

Evaluation of the Energy Storage Capacity of Cocoa Lignocellulosic Material

Evaluación de la Capacidad de Almacenamiento de Energía del Material Lignocelulósico de Cacao

M.V. Rosero^{1,2}  0000-0003-4060-4397 A. García³  0000-0002-4965-5572
 M.A. Muñoz^{1,2}  0000-0003-0728-618X A. Marcilla³  0000-0003-2042-4671
 J.A. Ayala^{1,2}  0009-0001-6225-2030 C.E. Zambonino^{1,2}  0009-0007-2953-3619
 N.J. García^{1,2}  0009-0000-9466-194X

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.

E-mail: mvrosero@uce.edu.ec; mmb127@alu.ua.es; njgarcia@uce.edu.ec; jaayalam@uce.edu.ec; cezambonino@uce.edu.ec

²Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos Químicos, Biológicos y Físicos (GIIP), Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador

E-mail: fiq.giip@uce.edu.ec

³Departamento de Pirólisis y Polímeros, Universidad de Alicante, Alicante, España.

E-mail: angela.garcia@ua.es; antonio.marcilla@ua.es

Abstract

The purpose of this study is to determine the energy storage capacity of the material obtained from cocoa husks in a capacitor configuration. The lignocellulosic material comes from Ecuadorian cocoa harvests used in agro-industrial processes. Analysis of the volatiles generated during instant pyrolysis was conducted using GC/MS technique. Additionally, a comparison of the capacitor with two different electrolytes was made: sulfuric acid (H₂SO₄) and sodium chloride (NaCl). The material processing involved carbonization and chemical activation processes, carried out in a pyrolysis reactor under an inert nitrogen (N₂) atmosphere at a heating rate of 20 °C min⁻¹, and activated at 850 °C in the same atmosphere for 4 hours. Electrodes were prepared from this material and tested using cyclic voltammetry to assess energy storage at different scan rates for five cycles. The results of the GC/MS analysis and cyclic voltammetry demonstrated that the prepared secondary raw material can be used to obtain high-value added products. The main identified volatile compounds include phenols, acetic acid, and alcohols. The maximum potential was 1,1 kW kg⁻¹ with NaCl electrolyte, and the maximum durability was achieved with H₂SO₄ electrolyte with a power of 0,29 kW kg⁻¹; these values were obtained at a scan rate of 100 mV s⁻¹.

Index terms— Cyclic voltammetry, capacitors, electrodes, storage power.

Resumen

El objetivo de este estudio es determinar la capacidad de almacenamiento energético del material obtenido de cascarilla de cacao en configuración de capacitor. El material lignocelulósico proviene de la cosecha de cacao ecuatoriano utilizado en procesos agroindustriales. Se realizó el análisis de los volátiles generados durante la pirólisis instantánea mediante la técnica GC/MS; además, de la comparación del capacitor con dos electrolitos diferentes: ácido sulfúrico (H₂SO₄) y cloruro de sodio (NaCl). El procesamiento del material se realizó mediante un proceso de carbonización y otro de activación por vía química, los cuales se llevaron a cabo en un reactor de pirólisis en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) a una velocidad de calefacción de 20 °C min⁻¹ y se activaron a 850 °C en la misma atmósfera por 4 horas. A partir de este material se prepararon los electrodos y se probó mediante voltametría cíclica el almacenamiento de energía a diferentes velocidades de barrido para cinco ciclos. Los resultados del análisis GC/MS y de voltametría cíclica demostraron que la materia prima secundaria preparada puede utilizarse para obtener productos de alto valor agregado. Los principales compuestos volátiles identificados corresponden a fenoles, ácido acético y alcoholes. El máximo potencial fue de 1,1 kW kg⁻¹ con electrolito de NaCl y, la máxima durabilidad se logró con electrolito de H₂SO₄ con una potencia de 0,29 kW kg⁻¹ estos valores fueron obtenidos a una velocidad de 100 mV s⁻¹.

Palabras clave— Pirólisis, GC/MS, electrodos, voltametría cíclica, capacitores.

Recibido: 26-03-2024. Aprobado tras revisión: 17-06-2024

Forma sugerida de citación: Rosero, M; Muñoz, M; Ayala, J; García, A; Marcilla, A; Zambonino, C; García, N. (2024). "Capacidad de almacenamiento de energía de materiales lignocelulósicos del Cacao CENACE". Revista Técnica "energía". No. 21, Issue I, Pp. 143-152

ISSN On-line: 2602-8492 - ISSN Impreso: 1390-5074

Doi: <https://doi.org/10.37116/revistaenergia.v21.n1.2024.624>

© 2024 Operador Nacional de Electricidad,



Esta publicación es de acceso abierto bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento – No Comercial 4.0



1. INTRODUCCIÓN

Ecuador es un actor importante en el mercado del cacao, siendo el sexto exportador mundial de cacao a partir de 2019 [1]. La superficie agrícola dedicada al cultivo de cacao en Ecuador constituye el 4 % del uso total de la tierra, lo que la convierte en la mayor superficie dedicada a un cultivo permanente en el país. También, produce: café, caña, banano, maderas como balsa, laurel y productos agrícolas tan variados como flores, camarón, teca entre muchos otros, estos datos se presentan en la Fig. 1 [2].



Figura 1: Información macroeconómica agropecuaria [2]

Actualmente estos productos se han diversificado, pasando por hortalizas, maderas, flores, hasta conservas y productos terminados del mar, los que se muestran en la Fig. 1. Tras la perforación del primer pozo de petróleo en el año 1911 [3], Ecuador basó su economía en este producto; sin embargo, desde 2008 a 2017 se produjo un avance significativo en el potencial energético hídrico de forma sostenible. Este escenario permite pensar en un cambio de la economía basada en la producción petrolera como primer rubro de ingresos por exportación, a una economía post petrolera basada en la conversión de productos considerados materias primas a uno de productos terminados con la implementación de procesos que agreguen valor a estas.

