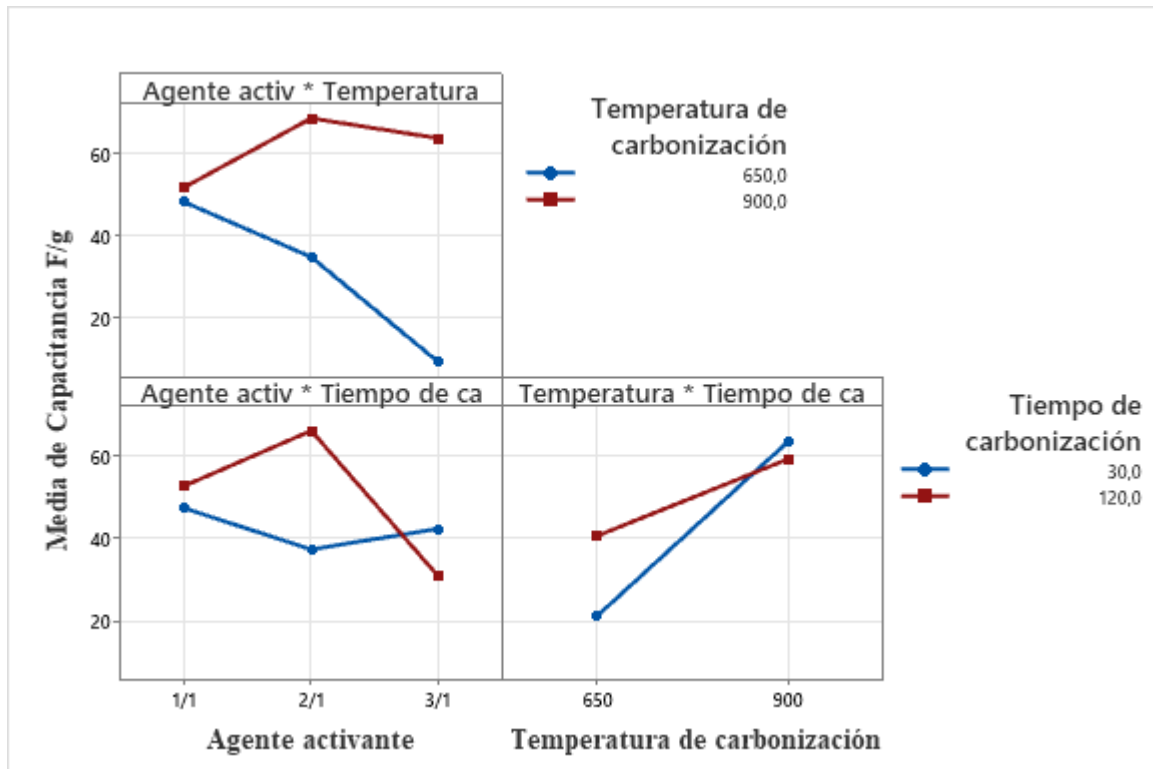
**Tabla 10**

*Análisis de Varianza*

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	11	1369,30	0,000
Lineal	4	2186,19	0,000
Agente activante/Residuo	2	682,46	0,000
Temperatura de carbonización °C	1	6949,91	0,000
Tiempo de carbonización min	1	429,93	0,000
Interacciones de 2 términos	5	1260,15	0,000
Agente activante/Residuo*Temperatura de carbonización °C	2	1610,46	0,000
Agente activante/Residuo*Tiempo de carbonización min	2	1016,55	0,000
Temperatura de carbonización °C*Tiempo de carbonización min	1	1046,72	0,000
Interacciones de 3 términos	2	8,38	0,002
Agente activante/Residuo*Temperatura de carbonización °C*Tiempo de carbonización min	2	8,38	0,002
Error	24		
Total	35		

La Figura 22 presenta la gráfica de interacción entre los tres factores estudiados en relación con los valores de capacitancia obtenidos.

Las interacciones entre el agente activante y la temperatura muestran que a 650 °C (línea azul, Figura 22), la capacitancia disminuye conforme aumenta la proporción del agente activador. En cambio, a 900 °C (línea roja), la capacitancia presenta un ligero incremento y luego se estabiliza con el aumento del agente activador, sugiriendo que la temperatura óptima varía en función de la cantidad de agente activador utilizado. Respecto a la interacción entre el agente activador y el tiempo de carbonización, con 30 minutos de carbonización (línea azul), la capacitancia disminuye ligeramente y luego se estabiliza al aumentar el agente activador; en contraste, con 120 minutos (línea roja), se observa un aumento significativo en la capacitancia con una proporción 2/1 de agente activador, seguido por una caída abrupta, lo que indica que el tiempo de carbonización óptimo cambia dependiendo de la cantidad de agente activador. En la interacción entre temperatura y tiempo de carbonización, a 650 °C, la capacitancia muestra una diferencia considerable entre 30 y 120 minutos, siendo mayor con 120 minutos. En 900 °C, la diferencia entre 30 y 120 minutos es menor, aunque la capacitancia es ligeramente superior con 30 minutos, sugiriendo que el efecto del tiempo de carbonización es más notable a temperaturas más bajas. En resumen, las interacciones entre los factores son significativas, es decir para la optimización de la capacitancia se debe tener en cuenta todos los factores simultáneamente, ya que no hay una configuración única que sea óptima para todos los niveles de los factores.

**Figura 22***Interacción para capacitancia*

En el Diagrama de Pareto de efectos estandarizados, mostrado en la Figura 23, el valor 2.06, señalado en rojo, marca el umbral de significancia estadística para este análisis, correspondiente a un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$  (5%). Este umbral indica que cualquier efecto o interacción con un valor superior a 2.06 se considera estadísticamente significativo (Montgomery, 2017).

