



INSTITUTO FEDERAL
Piauí



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

POLPA DE JATOBÁ COMO BIOMASSA PRECURSORA DE CARBONO POROSO
ATIVADO AUTODOPANTE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

ALEXANDRE DA SILVA SALES

Orientador: Prof. Dr. Érico Rodrigues Gomes
Coorientador: Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz

TERESINA

2023

ALEXANDRE DA SILVA SALES

**POLPA DE JATOBÁ COMO BIOMASSA PRECURSORA DE CARBONO POROSO
ATIVADO AUTODOPANTE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processamento e
Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Érico Rodrigues Gomes
Coorientador: Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz

TERESINA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Sales, Alexandre da Silva

S163p Polpa de jatobá como biomassa precursora de carbono poroso ativado autodopante para aplicação em supercapacitores / Alexandre da Silva Sales. - 2023.

74 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, 2023.

Orientador : Prof Dr. Érico Rodrigues Gomes.

Coorientador : Prof Dr. Gilvan Moreira da Paz.

1. Supercapacitores. 2. Biomassa. 3. Eletrado. 4. Carbono poroso autodopante. I.Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Tanize Maria Sales CRB 3/1024

ALEXANDRE DA SILVA SALES

POLPA DE JATOBÁ COMO BIOMASSA PRECURSORA DE CARBONO POROSO
ATIVADO AUTODOPANTE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 05/12/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Érico Rodrigues Gomes (Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Vlana
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. Jurandy do Nascimento Silva
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Aos pais, família, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida e saúde, e por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo desse processo.

Aos meus Pais (Matias e Isabel) e irmãos (Rafael e Natássia), que me incentivaram e ajudaram nessa jornada.

Agradeço a todos os Professores pelas correções e ensinamentos que me permitiram alcançar esse objetivo, em especial aos Professores Érico, Gilvan, Galber e Jurandy.

E, um agradecimento especial, a minha esposa (Amanda) e meus filhos (Augusto e Heloísa) que me alegraram nos momentos difíceis e compreenderam minha ausência enquanto me dedicava à realização desse trabalho. Amo vocês.

*“A cada amanhecer, a vida nos dá uma nova chance
para aprender e continuar evoluindo”*

Autor Desconhecido

RESUMO

Na busca por processos de conversão e armazenamento energético, que atendam de forma eficaz a demanda por energia limpa e por um meio ambiente sustentável, os supercapacitores surgem como uma solução viável, pois atuam de forma eficiente, sustentável, e com baixo custo de manutenção. Seu desempenho sofre influência dos elementos que compõe seu eletrodo e de suas propriedades, o que estimula a procura por novos materiais, que melhorem seu desempenho. Os materiais de carbono poroso, derivados de biomassa, têm recebido destaque como matéria-prima para eletrodos, pois os materiais são simples, de baixo custo, abundantes, além de apresentarem estrutura de poros bem desenvolvida, ótima estabilidade química e não agressividade ao ambiente. Nesta pesquisa examinamos as propriedades físico-químicas e o desempenho eletroquímico do material de eletrodo derivado da polpa do jatobá (*Hymenaea courbaril*), preparados por uma combinação de processos de carbonização e ativação química com uso do KOH, destacando a influência de diferentes temperaturas de ativação e diferentes razões do ativador químico. Onde o desempenho do CAJ foi comparado com relatórios publicados sobre outros carvões ativados derivados de biomassas, e seu desempenho foi semelhante ou superior, apresentando resultados promissores como área superficial específica elevada igual a $1.541,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, capacitância específica de massa e de área iguais a $744,86 \text{ F g}^{-1}$ e $103,27 \text{ mF cm}^{-2}$, respectivamente, e densidade de energia alcançando $148,97 \text{ Wh kg}^{-1}$ com uma densidade de potência igual a $8,94 \text{ kW kg}^{-1}$, além de oferecer ótima estabilidade cíclica, não apresentando perda de capacitância após 1.000 ciclos. Portanto, o carbono poroso ativado autodopante, proveniente da polpa de jatobá, demonstra potencial para o desenvolvimento em eletrodos de supercapacitores.

Palavras-chave: supercapacitores; biomassa; eletrodo; carbono poroso autodopante.

ABSTRACT

In the search for energy conversion and storage processes that effectively meet the demand for clean energy and a sustainable environment, supercapacitors emerge as a viable solution, as they operate efficiently, sustainably, and with low maintenance costs. Its performance is influenced by the elements that make up its electrode and its properties, which stimulates the search for new materials that improve its performance. Porous carbon materials, derived from biomass, have been highlighted as raw materials for electrodes, as the materials are simple, low-cost, abundant, in addition to having a well-developed pore structure, excellent chemical stability and non-aggressiveness to the environment. In this research we examined the physicochemical properties and electrochemical performance of the electrode material derived from the pulp of Jatobá (*Hymenaea courbaril*), prepared by a combination of carbonization and chemical activation processes using KOH, highlighting the influence of different activation temperatures and different ratios of chemical activator. Where the performance of CAJ was compared with published reports on other activated carbons derived from biomass, and its performance was similar or superior, presenting promising results such as high specific surface area equal to $1,541.96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mass specific capacitance and area equal to 744.86 F g^{-1} and $103.27 \text{ mF cm}^{-2}$, respectively, and energy density reaching $148.97 \text{ Wh kg}^{-1}$ with a power density equal to 8.94 kW kg^{-1} , in addition to offer excellent cyclic stability, showing no loss of capacitance after 1,000 cycles. Therefore, the self-doping activated porous carbon, from Jatobá pulp, demonstrates potential for development in supercapacitor electrodes.

Keywords: supercapacitors; biomass; electrode; self-doping porous carbon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	– Representação esquemática do processo de carga/descarga em um supercapacitor tipo EDLC básico	18
Figura 02	– Representação esquemática de um supercapacitor tipo pseudocapacitor básico	19
Figura 03	– (a) fruto do jatobá sem casca, (b) remoção das sementes, (c) polpa do jatobá seca, (d) moagem da polpa do jatobá seca	23
Figura 04	– (a) forno com atmosfera de nitrogênio, (b) processo de ativação, (c) material ativado, (d) e (e) tratamento com HCl	23
Esquema 1	– Ilustração esquemática do procedimento de preparação de carbonos porosos ativados à base de polpa de jatobá (<i>Hymenaea courbaril</i>)	24
Figura 05	– Processo de fabricação do eletrodo de CAJ pelo processo de serigrafia	26
Figura 06	– Características típicas de voltametria de um capacitor eletroquímico	27
Figura 07	– Demonstração da (a) célula eletroquímica com sistema de três eletrodos, (b) e (c) processo de análise de eletrodo de papel com CAJ	29
Figura 08	– Curvas (a) TGA e (b) DrTGA da amostra de polpa de jatobá	31
Figura 09	– Padrão do DRX do CAJ em relação a (a) variação do KOH e (b) da temperatura de ativação	33
Figura 10	– Voltamogramas cíclicos de eletrodos de (a) CAJ 500-1, (b) CAJ 700-1, (c) CAJ 900-1 e (d) TINTA SEM CAJ em várias taxas de varredura em solução de 0,1 M de KCl	37
Figura 11	– Evolução da Capacitância específica ($F\ g^{-1}$) em relação a Taxa de varredura aplicada ($mV\ s^{-1}$) para (a) CAJ 500-y, (b) CAJ 700-y e (c) CAJ 900-y	41
Figura 12	– Voltamogramas cíclicos de eletrodos de (a) CAJ 700-1, (b) CAJ 700-2 e (c) CAJ 700-4 em várias taxas de varredura em solução de 0,1 M de KCl	44
Figura 13	– Análise do mecanismo de armazenamento de CAJ 700-4 para (a) gráfico de $\log(i)$ vs. $\log(v)$ e (b) contribuição capacitiva e difusiva em solução de 0,1 M de KCl	46
Figura 14	– Gráfico de Ragone do CAJ 700-4	48
Figura 15	– Diagrama de Nyquist referente aos CAJ 700-1, 700-2 e 700-4, com inserções do circuito equivalente de CAJ 700-4 (superior) e da região de alta frequência (inferior)	49