El estudio “Atlas Bioenergético del Ecuador” [4] publicado por el Ministerio Coordinador de Producción, Empleo y Competitividad (MCPEC), proporciona información acerca de las principales biomásas generados por el sector agrícola, mencionando productos como: arroz, banano, cacao, café, caña de azúcar, maíz duro, palma africana, palmito, piña y plátano. Según el informe, en Ecuador, los cultivos con mayor potencial energético y más altos volúmenes de producción de residuos son la palma africana y el cacao. La palma africana produce aproximadamente 6,9 millones de toneladas de residuos al año, lo que equivale a la energía de 653 millones de galones de diésel. Por su parte, el cacao genera alrededor de 2 millones de toneladas de residuos anualmente, equivalente a 101 millones de galones de diésel [5].

1.1 Cascarilla de Cacao (*Theobroma cacao*)

El cacao pertenece al Orden Malvales, a la familia Esterculiacea, al género *Theobroma* y la especie de Cacao. Proviene de una semilla con una raíz que puede alcanzar entre 1,20 y 1,50 m. Su tronco crece verticalmente entre 3 y 12 m dependiendo de la especie. Su fruto es producto de la floración distribuido en el tronco y ramas del arbusto.

Crece en una topografía plana u ondulada, debe evitarse los suelos arcillosos, arenosos y el mal drenado o la presencia de rocas, entre los factores críticos para el cultivo se encuentran la temperatura y la lluvia, esta especie de árboles requiere que le proporcionen sombra para su óptimo desarrollo, en Ecuador se cultiva el fruto de cacao presentado en la Fig. 2 a una altitud inferior a 1250 m [6].



Figura 2: Cultivo de Cacao Nacional Fino de Aroma, Hacienda “Lucía”, Cantón Mocachi, Provincia Los Ríos

El cacao es uno de los frutos más apetecidos en el mundo. Es cultivado en la mayoría de los países tropicales, los cuales tienen ambientes calientes y húmedos entre los 20o latitud norte y los 20o latitud sur de la línea ecuatorial [7]. En noviembre de 2023 se evidenció que la producción cacaotera mundial llegó a 4,9 millones de toneladas, crecimiento que responde en mayor medida a un incremento en la superficie sembrada más que a una variación de los rendimientos.

Los países de mayor producción en los últimos tres años en el mundo se presentan en la Tabla 1, se muestra que el continente africano cuenta con un volumen de producción del 73,4 %, según el portal de la Organización Mundial del Cacao.

Tabla 1: Países con mayor producción de cacao (International Cocoa Organization, 2023)

Continente/ Países	Producción en miles de toneladas 2020/21	Producción en miles de toneladas 2021/22	Producción en miles de toneladas 2022/23
África	4056	3589	3634
Camerún	292	295	290
Costa de Marfil	2248	2121	2180
Ghana	1047	683	680
Nigeria	290	280	280

Tabla 2: (Continuación). Países con mayor producción de cacao (International Cocoa Organization, 2023)

Otros	178		210		204	
América	935		973		1052	
Brasil	200	18,0 %	220	20,0 %	220	21,2 %
Ecuador	365		365		440	
Otros	369		388		392	
Asia y Oceanía	254		265		268	
Indonesia	170	5,0 %	180	5,0 %	180	5,4 %
Papua Nueva Guinea	42		42		42	
Otros	42		43		46	

El cacao es uno de los principales productos de exportación del Ecuador. La mayor producción se centra en las provincias de Guayas, Los Ríos, Manabí, Esmeraldas y El Oro; sin embargo, existe un crecimiento en su producción, aun marginal en las provincias orientales del país.

En el país se producen dos variedades de cacao: Cacao Nacional Fino de Aroma y el CCN-51. Los cultivos de cacao han presentado una tendencia creciente de acuerdo con los datos presentados por el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC); en 2007 la superficie plantada fue de 422985 hectáreas (ha), y en 2022 de 591557 ha, se observa un aumento aproximado del 40 % de la superficie plantada en los últimos 15 años; valor que se mantiene hasta la actualidad con un 41,3 % de la superficie total de cultivo nacional [8].

1.2 Subproducto sin Finalidad Económica

La cosecha de cacao tiene como componente de desecho la estructura tanto de meso y exocarpio de la fruta presentado en la Fig.3. Este residuo representa más del 60 % en peso de la fruta en base húmeda y no tiene ningún fin económico en Ecuador, generando más de 195000 toneladas anuales de desechos que normalmente se queman para reducir su volumen.

La gran variedad de flora y fauna del Ecuador, con un notable incremento de producción agroforestal, genera ambientes donde se debe encontrar soluciones a los crecientes depósitos de desechos de estos subproductos.



Figura 3: Exo y meso carpio de Cacao Nacional Fino de Aroma, Hacienda “Lucía”, Cantón Mocachi, Provincia Los Ríos

1.3 Materia Prima Secundaria

Un enfoque que se está explorando es el uso de cascarilla de cacao para la producción de carbón activado, el cual tiene numerosas aplicaciones en las industrias química, farmacéutica y medioambiental.

La biomasa, debido a su dispersión geográfica y su ubicación distante de los principales centros de consumo, así como su baja densidad energética y variabilidad, se beneficia de un proceso de transformación. Este proceso convierte la biomasa en un producto más homogéneo, facilitando su transporte, distribución y almacenamiento, aumentando su valor [9]. Estos materiales residuales constituyen un papel importante en la sostenibilidad ambiental, en la gestión de recursos y en la economía circular; cuando se aplica dichos procesos de transformación a estos materiales, aumenta su utilidad, rentabilidad y se reconocen como materias primas secundarias.