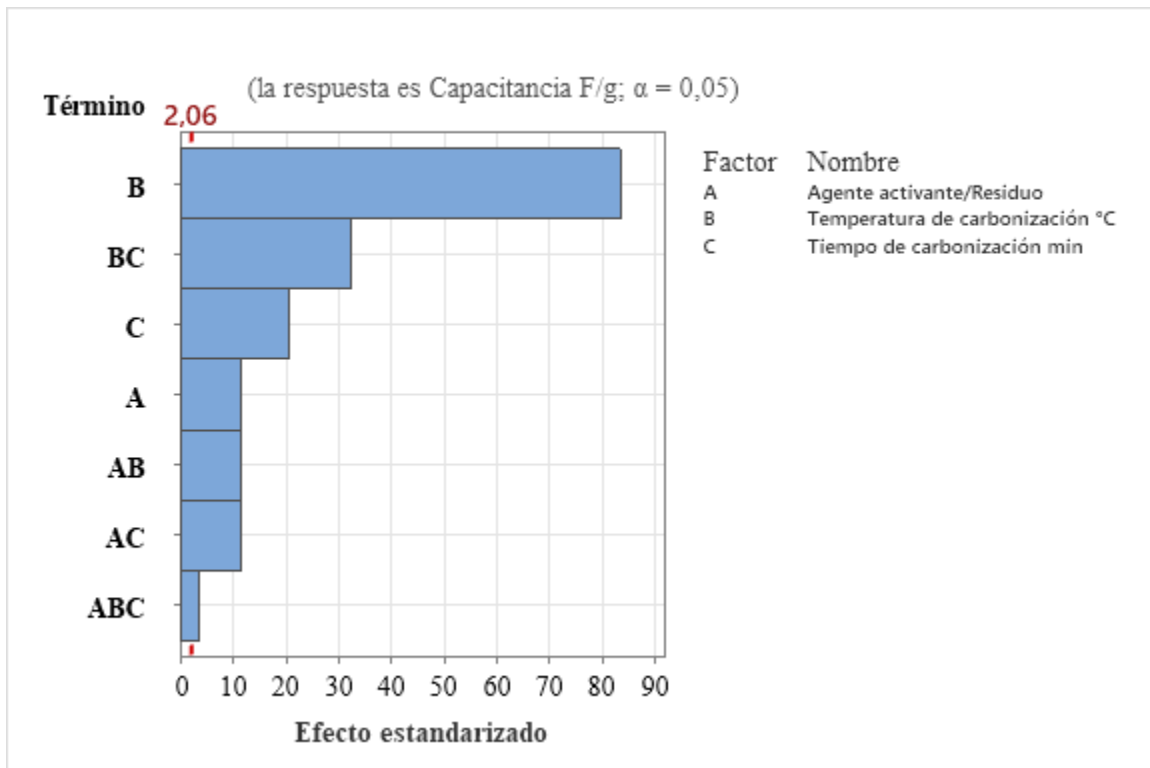
El diagrama muestra que la temperatura de carbonización (B) es el factor con mayor impacto en la capacitancia, seguido por su interacción con el tiempo de carbonización (BC) y el tiempo de carbonización en sí mismo (C). Los efectos del agente activador/residuo (A), así como su interacción con la temperatura (AB) y el tiempo de carbonización (AC), tienen una influencia

menor en comparación con los factores principales, aunque estos también afectan los valores de capacitancia. Las interacciones que involucran los tres factores (ABC) presentan un impacto aún más reducido, situándose ligeramente por encima del umbral de 2.06, pero siguen siendo estadísticamente significativas.

Para optimizar la capacitancia, es esencial priorizar un control preciso de la temperatura de carbonización y considerar su interacción con el tiempo de carbonización. Aunque el impacto del agente activador es menor, sigue siendo relevante y debe ser tenido en cuenta durante el proceso de optimización.

### Figura 23

*Diagrama de Pareto de efectos estandarizados*



La Tabla 11 presenta las capacitancias de los carbones calculadas a partir de las voltamperometrías mostradas en las Figuras 19, 20 y 21, y utilizando la ecuación 1 a distintas velocidades de barrido. Tal como se indicó previamente, las capacitancias más altas se registraron a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

**Tabla 11**

*Valores de capacitancia de los carbones activados a diferentes velocidades de barrido*

Muestra/ Velocidad de Barrido	Capacitancia F/g				
	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s
CAD1-650/30	41	31,8	22,7	14,9	10,8
CAD1-650/120	56,8	38,2	24,2	13,5	8,1
CAD1-900/30	56	49,1	38,9	23,5	14,4
CAD1-900/120	50,1	37,4	23	9,9	5,3
CAD2-650/30	14,2	8,8	4,7	1,8	0,8
CAD2-650/120	56,6	36,2	21,4	8,7	3,5
CAD2-900/30	61	60,5	48,6	28,5	15,8
CAD2-900/120	77	70	56,6	34,5	20,2
CAD3-650/30	9,4	8,4	7,3	6	4,7
CAD3-650/120	10	4,1	1,8	0,6	0,3
CAD3-900/30	75,7	70	61	42,2	27,8
CAD3-900/120	53,4	51	48,1	40,4	30,6

A pesar de que el carbón CAD3-650/30 presentó la mayor área superficial con 1573 m<sup>2</sup>/g, su capacitancia fue baja, alcanzando solo 9,4 F/g. Esto refuerza la conclusión mencionada anteriormente en relación con la Figura 18 (c), donde las curvas de adsorción no lograron estabilizarse, lo que sugiere la posible presencia de macroporos o poros demasiado grandes. Como resultado, sus propiedades capacitivas no son óptimas, a pesar de contar con el valor más alto de área superficial.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 11, la capacitancia más alta para CAD1 fue de 56,8 F/g (CAD1-650/120); para CAD2, la capacitancia máxima alcanzada fue de 77 F/g (CAD2-900/120); y para CAD3, la mayor capacitancia registrada fue de 75,7 F/g (CAD3-900/30).

Al comparar los voltamperogramas de estos tres carbones, es evidente que el carbón CAD3-900/30, mostrado en la Figura 21(c), presenta propiedades más favorables para aplicaciones de almacenamiento de energía en comparación con CAD1-650/120 (Figura 19 (b)) y CAD2-900/120 (Figura 20 (d)). Sus curvas exhiben una forma más rectangular y mantienen mejor esta forma a altas velocidades de barrido, lo que podría sugerir un rendimiento de carga y descarga superior. Esto se verificará más a fondo en la evaluación de carga y descarga.

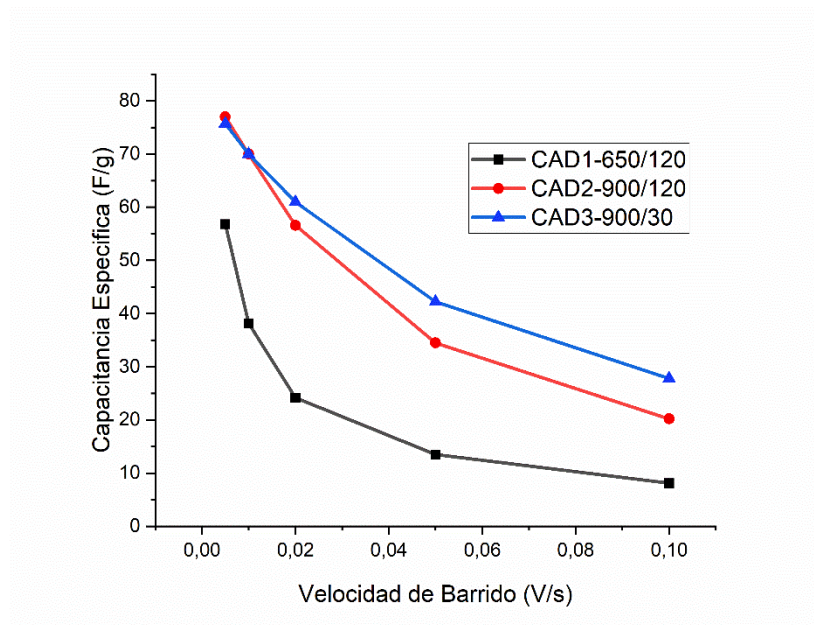
A diferencia de los resultados previamente mencionados, algunos autores, como Gunasekaran et al. (2022), reportaron capacitancias de 320 F/g. Esta notable diferencia podría deberse a su metodología experimental, que incluyó una etapa de precarbonización de la materia prima en una autoclave. Zou et al. (2018) aplicaron una condición similar y obtuvieron una capacitancia de 350.7 F/g; la etapa de precarbonización podría haber modificado las propiedades del carbón, lo que explicaría la variación en los resultados. Por otro lado, Taer et al. (2021) reportaron capacitancias de 210 F/g, lo cual se atribuye a una modificación en la morfología de la superficie del carbón activado, lo que también contribuiría a la diferencia en los resultados.