Figura 16	– Teste de estabilidade cíclica do CAJ 700-4 com (a) comparação de CV do primeiro e último ciclo e (b) demonstração da retenção capacitiva	53
-----------	--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	–	Composição mineral da polpa do Jatobá (<i>Hymenaea courbaril</i>)	32
Tabela 02	–	Análise das cinzas da polpa do Jatobá (<i>Hymenaea courbaril</i>)	32
Tabela 03	–	Parâmetros do DRX das amostras de CAJ	35
Tabela 04	–	Valores da varredura (v), capacitância específica de massa (C_m), capacitância específica de área (C_s), densidade de energia (E) e densidade de potência (P) para CAJ x-y e TINTA SEM CAJ	39
Tabela 05	–	Desempenho de eletrodos baseados em carbonos porosos dopados com heteroátomos derivados de biomassas	43
Tabela 06	–	Comparação das resistências da solução (R_s) e de transferência de carga (R_{CT})	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAJ	Carvão ativado de jatobá
CV	Voltametria cíclica
Cm	Capacitância específica de massa
Cs	Capacitância específica de área
DrTGA	Curva termogravimétrica derivada
DRX	Difração de raios-X
E	Densidade de energia
EDLC	Capacitor elétrico de camada dupla
EDL	Mecanismo elétrico de dupla camada
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FRX	Fluorescência de raios-X
IFPI	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
JPC	Polpa de jatobá pré-carbonizada
JS	Polpa de jatobá seca
La	Largura de rede
LAS	Laboratório de automontagem supramolecular da UFPI
Lc	Altura da rede
m	Massa do material ativo
N _P	Número médio de planos de camadas
P	Densidade de potência
R _{CT}	Resistência a transferência de carga
R _s	Resistência da solução

SC	Supercapacitor
SSA	Área superficial específica
TGA	Curva termogravimétrica
TSCJ	Tinta de serigrafia condutiva de jatobá
UFPI	Universidade Federal do Estado do Piauí
v	Taxa de varredura
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária

LISTA DE SÍMBOLOS

<	Menor que
>	Maior que
Wh	Watt hora
kg	Quilograma
%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
min	Minuto
W	Watt
kW	quilowatt
~	Aproximadamente
mg	Miligrama
cm ²	Centímetro quadrado
V	Volts
s	Segundo
∫	Integral
Δ	Delta
g	grama
mV	Milivolt
F	Faraday
mF	milifaraday
θ	Teta
°	Grau

β Beta

m^2 Metro quadrado

nm nanômetro

Ω Ohm

$k\Omega$ Quiloohm

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.1.	MATERIAIS	22
2.2.	SEÇÃO EXPERIMENTAL	22
2.2.1.	Síntese do carbono poroso.....	22
2.3.	FABRICAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO	24
2.3.1.	Escolha do substrato	24
2.3.2.	Preparação da tinta condutiva de jatobá	24
2.3.3.	Técnicas de impressão	25
2.3.4.	Serigrafia do eletrodo	25
2.4.	AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA	27
2.4.1.	Voltametria cíclica	27
2.4.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	28
2.4.3.	Célula eletroquímica	28
3.	RESULTADOS E ANÁLISES	31
3.1.	CARACTERIZAÇÃO DO JS	31
3.2.	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DA POLPA DE JATOBÁ	32
3.3.	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	33
3.4.	ANÁLISE DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	36
3.4.1.	Análise do mecanismo de armazenamento	45
3.4.2	Gráfico de Ragone	47
3.5.	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	

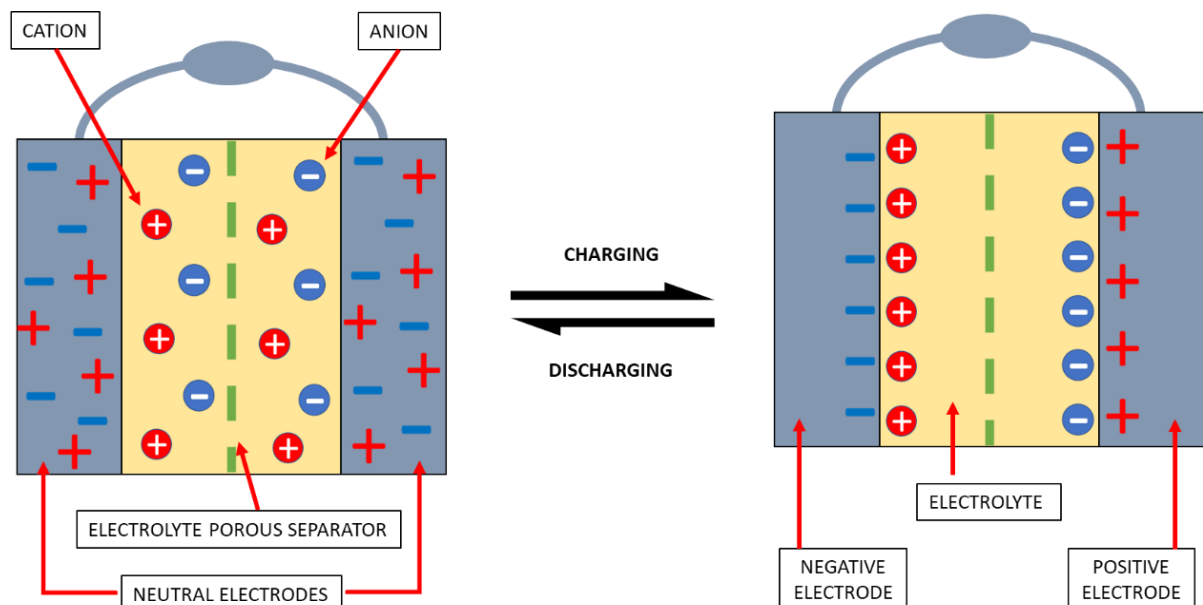
	ELETROQUÍMICA	48
3.6.	ESTABILIDADE CÍCLICA	53
4.	DISCUSSÃO COMPARATIVA DO DESEMPENHO ALCANÇADO PELO CAJ EM RELAÇÃO À OUTROS SUPERCAPACITORES BASEADOS EM BIOMASSAS	55
5.	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia limpa e por um meio ambiente sustentável são fatores importantíssimos em todo o mundo. Essas questões incitam o desenvolvimento de sistemas de energia ambientalmente amigáveis, baratos e renováveis, como energia eólica, energia solar, células de combustível e energia das marés (Chen, *et al.*, 2012; Gopalakrishnan; Badhulika, 2020; Hatfield-Dodds, *et al.*, 2017). Além disso, o crescente valor de mercado e o acelerado desenvolvimento de eletrônicos portáteis, veículos elétricos e veículos híbridos também estão forçando o desenvolvimento de um sistema alternativo de armazenamento energético com boa estabilidade de ciclos e elevada energia específica (Khan, *et al.*, 2020; Liu, D. *et al.* 2018; Nie, *et al.*, 2018; Yue, *et al.*, 2012).

Nesse contexto, os supercapacitores (SCs) estão recebendo destaque como fonte potencial de armazenamento energético devido à sua alta densidade de potência, estabilidade de ciclos, capacidade de rápida carga/descarga, natureza benigna ao meio ambiente, segurança e baixo custo de manutenção (Bi, *et al.*, 2019; Kumar, *et al.*, 2018; Li, Y. B. *et al.*, 2019; Lin, *et al.*, 2017; Liu, *et al.*, 2020; Mijowska, *et al.*, 2018; Sun, *et al.*, 2014; Wang; Song; Xia, 2016; Zhang, *et al.*, 2018).