El tratamiento térmico de la biomasa ha tomado mucha vigencia por el potencial tanto energético como de reducción de residuos. Se ha realizado trabajos que van desde la caracterización de las biomásas, su tratamiento térmico y la valoración de las cantidades de cada corriente. La valoración por pirólisis, estudiada en “Leaves and Characterization of Products” en 2022 [10] presenta rendimientos máximos de bio-aceite de 44,7 % a 550 °C, biogas 36,67 % a 650 °C y de 36,82 para el carbón a 350 °C, obtenidos con una velocidad de calentamiento de 25 °C min⁻¹. La caracterización de las distintas fracciones arroja como resultados generales la presencia de compuestos alifáticos, fenólicos y otros compuestos ácidos en la composición del bio-aceite y una estructura porosa del carbón que puede servir como micronutriente.

En la actualidad se está estudiando el uso de las materias primas secundarias de la producción de cacao para la generación de energía renovable, con proyección para reducir el potencial de calentamiento global y aumentar la calidad del ecosistema [11].

1.4 Almacenamiento Energético

El almacenamiento de energía se ha convertido en un aspecto crucial de los sistemas energéticos modernos, ya que permite la integración eficaz de fuentes de energía renovables intermitentes, la gestión de la carga y la estabilidad de la red. Los sistemas tradicionales de almacenamiento de energía, como las baterías de iones de litio, se enfrentan a problemas de disponibilidad de recursos, impacto ambiental y limitaciones de capacidad. En este contexto, los carbones activados obtenidos por pirólisis de materiales lignocelulósicos han surgido como una solución prometedora debido a su abundante suministro y siendo una alternativa para el aprovechamiento de materias primas secundarias.

El gráfico de Ragone de la Fig. 4, establece que cada dispositivo de almacenamiento energético tiene una zona particular en la que se encuentra, lo que indica las diferencias entre unos y otros, por ejemplo, las baterías alcanzan densidades energéticas cercanas a 100 Wh kg⁻¹, mientras que los condensadores convencionales y electroquímicos presentan un valor medio de 1 Wh kg⁻¹, sin embargo, los dos tipos de condensadores presentan valores de potencia más elevados [10].

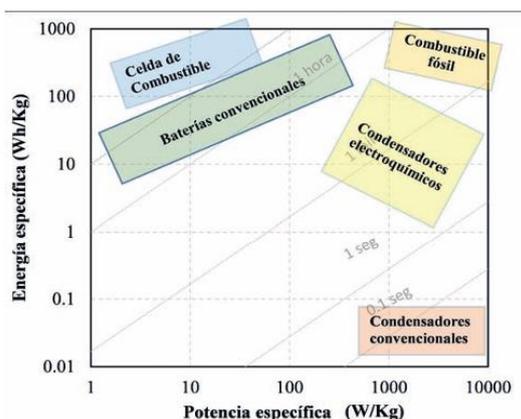


Figura 4: Gráfico de Ragone [9]

Los primeros estudios de capacitores electroquímicos (CE) a partir de materiales carbonosos se remontan a la década de 1950. Sin embargo, su desarrollo acelerado y relevante se ha realizado en los últimos años a nivel mundial. En la actualidad, se evidencia que los carbones activados derivados de cáscaras y vainas de cacao son ampliamente utilizados como posibles adsorbentes y materiales de almacenamiento de energía. Se ha demostrado que la pirólisis y la activación química de los residuos lignocelulósicos del cacao pueden producir carbones activados de alta superficie con excelentes propiedades electroquímicas y de adsorción [12].

El estudio realizado por Yetri [13] muestra que el carbón activado derivado de las vainas de cacao puede sintetizarse en monolitos y utilizarse como electrodos de supercondensadores con una elevada capacitancia específica. El electrodo de carbón se ha fabricado utilizando activadores de hidróxido de potasio (KOH) a concentraciones de 0,3 M y 0,4 M a 700 °C, obteniéndose una capacitancia específica de 90,2 F g⁻¹ con una densidad de 0,850 g cm⁻³ para la concentración de 0,3 M y de 140,2 F g⁻¹ con una densidad de 0,802 g cm⁻³ para la concentración de 0,4 M. Por otro lado, se analizó un estudio que muestra la producción de carbón activado a partir de residuos de piel de cacao para su uso como electrodo de supercondensador, logrando una capacitancia específica óptima de 120 F g⁻¹ [14].

Dada la magnitud de los avances realizados a nivel global, es imperativo llevar a cabo estos estudios en el país, teniendo en cuenta las características específicas de esta región y las cantidades de residuos generados. Esto

permitirá desarrollar soluciones adecuadas a las necesidades locales y, al mismo tiempo, considerar la implementación de estas tecnologías a nivel nacional. Dichas tecnologías pueden proporcionar almacenamiento energético a bajo costo y con efectos favorables para el medio ambiente, abriendo nuevas posibilidades en el campo de interés. Esta iniciativa mejorará la integración de los sistemas energéticos y económicos a nivel global.

2. METODOLOGÍA Y REACTIVOS

2.1 Tratamiento Previo y Elaboración de Electrodo

El tratamiento de la biomasa de cacao consiste en la aplicación de un proceso térmico y uno de activación. En la primera parte se carboniza la biomasa en un reactor de pirólisis con atmósfera inerte de nitrógeno a una velocidad de calefacción de 20 °C min⁻¹, y posterior a ello se realiza la activación química con K(OH) en proporción 3:1 a una temperatura de 850 °C, con lo que se obtiene el producto de interés conocido como carbón activado. Se forma una pasta homogénea con el producto obtenido y una sustancia aglomerante, posterior a ello se elabora los electrodos circulares para ser montados en el portaelectrodos, el cual va a ser valorado mediante una prueba electroquímica de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido a lo largo de cinco ciclos.

