

**Dopaje con nitrógeno y fósforo de carbones activos derivados de cascarilla de cacao para su aplicación como electrodos en supercapacitores**

Leidy Katherine Vásquez Suarez  
Luisa María Villarraga Arias

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano  
Facultad de ciencias e ingeniería  
Ingeniería Química Bogotá  
2021

**Dopaje con nitrógeno y fósforo de carbones activos derivados de cascarilla de cacao para su aplicación como electrodos en supercapacitores**

Leidy Katherine Vásquez Suarez  
Luisa María Villarraga Arias

Artículo formación para la investigación

Directores  
Laura Rosa Conde Rivera  
Franz Edwin López Suarez

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano  
Facultad de ciencias e ingeniería  
Ingeniería Química  
Bogotá  
2021

## CONTENIDO

RESUMEN.....	4
INTRODUCCIÓN.....	5
1. METODOLOGÍA.....	8
1.1. Adquisición y acondicionamiento de cascarilla de cacao .....	8
1.2. Obtención de carbones activados.....	8
1.3. Dopaje de carbones activados.....	9
1.4. Rendimiento .....	10
1.5. Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier .....	10
1.6. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de rayos X 10	
2. RESULTADOS .....	11
2.1. Preparación de los carbones: .....	11
2.2. Caracterización por SEM-EDS.....	12
2.3. Caracterización por FTIR.....	16
3. CONCLUSIONES .....	19
4. RECOMENDACIONES.....	20
5. AGRADECIMIENTOS.....	20
6. REFERENCIAS .....	20
9. ANEXOS.....	24
9.1. Anexo 1 .....	24

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diseño para el dopaje de carbones activados a partir de cascarilla de cacao mediante tratamiento con amoníaco líquido y fosfato monoamónico .....	9
Tabla 2. Rendimiento de los carbones activados con KOH y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	11
Tabla 3. Rendimiento de carbones dopados con fosfato monoamónico y amoníaco. .	12
Tabla 4. Composición elemental de los carbones activados. ....	15

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Micrografías SEM de a) C-A b) C-B a 150 magnificaciones c) C-A d) C-B a 2000 magnificaciones. ....	13
Figura 2. Micrografías SEM de e) C-A-FM-25-1 f) C-A-FM-30 g) C-A-FM-35 a 2000 magnificaciones. ....	14
Figura 3. Micrografías SEM de h) C-A-A-10-1 i) C-A-A-17,5 j) C-A-A-25 a 2000 magnificaciones. ....	15
Figura 4. Espectros FTIR de los carbones activados con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dopados con fosfato monoamónico. ....	17
Figura 5. Espectros FTIR de los carbones activados con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dopados con amoníaco.....	17
Figura 6. Espectros FTIR de los carbones activados con KOH dopados con amoníaco y fosfato monoamónico.....	18

## RESUMEN

Las tecnologías de almacenamiento de energía electroquímicas como los supercapacitores, junto con el desarrollo de materiales de carbono, desempeñan actualmente papeles prometedores en el esfuerzo global por abordar los desafíos para el suministro de energía. Las ventajas de alta densidad de potencia y larga vida útil han hecho que los supercapacitores usando electrodos compuestos por materiales carbonosos sean los principales dispositivos que permitan ese almacenamiento de una manera eficiente y sostenible. Sin embargo, las características de capacitancia y potencia de los materiales carbonosos porosos convencionales son limitadas, pero pueden ser mejoradas a través del dopaje de N y P; desde el aumento de las características texturales hasta la pseudocapacitancia. Ante esta dificultad, se planteó el desarrollo de materiales carbonosos a partir de cascarilla de cacao mediante activación química con  $H_3PO_4$  y KOH a relaciones agente/sólido de 1,75:1 y 3:1 p/p y con temperatura de 600 y 800°C, respectivamente. Luego, se sometieron a tratamiento químico con amoníaco empleando tres concentraciones de solución (10%, 17.5% y 25%) y con fosfato monoamónico se trataron con tres concentraciones de solución (25%, 30% y 35%) a una relación agente/carbón de 4:1, a fin de establecer la influencia de las condiciones de tratamiento sobre el dopaje alcanzado y la capacitancia de los materiales obtenidos. Los carbones activados se caracterizaron mediante análisis elemental EDS, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectro infrarrojo con transformada de Fourier con el fin de evaluar las características morfológicas, la composición química, y los grupos funcionales. Las muestras modificadas con fosfato monoamónico al 35% (p/p) C-A-FM-35, y amoníaco al 25% (p/p) C-A-A-25: presentaron los mayores contenidos de N y P, respectivamente. Todos los tratamientos mostraron un incremento en los grupos piridínicos de acuerdo con el FTIR, pero la muestra activada con KOH y modificada con fosfato monoamónico al 25% (p/p) C-B-FM-25 fue la única en exponer grupos hidroxilo y amino que pueden favorecer la humectabilidad y la pseudocapacitancia del carbón.

Palabras clave: Supercapacitor, electrodos, capacitancia, dopaje, cascarilla de cacao, pseudocapacidad.

## ABSTRACT

Electrochemical energy storage technologies such as supercapacitors, along with the development of carbon materials, are currently promising roles in the global effort to energy supply challenges. The advantages of high-power density and long life have made supercapacitors with electrodes of carbonaceous materials the primary devices, allowing efficient and sustainable storage. However, the capacitance and power features of conventional porous carbonaceous materials are limited, but they could be improved through N and P doping, since it may enhance the textural and pseudocapacitance characteristics. This work proposed developing activated carbons from cocoa husk by chemical activation with  $H_3PO_4$  and KOH at agent/solid ratios of 1.75:1 and 3:1 w/w, using carbonization temperatures of 600 and 800 °C, respectively. Then, they were treated with ammonia at concentrations of 10%, 17.5%, and 25%, or with monoammonium phosphate at concentrations of 25%, 30%, and 35% (agent/carbon ratio 4:1), to establish the agent concentration influence on the achieved doping and the capacitance of the materials obtained. Activated carbons were characterized by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to assess morphological characteristics, elemental composition, and functional groups. The samples modified with monoammonium phosphate at 35% (w/w) C-A-FM-35, and ammonia at 25% (w/w) C-A-A-25, presented the highest N and P contents, respectively. All the treatments seem

to increase pyrrolic groups according to FTIR, but the sample activated with KOH and modified with monoammonium phosphate at 25% (w/w) C-B-FM-25 was the only one exposing hydroxyl and amine groups, that could improve both the wettability and pseudocapacitance of carbon.

Keywords: cocoa husk activated carbons, N and P doping, ammonia, monoammonium phosphate, capacitance.

## INTRODUCCIÓN

La población mundial creciente y los hábitos de consumo han incrementado la demanda de energía de la sociedad actual (Abbas, 2020). De otro lado, buena parte de dicha energía se suministra mediante el uso de combustibles de origen fósil, generando dependencia e inestabilidad ante la disminución de las reservas mundiales de los hidrocarburos convencionales, así como afectación al medio ambiente ante la liberación de gases de efecto invernadero, material particulado y otros compuestos de carácter tóxico, con la consecuente disminución de la calidad del aire (Kim et al., 2015).

Ante este panorama es inminente la necesidad de suplir la demanda de energía empleando fuentes de carácter renovable, menos contaminantes y más sostenibles. A pesar de su alta disponibilidad en distintas locaciones del mundo, varias de las fuentes de energía permiten la generación discontinua de energía, haciendo necesario el uso de sistemas de almacenamiento para satisfacer la demanda aún en períodos en los que no se genera energía (Abbas, 2020) (Mendez et al., 2020).

Una alternativa que permite el almacenamiento de energía eficiente y sostenible consiste en el desarrollo de supercapacitores empleando electrodos constituidos por carbones activados derivados de residuos lignocelulósicos teniendo un alto porcentaje de carbono y una reducida carga inorgánica como los materiales de desecho (Mohan & Pittman, 2006)(Rai et al., 2015), confiriendo alta densidad de potencia y larga vida útil a estos materiales(Kim et al., 2015).

Un residuo lignocelulósico disponible en Colombia que puede ser utilizado como precursor en esta aplicación es la cascarilla del cacao, cubierta de la semilla del cacao (Morales & Reyes, 2017) obtenida en el tueste del grano seco, que se realiza en las fábricas de chocolate (Corpoandes, 2017), crujiente, de color marrón y con un aroma profundo semejante al del chocolate (Morales & Reyes, 2017).

Según la FAO (*Food and Agriculture Organization*) entre los años 2013 y 2016, en Colombia, la producción de cacao osciló entre 46.739 y 56.163 toneladas de granos de cacao; y entre 467.390 y 561.630 toneladas de residuos. De estos desechos, la cascarilla de cacao corresponde al 12% lo que implica una producción estimada de este residuo entre 56.087 y 67.396 toneladas (Tapia, 2015).