La Figura 24 muestra la relación entre la velocidad de barrido y la capacitancia específica para las tres muestras de carbón activado: CAD1-650/120, CAD2-900/120 y CAD3-900/30. De estas, CAD3-900/30 mantiene consistentemente la capacitancia más alta en todas las velocidades de barrido, seguida por CAD2-900/120, mientras que CAD1-650/120 presenta el rendimiento más bajo. Aunque todas las muestras experimentan una disminución de la capacitancia al aumentar la

velocidad de barrido, CAD3-900/30 mantiene su rendimiento de mejor manera a velocidades de barrido altas.

#### Figura 24

Capacitancia vs velocidades de barrido de los carbones CAD-650/120, CAD2-900/120 y CAD3-900/30



#### 4.3.2 Carga y Descarga Galvanostática (GCD)

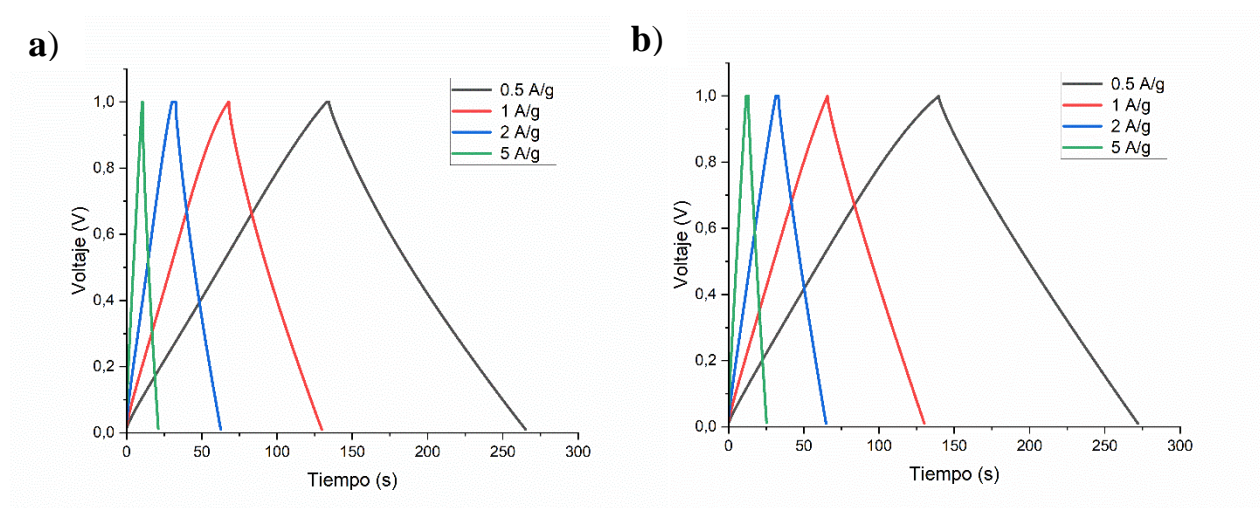
Se realizaron pruebas de carga y descarga (GCD) a diferentes densidades de corriente (0,5,1,2 y 5 A/g) para evaluar la eficiencia de los carbones CAD2-900/120 y CAD3-900/30, seleccionados debido a que mostraron los mayores valores de capacitancia en las pruebas de voltamperometría cíclica.

En la Figura 25 se observa que ambos gráficos muestran curvas de GCD muy similares para los dos carbones evaluados. Las curvas tienen formas triangulares simétricas, típicas de supercondensadores, alcanzando un voltaje máximo de aproximadamente 1V. En ambos casos, se

nota que, a mayor densidad de corriente, los ciclos de carga y descarga son más rápidos. Esto puede deberse a las rápidas reacciones en la interfaz del electrodo-electrolito, ya que, con densidades altas, la transferencia de carga ocurre de manera más rápida (Gege, Ying, Tianyun, Xingxing, & Jinjun, 2019). Considerando esto, se determinó que las curvas a 5 A/g son las más cortas en tiempo, mientras que las de 0.5 A/g son las más largas. La similitud entre los gráficos sugiere que ambos carbones tienen características electroquímicas muy parecidas, con buen rendimiento y estabilidad a diferentes densidades de corriente. Sin embargo, para detectar diferencias sutiles entre los dos materiales, fue necesario realizar un análisis cuantitativo más detallado de los tiempos exactos de carga y descarga, así como el cálculo de parámetros como la capacitancia específica, la densidad de potencia y energía.

### Figura 25

*Curvas de carga y descarga galvanostáticas a diferentes densidades de corriente*



*Nota.* (a) Curvas de carga y descarga galvanostáticas de CAD2-900/120; (b) Curvas de carga y descarga galvanostáticas de CAD3-900/30.

Basándose en la Figura 25, se determinaron las capacitancias (CGD) de los dos carbones utilizando la ecuación 2 (Ramírez Valencia, et al., 2024):

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

En donde  $I_d$  es la corriente de descarga (A/g),  $\Delta t$  el tiempo de descarga (s),  $m$  la masa carbón activo (g) y  $\Delta V$  la ventana de potencial (V).

En la Tabla 12 se muestran los valores de capacitancia calculados para los dos carbones.

**Tabla 12**

*Valores de capacitancia de los carbones activados a diferentes densidades de corriente*

Muestra/ Densidad de corriente	Capacitancia F/g			
	0,5 A/g	1 A/g	2 A/g	5 A/g
<b>CAD2-900/120</b>	66.8	65.1	63.8	54.7
<b>CAD3-900/30</b>	67	66.4	66.5	61.8

La energía y potencia específica de los dos carbones fue calculada usando la curva de descarga extraída de las curvas de ensayos GCD y las ecuaciones 3 y 4 (Ojeda López, 2022), esto para construir el Diagrama de Ragone observado en la Figura 26.

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

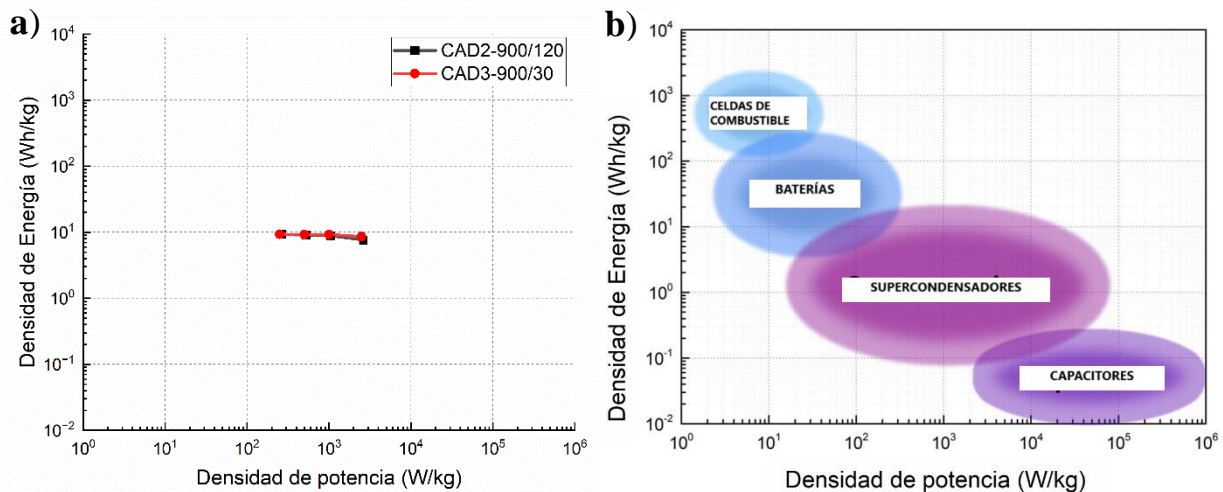
$$P = \frac{3600 * E}{\Delta t} \quad (4)$$