Figura 01 - Representação esquemática do processo de carga/descarga em um supercapacitor tipo EDLC básico.

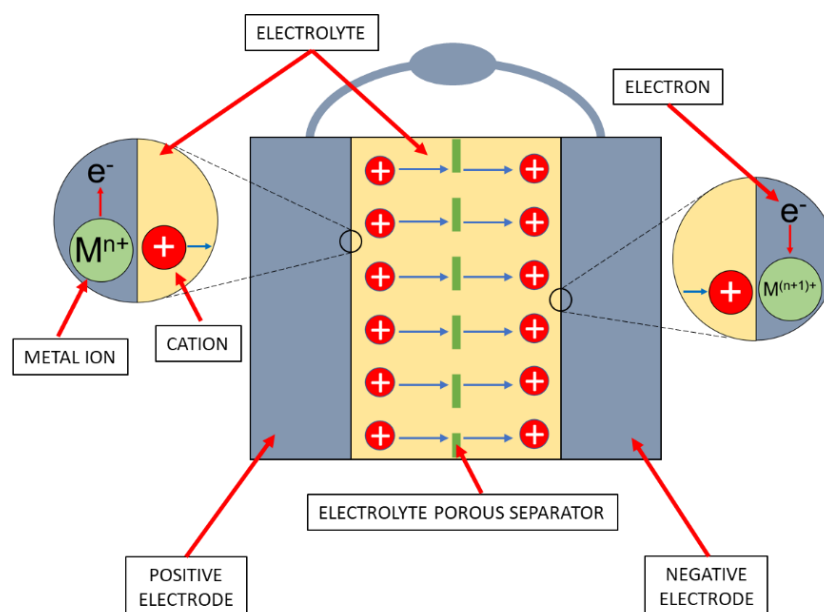


Fonte: Shi, *et al.*, (2014).

O armazenamento de carga em SCs é resultado do acúmulo de cargas eletrostáticas na interface eletrodo-eletrólito, como demonstrado na figura 01, no caso do capacitor elétrico de camada dupla (EDLC), e devido as reações redox de superfície em relação ao pseudocapacitor, como mostra a figura 02 (Hwang; Hyun, 2007; Rani, *et al.*, 2020; Zhang; Zhao, 2009).

O sistema EDLC permite aos SCs um elevado número de ciclos, uma vez que não está ocorrendo reações químicas, o eletrólito não está sendo esgotado e não existe mudança de volume, o que é importante, pois inibe a tensão nos materiais envolvidos, o que reduziria drasticamente a capacidade de ciclagem do SC (Miller; Hua; Tezel, 2018).

Figura 02 - Representação esquemática de um supercapacitor tipo pseudocapacitor básico.



Fonte: Shi, *et al.*, (2014).

Para o tipo pseudocapacitor, a energia é retida por meio de rápidas reações redox de superfície que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Estas reações são adicionais ao sistema EDLC, podendo aumentar significativamente a capacitância e a densidade de energia do SC, mas apresentam a desvantagem de introduzir reações químicas ao processo, o que torna a taxa de carga-descarga mais lenta, reduzindo a ciclabilidade do processo (Miller; Hua; Tezel, 2018).

O desempenho eletroquímico dos SCs é influenciado pelas propriedades físico-

químicas dos materiais do eletrodo (Choudhary, *et al.*, 2017; DAI, *et al.*, 2017; Jiang, *et al.*, 2020; Xue, *et al.*, 2020), onde, para os EDLCs, os materiais à base de carbono são geralmente utilizados, já para os pseudocapacitores, temos os materiais redox, mas devido à baixa condutividade e estabilidade de ciclo, além do alto custo desses materiais, suas aplicações práticas como materiais de eletrodo podem ser afetadas expressivamente (Vinayagam, *et al.*, 2020).

Assim, uma possível solução é a utilização de produtos derivados de biomassa como precursores de carbono poroso (Jain, *et al.*, 2021). Esse caminho é interessante pois os materiais são simples, de baixo custo e abundantes. Onde a síntese típica desses precursores é uma combinação do processo de carbonização e ativação química, que resulta em uma ampla faixa de distribuição de tamanho de poros, com grandes canais para rápida transferência de íons e armazenamento eficiente, influenciando diretamente na morfologia do carbono resultante (Ghosh, *et al.*, 2019; Jain, *et al.*, 2021; Jayaraman, *et al.*, 2018; Khan, *et al.*, 2020; Liu, D. *et al.*, 2018; Miller; Hua; Tezel, 2018; Wang, *et al.*, 2019; Yang, *et al.*, 2020).

Em todo o mundo, muitos pesquisadores sintetizaram carbono poroso ativado a partir de diversas fontes de biomassa, como bexiga suína (Wang, *et al.*, 2019), erva daninha (*Setaria viridis*) (Liang; Liu; Wu, 2021), casca de mamona (Okonkwo, *et al.*, 2020), plantas aquáticas (*Altemanthera philoxeroides*) (Li; Wu, 2018), cascas de amendoim (Hu, *et al.*, 2020), entre outras, além disso, também utilizaram vários agentes ativadores químicos, como hidróxido de potássio (KOH) (Yakaboylu, *et al.*, 2021), ácido fosfórico (H_3PO_4) (Guo, *et al.*, 2021), carbonato de potássio (K_2CO_3) (Konnerth, *et al.*, 2021), etc., que restringem a geração de alcatrão devido ao efeito desidratante do reagente ativo químico, levando ao aumento do rendimento da porosidade da estrutura, produzindo carbono poroso com diferentes morfologias e reduzindo a temperatura de ativação (Cheng, *et al.*, 2021).

Ainda que os carvões porosos ativados exibam alta área superficial com moderada capacitância específica, que influencia diretamente na armazenagem energética do SC (EDLC), eles ainda sofrem de baixa densidade de energia ($<10 \text{ Wh kg}^{-1}$) (Gopalakrishnan; Kong; Badhulika, 2019; Gopalakrishnan; Sahatiya; BADHULIKA, 2018; Gopalakrishnan; Yu; Badhulika, 2020), fator que limita sua aplicação comercial (Gopalakrishnan; Badhulika, 2021). Para contornar essa situação, a introdução de heteroátomos como N, S, B e P na rede de carbono aumentaria a densidade de energia sem comprometer a densidade de potência e a capacitância

específica (Mansuer, *et al.*, 2021). Os heteroátomos afetam as propriedades eletrônicas e químicas (Gopalakrishnan; Badhulika, 2020), oferecendo um efeito de pseudocapacitância, induzido devido à redistribuição de carga localizada e com grandes sítios reativos de superfície (Wei, *et al.*, 2020; Xie, *et al.*, 2021).

A dopagem com heteroátomos pode ser dividida em duas formas: dopagem externa ou artificial e autodopagem (Gopalakrishnan; Badhulika, 2020). Onde a artificial é definida pela introdução de heteroátomos com o uso de agentes externos de dopagem como ureia (Tan, *et al.*, 2015), ácido fosfórico (Lin, *et al.*, 2020) e ácido bórico (Zhao; XIE, 2018), que adicionam toxicidade e novas etapas ao processo de ativação (Gopalakrishnan; Badhulika, 2021; Xu, *et al.*, 2012). Por outro lado, a autodopagem utiliza heteroátomos da própria fonte de biomassa, sem quaisquer agentes de dopagem adicionais, pelo método de pirólise direta. O que torna o processo de autodopagem mais simples, econômico e ecológico em comparação com a dopagem artificial (Gopalakrishnan; Badhulika, 2021).