Dentro del grupo de investigación se han obtenido carbones activados de alta área superficial y distribución de poros jerárquica, deseables en los supercapacitores, a partir de cascarilla de cacao, mediante activación química con  $H_3PO_4$  y KOH.

El trabajo de (Gutiérrez & Perilla, 2019) se realizó la síntesis de carbones activados a partir de cascarilla de cacao mediante activación química con  $H_3PO_4$ . De acuerdo con dicho trabajo, se puede lograr alta área superficial y alto volumen de microporos empleando relación de impregnación de ácido fosfórico/ precursor de 1,75:1, con

concentración de agente activante de 25% (p/p) y temperatura de carbonización de 600°C. Se debe resaltar que en el trabajo en mención no se evaluó el desempeño capacitivo del material.

En el trabajo de (Ramírez, 2018) se obtuvieron carbones activados a partir de cascarilla de cacao mediante activación química con KOH. Los resultados evidenciaron que las condiciones de activación que conducen a mejor área superficial y capacitancia son las relaciones de impregnación de agente activante/precursor de 5:1 y 3:1, empleando respectivamente temperaturas de carbonización de 650 y 800°C.

Sin embargo, existe la oportunidad de mejorar su capacitancia a través de la incorporación de heteroátomos de nitrógeno y fósforo, mediante tratamiento químico con amoníaco o fosfato monoamónico (A. Chen et al., 2016) (Shang et al., 2015). Con base en la revisión de literatura, el tratamiento con estos agentes químicos se conoce como dopaje ya que permite incorporar heteroátomos en la estructura gráfica de los materiales de carbono (González Velázquez, 2015), teniendo la función de transferir las cargas logrando un aumento significativo de la conductividad eléctrica. Estos átomos suelen incluirse en pequeñas concentraciones y de varias formas, conduciendo a una modificación en la cadena polimétrica, generando estados energéticos adicionales entre las bandas de valencia y de conducción, lo cual permite un transporte de electrones entre ellas (Larrañaga, 2020).

De acuerdo a los mecanismos de almacenamiento de energía, los carbones activados retienen las cargas electrostáticas y se acumulan en la superficie entre el electrodo y el electrolito, por lo que, al dopar el material con nitrógeno, se reporta un incremento en la capacidad del almacenamiento de energía (L. Li et al., 2016).

El procedimiento consiste en reacciones de oxidación o reducción del material, generando cargas que posteriormente son neutralizadas por los contraiones (Lázaro, 2015). El dopaje se puede efectuar de dos maneras: por intercalación de átomos dopantes o por sustitución de átomos de carbono por los átomos dopantes (González Velázquez, 2015). El dopaje tiene múltiples tratamientos químicos, como los que se exponen a continuación (González Gaitán et al., 2017).

- Tratamiento de funcionalización covalente: permite la modificación de propiedades de los materiales carbonosos por la adición de heteroátomos a través de la integración de grupos funcionales de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Estos heteroátomos pueden actuar como sitios activos o como promotores de actividad. Además, pueden proporcionar pseudocapacitancia para el almacenamiento de energía, incrementar la hidrofiliidad, modificar la carga y la polaridad en la superficie (González Gaitán et al., 2017).
- Tratamiento con grupos nitrogenados: la incorporación de nitrógeno en los carbones activados es un tema de interés, ya que este elemento tiene mayor electronegatividad (3,04) que el carbono mejorando la afinidad con compuestos polares, de igual manera realiza la función de donante de electrones (A. Chen et al., 2016) por lo cual se lleva a cabo el tratamiento con reactivos que contiene nitrógeno ya sea en fase gaseosa o líquida, habitualmente amoníaco, incorporando en la superficie del material carbonoso grupos amino, piridínicos o pirrólicos. Por otra parte, pueden sustituir un átomo de carbono en posición valle del borde o centro del material (nitrógeno cuaternario) alcanzando propiedades fisicoquímicas como la estabilidad (Yang et al., 2020), estabilidad electroquímica o su conductividad eléctrica (González Gaitán et al., 2017).

- Tratamiento de funcionalización con otros heteroátomos como el fósforo: El fósforo se ancla de manera directa al material carbonoso creando enlaces C-P o C-O-P, este mecanismo se ha estudiado con detalle para inhibir la reacción C-O<sub>2</sub> debido a que reduce la velocidad de oxidación, además, tiene la capacidad de modificar la acidez, las propiedades electroquímicas y la reactividad de los materiales carbonosos (González Gaitán et al., 2017).

Considerando los tratamientos anteriormente mencionados, hay estudios de la incorporación de heteroátomos como el azufre, el nitrógeno y el fósforo en los materiales carbonosos para mejorar la capacitancia de los supercapacitores, gracias a la mejora de la humectabilidad de la superficie del carbón activado, por lo que se están estudiando ampliamente carbones activados dopados con estos elementos; o para evitar la incorporación de heteroátomos posterior a la activación, se usan precursores o agentes activantes que los contengan (Guo et al., 2016) (L. Li et al., 2016) (Shang et al., 2015).

En el trabajo de Li y colaboradores (L. Li et al., 2016), emplearon algodón carbonizado como precursor, realizando tratamiento con un flujo de NH<sub>3</sub> de 65 sccm y un flujo de Ar de 1000 sccm, a temperatura de 800°C durante una hora. Ello generó un aumento considerable en el área superficial del material carbonoso, pasando de 356 m<sup>2</sup>/g en el carbonizado a 1085 m<sup>2</sup>/g en el material tratado con amoníaco; por su parte, la capacitancia pasó de 1,5 F/g a 207 F/g, respectivamente. A su vez, se reportó un incremento de microporos en su estructura, y una mejora en la conductividad del material, gracias al dopaje con N, mejorando la humectabilidad del material produciendo un mejor contacto entre los electrodos y electrolitos (L. Li et al., 2016).

Si bien el tratamiento con amoníaco gaseoso muestra resultados positivos en el área superficial (S. Li & Fan, 2019) (Liu et al., 2018), en la pseudocapacitancia y en la capacitancia total (Zhang et al., 2016), no obstante, su manejo implica un alto riesgo para la salud humana dado que éste debe ser empleado a altas concentraciones (99% en peso) y cuando se inhala amoníaco produce sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta y efectos a largo plazo (Ministerio de trabajo y asuntos sociales, 2001), además el amoníaco permanece en el aire aproximadamente una semana (Pulluaim, 2016).

En la misma medida se cuenta con tratamientos con amoníaco líquido como se demuestra en el trabajo de Shaarani y colaboradores, empleando carbón activado del racimo de fruta vacía de la palma de aceite como precursor, realizando el tratamiento con una solución de NH<sub>3</sub> líquido al 10% en peso, con una relación 1:37.5 (g precursor: ml de solución) a temperatura ambiente por 48 horas, ocasionando la aparición de complejos nitrogenados en la superficie del material que pueden estar relacionados con amidas cíclicas y grupos amino, lo que demuestra el tratamiento del amoníaco en el carbón activado (Shaarani & Hameed, 2011).

En el trabajo de Xinyu y colaboradores emplearon carbón como precursor, llevando a cabo una modificación con solución de amoníaco al 10% en peso y con una relación de 1:10 (g precursor/ ml de la solución), llevando a una temperatura de 35°C por 12 horas, teniendo como resultado un aumento del ancho de poros de 3,111 nm a 3,830 nm, área superficial de 764.96 m<sup>2</sup>/g a 808.57 m<sup>2</sup>/g y contenido de nitrógeno pasando de 0.51% a 0.73% (Ge et al., 2016).

Otra de las metodologías reportadas para introducir heteroátomos de nitrógeno y fósforo en la estructura del carbón activado, es el tratamiento con fosfato monoamónico. Frente al tratamiento con amoníaco, esta metodología implica el uso de un agente químico de menor impacto ambiental y menores temperaturas de procesamiento, lo que permitiría proponer un proceso de modificación alternativo más amigable con el medio ambiente.

En el trabajo de Shang y colaboradores (Shang et al., 2015), emplearon desechos de aglomerado como precursor, realizando su activación con KOH al 50% (p/p) a relación agente:precursor 2,5:1, con una temperatura de activación de 750°C durante 60 minutos. Luego, modificaron el carbón activado con una solución de fosfato monoamónico del 25% (p/p) y una relación entre el agente modificador/carbón de 4:1.