El diagrama de Ragone en la Figura 26 (a) ilustra la relación entre la densidad de energía y la densidad de potencia para los dos tipos de carbones: CAD2-900/120 (línea negra) y CAD3-900/30 (línea roja). De acuerdo con el diagrama de Ragone en la Figura 26 (b), estos carbones se

encuentran en la región característica de los supercondensadores, ya que tienen densidades de potencia entre 300 y 3000 W/kg y densidades de energía de 7 a 10 Wh/kg. Esto los posiciona en una zona intermedia entre las baterías y los capacitores convencionales. Presentan el balance típico de los supercondensadores: una densidad de energía moderada con una alta densidad de potencia. Superan a las baterías en densidad de potencia, pero tienen una menor densidad de energía; en comparación con los capacitores convencionales, ofrecen una mayor densidad de energía, aunque algo menor densidad de potencia. Esta posición refleja su capacidad para proporcionar un equilibrio favorable entre el almacenamiento de energía y la entrega de potencia, característica de los supercondensadores (Aguirre , et al., 2014).

**Figura 26**

*Diagrama de Ragone*

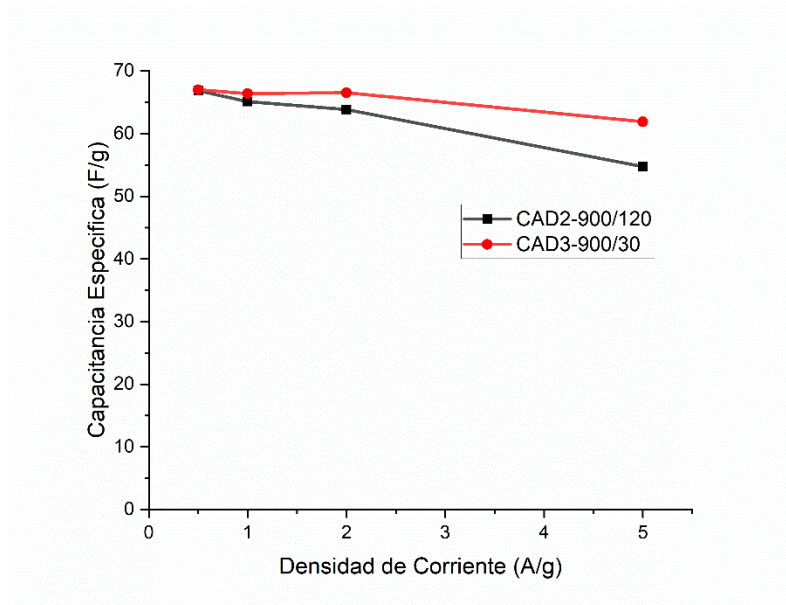


*Nota.* (a) Diagrama de Ragone para los carbones CAD2-900/120 y CAD3-900/30. (b) Diagrama de Ragone para dispositivos de almacenamiento de energía, adaptado de Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes (Castro, Celzard, & Fierro , 2020).

Con los valores de capacitancia obtenidos en la Tabla 12, se elaboró la gráfica de la Figura 27 para analizar la influencia de la densidad de corriente en la capacitancia de los dos carbones.

**Figura 27**

*Capacitancia específica Vs Densidades de corriente*



*Nota.* Influencia de la densidad de corriente en la capacitancia para los carbones CAD2-900/120 y CAD3-900/30

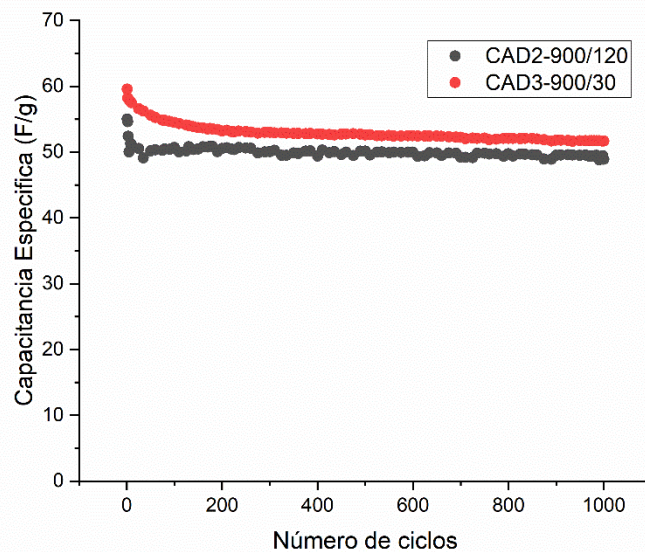
La grafica de la Figura 27 compara la capacitancia específica (F/g) en función de la densidad de corriente (A/g) para los dos materiales: CAD2-900/120 y CAD3-900/30. Ambos materiales muestran una disminución de la capacitancia al aumentar la densidad de corriente, pero el CAD3-900/30 mantiene valores más altos, especialmente a densidades de corriente elevadas. Inicialmente, a 0.5 A/g, ambos materiales tienen una capacitancia similar de alrededor de 67 F/g. Sin embargo, a 5 A/g, el CAD3-900/30 retiene aproximadamente 62 F/g, mientras que el CAD2-900/120 cae a unos 55 F/g. Esto sugiere que el CAD3-900/30 tiene un mejor rendimiento y

estabilidad en un rango más amplio de densidades de corriente, lo que lo hace potencialmente más adecuado para aplicaciones que requieren carga y descarga rápidas manteniendo una alta capacitancia.

La Figura 28 muestra la estabilidad cíclica y la retención de la capacitancia de los carbones CAD2-900/120 y CAD3-900/30 al someterlos a un ensayo de carga y descarga galvanostática a 1 A/g durante 1000 ciclos.

### Figura 28

*Capacitancia específica Vs Número de ciclos*



*Nota.* (a) Estabilidad cíclica de los carbones hasta 1000 ciclos a 1 A/g.