Nesta pesquisa iremos examinar as propriedades físico-químicas e o desempenho eletroquímico de materiais de eletrodos derivados da polpa do jatobá (*Hymenaea courbaril*), preparados por uma combinação de processos de carbonização e ativação química com uso do hidróxido de potássio, onde analisaremos a influência de diferentes temperaturas de ativação e diferentes razões do ativador químico. Este trabalho busca demonstrar o potencial do carbono poroso ativado autodopante, derivado da polpa de jatobá (*Hymenaea courbaril*), como um ótimo precursor de material ativo para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção será abordado os materiais e metodologias empregados para o desenvolvimento do eletrodo derivado da polpa de jatobá, abordando aspectos relacionados a síntese do material, caracterizações, escolha do substrato, preparação da tinta condutiva, técnicas de impressão e avaliação eletroquímica.

2.1. MATERIAIS

O fruto do jatobá (*Hymenaea courbaril*) foi adquirido em um mercado local na cidade de Teresina, capital do estado do Piauí. Todos os reagentes químicos são de grau analítico disponíveis e sem purificação adicional. A água deionizada foi usada durante todo o experimento. A tinta condutiva de grafeno da marca CarbonExplore foi adquirida com o fabricante, a fita crepe 101LA da 3M e o papel kraft da Filipaper foram adquiridos em loja no município de Teresina – PI.

2.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

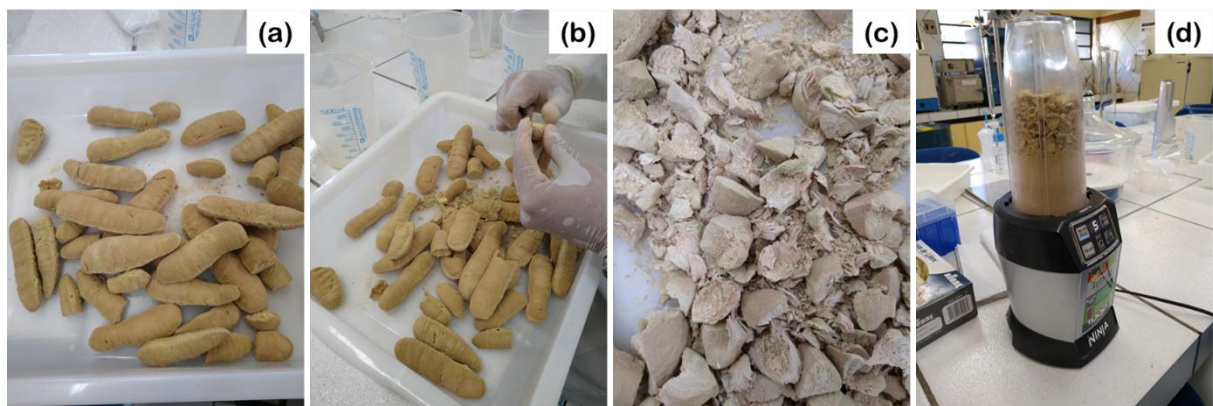
2.2.1. Síntese do carbono poroso

Para obter a polpa, o fruto do jatobá foi aberto e as sementes removidas. A polpa coletada foi lavada com água deionizada, e em seguida seca à 90 °C por 12 horas em estufa com circulação e remoção de ar (TE – 394/1 TECNAL) no Laboratório de Análise de Alimentos do Instituto Federal do Piauí (*campus* Teresina Zona Sul), como demonstrado na Figura 03.

A polpa de jatobá seca é rotulada como JS e em um processo de síntese típico (Ariharan, *et al.*, 2021) é moída em moinho de lâmina mista (corte e impacto), com potência de 1.000 W (BL480BZ30 HAI XIN TECHNOLOGY), por um minuto, em seguida, o pó obtido é colocado em um forno tubular e aquecido a uma temperatura de pirólise designada de 500 °C sob atmosfera de ar com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1 hora. Os pós pré-carbonizados são rotulados como JPC. Na segunda etapa (figura 04), a amostra de carbono JPC é fisicamente misturada ao hidróxido de potássio (KOH), por meio de moagem, em proporção de 1:1, 1:2 e 1:4 em peso de carbono para KOH, respectivamente. As misturas resultantes são

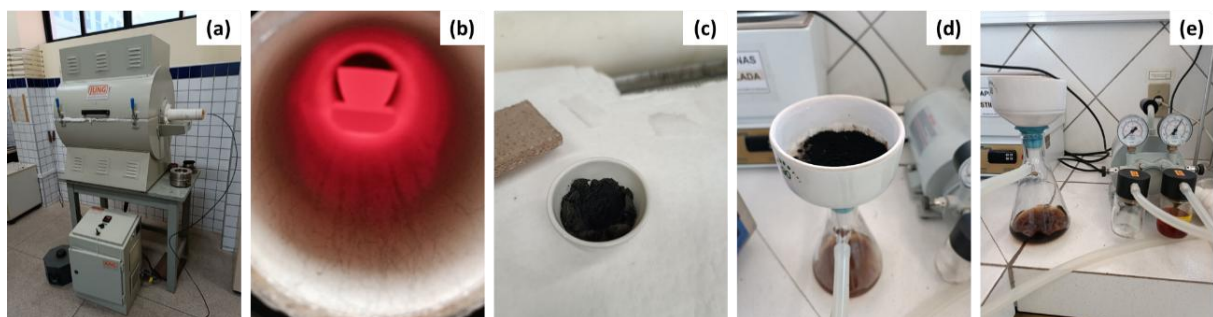
posteriormente tratadas termicamente a 500, 700 e 900 °C por 1 hora com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. Os materiais de carvão ativado obtidos são lavados com ácido clorídrico (HCl) diluído (30 %) e água deionizada até pH neutro e secos na estufa a 60 °C por 6 horas (Ariharan, *et al.*, 2021; Li; Wu, 2018; Liu, *et al.*, 2020; Shrestha, *et al.*, 2020; Wan, *et al.*, 2020; Wang, *et al.*, 2019; Wu, *et al.*, 2020; Ye, *et al.*, 2020).

Figura 03 - (a) fruto do jatobá sem casca, (b) remoção das sementes, (c) polpa do jatobá seca, (d) moagem da polpa do jatobá seca.



Fonte: Autor (2023).

Figura 04 - (a) forno com atmosfera de nitrogênio, (b) processo de ativação, (c) material ativado, (d) e (e) tratamento com HCl.

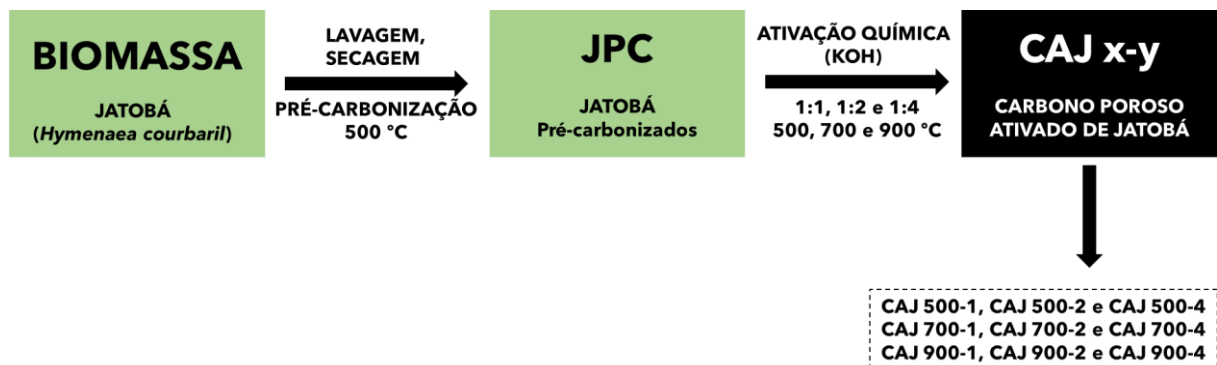


Fonte: Autor (2023).