La capacitancia reportada del carbón activado original fue de 175 F/g, mientras que la del carbón activado dopado fue de 227 F/g, implicando un aumento del 29,7 % en la capacitancia, que los autores de este trabajo atribuyen a los grupos funcionales de fósforo que proporcionan pseudocapacitancia y mejoran la humectabilidad de los electrodos, permitiendo un mayor acceso a los poros y una mayor tasa de carga y descarga (Shang et al., 2015).

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada hasta el momento no se ha reportado el dopaje de carbones activados de cascarilla de cacao empleando amoníaco líquido y fosfato monoamónico, de manera que se desconoce en efecto de las condiciones de dopaje en particular la concentración del agente que es un factor clave en estos tratamientos. En consecuencia, se hace necesario estudiar la influencia de esta condición sobre el dopaje alcanzado y la capacitancia de los carbones activados obtenidos, con el objeto de proponer una metodología de dopaje de carbones activados derivados de cascarilla de cacao activados químicamente con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que permita alcanzar alta capacitancia favoreciendo su uso en electrodos para supercapacitores.

## **1. METODOLOGÍA**

### **1.1. Adquisición y acondicionamiento de cascarilla de cacao**

Se adquirió la muestra de cascarilla de cacao siendo el residuo del proceso de tueste del fruto seco. La cascarilla de cacao se lavó cinco veces con agua destilada y se secó a 60°C hasta peso constante. Luego de ello se molió y tamizó con tamices normalizados obteniendo la fracción con tamaño de partícula pasante en la malla 10 (2 mm), retenido en malla 20 (850 µm).

### **1.2. Obtención de carbones activados**

El material se activó químicamente con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Para la activación con KOH se realizó la impregnación de la cascarilla a relación masa de agente sólido a masa de precursor de 3:1, con un tiempo de impregnación de 2 horas, a una temperatura de 45°C, posteriormente se filtra y se seca a 60°C por 18 horas; La carbonización de la muestra se realiza en un reactor de lecho fijo a 800°C con un tiempo de residencia de 1 hora usando una rampa de calentamiento de 5°C/min, en atmósfera de nitrógeno (Ramírez, 2018) (X. Li et al., 2011). Por su parte, la activación con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se realizó

mediante impregnación a relación masa de agente a masa de precursor de 1,75:1, empleando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 25% (p/p), permitiendo el contacto entre éstos durante 2 horas a 80°C. Posterior a ello se carbonizó la muestra en un reactor de lecho fijo a 600°C a un tiempo de residencia de 2 horas, empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min, en atmósfera de nitrógeno (Gutiérrez & Perilla, 2019) (Piñeros, 2018). Los carbones activados obtenidos se lavaron con agua desionizada y HCl 1M hasta alcanzar pH y conductividad constante en la solución de lavado. Los métodos de lavado y separación que se implementaron en los carbones fueron: centrifugación, decantación y reflujo (ver anexo 1). Luego de ello, las muestras se secaron a 100 °C durante 24 horas. Las muestras se denominaron C-A (carbón activado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) y C-B (carbón activado con KOH).

### 1.3. Dopaje de carbones activados

Esta investigación siguió un enfoque cuantitativo, en el que se evaluó el efecto de las condiciones de dopaje sobre la capacitancia de los carbones activados obtenidos, empleando dos métodos de modificación química, uno de ellos con amoníaco líquido y el otro empleando fosfato monoamónico. En el proceso de tratamiento químico con amoníaco la variable evaluada fue la concentración, empleando tres concentraciones: 10, 17,5 y 25 % (p/p). Los criterios para establecer estas condiciones se deben a que la concentración máxima permitida en venta es del 25% (p/p) y la condición de dopaje que propone Xinyu y colaboradores (Ge et al., 2016) es de una concentración de amoníaco al 10% (p/p).

Para el tratamiento con fosfato monoamónico fueron evaluadas tres concentraciones: 25, 30 y 35% (p/p). Las condiciones de tratamiento se establecieron para su posterior comparación con el trabajo de Shang y colaboradores (Shang et al., 2015) y para evaluar el efecto de la concentración en la capacitancia. Se realizó triplicados de una de las condiciones de modificación con cada agente, para un total de 10 ensayos con la muestra C-A, de acuerdo con lo indicado en la Tabla 1. Por su parte, con el C-B se realizaron dopajes con amoníaco líquido al 10% y con fosfato monoamónico al 25%.

Tabla 1. Diseño para el dopaje de carbones activados a partir de cascarilla de cacao mediante tratamiento con amoníaco líquido y fosfato monoamónico

Ensayo	Carbón	Agente	Concentración [%p/p]	Nombre
1	C-A	Amoníaco líquido	10	C-A-A-10-1
2	C-A	Amoníaco líquido	10	C-A-A-10-2
3	C-A	Amoníaco líquido	10	C-A-A-10-3
4	C-A	Amoníaco líquido	17,5	C-A-A-17,5
5	C-A	Amoníaco líquido	25	C-A-A-25
6	C-A	Fosfato monoamónico	25	C-A-FM-25-1
7	C-A	Fosfato monoamónico	25	C-A-FM-25-2
8	C-A	Fosfato monoamónico	25	C-A-FM-25-3
9	C-A	Fosfato monoamónico	30	C-A-FM-30
10	C-A	Fosfato monoamónico	35	C-A-FM-35
11	C-B	Amoníaco líquido	10	C-B-A-10
12	C-B	Fosfato monoamónico	25	C-B-FM-25

El tratamiento con amoníaco se llevó a cabo disponiendo el carbón activado en un vaso de precipitados, se añadió el agente dopante a relación agente/precursor de 10 mL/1 g

carbón con la concentración de tratamiento Tabla 1, se llevó el sistema a una plancha de calentamiento a un tiempo de residencia de 15 horas (3 horas a temperatura ambiente y 12 horas a 35°C), después se realizó un lavado con HCl [1M] y agua desionizada hasta conseguir un pH neutro (6-7) y conductividad cercana a la del agua de lavado, los métodos de lavado y separación que se implementaron en los carbones fueron: centrifugación, decantación y reflujo, ver anexo 1 por último, se secó en un horno a 115 °C por 4 horas (Ge et al., 2016) (Wei et al., 2017).

El tratamiento con fosfato monoamónico se llevó a cabo disponiendo el carbón activado en un vaso de precipitados, se añadió el agente dopante a relación agente/precursor de 4:1 peso/peso con la concentración de tratamiento Tabla 1, se permitió el contacto por 24 horas a temperatura de 25°C. Luego, la muestra se trató a temperatura de 300°C por 60 minutos en un reactor de lecho fijo (Shang et al., 2015), y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo atmósfera de nitrógeno en todo el proceso. La muestra se lavó con HCl [1M] y agua desionizada hasta conseguir un pH neutro (6-7) y conductividad cercana a la del agua de lavado, los métodos de lavado y separación que se implementaron en los carbones fueron: centrifugación, decantación y reflujo, ver anexo 1 para su posterior secado en un horno a 100°C por 24 horas.

#### 1.4. Rendimiento

El rendimiento es una variable importante en la síntesis del carbón activado obtenido, debido a que presenta un enfoque cuantitativo al momento de mostrar de manera porcentual lo que se obtuvo después de la carbonización y del dopaje, por lo cual se calculó mediante la siguiente expresión (Omri & Benzina, 2012):

$$\%Rendimiento = \frac{P_c}{P_o} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\%Rendimiento = \frac{P_d}{P_c} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

P<sub>o</sub> se denomina al peso seco de la cascarilla

P<sub>c</sub> se denomina al peso seco del carbón activado

P<sub>d</sub> se denomina al peso seco del carbón activado dopado

#### 1.5. Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier

El espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) permite realizar un análisis cualitativo de los grupos funcionales de los materiales obtenidos. Se llevó a cabo la lectura en un espectrofotómetro Agilent CARY 630 FTIR con accesorio de diamante tipo IIA, con un dispositivo de prensado para muestras en polvo y sólidas (Agilent Technologies, 2016), modo de banda de transmitancia en el intervalo de 650-4000cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 32 barridos.

#### 1.6. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de rayos X

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) y el análisis elemental EDS (por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) son técnicas analíticas que proporcionan información acerca de la

morfología de la superficie, la composición elemental de la muestra en un área específica, la distribución del tamaño de partícula y la homogeneidad del tamaño de partícula (Unugul & Nigiz, 2020). El equipo que se usó para este estudio fue el microscopio de barrido de electrones JEOL, modelo JSM 6490-LV con detector de electrones secundario tipo Everhart-Thornley en un voltaje de 10kV, detector de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y detector de electrones retrodispersados de estado sólido multielementos. Las muestras fueron analizadas a magnificaciones de 150 y 2000.