La Figura 28 muestra la evolución de la capacitancia específica (F/g) en función del número de ciclos para los dos carbones: CAD2-900/120 (negro) y CAD3-900/30 (rojo). CAD3-900/30 inicia con una capacitancia más alta (~58 F/g) pero decrece rápidamente en los primeros ciclos, estabilizándose alrededor de 52 F/g después de 200 ciclos. CAD2-900/120 comienza con menor

capacitancia (~55 F/g) pero muestra mayor estabilidad, manteniéndose cerca de 48 F/g durante los 1000 ciclos. Con respecto a los resultados de la Figura 28, ambos materiales muestran una buena retención de capacitancia a largo plazo, con CAD2-900/120 alcanzando un 88.9% y CAD3-900/30 un 86.8%, este último manteniendo un mayor valor de capacitancia. Según Jia et al (2023), un porcentaje adecuado de retención de capacitancia para supercondensadores de carbón activado debería ser superior al 80% después de varios ciclos de carga y descarga. Los valores de retención de estos dos carbones, sobrepasan este umbral, lo cual indica que tienen un buen rendimiento.

Considerando lo mencionado anteriormente, el CAD3-900/30 muestra una capacitancia específica general más alta en comparación con el carbón CAD2-900/120. Además, mantiene un buen porcentaje de retención de capacitancia tanto al aumentar la densidad de corriente como al incrementar el número de ciclos a una densidad de corriente de 1 A/g, lo que indica que es adecuado para aplicaciones en almacenamiento de energía, como en electrodos de supercondensadores.

## 5. Conclusiones

Se determinaron las condiciones óptimas para la síntesis de carbón activado utilizando residuos de cacao generados durante un proceso de extracción de polifenoles. La mejor relación entre el agente activante y los residuos fue de 3:1, con una temperatura de activación térmica de 900 °C durante 30 minutos. Este proceso dio lugar al carbón CAD3-900/30, que mostró valores de capacitancia adecuados para su aplicación en el desarrollo de supercondensadores.

Se obtuvieron carbones con alta área superficial y volumen de poros, destacando los carbones CAD3 con valores de área superficial que oscilaron entre 1393 y 1573 m<sup>2</sup>/g y un volumen de mesoporos de 1.161 a 1.7971 cm<sup>3</sup>/g. El carbón CAD3-900/30 mostró un área superficial de 1483 m<sup>2</sup>/g y un volumen de mesoporos de 1.238 cm<sup>3</sup>/g.

El carbón activado CAD3-900/30 demostró ser un material adecuado para su uso como electrodo en supercondensadores. Las pruebas indicaron una capacitancia de 76 F/g a 5 mV/s en voltamperometría cíclica (CV), una capacitancia máxima de 67 F/g a una densidad de corriente de 0.5 A/g en ensayos de carga-descarga (GCD), y una retención de capacitancia del 86.8% tras 1000 ciclos. Estos resultados validan su efectividad como material de electrodo de supercondensadores.

## 6. Recomendaciones

Implementar una etapa de precarbonización para investigar cómo esta fase afecta la porosidad, estructura del carbón y valores de capacitancia.

Explorar el uso de diferentes agentes activantes, como KOH o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, para observar las variaciones en las propiedades estructurales y en el área superficial del carbón.

Realizar el dopaje del carbón CAD3-900/30, con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas y alcanzar capacitancias más altas.

Realizar pruebas electroquímicas utilizando distintos tipos de electrolitos para evaluar cómo estos influyen en la respuesta electroquímica de los electrodos fabricados.

### Referencias

- Acevedo , S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2016). Caracterización textural y química de carbones activados preparados a partir de cuesco de palma africana (*elaeis guineensis*) por activación química con  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ . *Revista Colombiana de Química.*, 44, 18-24.
- Acevedo, O., & Cely Calixto, D. M. (2016). Plan de Desarrollo Municipal San Vicente Somos Todos 2016-2019. San Vicente de Chucuri: Consejo Municipal.
- Aguirre , J., Ferreira , A., Ding, H., Jenekhe, S., Kopidakis, N., Asta, M., . . . Ozolins, V. (2014). Panoramic View of Electrochemical Pseudocapacitor and Organic Solar Cell Research in Molecularly Engineered Energy Materials (MEEM). *Journal of Physical Chemistry*, 118(34), 19505-19523.
- Antwi, E., Engler, N., Nelles, M., & Schüch, A. (2019). Anaerobic digestion and the effect of hydrothermal pretreatment on the biogas yield of cocoa pods residue. *Journal of Waste Managment*, 131-140.
- Azmin, M., Hayat, M., & Nor, M. (2020). Development and characterization of food packaging bioplastic fil from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane baggase fibre. *Journal of Bioresources and Bioproducts*.
- Baby , A., Vigneswaran, J., Jose, S., Davis, D., & PB, S. (2024). Hybrid architecture of Multiwalled carbon nanotubes/nickel sulphide/polypyrrole electrodes for supercapacitor. *Materials Today Sustainability*, 26.
- Bastidas Dorado, V. A., & Rey Obando, A. M. (2019). Diagnóstico socioeconómico y de rentabilidad de los productores de cacao ( *Theobroma Cacao L.*) en el municio de Tumaco,

- Nariño. En *La Educación Superior como Escenario de Reconciliación Territorial desde la Agroforestería Climáticamente Inteligente* (págs. 91-118). Pasto: UNIMAR.
- Castro, G. J., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes. *Frontiers in Materials*, 217.
- Cruz Cerro, G., Canepa La Cortera, C., & Aguirre, D. (2013). Producción y caracterización de carbones activados a partir de residuos agroindustriales. *Revista Manglar*, 10 (2) 17-25.
- Encalada Lárraga, J., & Jácome Pilco, T. (2018). *Determinación de parámetros Cinéticos en la Devolatilización de Biomasa Residual de Cacao Ecuatoriano*. Obtenido de Universidad Central del Ecuador, Tesis: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/16660/1/T-UC-0017-IQU-010.pdf>
- Enriquez, G. (2001). Manual de Cacao Orgánico: Guía para productores Ecuatorianos. *Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias*, 360.
- Fedecacao. (1 de Diciembre de 2023). *Federación Nacional de Cacacoteros*. Obtenido de <https://www.fedecacao.com.co/>
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., & Li, A. (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents. *In The Science of the total environment*, Vol 746.
- Gege, H., Ying, W., Tianyun, Z., Xingxing, W., & Jinjun, C. (2019). High-performance hierarchical N-doped porous carbons from hydrothermally carbonized bamboo shoot shell for symmetric supercapacitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 672-680.
- Gonzales Garcia, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1393–1414.

- Gunasekaran, S. S., & Badhulika, S. (2022). Effect of pH and activation on macroporous carbon derived from cocoa-pods for high performance aqueous supercapacitor application. *Materials Chemistry and Physics*, 125399.
- Jia, J., Sun, Y., Liu, Z., Liu, Z., Huo, L., Kang, K., . . . Yao, Z. (2023). Waste bio-tar based N-doped porous carbon for supercapacitors under dual activation: performance, mechanism, and assessment. *Biochar*, 5, 91.
- Khadiran, T., Hussein, M. Z., Zainal, Z., & Rusl. (2015). Textural and chemical properties of activated carbon prepared from tropical peat soil by chemical activation method. *BioRes*, 10(1), 986-1007.
- Khalil, K., Khary, M., Allam, O., & Khalil, M. (2022). Formation of improved activated carbons from sugarcane bagasse as environmental materials for adsorption of phenolic pollutants. *Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), 3103-3116.
- Kim, M., Jeong, I., Park, S., & Kim, J. (2019). Analysis of environmental impact of activated carbon production from wood waste. *Environmental Engineering Research*, 24 (1), 117-126.
- Koyuncu, F., Güzel, F., & Inal, I. I. (2022). High surface area and supermicroporous activated carbon from capsicum (*Capsicum annuum* L.) industrial processing pulp via single-step KOH-catalyzed pyrolysis: Production optimization, characterization and its some water pollutants removal and supercapacit. *Diamond and Related Materials*, 124, 108920.
- Lan, D., Chen, M., Liu, Y., Liang, Q., Tu, W., Chen, Y., . . . Qiu, F. (2020). Preparation and characterization of high value-added activated carbon derived from biowaste walnut shell by KOH activation for supercapacitor electrode. *J Mater Sci: Mater Electron*, 31, 18541-18553.