O produto é denominado CAJ x-y, onde “x” denota a temperatura de ativação ($x = 500, 700$ e 900 °C) e “y” representa a proporção em massa de KOH para o carbono no processo de ativação ($y = 1, 2$ e 4). O processo de preparação dos carbonos

porosos ativados derivados da polpa de jatobá (*Hymenaea courbaril*) é ilustrado no Esquema 1.

Esquema 1 - Ilustração esquemática do procedimento de preparação de carbonos porosos ativados à base de polpa de jatobá (*Hymenaea courbaril*).



Fonte: Autor (2023).

2.3. FABRICAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

2.3.1. Escolha do substrato

Por se tratar de um material renovável, abundante, leve, barato, biodegradável e reciclável (Chebil, *et al.*, 2021) o papel foi uma escolha apropriada como substrato do eletrodo de CAJ por ser uma alternativa sustentável comparado a outros substratos como espuma de níquel (Miller; Hua; Tezel, 2018), malha de aço inoxidável (Xue, *et al.*, 2020), papel carbono condutor (Zhao; Xie, 2018) e malha de titânio (Jiang, *et al.*, 2015).

Outra característica importante do papel é a possibilidade de cortá-lo de várias maneiras e poder criar diferentes *designs* de dispositivos de acordo com a necessidade (Brooke, *et al.*, 2022).

2.3.2. Preparação da tinta condutiva de jatobá

Uma grande variedade de tintas foi desenvolvida nos últimos anos com o objetivo de produzir dispositivos impressos resistentes a tensão de flexão, fator que impacta seu desempenho (Hu, *et al.*, 2016; Kim, *et al.*, 2017; Matsuhisa, *et al.*, 2015;

Pagliaro; Ciriminna; Palmisano, 2008), outro fator que interfere na composição da tinta é a metodologia de impressão que será utilizada, pois fatores como a viscosidade da tinta e a velocidade de impressão devem atender os requisitos tecnológicos da metodologia de impressão utilizada (Gao, *et al.*, 2022).

A tinta de serigrafia condutiva de jatobá (TSCJ) segue um processo típico de fabricação (Lu, *et al.*, 2017; Tu, *et al.*, 2022; Tu, *et al.*, 2023; Yang, *et al.*, 2022), onde 95 % em peso de tinta condutiva de grafeno e 5 % em peso de CAJ x-y foram misturados sob agitação contínua até formar uma tinta viscosa, lisa e homogênea. O teor de sólidos da tinta de serigrafia condutiva de jatobá é de aproximadamente 42 % em peso.

2.3.3. Técnicas de impressão

A impressão de eletrodos tem como base uma tecnologia simples, eficiente, com baixo custo e ecologicamente correta na fabricação de dispositivos flexíveis, onde o substrato de impressão mais comum é o papel (Tagliaferri; Panagiotopoulos; Mattevi, 2021; Xiong, *et al.*, 2023). Hoje em dia, temos muitas variedades de técnicas de impressão de eletrodos em papel para SCs, que incluem a serigrafia, impressão a jato de tinta, revestimento, escrita e impressão 3D (Aeby, *et al.*, 2021; Huang, *et al.*, 2019; Xiong, *et al.*, 2023; Zang, *et al.*, 2020).

As técnicas de impressão proporcionam benefícios significativos porque oferecem a capacidade de controle da forma geométrica, composição, espessura e propriedades físicas dos materiais impressos, além de proporcionar boa compatibilidade com os substratos utilizados (Gao, *et al.*, 2022; Kim, *et al.*, 2017).

A serigrafia atraiu mais interesse para essa pesquisa devido à sua capacidade de desenvolver *designs* de alta proporção, baixo custo, capacidade de controlar o movimento da tinta durante a impressão e fácil desenvolvimento de filmes em comparação com outros métodos comumente disponíveis (Navaneeth, *et al.*, 2022; Zhang, *et al.*, 2019).

2.3.4. Serigrafia do eletrodo

A serigrafia, técnica de impressão escolhida para esse trabalho, é feita aplicando a tinta condutiva de jatobá sobre um gabarito fixo em substrato de papel

kraft comum, onde, em seguida, é aplicada uma força no processo de espalhamento da tinta por meio de um rodo de tela, seguindo modelo aplicado por outros pesquisadores, (Abdolhosseinzadeh, *et al.*, 2020; Brooke, *et al.*, 2022; Chen, *et al.*, 2020; Liang; Jiang; Wu, 2021; Tu, *et al.*, 2022; Tu, *et al.*, 2023; Yang, *et al.*, 2022; Wang, *et al.*, 2015; Xiong, *et al.*, 2023), demonstrado pela figura 05.

Os eletrodos obtidos possuem área impressa de 1 cm² e secaram, em temperatura ambiente, por 24 horas. Para cada CAJ x-y (500-1, 500-2, 500-4, 700-1, 700-2, 700-4, 900-1, 900-2, 900-4) foram preparados 2 (dois) eletrodos de trabalho. Para comparação das propriedades do CAJ, um eletrodo teste foi fabricado apenas com tinta condutiva de grafeno.

Figura 05 - Processo de fabricação do eletrodo de CAJ pelo processo de serigrafia.



Fonte: Autor (2023).

O processo de serigrafia permite a penetração da tinta no padrão da tela, e devido a propriedade de auto nivelamento das tintas serigrafadas, os eletrodos apresentam padronização de espessura (Yang, *et al.*, 2022). Esse processo permite a fabricação rápida dos eletrodos, com desperdício limitado de material (Gao, *et al.*, 2022; Krebs; Tromholt; Jorgensen, 2010).

E, além disso, em comparação com outras tecnologias de impressão, a serigrafia apresenta a maior taxa de deposição em peso de material por unidade de tempo, o que permite, aos dispositivos de armazenamento de energia fabricados, uma alta capacitância de área (Gao, *et al.*, 2022).

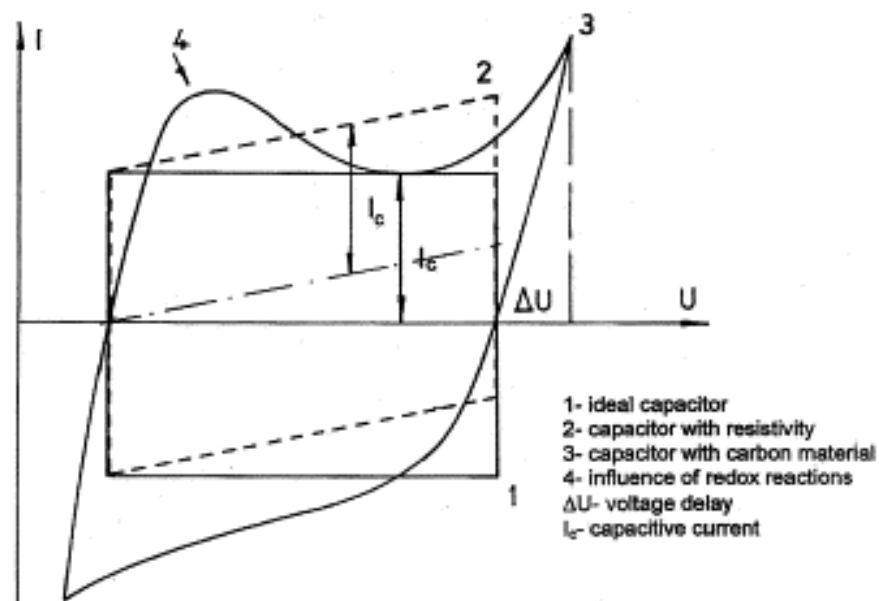
2.4. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA

2.4.1. Voltametria cíclica

Um SC apresenta simultaneamente dois tipos de armazenamento de energia, onde um dos tipos pode ocorrer através de uma atração eletrostática como nos capacitores EDLC e, no outro caso, através de reações faradaicas semelhantes aos processos que ocorrem em acumuladores (Frackowiak; Béguin, 2001).