## 2. RESULTADOS

### 2.1. Preparación de los carbones:

En la Tabla 2 se presentan los rendimientos calculados con la ecuación 1 de las carbonizaciones dando a conocer una significativa diferencia entre las muestras C-A y C-B. Esto se puede atribuir a la naturaleza del precursor y a la diferencia de temperaturas utilizada en cada carbonización: 600 °C y 800 °C, respectivamente, considerando que con un aumento en la temperatura se tendrá un incremento en el porcentaje de celulosa convertida en alquitrán a través del proceso de despolimerización, por tanto, se tendrá una mayor liberación de materia volátil, haciendo que el material carbonizado presente un menor rendimiento (Ota & Mozammel, 2003) (Ioannidou & Zabaniotou, 2007). Adicionalmente, el efecto del rendimiento es indirectamente proporcional al área superficial y la capacitancia, es decir, sí se busca tener una mayor área superficial, un alto volumen de poros y una mejor capacitancia, el rendimiento disminuirá (Qiao et al., 2006).

Tabla 2. Rendimiento de los carbones activados con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Muestra	Rendimiento [%]	Referencia
C-A	73	Este trabajo
C-B	60	Este trabajo
Cascarilla de cacao 600-1,75-25	41,68	(Gutiérrez & Perilla, 2019)
Cascarilla de Cacao 800-3	54	(Ramírez, 2018)
Coque de aguja 800	67	(Qiao et al., 2006)

Considerando los rendimientos reportados en distintas literaturas Tabla 2, los carbones activados obtenidos en este trabajo presentaron un alto rendimiento en comparación con los carbones activados en trabajos anteriormente en el semillero de investigación. Por otra parte, se debe tener en cuenta el precursor utilizado en el proceso de carbonización dado que pueden presentarse diferencias significativas en el porcentaje de material orgánico que afectan directamente en el rendimiento de los carbones activados.

En la Tabla 3 se resumen los datos de rendimiento calculados con la ecuación 2 del carbón activado luego del dopaje y se observa que el rendimiento es mayor en los carbones activados con KOH en comparación con los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; por su parte, en estos últimos, se nota la diferencia en el rendimiento cuando se realiza el tratamiento con fosfato monoamónico que con amoníaco. Estas diferencias se pueden deber a los procesos de separación que se implementaron en el material tras el lavado, ya que para el carbón activado con KOH se usó únicamente el método de reflujó,

mientras que en el carbón activado con  $H_3PO_4$  se usaron varios métodos de separación como la centrifugación, decantación y por último el método de reflujo. Estos resultados sugieren que el método de reflujo favorece un mayor rendimiento del material al limitar la pérdida de partículas finas en el proceso.

Tabla 3. Rendimiento de carbones dopados con fosfato monoamónico y amoníaco.

<b>Muestra</b>	<b>Rendimiento [%]</b>	<b>Métodos de lavado y separación.</b>
C-A-FM-25-1	59	Decantación
C-A-FM-25-2	64	Decantación
C-A-FM-25-3	46	Decantación
C-A-FM-30	60	Centrifugación
C-A-FM-35	51	Centrifugación
C-A-A-10-1	53	Decantación
C-A-A-10-2	63	Decantación
C-A-A-10-3	60	Decantación
C-A-A-17.5	45	Reflujo y centrifugación
C-A-A-25	47	Reflujo y centrifugación
C-B-A-10	93	Reflujo
C-B-FM-25	90	Reflujo

## 2.2. Caracterización por SEM-EDS

Las micrografías de los carbones activados con  $H_3PO_4$  y KOH (Figura1) muestran diferencias morfológicas considerables entre estos dos materiales. Mientras que el carbón activado C-A presenta una superficie rugosa con zonas blancas y depósitos cristalinos romboédricos que podrían deberse a depósitos de material mineral, también se percibe la presencia de pocas cavidades con diámetros entre 5 y 10 micrómetros. Por su parte, el carbón C-B presenta una morfología altamente porosa con orificios cuyo diámetro está entre 0,5 y 2 micrómetros. En ambos casos las aberturas de estas cavidades corresponden a macroporos.

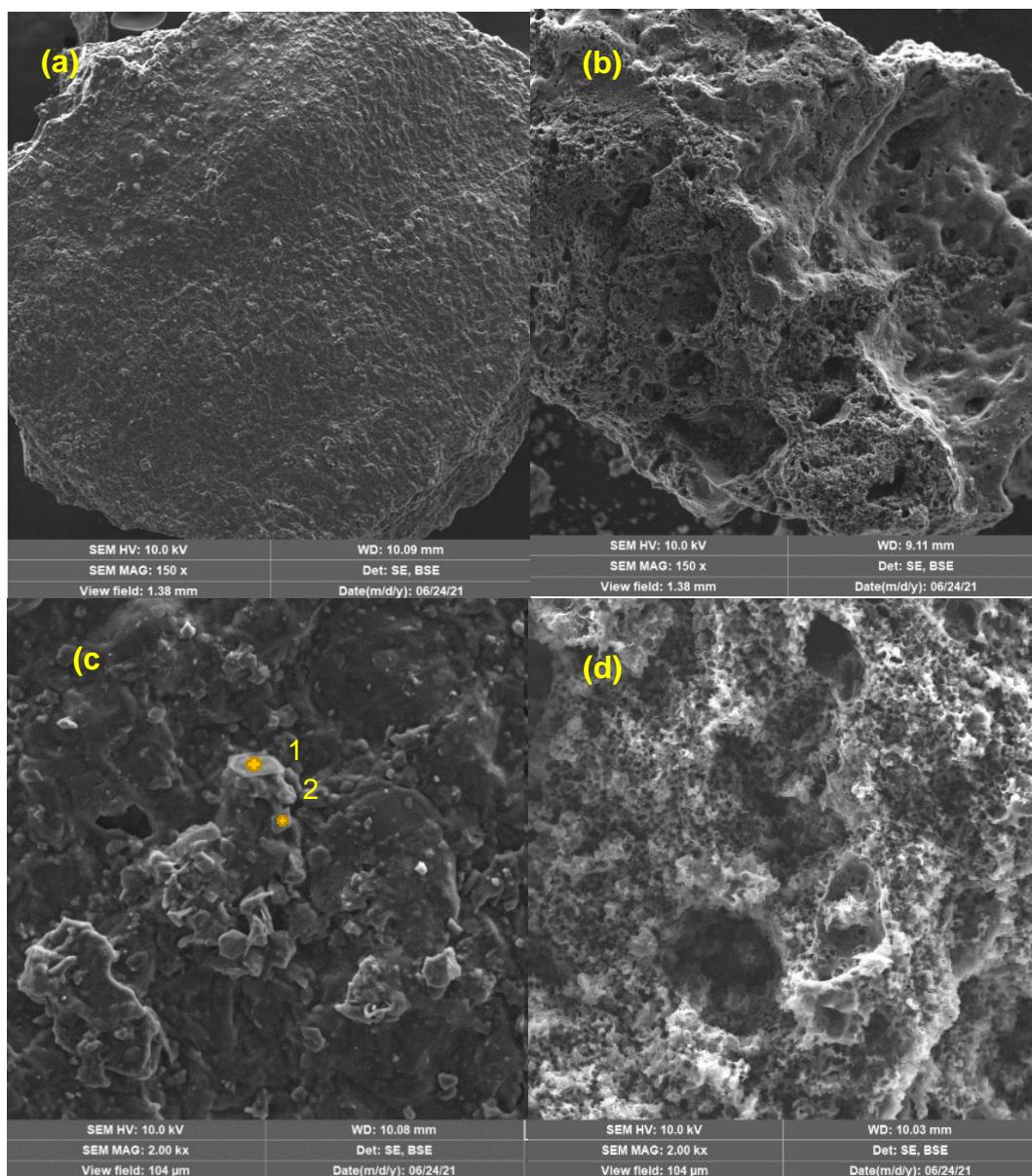


Figura 1. Micrografías SEM de a) C-A b) C-B a 150 magnificaciones c) C-A d) C-B a 2000 magnificaciones.