2.2 Pirólisis EGA/Py-GC/MS

La pirólisis analítica se realizó en un pirolizador Multi-Shot EGA/Py 3030D conectado en línea a un cromatógrafo de gases (modelo Agilent 6890B) con detector de espectrómetro de masas (modelo Agilent 5973 MSD). El pirolizador consta de un reactor de cuarzo rodeado por un horno cerámico capaz de calentar hasta 1050 °C. Se coloca la cantidad pesada de muestra (alrededor de 0,1 mg) en el portamuestras que ingresa al reactor de cuarzo en caída libre. Previamente se calienta el reactor a la temperatura de operación seleccionada y se produce una pirólisis flash de la muestra. Los volátiles desprendidos durante 12 s se conducen la columna de gases a través de una interfaz calentada a 300 °C. El espectrómetro de masas actúa como detector.

Las pruebas de pirólisis se llevaron a cabo bajo seis temperaturas diferentes en el rango de 250 a 850 °C. La columna de cromatografía utilizada fue “HP-5MS UI” (30 m x 250 μm x 0,25 μm) y las condiciones de operación seleccionadas fueron: flujo de helio en la columna: 2 mL min⁻¹, modo de inyección: dividida (1:50), temperatura del inyector: 280 °C, temperatura inicial del horno: 45 °C por 5 min, velocidad de calentamiento: 12 °C min⁻¹ y temperatura final: 285 °C por 10 min.

2.3 Configuración de Capacitor

Se usó una configuración de capacitor simétrico en electrolito acuoso (Fig. 5). El cual está constituido por un

electrodo positivo, uno negativo, dos colectores de corriente, una membrana y electrolito.

Los electrodos se prepararon con carbón activado (CA's), negro de acetileno y politetrafluoroetileno (PTFE). Se cortaron en forma de discos de aproximadamente 4 mg y 5 mm. Un extremo se conectó al terminal anódico (negativo) enfrentando con el otro extremo del terminal catódico (positivo), se utilizó un adhesivo conductor para unir el electrodo con el colector de corriente de acero inoxidable separados por una membrana de Nylon de 0,45 μm impregnado con una solución acuosa de ácido sulfúrico 1 M (H2SO4) y de cloruro de sodio (NaCl).

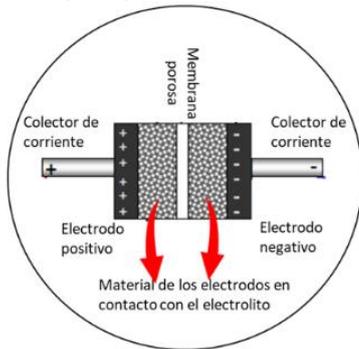


Figura 5: Gráfico de la configuración de una celda electroquímica

Para las pruebas de caracterización se definió como variable independiente el potencial suministrado entre los valores máximo y mínimo a lo largo de los cinco ciclos, y como variable dependiente la intensidad de corriente. Las variables de control consideradas en este estudio son el peso del electrodo y las velocidades de barrido.

2.4 Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica se evaluó mediante voltamperometría cíclica a velocidades de barrido de 5, 10, 20, 50 y 100 mV s⁻¹, esta técnica consiste en hacer pasar la corriente por el electrodo de trabajo en un determinado potencial. Los valores obtenidos son de capacitancia y potencia específica, los cuales se calcularon a partir de las ecuaciones (1) y (2) respectivamente.

$$C = \frac{\int_{V_i}^{V_f} I dV}{\Delta V \cdot a \cdot m} \quad (1)$$

Donde C, es la capacitancia específica, V es el voltaje, I la intensidad, ΔV ventana de potencial, a es la velocidad de barrido y m la masa del electrodo [15].

$$P = \frac{\int_{V_i}^{V_f} I dV}{m} \quad (2)$$

Se definen la variable P como potencia específica, los elementos de la ecuación (2) fueron obtenidos y definidos previamente en base a la ecuación (1).

Los dispositivos fueron expuestos a numerosos ciclos de carga-descarga, a una densidad de corriente y a un potencial definido con el fin de valorar su almacenamiento energético y estabilidad. Se usó el Potenciostato Galvanostato CS serie de Correst Instrument, el rango de voltaje de 0,8 V con una velocidad de exploración de 5, 10, 20, 50 y 100 mV s⁻¹.

En el desarrollo de los análisis experimentales, se ha examinado la influencia de diversos factores en los resultados obtenidos. El primer elemento considerado es la superficie de contacto electrodo-electrolito, en donde se da la transferencia electrónica; la eficiencia en la misma puede generar cambios en la forma del voltagrama cíclico. Otro factor que se considera es la adherencia de los electrodos a los colectores de corriente, lo que puede generar interferencias en las mediciones. El grosor de los electrodos puede cambiar entre las pruebas realizadas, esta variación de medida puede ocasionar dos escenarios: el primero, que el grosor puede ser excesivo lo que dificulta la velocidad de difusión, mientras que el otro escenario con un grosor muy delgado puede afectar la durabilidad y estabilidad mecánica del electrodo debido a una falta de continuidad en el material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pirólisis analítica (Py/EGA-GC/MS)

Las muestras estudiadas han sido sometidas a pirólisis instantánea, con el fin de comparar los procesos de descomposición que sufren las muestras en diferentes temperaturas.

La Fig. 6 muestra el cromatograma de productos volátiles de pirólisis instantánea de la cascarilla de cacao a diferentes temperaturas. Se observa pocos productos volátiles a temperaturas a los 200 °C siendo el principal el CO₂. El número de productos volátiles identificados es mayor a 300, 400, 500, 600 y 800 °C, lo que se debe a las diferentes reacciones primarias y secundarias producidas por el craqueo térmico; sin embargo, el comportamiento es particular para cada biomasa. El efecto de la temperatura de pirólisis en la distribución del producto ha sido reportado en varios estudios, así como los tipos de biomasa y/o configuraciones del reactor [1], [2]. La temperatura a la que se produce el mayor número de compuestos volátiles es 450 °C, un comportamiento similar se observa en el estudio de Muñoz y col, 2024 [3].