- Lu, F., Rodriguez Garcia, J., Van Damme, I., Westwood, N. J., Shaw, L., Robinson, J. S., . . . Charalampopoulos, D. (2018). Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Elsevier*, 14,80-88.
- Luo, L., Lan, Y., Zhang, Q., Deng, J., Luo, L., Qinzhi, Z., . . . Zhao, W. (2022). A review on biomass-derived activated carbon as electrode materials for energy storage supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, Vol. 55 Part D. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105839>.
- Maher, M., Hassan, S., Shoueir, K., Yousif , B., & Abo Elsoud, M. (2021). Activated carbon electrode with promising specific capacitance based on potassium bromide redox additive electrolyte for supercapacitor application. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 1232-1244.
- Montenegro Orozco, K., Rojas Carpio, A., Cabeza Rojas, I., & Hernández Pardo, M. (2016). Potencial de biogás de los residuos agroindustriales generados en el departamento de Cundinamarca. *Revista ION*, 29 (2).
- Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments (9th ed.)*. John Wiley & Sons, Inc.
- Navarro García, G., & Navarro García, S. (2014). *Fertilizantes: Química y Acción*. Madrid: Mundiprensa.
- Ojeda López, L. (2022). *Desarrollo de supercondensadores flexibles basados en materiales de carbono y polimeros*. Ciudad de México: Tesis para obtener el titulo de Maestro en Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias.
- Ospino Orozco, J., Parra Barraza, J., Cervera Cahuana, S., Coral Escobar, E. E., & Vargas Ceballo, O. (2022). Activated carbon from cassava peel: A promising electrode material for supercapacitors. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 102, 88–95.

- Peraza Gallegos, S. S., García Zaleta, D. S., Huerta García, E., Hernández Cruz, M. G., Encarnación Gómez, C., Álvarez Lemus, M. A., & Ramos Godínez, M. P. (2024). XRD Study of Crystalline Phases in Activated Carbon Obtained from Cocoa Shell. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Volume 17, 2278-5736.
- Ramírez Quintero, A., Valencia González, Y., & Lara Valencia, L. A. (2017). Efecto de los Lixiviados de Residuos Sólidos en un Suelo Tropical. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Ramírez Valencia, L., López Suárez, F., Conde, L., Bailón García, E., Buelo López, A., & Perez Cadena, A. (2024). Cocoa husk as precursor of carbonaceous materials for supercapacitors electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 963.
- Ran, J., Liu, Y., Feng, H., Shi, H., & Ma, Q. (2024). A review on graphene-based electrode materials for supercapacitor. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*.
- Rault, E., Bedmohata, M., & Chaudhari, A. (2022). Comparative study of preparation and characterization of activated carbon obtained from sugarcane bagasse and rice husk by using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub>. *Materials Today: Proceedings*, 66, 1875-1884.
- Recobert, M. P. (2015). *Carbón Activado: Evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono*. Alicante : Universidad de Alicante.
- Rojas, F., Zapata, P., & Tirado, R. (2021). Agro - industrial waste enzymes: Perspectives in circular. *Green and Sustainable Chemistry*.
- Sait Yorgun, Naile Vural, & Hakan Demiral. (2009). Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 122, Issues 1–3, 189-194.

- Sánchez Monedero, M. Á. (2016). *El Impacto Ambiental del Proceso de Compostaje*. Obtenido de Universitas Miguel Hernández: <https://masterresiduos.umh.es/2016/05/20/el-impacto-ambiental-del-proceso-de-compostaje/>
- Sarwar, A., Ali, M., Khoja, A., Nawar, A., Wagas, A., Liaquat, R., . . . Asjid, M. (2021). Synthesis and characterization of biomass-derived surface-modified activated carbon for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 46.
- Shaheen , J., Fseha, Y., & Sizirici , B. (2022). Performance, life cycle assessment, and economic comparison between date palm waste biochar and activated carbon derived from woody biomass. *Heliyon*, 8(12) .
- Shi, F., Chen, C., Liu, J., Yu, T., & Wang , X. (2024). Construction of activated-CNT/carbon composite aerogel for supercapacitor electrode with ultra high cycle stability. *Journal of Solid State Chemistry*, 330.
- Sugatika, K., Bikash Kumar, J., & Suddhasatwa, B. (2021). Advances in Electrochemical Energy Storage Device: Supercapacitor. Energy Storage, U. Sahoo.
- Sun, J., Díaz Maroto, C. G., Moreno, I., Feroso , J., & Masek, O. (2024). The role of feedstock and activation process on supercapacitor performance of lignocellulosic biochar. *Biomass and Bioenergy*, 184.
- Surya, K., & Michael, M. (2021). Hierarchical porous activated carbon prepared from biowaste of lemon peel. *Biomass and Bioenergy* Volume 152, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106175>.
- Taer, E., Apriwandi, A., Agutino, A., Talism, R., Mustika, W., & Fadli, E. (12 (2021)). Surface modification: unique ellipsoidal/strobili-fiber structure of porous carbon monolith for electrode supercapacitor. *Nanosci Technol An Int J*, 45-63.