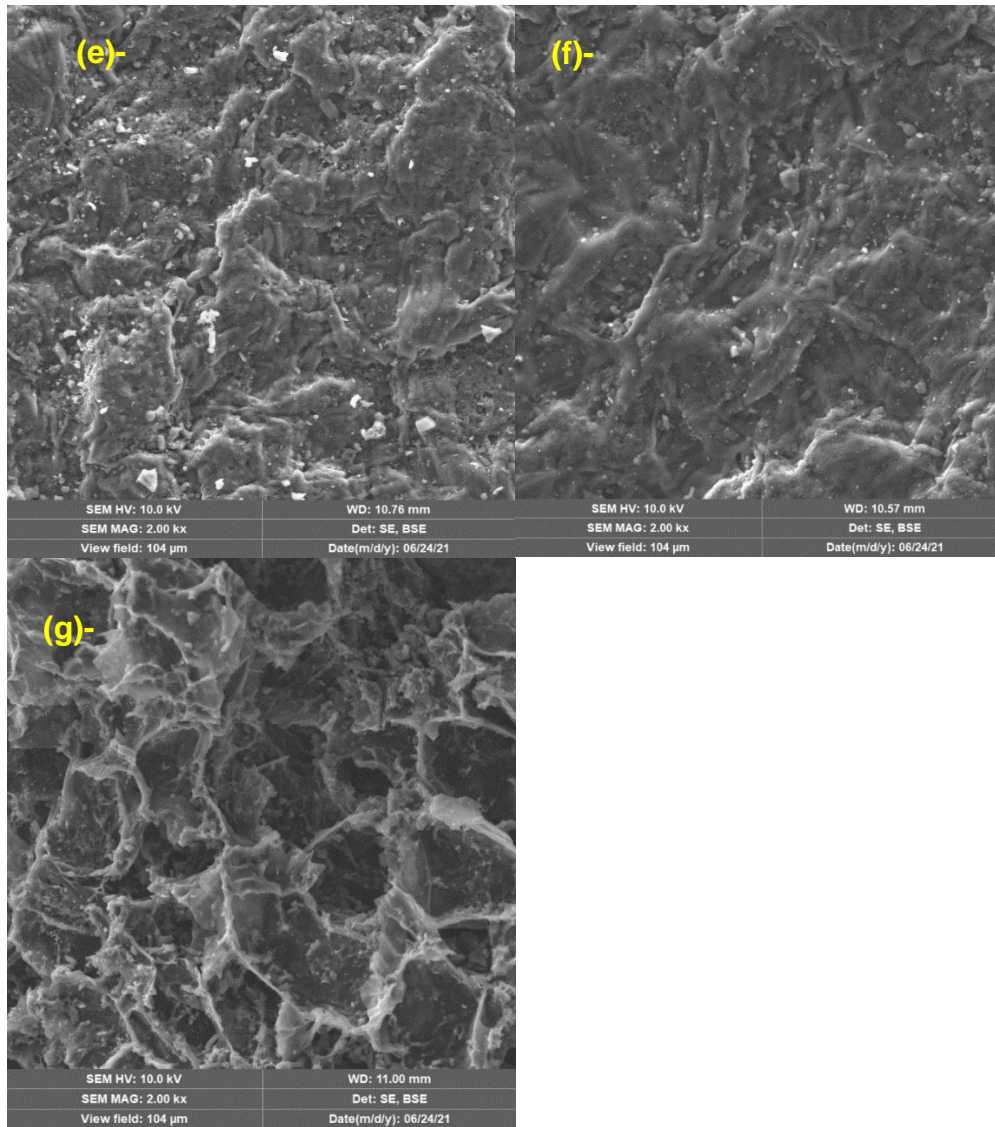


Figura 2. Micrografías SEM de e) C-A-FM-25-1 f) C-A-FM-30 g) C-A-FM-35 a 2000 magnificaciones.

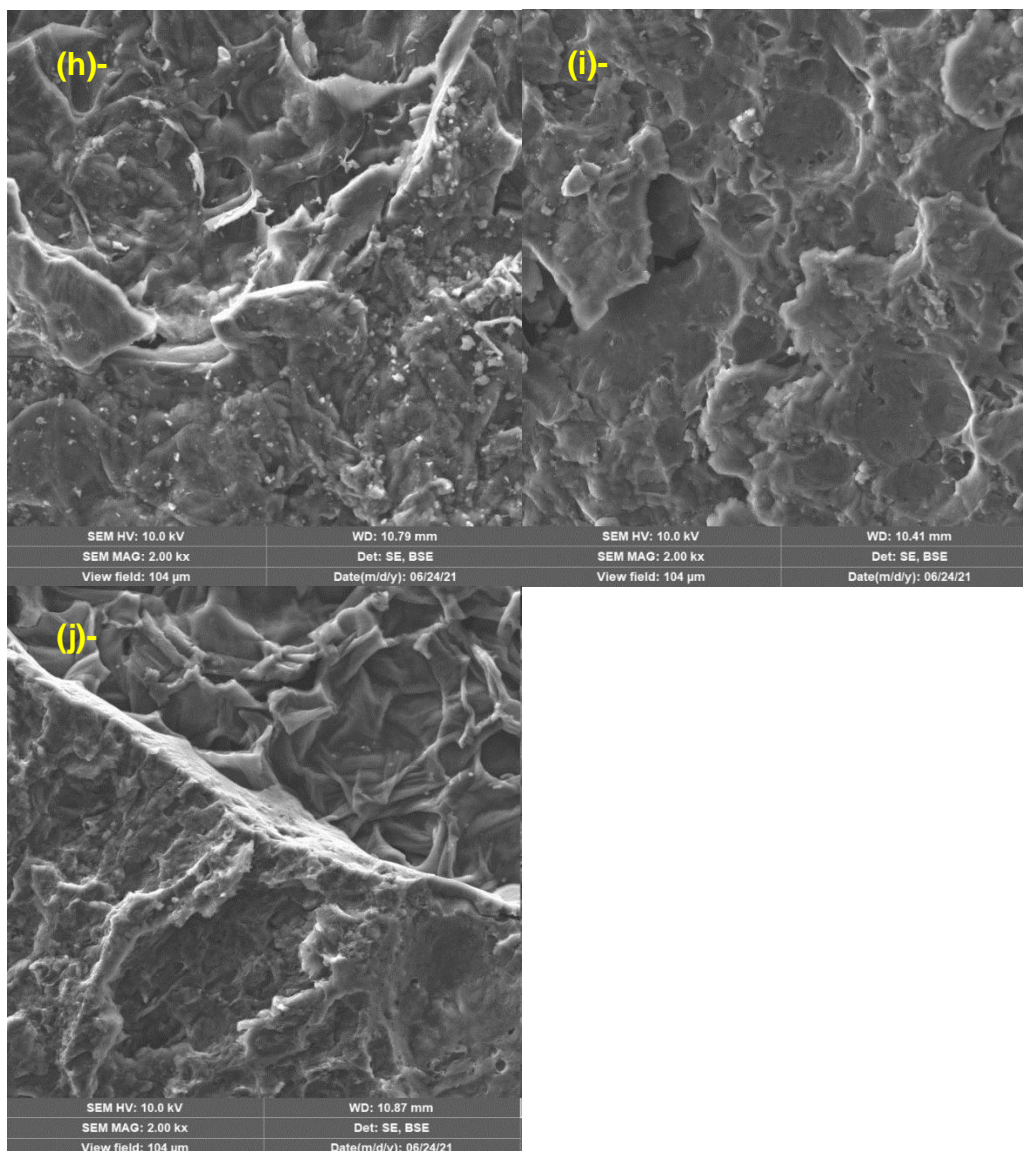


Figura 3. Micrografías SEM de h) C-A-A-10-1 i) C-A-A-17,5 j) C-A-A-25 a 2000 magnificaciones.

Tabla 4. Composición elemental de los carbones activados.

Muestra	Contenido en %					
	C	O	N	P	K	Ca
C-A	52,6	30,1	N/A	13,2	N/A	N/A
C-A-Espectro1	N/A	63,43	N/A	24,35	N/A	12,22
C-A-Espectro2	6,95	52,74	N/A	26,04	N/A	11,01
C-B	79,1	13,8	N/A	0,41	0,21	N/A
C-A-FM-25-1	72,2	18,8	N/A	8,72	N/A	N/A
C-A-FM-30	87,4	8,7	N/A	3,9	N/A	N/A
C-A-FM-35	78,5	6,9	N/A	14,6	N/A	N/A
C-A-A-10-1	81,8	10,7	N/A	4,5	N/A	N/A
C-A-A-17,5	85,4	8,6	N/A	5,7	N/A	N/A
C-A-A-25	79,2	0	15,3	4,5	N/A	N/A

\*N/A: No disponible

Otra diferencia entre los carbones C-A y C-B es su composición elemental establecida mediante análisis EDS

El carbón C-A tiene un alto contenido de P (13,2%) a comparación del carbón C-B que presenta un contenido del 0,41% de P, lo cual es de esperarse por el origen del precursor usado. El material C-B reporta un contenido del 0,21% de K mientras que el carbón C-A no muestra porcentaje alguno de potasio, lo cual puede deber a trazas de los agentes activantes ( $H_3PO_4$  y KOH) empleados en la etapa de impregnación. Se debe mencionar que se tomó el espectro EDS a dos de los cristales observados en la superficie del material C-A, de acuerdo con ello estos cristales presentan contenidos considerables de oxígeno, fósforo y calcio; el mayor contenido de estos elementos en los cristales analizados comparado con el resto de la muestra indica que se distribuyen de manera heterogénea en la superficie del material.