Este tipo de análisis no permite comparar directamente rendimientos entre diferentes especies, pero sí la evolución de los rendimientos de un mismo compuesto en diferentes condiciones.

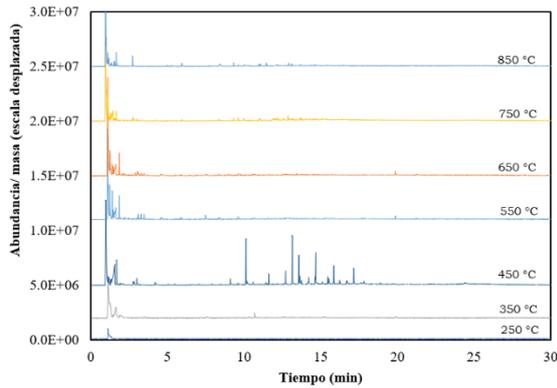


Figura 6: Comparación de cromatogramas de residuos de cascarilla de cacao obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis

Los principales grupos funcionales identificados pertenecen a compuestos oxigenados, hidrocarburos saturados, fenoles y en bajos porcentajes a aldehídos, ésteres e hidrocarburos aromáticos. Los compuestos oxigenados incluían ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas y fenoles. Siendo el dióxido de carbono (CO₂) el de mayor porcentaje respecto al resto de componentes. Los demás compuestos que tuvieron mayor porcentaje son fundamentalmente: 2-metoxi-fenol, 2,3-dimetil-piridina, 3-metil-1,2-ciclopentanediona, 2,6-dimetoxi-fenol, 2-butanol, maltol, 3,4-dihidroxiacetofenona, 3-metilfenol, 2-metoxi-5-metilfenol, 2,3-dimetil-ciclohexanol y 2-metoxi-4-hidroxi-2,7-dimetil-4-octanona [3], [4], [5], [6].

La Fig. 7 compara el porcentaje de área de estos grupos para cada muestra a las temperaturas estudiadas, se excluye las temperaturas de 250 y 350 °C, ya que como se observa en la Fig. 6, no se presenta pocos productos volátiles generados, siendo compuestos con peso molecular menor a 110, formados principalmente por CO₂ y agua.

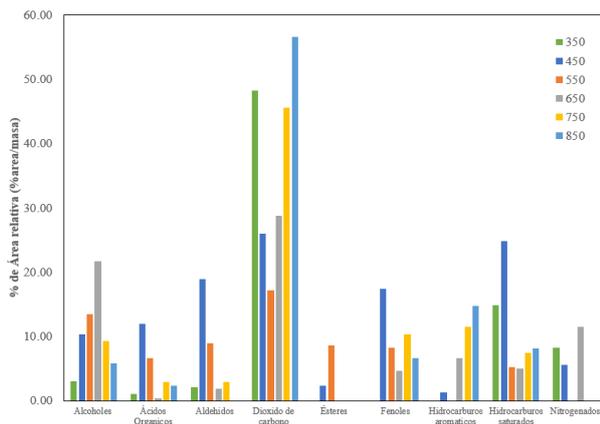


Figura 7: Área relativa total de los volátiles a partir de pirólisis instantánea de la cascarilla de cacao a diferentes temperaturas

3.2 Electrolito de Ácido Sulfúrico

La Fig. 8 presenta las curvas de voltamperometría cíclica para los electrodos de carbón activado a

velocidades de barrido 5, 10, 20, 50 a 100 mV s⁻¹, respectivamente. Las curvas CV a 5 mV s⁻¹ de los electrodos, presentaron una forma ovalada, elongada y estrecha, sin presencia de picos de oxido-reducción, a esta velocidad se presenta un área de potencial un 30 % más amplia que en las demás velocidades de barrido. Al incrementar la velocidad de barrido a 10 mV s⁻¹ se observa una disminución de la inclinación, variando ligeramente en los ciclos sucesivos, además, se experimenta una pérdida gradual a velocidades más altas indicando una estabilidad razonable. Formas similares de voltagramas de carga y descarga se presenta en el estudio “Evaluación de la capacidad de almacenamiento de energía en xerogeles de carbono activados obtenidos a partir de lignina” [16]. La muestra demostró una mayor retención de la energía, que es atribuible a un aumento de la presencia de mesoporos, de acuerdo con un estudio realizado que indica el uso de la celda simétrica ensamblada con dos electrodos de PPy-(SO₄)₂/MnO₂, el cual exhibió valores de energía y potencia específica de 1,4 Wh kg⁻¹ y 34 W kg⁻¹, alcanzando una estabilidad cíclica del 62 % después de 1000 ciclos de carga-descarga, para la velocidad de 5 mV s⁻¹, presentando una forma cuasi-rectangular que indica un comportamiento capacitivo y reacciones redox reversibles relacionadas con el dopado/dedopado de los iones sulfato en las cadenas del polímero [17].