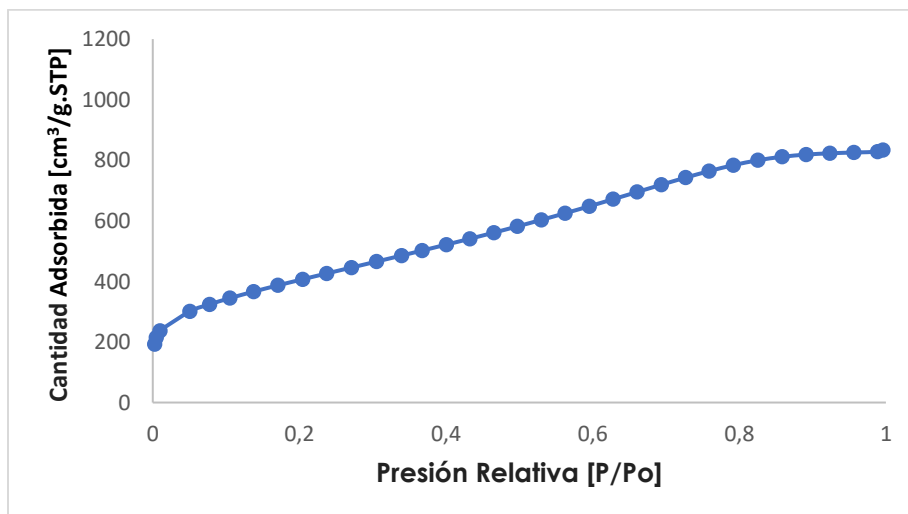
- Thomes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Oliver, J., Rodriguez Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9), 1051-1069.
- Villamizar Jaimes, Y., Rodríguez Guerrero, J., & León Castrillo, L. (2016). Caracterización fisicoquímica, microbiológica y funcional de harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) variedad CCN-51. *Cuaderno Activa*, 9, 65-75.
- Yetri, Y., Tuan, A., Mursida, Dahlan, D., Muldarisnur, Taer, E., . . . Quang, M. (2020). Synthesis of activated carbon monolith derived from cocoa pods for supercapacitor electrodes application. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 10.1080/15567036.2020.1811433.
- Zhai, Z., Zhang, L., Du, T., Ren, B., Xu, Y., Wang, S., . . . Liu, Z. (2022). A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials and Design. Elsevier Ltd.*, Vol 221.
- Zhang, C., Chen, N., Zhao, M., Zhong, W., Wu, W., & Jin, Y. (2024). High-performance electrode materials of heteroatom-doped lignin-based carbon materials for supercapacitor applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 273.
- Zou, K., Deng, Y., Chen, J., Qian, Y., Yang, Y., Li, Y., & Chen, G. (2018). Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 378, 579-588.