Los carbones C-A-FM-25-1, C-A-FM-30, C-A-FM-35, C-A-A-10-1, C-A-A-17,5 y C-A-A-25 presentan morfologías rugosas en la que la porosidad no es muy perceptible. Sin embargo, las muestras más destacables son C-A-FM-35 y C-A-A-25 por su composición elemental. El primero reporta un alto contenido de P que supera al del C-A mientras que el segundo expone un contenido de N 15,3% frente un contenido indetectable en la muestra original, por tanto, se puede apreciar que, a mayor concentración de los agentes dopantes, mayor es el contenido de heteroátomos presentes en la superficie del material. Aunque, se debe destacar que los datos resumidos en la Tabla 4 no son definitivos ni exactos porque el análisis EDS es local y semicuantitativo, además éstos pueden variar debido a la posición, magnificación y la ubicación donde se haga la microscopía por lo que se sugiere realizar un estudio más detallado de la composición elemental de los carbones mediante técnicas como el análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en ingles).

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 3 y la Tabla 4, la introducción de heteroátomos como el fósforo y el nitrógeno en la superficie del carbón pueden proporcionar pseudocapacitancia, un incremento en el área superficial, un aumento en la humectabilidad de los electrodos y una disminución de la resistencia (Dujearic-Stephane et al., 2021) permitiendo un mayor acceso a los poros, una mayor tasa de carga y descarga y una mejora en la conductividad eléctrica del material (Shang et al., 2015), por lo que se esperaría que los carbones activados C-A-FM-35 y C-A-A-25 presenten resultados satisfactorios en la capacitancia dado que son las muestras que exhiben mayor contenido de fósforo y nitrógeno.

### **2.3. Caracterización por FTIR**

La figura 4 e figura 5 presentan los espectros FTIR de las muestras tratadas con fosfato monoamónico y amoníaco respectivamente. Se evidencia que los espectros de las muestras son similares entre sí en todos los tratamientos con fosfato monoamónico y amoníaco, lo que sugiere que tanto los carbones activados con ácido fosfórico e hidróxido de potasio como los carbones activados dopados presentan estructuras y grupos funcionales similares.

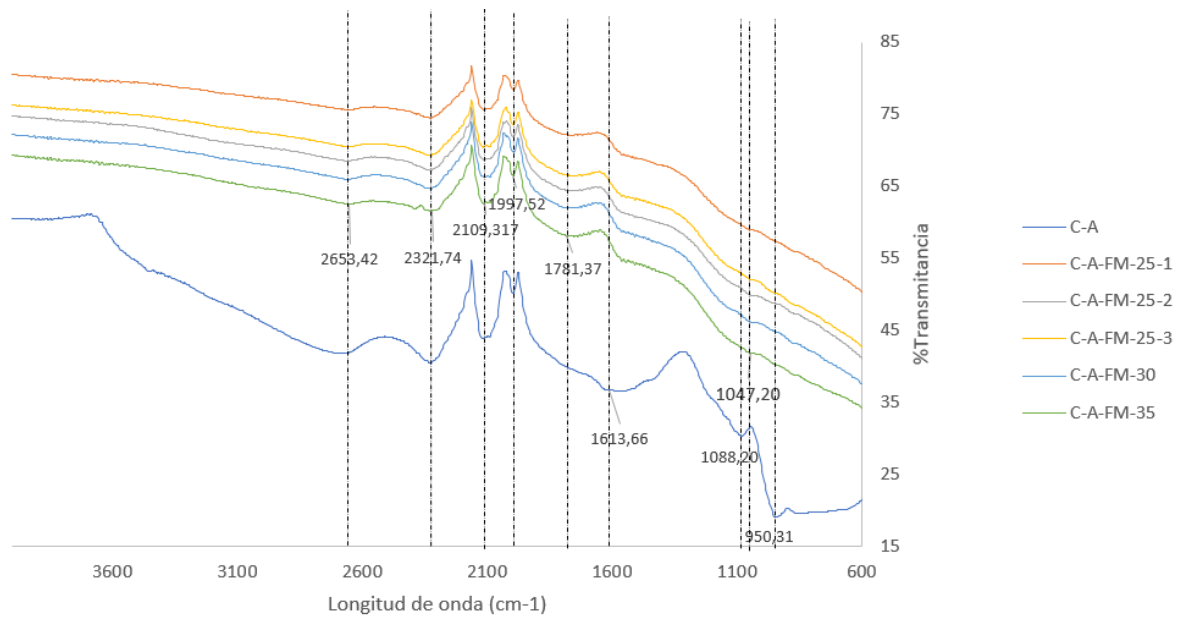


Figura 4. Espectros FTIR de los carbones activados con  $H_3PO_4$  dopados con fosfato monoamónico.

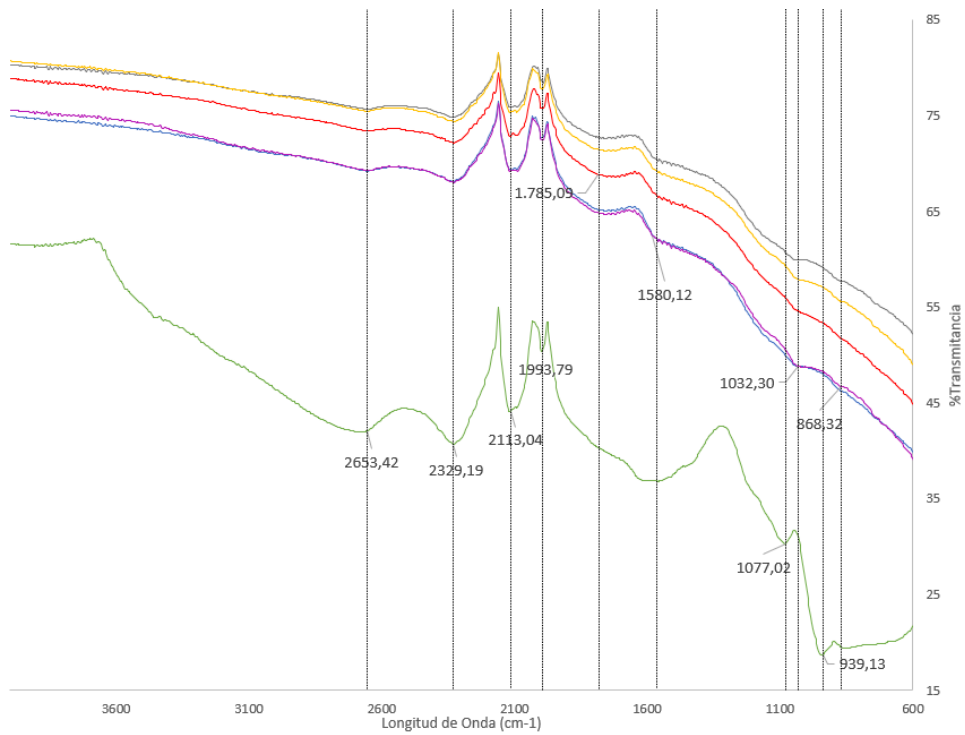


Figura 5. Espectros FTIR de los carbones activados con  $H_3PO_4$  dopados con amoníaco.