A figura 06 apresenta modelos de comportamento de eletrodos analisados por voltametria cíclica (CV), onde um comportamento ideal de capacitância de camada dupla de um material de eletrodo é expresso na forma de um gráfico retangular (Khan, *et al.*, 2020; Pech, *et al.*, 2010; Wang, *et al.*, 2019). Já, na presença de resistência de carga no eletrodo, o gráfico sofre uma inclinação na curva de carga gerando uma deformação (CHOI, 2010). Saliências aparentes nas curvas de CV indicam a existência de pseudocapacitância, decorrentes da influência das reações redox de grupos funcionais de heteroátomos, como C – N, C = N, N – O e C = O (Ruiz, *et al.*, 2007; Wang, *et al.*, 2019).

Figura 06 - Características típicas de voltametria de um capacitor eletroquímico.



Fonte: Frackowiak; Béguin, (2001).

Nesse processo a carga acumulada no capacitor é fortemente dependente do potencial do eletrodo e o *delay* observado durante a reversão da varredura de potencial está associada a um processo cineticamente lento envolvido durante o carregamento da pseudocapacitância (Choi, 2010). Além disso, os picos de corrente próximos aos pontos de reversão da varredura são atribuídos à evolução de gases ou a funcionalidades da oxigenação da superfície geradas a partir do eletrodo e as reações com o eletrólito durante o processo de varredura (Barzegar, *et al.*, 2015). Assim, quanto menor a resistência mais o voltamograma cíclico se aproxima de uma forma retangular (Choi, 2010).

2.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

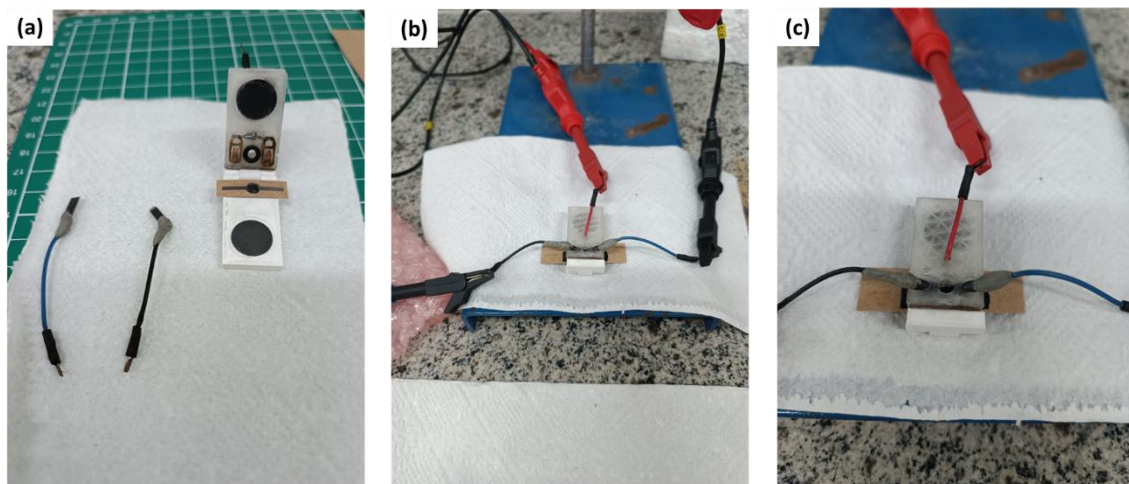
A análise espectroscópica de impedância eletroquímica (EIS) é capaz de estudar as propriedades inerentes dos materiais ou dos processos específicos que apresentam influência na condutividade, resistência e capacitância de um sistema eletroquímico (Franklin, *et al.*, 2024), ou seja, é uma técnica comumente empregada para a caracterização da maioria das propriedades elétricas dos materiais, referindo-se principalmente a aplicações em fontes de energia eletroquímica ou sistemas de armazenamento de energia (Sadeghi, *et al.*, 2023).

Assim, a técnica de EIS, utilizada nessa pesquisa, é um importante processo de medição eletroquímica que utiliza um sinal de corrente alternada aplicado ao eletrodo de trabalho para determinar a resposta da célula correspondente (Canales, 2022), fornecendo informações sobre as alterações na impedância da superfície do eletrodo e sobre os fenômenos de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito (Babu, *et al.*, 2023).

2.4.3. Célula eletroquímica

Uma célula eletroquímica composta por um sistema de três eletrodos, desenvolvida no Laboratório de Automontagem Supramolecular da Universidade Federal do Piauí – LAS, foi utilizada para avaliar o desempenho eletroquímico dos eletrodos preparados. O sistema é composto pelo eletrodo de trabalho, produzido com a TSCJ, e por dois eletrodos de bastão de grafite, que desempenham os papéis de eletrodo de referência e contra eletrodo, como demonstrado na figura 07.

Figura 07 - Demonstração da (a) célula eletroquímica com sistema de três eletrodos, (b) e (c) processo de análise de eletrodo de papel com CAJ.



Fonte: Autor (2023).

Os eletrodos com material ativo foram testados em solução 0,1 M KCl por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Onde as medidas de CV foram realizadas entre potenciais de -0,6 V a 0,6 V, com taxas de varredura iguais a 10, 20, 50, 70 e 100 mV s^{-1} , e a EIS foi realizada entre 0,1 e 10^5 Hz.

A capacitância específica de massa (C_m) e a capacitância específica de área (C_s) do eletrodo foram calculadas de acordo com as curvas de voltametria cíclica, com base no sistema de três eletrodos, (Chebil, *et al.*, 2021; Chien, *et al.*, 2018; Dos Santos, *et al.*, 2023; Hsu, *et al.*, 2018; Jain, *et al.*, 2021; Konnerth, *et al.*, 2021; Noori, *et al.*, 2019; Okhay, *et al.*, 2020a; Tu, *et al.*, 2022; Zhou, *et al.*, 2014), onde para C_m foi utilizada a equação (1).

$$C_m = \frac{\int_{v1}^{v2} I(v)dv}{mv\Delta V} \quad (1)$$

onde C_m é a capacitância específica de massa (F g^{-1}), $\int I(V)dv$ são as integrações gráficas das áreas delimitadas da curva CV, ou seja, as áreas do voltamograma, m (g) é a massa do material ativo, v (mV s^{-1}) é a taxa de varredura e ΔV (V) é a mudança potencial dentro do tempo de descarga.

Já a capacitância específica de área (C_s), a densidade de energia (E) e a densidade de potência (P) são calculadas usando as seguintes equações:

$$C_s = \frac{\int_{v1}^{v2} I(v)dv}{Sv\Delta V} \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \quad (3)$$

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

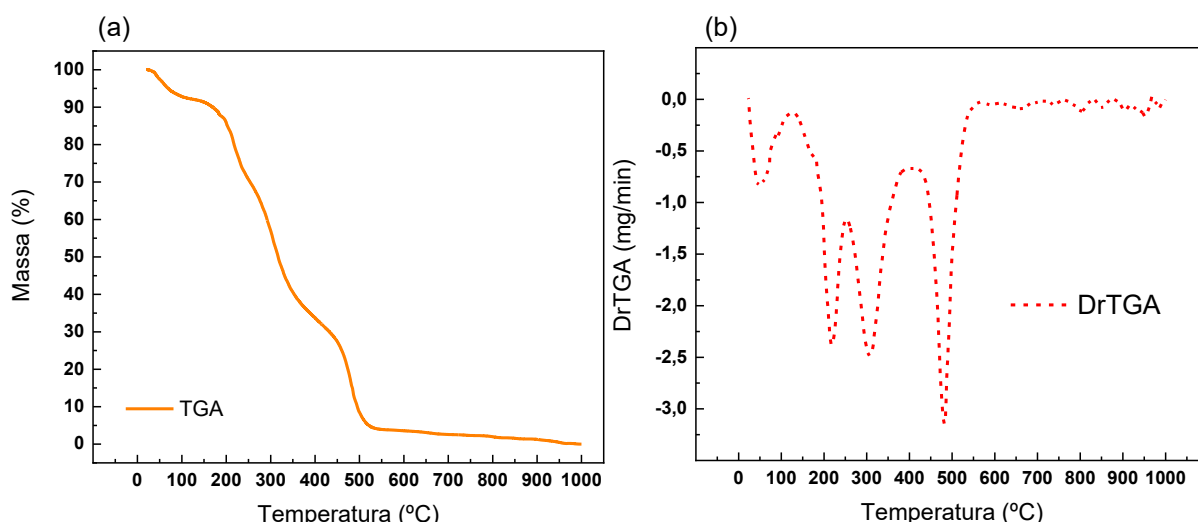
onde S é a área efetiva ativa da célula eletroquímica e Δt é o tempo de descarga.