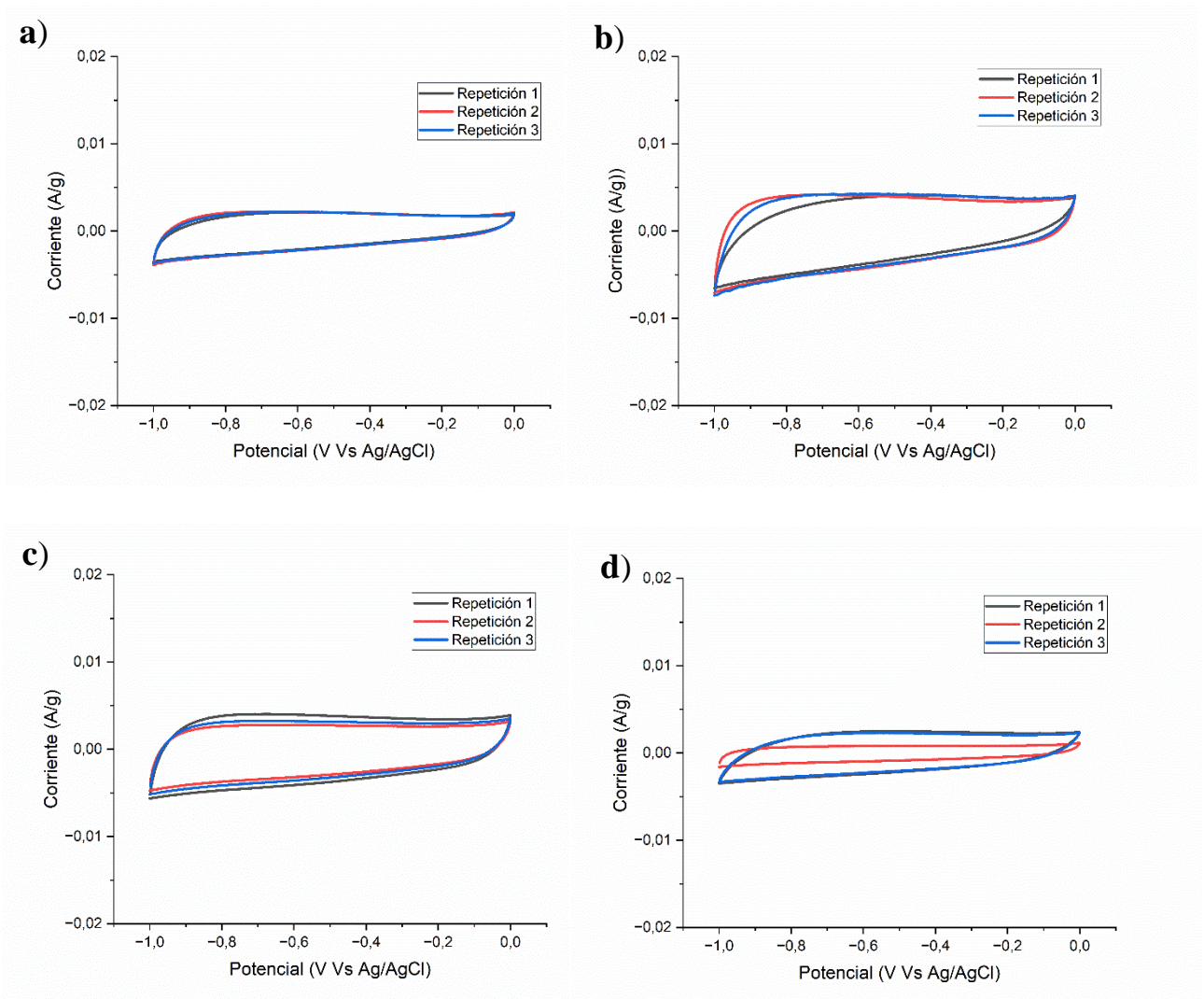
### Apéndices

**Apéndice A.** Estudios previos realizados para la selección del pretratamiento de la materia prima.

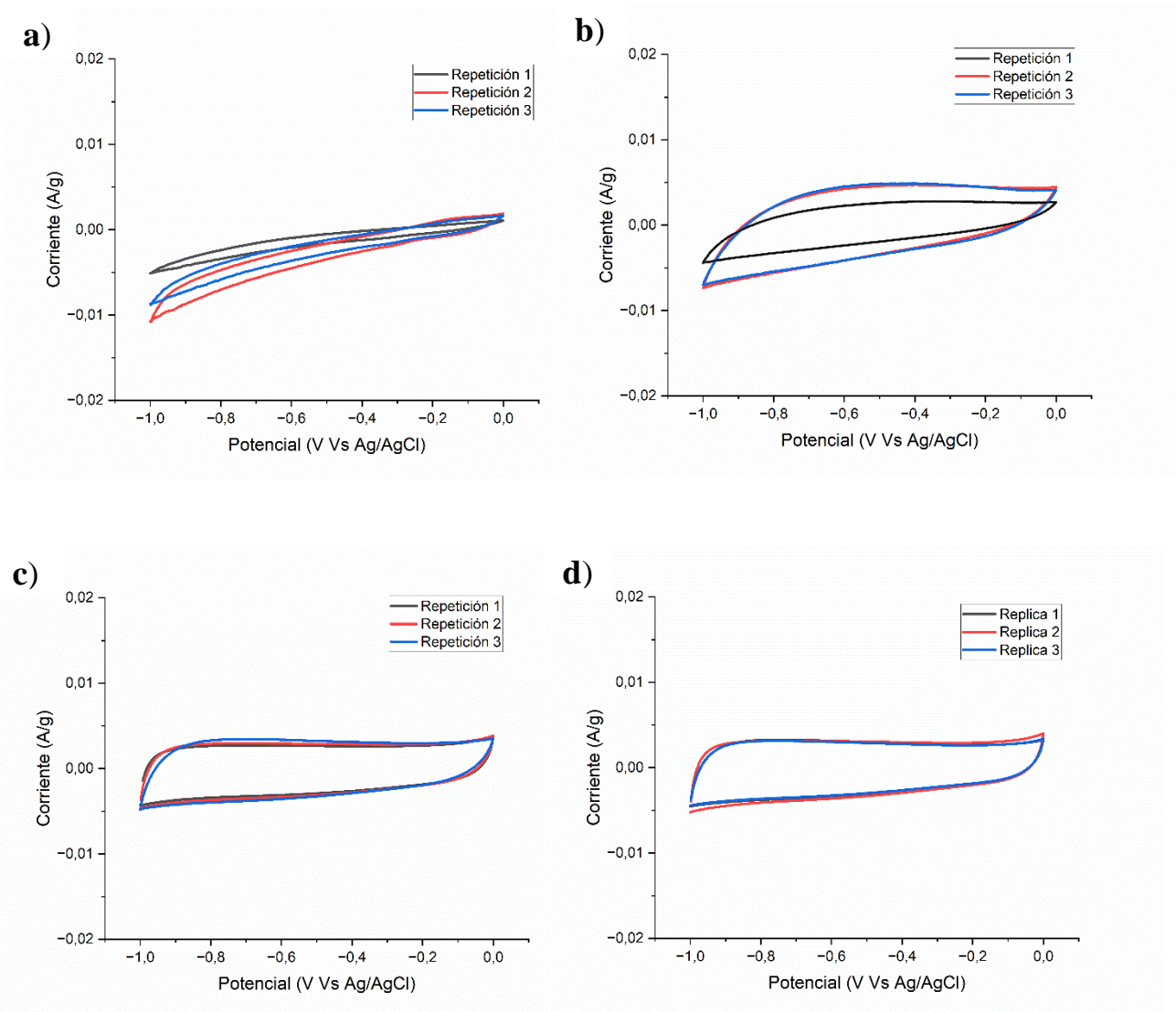
<i>TRATAMIENTO</i>	<i>REACTIVO</i>	<i>TIEMPO</i>	<i>TEMPERATURA</i> °C	<i>CENIZAS %</i>
<i>1</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24h	Ambiente	1.2%
<i>2</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24h	Ambiente	0.8%
<i>3</i>	HCl	24h	Ambiente	0.6%
<i>4</i>	HCl	24h	Ambiente	0.78%
<i>5</i>	HCl	2h y 30m	Ambiente	0.6%
<i>6</i>	HCl	2h y 30m	80	0.7%
<i>7</i>	HCl	2h	Ambiente	0.5%

**Apéndice B.** Isotherma de adsorción de nitrógeno de CAD2-650/120.

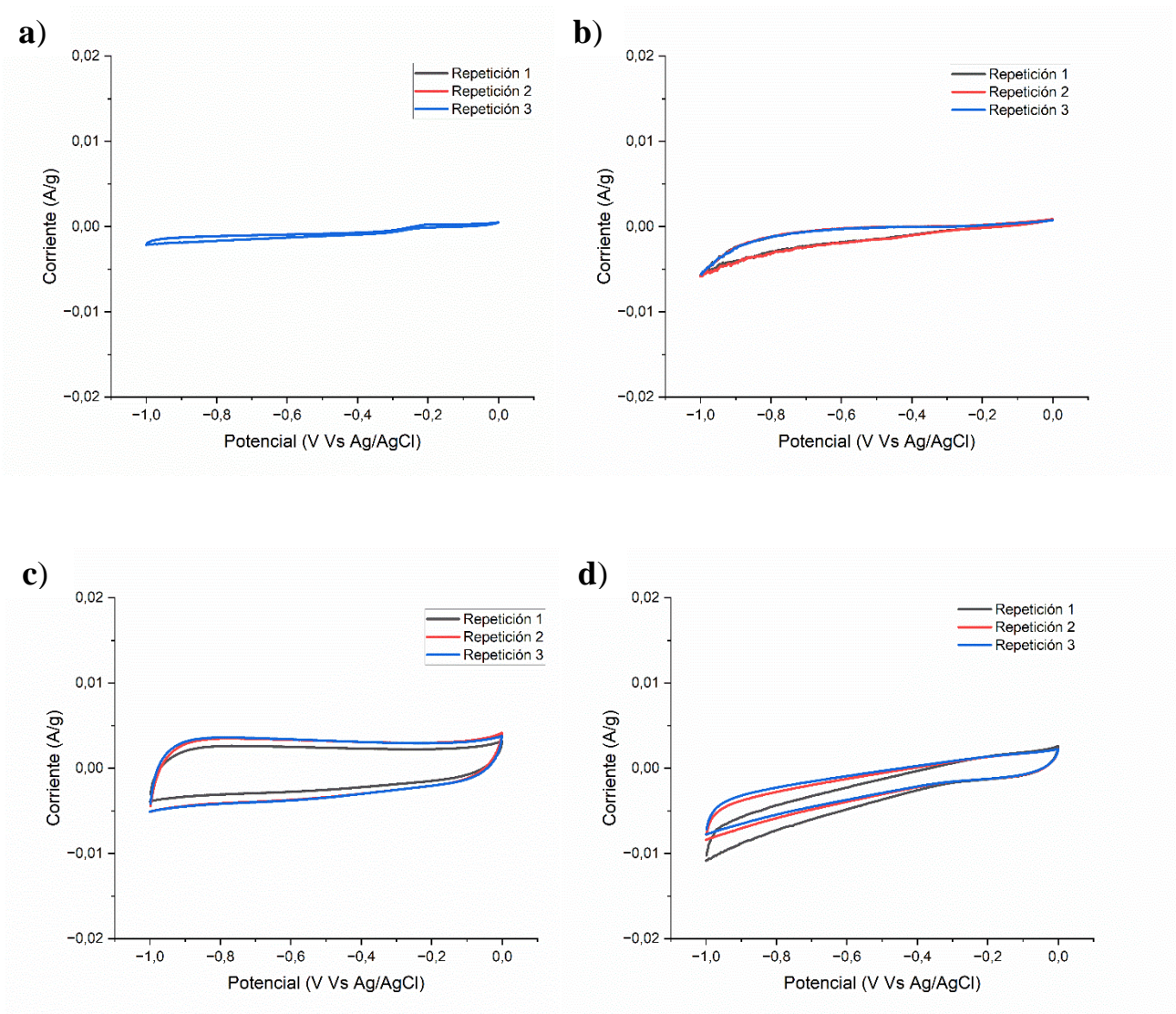


**Apéndice C.** Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los carbones CAD1

*Nota.* (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD1-650/30. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD1-650/120. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD1-900/30. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s CAD1-900/120.

**Apéndice D.** Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los carbones CAD2.

*Nota.* (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD2-650/30. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD2-650/120. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD2-900/30. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s CAD2-900/120.

**Apéndice E.** Voltamperometrías de las repeticiones realizadas a los carbones CAD3.

*Nota.* (a) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD3-650/30. (b) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD3-650/120. (c) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s de CAD3-900/30. (d) Repetición de voltamperometría cíclica a 5 mV/s CAD3-900/120.