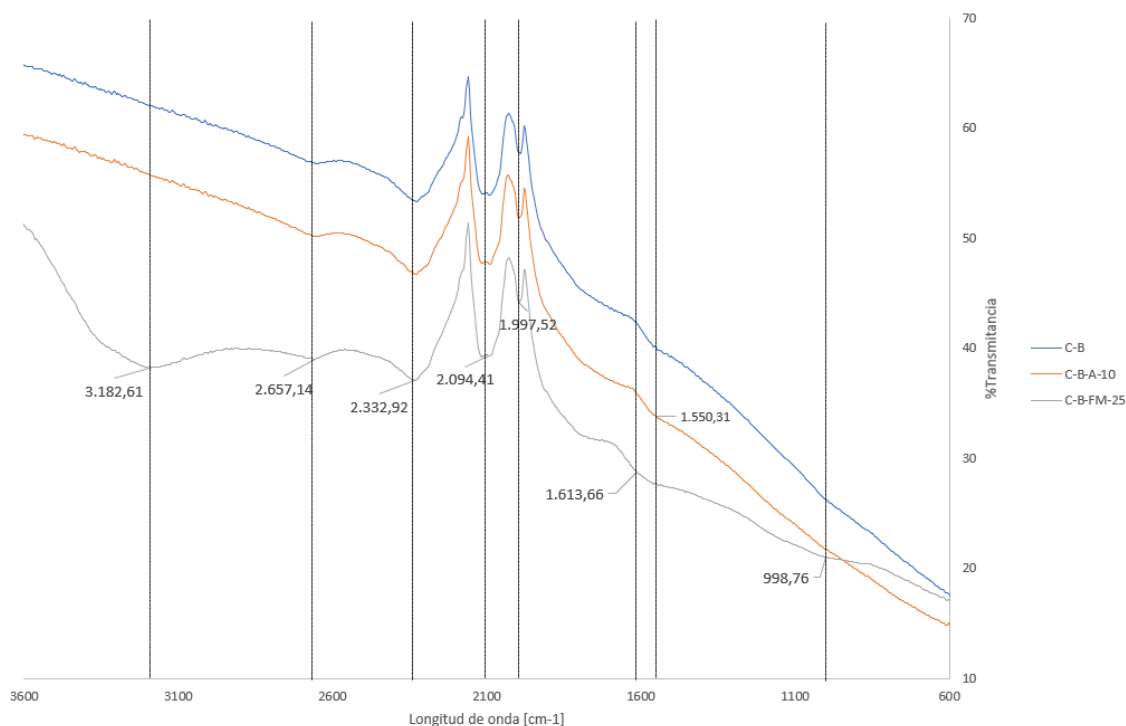


Figura 6. Espectros FTIR de los carbones activados con KOH dopados con amoníaco y fosfato monoamónico.

Al realizar la identificación de los grupos funcionales en la superficie del carbón activado C-A mostrados tanto en la figura 4 y la figura 5, se observa bandas pronunciadas a números de onda entre 2653,42 y 950,31  $\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a las vibraciones que dependen de la fuerza de los enlaces teniendo así varios métodos (Rojas González, 2011) de los grupos como C-C, P-O-C, C-O y C-N (Shaarani & Hameed, 2011); la señal con vibración de tensión a número de onda de 2321,74  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos éteres de enlace C-O, en las bandas con vibración de estiramiento a número de onda 2109,31  $\text{cm}^{-1}$  y 1997,52  $\text{cm}^{-1}$  se asigna enlaces C-C, mientras que las depresiones con vibración de deformación ubicadas a números de onda entre 1088,20 y 950,31  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al grupo funcional  $\text{NH}_2$  (Rojo, 2000), y por último, la señal con vibración de flexión a número de onda de 1613,6  $\text{cm}^{-1}$  se le atribuye a un grupo C=N (Przepiórski et al., 2004) (Ordoñez, 2011)

Las principales diferencias entre los resultados de FTIR del carbón activado y los carbones dopados mediante tratamiento con fosfato monoamónico figura 4 son la disminución de las bandas a número de ondas de 2653.4, 2321.7, 2109.3, 1088.2 y 950.3  $\text{cm}^{-1}$  que indican la desaparición de grupos aldehído, cetona, alquinos, éteres y/o alcoholes y grupos fosfato respectivamente al realizar el tratamiento de dopaje. Además, se evidencia el incremento en la intensidad de las bandas a números de onda de 1781.3 y 1613.6  $\text{cm}^{-1}$  sugiriendo el incremento de grupos carbonilos y piridínicos respectivamente, al realizar el tratamiento con fosfato monoamónico (Shaarani & Hameed, 2011) (L. C. Chen et al., 2014).

Por su parte los carbones dopados mediante el tratamiento con amoníaco figura 5 presentan similitud en los cambios expuestos en las muestras tratadas con fosfato monoamónico respecto al carbón activado con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en lo referente a la disminución de los grupos aldehído, cetona, alquinos, éteres y/o alcoholes, grupos fosfatos (2653.42, 2329.19, 2113.04, 1077.02 y 939.13  $\text{cm}^{-1}$ ) y los incrementos de los grupos carbonilos y

piridínicos (1785.09 y 1580.12  $\text{cm}^{-1}$ ). Adicional a esto, las muestras tratadas con amoníaco mostraron la aparición de señales leves a números de onda de 1032,30 y 868,32  $\text{cm}^{-1}$  sugiriendo la aparición del grupo  $-\text{NH}_2$  (Zhang et al., 2016)

A su vez los carbones activados con KOH, tratados con fosfato monoamónico o amoníaco figura 6 tiene espectros similares a las de las muestras activadas con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y tratadas con los mismos reactivos figura 4 y figura 5, en lo que respecta la disminución de los grupos aldehídos, cetonas, alquinos, éteres y/o alcoholes, grupos fosfatos (2657.14, 2332.92, 2094.41 y 998.76  $\text{cm}^{-1}$ ) al realizar los tratamientos se observan incrementos en los grupos piridínicos (1550.31 y 1613.66  $\text{cm}^{-1}$ ). Al mismo tiempo, la muestra C-B-FM-25 evidenció una señal amplia con una vibración de estiramiento a número de onda de 3182.61  $\text{cm}^{-1}$ , manifestando la formación de grupos hidroxilos y aminas al realizar el tratamiento del carbón activado con KOH empleando el fosfato monoamónico a una concentración de 25% (p/p).

Resumiendo lo observado en los espectros FTIR figura 4, figura 5 y figura 6 los tratamientos realizados permitieron incrementar el contenido de grupos piridínicos ( $\sim 1613 \text{ cm}^{-1}$ ) y carbonilos ( $\sim 1781 \text{ cm}^{-1}$ ) en los carbones activados. En el caso de los carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la mayor variación en los grupos piridínicos se presentó en la muestra tratada con fosfato monoamónico al 35% (p/p), mientras que en los tratados con amoníaco no se evidencia un cambio en la presencia de estos grupos al cambiar la concentración del agente dopante. Por su parte, en los carbones activados con KOH, se pudo notar un cambio importante al realizar el tratamiento con fosfato monoamónico al 25% (p/p) en comparación con el tratamiento con amoníaco al 10%(v/p), dado que permitió el mayor incremento en los grupos piridínicos, así como la aparición de grupos hidroxilos y amino en el material suponiendo una mejor humectabilidad y pseudocapacitancia en el carbón.

Considerando los análisis realizados a las muestras se podría recomendar llevar a cabo el dopaje usando el fosfato monoamónico debido, a que su manipulación es más segura, existen menos restricciones en la compra de este reactivo, se requiere menos lavados del carbón activado dopado lo que favorece un mejor rendimiento, favorece el logro de mayor contenido de fósforo en especial al trabajar con concentración del 35% (p/p), así como una mayor variación en el contenido de grupos piridínicos, hidroxilos y aminos.

### 3. CONCLUSIONES

El uso de amoníaco al 25% p/p y fosfato monoamónico al 35% p/p en los carbones activados con ácido fosfórico reportaron incrementos en los contenidos de N y P en su estructura superficial por lo que es beneficioso el proceso de dopaje en los carbones activados para aumentar el contenido de heteroátomos.

Los carbones activados con ácido fosfórico y modificados con fosfato monoamónico exhibieron grupos piridínicos y carbonilos, asimismo los carbones modificados con amoníaco presentaron grupos  $-\text{NH}_2$ . Por otro lado, los carbones activados con hidróxido de potasio y modificados con fosfato monoamónico y amoníaco, mostraron un incremento en los grupos piridínicos, sin embargo, en la muestra C-B-FM-25 se evidenció la formación de grupos hidroxilos y aminas. Estos cambios en los grupos funcionales en la superficie del carbón sugieren que los tratamientos podrían mejorar la pseudocapacitancia.

#### 4. RECOMENDACIONES

La incorporación de heteroátomos de nitrógeno y fósforo en carbones activados a partir de cascarilla de cacao para su posterior aplicación como electrodos en supercapacitores aún no ha sido estudiada a profundidad, en consecuencia, se recomienda explorar más compuestos como agentes dopantes que incorporen en la estructura del carbón activado átomos esenciales para mejorar la capacidad de almacenamiento, de igual manera, investigar con más rigurosidad el efecto de las concentraciones, las relaciones agente/precursor y el tiempo de contacto entre el carbón y el agente dopante para proponer una ruta más eficaz y económica que permita incrementar el área superficial y la capacitancia de las muestras.

Respecto a los dos métodos de activación implementados en este trabajo, se aconseja usar el ácido fosfórico como agente activante debido a su buen rendimiento. También se propone que para el lavado del material se realice con el método de reflujo el cual permitió limitar la pérdida de partículas finas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al personal de la Universidad Jorge Tadeo Lozano por permitir el desarrollo de este proyecto de investigación, a nuestros directores de tesis Laura Rosa Conde Rivera y Franz Edwin López Suárez por su apoyo incondicional y todas sus enseñanzas, al grupo de investigación materiales carbonosos y medio ambiente en la Universidad de Alicante-España dirigido por María José Illán Gómez por su hospitalidad y colaboración durante el proceso y a nuestras familias quienes con su apoyo y esfuerzo nos dieron la oportunidad de estudiar y llegar hasta este importante momento de nuestras vidas.