3. RESULTADOS E ANÁLISES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO JS

A amostra moída de JS foi caracterizada usando Análise Termogravimétrica (TGA 51 – Shimadzu) variando de 25 à 1.000 °C com uma taxa 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 ml min⁻¹) para descobrir a temperatura ideal de pirólise. A figura 08 apresenta o perfil de decomposição térmica da polpa de jatobá através das curvas Termogravimétrica (TGA) e Termogravimétrica Derivada (DrTGA), onde a variação de massa ocorre em eventos sucessivos.

Figura 08. Curvas (a) TGA e (b) DrTGA da amostra de polpa de jatobá.



Fonte: Autor (2023).

A rápida perda de massa, em torno de 8,3 %, presente no estágio 1 (25 °C – 127 °C), pode ser resultado da desidratação da amostra com o aumento da temperatura (Bhat, *et al.*, 2020; Chen, *et al.*, 2021; Fang, *et al.*, 2021; Hao, *et al.*, 2013; Kong, *et al.*, 2020; Li, *et al.*, 2022; Mo, *et al.*, 2022; Um, *et al.*, 2020; Vinayagam, *et al.*, 2020; Wan, *et al.*, 2020; Ye, *et al.*, 2020).

No estágio 2, mais amplo (variando de 127 °C – 501 °C), apresentou a maior perda de massa (~87 %), o que pode ser atribuído a decomposição dos componentes de carboidratos, das fibras solúveis e insolúveis (como a hemicelulose, celulose e lignina) da polpa de jatobá (Bhat, *et al.*, 2020; Cohen, 2010; Fang, *et al.*, 2021; Kong, *et al.*, 2020; Vinayagam, *et al.*, 2020; Zhang; Li; Zhu, 2017). A curva de DrTGA, presente na figura 05 (b), apresenta três picos destacados em torno de 200, 300 e 500

°C, possivelmente decorrentes da decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente (Vinayagam, *et al.*, 2020).

Após o segundo estágio a massa restante é resultado da decomposição da lignina, estruturas carbonáceas e impurezas inorgânicas (Bhat, *et al.*, 2020; Yahya; Al-Qodah; Ngah, 2015). O terceiro estágio (acima de 501 °C) apresenta uma perda gradual de massa decorrente do aumento da temperatura e do processo de carbonização (Chen, *et al.*, 2021; Li, *et al.*, 2022).

3.2. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DA POLPA DE JATOBÁ

A tabela 01 apresenta a análise da composição mineral da polpa do Jatobá (*Hymenaea courbaril*) realizada no Laboratório de Solo e Planta da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa - Meio Norte). Na composição das cinzas, analisada por fluorescência de raios-X (FRX) e ilustrada na tabela 02, observamos como principal componente o K₂O, óxido metálico que pode funcionar como molde rígido para formar uma estrutura porosa hierárquica (Liu, *et al.*, 2020).

Tabela 01 - Composição mineral da polpa do Jatobá (*Hymenaea courbaril*).

Concentração (% em peso)										
N	P	K	Ca	Mg	Zn	Mn	Fe	Cu	B	S
41,46	2,88	39,98	6,63	3,58	0,04	0,14	0,28	0,02	0,03	4,74

Fonte: Autor (2023).

Tabela 02 – Análise das cinzas da polpa do Jatobá (*Hymenaea courbaril*).

Concentração (% em peso)										
K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO
94,66	0,35	2,15	0,67	0,34	0,73	0,19	0,08	0,13	0,10	0,10

Fonte: Autor (2023).

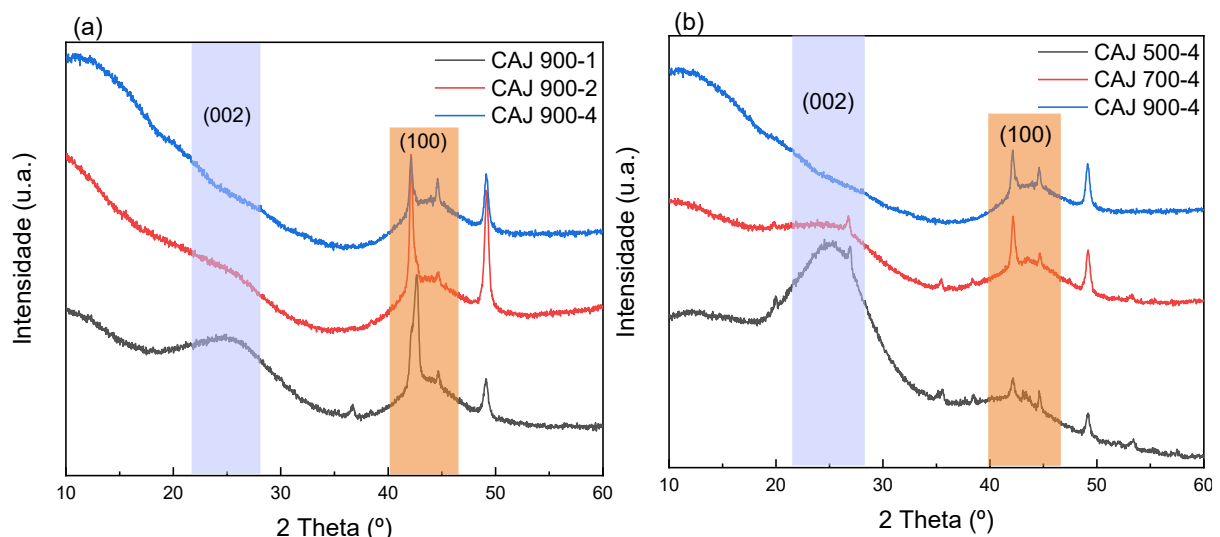
A análise da composição mineral demonstra que a polpa de jatobá é rica em nitrogênio (41,46%), enxofre (4,74 %) e fósforo (2,88 %), heteroátomos que se introduzidos na rede do carbono aumentariam sua densidade de energia sem comprometer a densidade de potência e a capacitância específica (Mansuer, *et al.*, 2021). Esses elementos podem afetar as propriedades eletroquímicas do carvão

ativado (Gopalakrishnan; Badhulika, 2020), oferecendo um efeito pseudocapacitivo devido uma nova distribuição de cargas localizadas e com a geração de grandes sítios reativos de superfície (Wei, *et al.*, 2020; Xie, *et al.*, 2021).

3.3. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A microestrutura e a cristalinidade das amostras de carbono obtidas foram analisadas por difração de raios X (DRX), em intervalo de ângulo de $2\theta = 10^\circ$ à 110° com uma fonte de elétrons de $CuK\alpha$ (PANalytical XRD Empyrean Series 2), conforme mostra a figura 09, e pode-se observar claramente que as amostras de carbono apresentam dois picos de difração amplos em torno de $2\theta \sim 24^\circ$ e 43° , padrão característico da formação estrutural de carbono turboestrático desordenado, com aspecto amorfo, baixa cristalinidade e menor grau de grafitização (Gopalakrishnan; Badhulika, 2021; Taer, *et al.*, 2023a; Wang, *et al.*, 2013; Wang, D. *et al.*, 2016; Zhao, *et al.*, 2023), fator favorável a condutividade elétrica e a melhoria da capacidade eletroquímica (Liu, *et al.*, 2020).