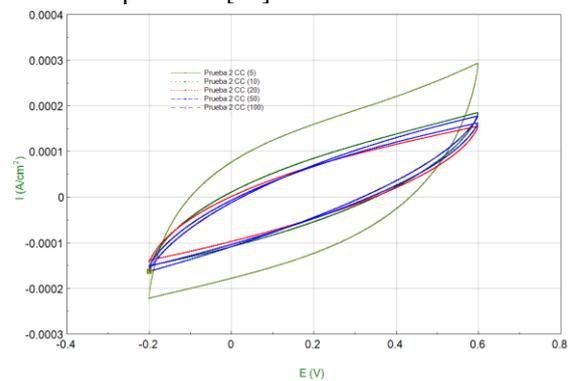


Figura 8: Voltagrama – Electrodos de cacao. Comparativo de velocidades de barrido

La Tabla 2 y 3 presenta un comparativo de los datos del voltagrama para las velocidades de barrido de 5, 10, 20, 50 y 100 mV s⁻¹ de 5 cíclicos. Se observa que la capacitancia inicial de 26,74 F g⁻¹ disminuye ligeramente en ciclos sucesivos, indicando una estabilidad razonable. A 10 mV s⁻¹, la capacitancia inicial de 18,54 F g⁻¹ experimenta una pérdida gradual, pero se estabiliza después del Ciclo 2. La velocidad de 20 mV s⁻¹ muestra una adaptación más pronunciada, con una capacitancia inicial de 10,48 F g⁻¹ y una disminución continua. Con los valores de 50 mV s⁻¹ y 100 mV s⁻¹, con capacitancias iniciales de 6,01 F g⁻¹ y 3,66 F g⁻¹ respectivamente, se observa una pérdida gradual que se estabiliza después del Ciclo 2, sugiriendo una adaptación eficiente a tasas de barrido más altas.



Estos resultados subrayan la influencia de la velocidad de barrido en la capacitancia del electrodo de cacao, con implicaciones para la optimización de condiciones en aplicaciones de almacenamiento de energía. Se observan los valores obtenidos mediante las ecuaciones (1) y (2) utilizando los datos del voltograma cíclico, representado en la Fig. 8. Se evidencia que los valores de la capacitancia son más altos conforme el área de la curva de carga-descarga es más amplia, por tanto, hay una relación directa, a diferencia de la potencia específica que presenta un valor mayor con la menor área. Los valores calculados se encuentran en el rango de 90 y 140 F g⁻¹, los cuales son similares a otros trabajos de investigación[18].

Tabla 3: Capacitancia del capacitor electroquímico de Cacao con H₂SO₄

Capacitancia, F g ⁻¹					
Velocidad de barrido, mV/s	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
5	26,74	26,65	26,31	25,91	25,37
10	18,54	16,90	16,53	16,24	15,97
20	10,48	9,98	9,82	9,71	9,59
50	6,01	5,03	4,93	4,88	4,84
100	3,66	2,94	2,86	2,83	2,81

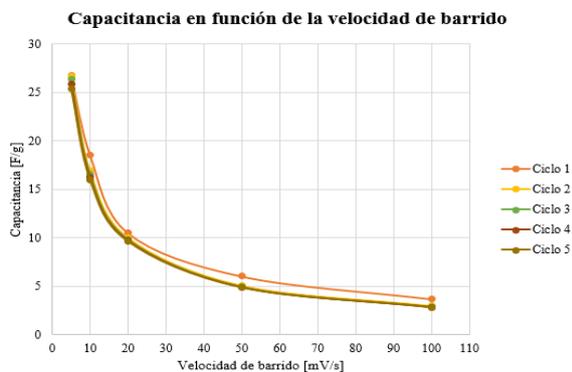


Figura 9: Curva de capacitancia en función de la velocidad de barrido para electrodos de Cacao con H₂SO₄

Tabla 4: Potencia del capacitor electroquímico de Cacao con H₂SO₄

Potencia, kW kg ⁻¹					
Velocidad de barrido, mV/s	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
5	0,107	0,106	0,105	0,103	0,101
10	0,157	0,143	0,140	0,137	0,135
20	0,167	0,159	0,157	0,155	0,153
50	0,240	0,201	0,197	0,195	0,193
100	0,293	0,235	0,228	0,226	0,224

3.3 Electrolito de Cloruro de Sodio

En la Fig. 10, se presentan las curvas de voltamperometría para el electrodo de cacao en presencia del electrolito de cloruro de sodio. Las velocidades de barrido de 5, 10, 20, 50 y 100 mV s⁻¹ respectivamente. Las curvas de carga y descarga que aquí se observan, también presentan formas ovaladas, estrechas y elongadas sin presencia de picos de oxido-reducción. En el caso del electrolito de cloruro de sodio, se evidencia que el área de menor tamaño es a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, y a medida que aumenta la velocidad de barrido, el área también aumenta. Cuando el área es más grande, significa que existe una mayor capacidad de carga, densidad de energía y capacidad de corriente, lo que sugiere que el electrodo alcanza mayor estabilidad y capacidad de almacenamiento de energía cuando aumenta el número de ciclos.

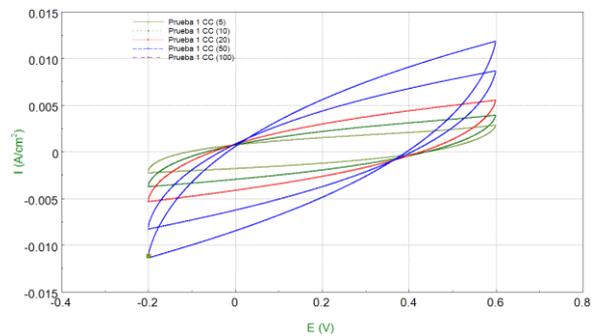


Figura 10: Voltagrama – Electrodos de cacao. Comparativo de velocidades de barrido

En la Tabla 4 y 5, se muestran los resultados calculados a través de la ecuación (1) y (2), empleando los datos del voltograma cíclico representados en la Fig. 8. Se observa claramente que los valores de capacitancia son más elevados a medida que el área bajo la curva de carga-descarga se vuelve más extensa, lo que indica una relación directa. En contraste, la potencia específica exhibe un valor superior cuando el área es menor. A pesar de que los capacitores proporcionan una capacitancia significativamente mayor en comparación con los condensadores convencionales, su voltaje suele ser limitado, generalmente en un rango de 0,5 a 2,7 V [19].

La velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ presenta una capacitancia de 62,18 F g⁻¹ y aumenta a 66,72 F g⁻¹ en el quinto ciclo, mientras que a partir de la velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, la capacitancia disminuye del primer al quinto ciclo y se encuentra una mayor estabilidad a partir del segundo ciclo en todas las velocidades de barrido, localizando una variación entre ciclos menor a 0,3 F g⁻¹. También se obtiene que la capacitancia disminuye aproximadamente un 20 % cuando aumenta la velocidad de barrido; esto ocurre en cada caso con relación a la anterior velocidad utilizada. Por otra parte, la potencia específica es directamente proporcional a la velocidad de barrido y al área de las curvas CV; el aumento de potencia es de aproximadamente 20 % en cada velocidad de barrido.



En la Tabla 5 se evidencia un incremento del primer al quinto ciclo en la velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, mientras que a partir de la velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, la potencia disminuye en cada ciclo y existe mayor estabilidad a partir del segundo ciclo con una variación de apenas 0,2 kW kg⁻¹.

Tabla 5: Capacitancia del capacitor electroquímico de Cacao con NaCl

Capacitancia, F g ⁻¹					
Velocidad de barrido, mV/s	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
5	62,18	64,52	65,57	66,26	66,72
10	49,67	48,21	47,99	47,92	47,89
20	35,12	32,68	32,40	32,32	32,32
50	22,30	18,83	18,51	18,40	18,35
100	14,61	11,99	11,82	11,75	11,70

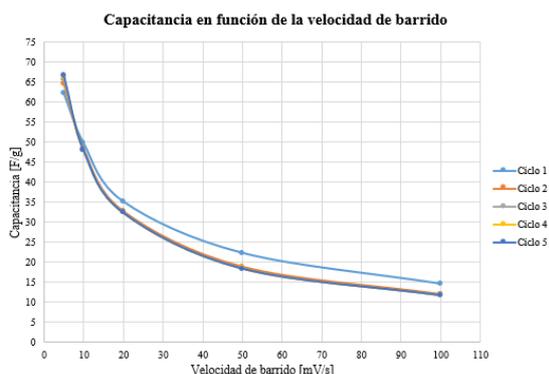


Figura 11: Capacitancia en función de la velocidad de barrido para electrodos de Cacao con NaCl

Tabla 6: Potencia del capacitor electroquímico de Cacao con NaCl

Potencia, kW kg ⁻¹					
Velocidad de barrido, mV/s	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
5	0,249	0,258	0,262	0,266	0,267
10	0,483	0,422	0,420	0,419	0,419
20	0,561	0,522	0,517	0,516	0,516
50	0,8912	0,752	0,739	0,735	0,689
100	1,104	0,958	0,944	0,938	0,935

Al comparar los resultados con los electrolitos H₂SO₄ y NaCl en el capacitor electroquímico de cacao, se evidencia una clara superioridad de NaCl en términos de capacitancia. A una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, la capacitancia con NaCl es más del doble que la obtenida con H₂SO₄ (62,18 F g⁻¹ vs. 26,74 F g⁻¹). Esta tendencia se mantiene consistente a lo largo de todos los

niveles de velocidad de barrido. Además, al evaluar la conservación de la capacitancia entre ciclos, los porcentajes indican una mayor estabilidad con NaCl. El ciclo 5 a 5 mV s⁻¹ de NaCl conserva el 93,1 % de su capacitancia inicial, mientras que H₂SO₄ solo conserva el 94,5 %. Estos datos subrayan que el electrolito de NaCl es mejor, demostrando no solo una mayor capacitancia inicial, sino también una mayor estabilidad a lo largo de múltiples ciclos [20].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los residuos de cacao son tratados mediante pirólisis para generar productos como: biocarbón y compuestos volátiles con valor agregado. La mayor cantidad de productos volátiles se obtienen a 450 °C, entre los cuales se producen mayormente fenoles, ácidos orgánicos, alcoholes y dióxido de carbono, y en menor cantidad aldehídos, hidrocarburos saturados y aromáticos.

El carbón obtenido de cascarilla de cacao y activado químicamente demostró que sirve como material para almacenar energía. La máxima potencia almacenada fue de 1,1 kW kg⁻¹ a 100 mV s⁻¹ con electrolito de NaCl, y la máxima potencia para el electrolito de H₂SO₄ fue de 0,29 kW kg⁻¹. Se comparó los resultados obtenidos de la potencia con el Diagrama de Ragone (Fig. 3), localizándose en la zona de condensadores electroquímicos. El electrolito NaCl utilizado para el capacitor mostró una mayor capacidad de almacenamiento de energía con un valor de 62,18 F g⁻¹ comparado con el electrolito de H₂SO₄ que tiene un valor de 26,74 F g⁻¹. El capacitor con electrolito de NaCl tiene menos estabilidad, mientras que para el capacitor con electrolito de H₂SO₄ la estabilidad entre ciclos es mayor.

Para demostrar la durabilidad de los electrodos a largo plazo se recomienda incrementar el número de ciclos. Los datos presentados en esta investigación se convierten en una línea base para futuros estudios de estabilización del material y dopado mediante elementos de dopado como fósforo o nitrógeno.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos Químicos, Biológicos y Físicos (GIIP) de la Universidad Central del Ecuador y al Departamento de Pirólisis y Polímeros de la Universidad de Alicante.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Avadí, "Environmental assessment of the Ecuadorian cocoa value chain with statistics-based LCA," *Int J Life Cycle Assess*, vol. 28, no. 11, pp. 1495–1515, Nov. 2023, doi: 10.1007/s11367-023-02142-4.
- [2] Ministerio de Agricultura y Ganadería, "Informe Macroeconómico Agropecuario," INEN. Accessed:

- Mar. 10, 2024. [Online]. Available: <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/cifras-agroproductivas>.
- [3] Gerencia de Estudios Cambiarios BCE, *La Actividad Petrolera en Ecuador en la Década de los 80*. Quito: Banco Central del Ecuador, 1990.
- [4] Instituto Nacional de Preinversión, *Atlas bioenergético de la República del Ecuador*. Quito: Esin Consultora S.A., 2014.
- [5] H. Hosseinzadeh-Bandbafha and M. Kiehbardroudzhad, "Environmental Impacts of Chocolate Production and Consumption," in *Trends in Sustainable Chocolate Production*, Cham: Springer International Publishing, 2022, pp. 229–258. doi: 10.1007/978-3-030-90169-1_7.
- [6] G. A. Enríquez, *Curso sobre el cultivo de cacao*. Turrialba: CATIE, 1985.
- [7] International Cocoa Organization, "ICCO," <https://www.icco.org/>.
- [8] INEC, "Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua," 2022. Accessed: Mar. 24, 2024. [Online]. Available: https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/w eb-inec/Estadisticas_agropecuarias/espac/espac_2022/PPT_%20ESPAC_%202022_04.pdf
- [9] N. Müller, C. Tessini, C. Segura, and A. Berg, "Pirólisis rápida de biomasa," Chile, 2013. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/309733974>
- [10] M. Kumar, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, "Pyrolysis of Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) Leaves and Characterization of Products," *ACS Omega*, vol. 7, no. 32, pp. 28052–28064, Aug. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c02076.
- [11] N. Acosta, J. De Vrieze, V. Sandoval, D. Sinche, I. Wierinck, and K. Rabaey, "Cocoa residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion," *Bioresour Technol*, vol. 265, pp. 568–572, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.100.
- [12] M. V. Vidal, A. Rodríguez, K. Martínez, J. Ocampo, and W. Barrios, "Potencial de residuos agroindustriales para la síntesis de Carbón Activado: una revisión," *Scientia Et Technica*, Pereira, pp. 412–420, Aug. 27, 2018.
- [13] Y. Yetri et al., "Synthesis of activated carbon monolith derived from cocoa pods for supercapacitor electrodes application," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, pp. 1–15, Aug. 2020, doi: 10.1080/15567036.2020.1811433.
- [14] L. D. Ramírez-Valencia, F. E. López-Suárez, L. R. Conde, Esther. Bailón-García, A. Bueno-López, and A. F. Perez-Cadenas, "Cocoa husk as precursor of carbonaceous materials for supercapacitors electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 963, p. 118325, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.jelechem.2024.118325.
- [15] A. M. García et al., "Monolithic mesoporous graphitic composites as super capacitors: from Starbons to Starenes®," *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 1119–1127, 2018, doi: 10.1039/C7TA09338A.
- [16] G. Diossa, C. D. Castro, Z. Zapata-Benabithe, and G. Quintana, "Evaluación de la capacidad de almacenamiento de energía en xerogeles de carbono activados obtenidos a partir de lignina," 2017, doi: 10.18273/revion.v30n2-2017002.
- [17] C. Diaz Arriaga, D. E. Pacheco Catalán, J. M. Bass López, and J. Uribe Calderón, "Capacitor electroquímico basado en PPy-(SO₄)₂–: efecto del dióxido de manganeso como templete reactivo en las propiedades electroquímicas," Mar. 2021.
- [18] M. J. Mostazo-López, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, "Nitrogen doped superporous carbon prepared by a mild method. Enhancement of supercapacitor performance," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 43, pp. 19691–19701, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.091.
- [19] Y. Yetri, Mursida, D. Dahlan, Muldarisnur, E. Taer, and Febrieliyenti, "Analysis of Characteristics of Activated Carbon from Cacao (*Theobroma cacao*) Skin Waste for Supercapacitor Electrodes," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing Ltd, Dec. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/990/1/012023.
- [20] F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, and R. Radzi, "Cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, no. 10, pp. 1480–1490, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.cherd.2012.01.017.



Marco Vinicio Rosero Espín. - Nació en Esmeraldas, Ecuador en 1978. Recibió su título en Ingeniería Química en el año 2008. Actualmente se encuentra cursando sus estudios de doctorado en la Universidad de Alicante, y su campo de investigación se encuentra en los procesos térmicos y electroquímica.





Morayma Angélica Muñoz Borja. - Nació en Quito, Ecuador en 1992. Recibió su título en Ingeniería Química en el año 2017. Actualmente se encuentra cursando sus estudios de doctorado en la Universidad de Alicante, y su campo de investigación se

encuentra en pirólisis y fenómenos de transporte.



Antonio Marcilla Gomis. - Nació en Alicante, España. Recibió su título doctoral en la Universidad de Alicante el año 1982. Su campo de investigación se encuentra en los procesos térmicos y fisicoquímica.



Jessenia Antonia Ayala Meza. - Nació en Quito, Ecuador en 1997. Obtuvo su título de Ingeniera Química de la Universidad Central del Ecuador en 2023. Su campo de investigación se encuentra en procesos térmicos y electroquímicos con fines

energéticos.



Carla Estefanía Zambonino Sunta. - Nació en Latacunga, Ecuador en 2001. Actualmente es estudiante de la carrera de Ingeniería Química en la Universidad Central del Ecuador. Su campo de investigación se relaciona con los procesos termoquímicos y su aplicación con fines energéticos.



Angela García Cortes. - Nació en Alicante, España. Recibió su título doctoral en la Universidad de Alicante en el año 1993. Su campo de investigación se encuentra en pirólisis y fenómenos de transporte.



Najhely Judith García Carrión. - Nació en Loja, Ecuador en 2001. Actualmente es estudiante de la carrera de Ingeniería Química en la Universidad Central del Ecuador. Su campo de investigación se relaciona con los procesos termoquímicos y su aplicación con

fines energéticos.