#### 6. REFERENCIAS

- Abbas, Q. (2020). Advances of Electrode Materials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.12061-2>
- Agilent Technologies. (2016). *Componentes del ftir Cary 630 respaldado con confianza*.
- Chen, A., Li, Y., Yu, Y., Ren, S., Wang, Y., Xia, K., & Li, S. (2016). Nitrogen-doped hollow carbon spheres for supercapacitors application. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 878–884. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.163>
- Chen, L. C., Peng, P. Y., Lin, L. F., Yang, T. C. K., & Huang, C. M. (2014). Facile preparation of nitrogen-doped activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(3), 916–927. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.03.0089>
- Corpoandes. (2017). *Proceso industrial del chocolate*.
- Dujearic-Stephane, K., Gupta, M., Kumar, A., Sharma, V., Pandit, S., Bocchetta, P., & Kumar, Y. (2021). The effect of modifications of activated carbon materials on the capacitive performance: surface, microstructure, and wettability. *Journal of Composites Science*, 5(3). <https://doi.org/10.3390/jcs5030066>

- Ge, X., Wu, Z., Wu, Z., Cravotto, G., & Ye, B. (2016). Microwave-assisted modification of activated carbon with ammonia for efficient pyrene adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.05.003>
- González Gaitán, C., Ruíz Rosas, R., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2017). Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos: un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, 45, 22–31.
- González Velázquez, J. V. (2015). *Nanomateriales de Carbono, Síntesis, Funcionalización y Aplicaciones*. 352.
- Guo, N., Li, M., Wang, Y., Sun, X., Wang, F., & Yang, R. (2016). N-Doped hierarchical porous carbon prepared by simultaneous-activation of KOH and NH<sub>3</sub> for high performance supercapacitors. *RSC Advances*, 6(103), 101372–101379. <https://doi.org/10.1039/c6ra22426a>
- Gutiérrez, A., & Perilla, P. (2019). *CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA CON ÁCIDO FOSFÓRICO A PARTIR DE LA CASCARILLA DE CACAO PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>*. Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1–25. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>
- Larrañaga, E. (2020). *Estudio y desarrollo de sistemas multicapa de polímeros conductores con aplicación como sensor de neurotransmisores*.
- Lázaro, K. (2015). *Estudio de la síntesis oxidativa del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)*. 1–39.
- Li, L., Zhong, Q., Kim, N. D., Ruan, G., Yang, Y., Gao, C., Fei, H., Li, Y., Ji, Y., & Tour, J. M. (2016). Nitrogen-doped carbonized cotton for highly flexible supercapacitors. *Carbon*, 105, 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.031>
- Li, S., & Fan, Z. (2019). Nitrogen-doped carbon mesh from pyrolysis of cotton in ammonia as binder-free electrodes of supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274(July 2018), 313–317. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.002>
- Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S. Z., & Lu, G. Q. (2011). Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresource Technology*, 102(2), 1118–1123. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>
- Liu, T., Kou, T., Bulmahn, D., Ortuno-Quintana, C., Liu, G., Lu, J. Q., & Li, Y. (2018). Tuning the Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped Carbon Aerogels in a Blend of Ammonia and Nitrogen Gases. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9), 5043–5053. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01055>

- Mendez, E. F., Arrobo, E. V., & Morocho, A. F. (2020). *Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico , análisis comparativo mediante herramientas computacionales de simulación aplicadas.*
- Ministerio de trabajo y asuntos sociales. (2001). *Fichas Internacionales de Seguridad Química Fichas Internacionales de Seguridad Química.*
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006). *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water.* 137, 762–811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- Morales, J. M., & Reyes, F. (2017). *Universidad estatal península de santa elena.*
- Omri, A., & Benzina, M. (2012). Characterization of Activated Carbon Prepared from a New Raw Lignocellulosic Material: Ziziphus Spina-Christi Seeds. *Journal de La Société Chimique de Tunisie*, 14(January), 175–183.
- Ordoñez, F. F. (2011). *Espectroscopía IR.* 137–149.
- Ota, M., & Mozammel, H. M. (2003). Chemical kinetics of Japanese cedar, cypress, fir, and spruce and characterization of charcoal. *Journal of Wood Science*, 49(3), 248–254. <https://doi.org/10.1007/s10086-002-0464-z>
- Piñeros, L. (2018). *INCIDENCIA DE CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DE CASCARILLA DE CACAO CON H3PO4 A 500 °C SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA CAPTURA DE CO2.* Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Przepiórski, J., Skrodzewicz, M., & Morawski, A. W. (2004). High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption. *Applied Surface Science*, 225(1–4), 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.006>
- Pulluaim, R. (2016). Amoníaco. *ChemicalSafetyFacts.Org*, 1. <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/category/amoniaco/>
- Qiao, W., Yoon, S. H., & Mochida, I. (2006). KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC. *Energy and Fuels*, 20(4), 1680–1684. <https://doi.org/10.1021/ef050313l>
- Rai, M., Shahi, G., Meena, V., Gyan, S., Univeristy, V., & Meena, R. S. (2015). *Preparation and characterization of activated carbon from mango seed kernel for heavy metal removal from aqueous solution Preparation and characterization of activated carbon from mango seed.* January.
- Ramírez, L. (2018). *OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE LA CASCARILLA DE CACAO PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTRODOS EN SUPERCAPACITORES.* Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Rojas González, F. E. (2011). *Simulación y caracterización experimental de las propiedades vibracionales del material óptico no lineal glicina-nitrato de sodio.* 19–25. <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=21684>
- Rojo, F. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. *Facultad de Química -*

Departamento de Programas Audiovisuales, 11.  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR\\_15437.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf)  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas\\_33080.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas_33080.pdf)

- Shaarani, F. W., & Hameed, B. H. (2011). Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 169(1–3), 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.002>
- Shang, T. X., Cai, X. X., & Jin, X. J. (2015). RSC Advances based activated carbon in supercapacitor application. *RSC Advances*, 5, 16433–16438. <https://doi.org/10.1039/C5RA00142K>
- Tapia, C. (2015). *APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES, CASCARILLA DE CACAO (Theobroma cacao L.) VARIEDAD ARRIBA Y CCN51 PARA LA ELABORACIÓN DE UNA INFUSIÓN*. Universidad Técnica de Ambato.
- Unugul, T., & Nigiz, F. U. (2020). Preparation and Characterization an Active Carbon Adsorbent from Waste Mandarin Peel and Determination of Adsorption Behavior on Removal of Synthetic Dye Solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(11). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04903-5>
- Wei, H., Qian, W., Fu, N., Chen, H. J., Liu, J., Jiang, X., Lan, G., Lin, H., & Han, S. (2017). Facile synthesis of nitrogen-doped porous carbons for CO<sub>2</sub> capture and supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 52(17), 10308–10320. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1087-5>
- Yang, C., Wang, X., Dong, W., Chen, I. W., Wang, Z., Xu, J., Lin, T., Gu, H., & Huang, F. (2020). Nitrogen-doped black titania for high performance supercapacitors. *Science China Materials*, 63(7), 1227–1234. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1303-4>
- Zhang, Y., Zhang, Y., Huang, J., Du, D., Xing, W., & Yan, Z. (2016). Enhanced Capacitive Performance of N-Doped Activated Carbon from Petroleum Coke by Combining Ammoxidation with KOH Activation. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 0–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1460-3>

## 9. ANEXOS

### 9.1. Anexo 1



Figura 7. Centrífuga método de separación.

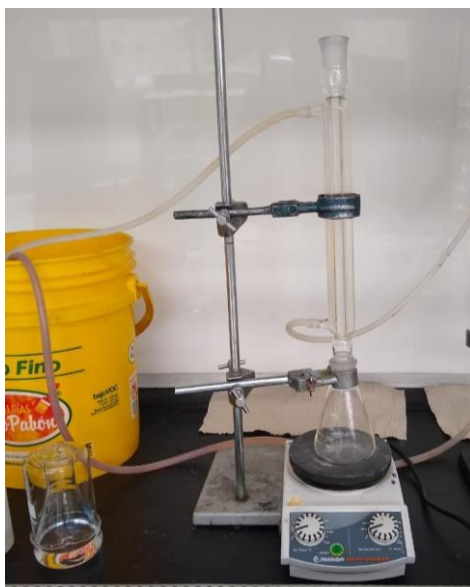


Figura 8. Montaje del método de lavado conocido como reflujo.