Figura 09. Padrão do DRX do CAJ em relação a (a) variação do KOH e (b) da temperatura de ativação.



Fonte: Autor (2023).

Os picos correspondem às reflexões do plano cristalográfico (002) e (100), respectivamente (Jiang, *et al.*, 2020; Liu, *et al.*, 2020; Liu, *et al.*, 2015; Long, *et al.*,

2015; Teng, *et al.*, 2016). Onde o pico mais amplo, em torno de $2\theta \sim 24^\circ$, indica uma orientação aleatória de folhas de carbono aromáticas (Gopalakrishnan; Badhulika, 2021; Gopalakrishnan; Kong; Badhulika, 2019), natureza amorfa e abundante distribuição de poros na superfície do carbono (Márquez-Montesino, *et al.*, 2020; Taer, *et al.*, 2023a; Zhao, *et al.*, 2023).

As amostras de CAJ apresentam compostos cristalinos caracterizados pela presença de picos agudos em torno dos ângulos de $2\theta \sim 27^\circ$, 35° , 42° , 45° e 49° , resultantes da presença de óxido de magnésio (MgO), óxido de cobre (I) (Cu₂O) e óxido de cálcio (CaO).

Na temperatura de ativação de 900 °C na figura 09 (a), o pico (002) das amostras torna-se mais suave com o aumento da relação do KOH. Isso mostra que durante o processo de ativação, o carvão ativado é continuamente modificado e o grau amorfo do material aumenta continuamente, induzindo uma melhor adsorção eletrostática e dessorção de íons, além de um desempenho eletroquímico melhorado (Taer, *et al.*, 2023a; Zhao, *et al.*, 2023).

Os fracos picos em $2\theta \sim 43^\circ$ sugerem a existência de estruturas de carbono do tipo grafitico no CAJ. A intensidade de pico em $2\theta \sim 43^\circ$ é gradualmente aumentada (figura 09 (b)) com a elevação da temperatura de ativação de 500 °C para 900 °C, demonstrando que a grafitização do CAJ pode ser efetivamente melhorada pela temperatura de ativação (Luo, *et al.*, 2021; Wei, *et al.*, 2016; Zhao, *et al.*, 2023).

Com o aumento da temperatura de ativação temos um acréscimo na intensidade nas curvas de difração na região inferior ao ângulo de $2\theta = 20^\circ$ como mostra a figura 09 (b), o que implica uma alta densidade de micro porosidade (Gong, *et al.*, 2016; Jia, *et al.*, 2019; Liu, *et al.*, 2020; Ye, *et al.*, 2020). Esse aumento é resultante da remoção dos compostos gerados durante o processo de ativação química por KOH em materiais de carbono (Li, Z. *et al.*, 2019). Compostos como o carbonato de potássio (K₂CO₃) e o óxido de potássio (K₂O), que após a lavagem com HCl, podem ser removidos e então é criada uma alta micro porosidade do material de carbono (Wang, *et al.*, 2010; Wang; Kaskel; Koh, 2012).

A tabela 03 traz os parâmetros do DRX das amostras de CAJ, onde o espaçamento entre as camadas de d_{hkl} [002] CAJ tem valores maiores, entre 5,78 % à 30,92 %, em relação ao d_{hkl} [002] do grafite (Serafin, *et al.*, 2019; ZHAO, *et al.*, 2023), indicando uma construção de poros bem sucedida e abundante interconectividade (Taer, *et al.*, 2023a; Zhao, *et al.*, 2023).

Embora os picos presentes nos padrões DRX sejam bastante amplos, um estudo das estruturas de CAJ pode ser apropriado para entender os detalhes estruturais, conforme relatado anteriormente (Carrott, *et al.*, 2001; Farma, *et al.*, 2013; Misnon, *et al.*, 2015; Nabias, *et al.*, 2011a).

A Equação de Debye-Scherrer (Carrott, *et al.*, 2001; Misnon, *et al.*, 2015) foi usada para estimar a dimensão média do cristalito do CAJ preparado e os resultados estão apresentados na tabela 03. Quando aplicada a materiais de carbono, a equação assume as formas das equações (5) e (6) (Carrott, *et al.*, 2001; Taslim, *et al.*, 2023):

$$L_C = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{002}} \quad (5)$$

$$L_A = \frac{1,94\lambda}{\beta \cos \theta_{100}} \quad (6)$$

onde L_C é o valor da altura da rede, L_A é a largura da rede e β é a largura total do pico a meia altura (FWHM).

E com base na fórmula de Kumar, representado pelas equações (7) e (8), podemos estimar a área de superfície específica do carbono ativado (Kumar, *et al.*, 1997; Taer, *et al.*, 2023b).

$$SSA_{DRX} = \frac{2}{\rho_{DRX} L_C} \quad (7)$$

$$\rho_{DRX} = \left(\frac{d_{002} (grafite)}{d_{002} (amostra)} \right) \rho_{grafite} \quad (8)$$

onde a SSA_{DRX} é a área de superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), $d_{[002]} (grafite)$ é o espaçamento entre camadas de grafite (3,3354 Å) e $\rho_{grafite}$ é a densidade do grafite (2,268 g cm^{-3}).

Tabela 03 – Parâmetros do DRX das amostras de CAJ.

AMOSTRA	$2\theta_{[002]}$	$2\theta_{[100]}$	$d_{[002]}$ (nm)	$d_{[100]}$ (nm)	L_C (nm)	L_A (nm)	N_P	SSA_{DRX} (m^2/g)
CAJ 500-1	24,55	43,26	0,36	0,21	0,83	1,73	2,284	1.157,31
CAJ 500-2	24,04	41,64	0,37	0,22	0,72	1,32	1,953	1.353,62
CAJ 500-4	24,87	42,96	0,36	0,21	0,85	1,11	2,371	1.115,22
CAJ 700-1	23,63	44,07	0,38	0,21	0,75	2,08	1,996	1.324,90

AMOSTRA	$2\theta_{[002]}$	$2\theta_{[100]}$	$d_{[002]}$ (nm)	$d_{[100]}$ (nm)	L_C (nm)	L_A (nm)	N_P	SSA_{DRX} (m ² /g)
CAJ 700-2	24,34	43,88	0,37	0,21	0,79	2,62	2,152	1.228,33
CAJ 700-4	25,22	43,24	0,35	0,21	0,89	3,28	2,531	1.044,43
CAJ 900-1	25,19	43,45	0,35	0,21	0,72	2,37	2,031	1.301,73
CAJ 900-2	22,30	43,71	0,40	0,21	0,68	4,76	1,715	1.541,96
CAJ 900-4	20,32	44,19	0,44	0,20	0,77	3,63	1,758	1.503,53

Fonte: Autor (2023).

Analisando a tabela 03, o aumento na temperatura de ativação levou a uma distorção do valor da altura da rede (L_C) e a um aumento da largura da rede (L_A), fator que contribui para a melhora das propriedades de porosidade do carvão ativado (KUMAR, *et al.*, 1997).

Pandolfo e Hollenkamp (2006) observaram que um valor da relação L_C / L_A mais alto, como observada em CAJ 500-2, levaria ao aumento da condutividade do carbono, proporcionaria uma melhor difusão de íons, para ocorrer mais rapidamente, na borda dos cristalitos e contribuiria para melhorias no desempenho eletroquímico. Já para um número médio de planos de camada (N_P) no cristalito, espera-se que, com um valor maior, ocorra uma contribuição para uma melhor adsorção de íons em cada cristalito (MISNON, *et al.*, 2015), que como mostra a tabela 03, sofre influência direta da temperatura de ativação.

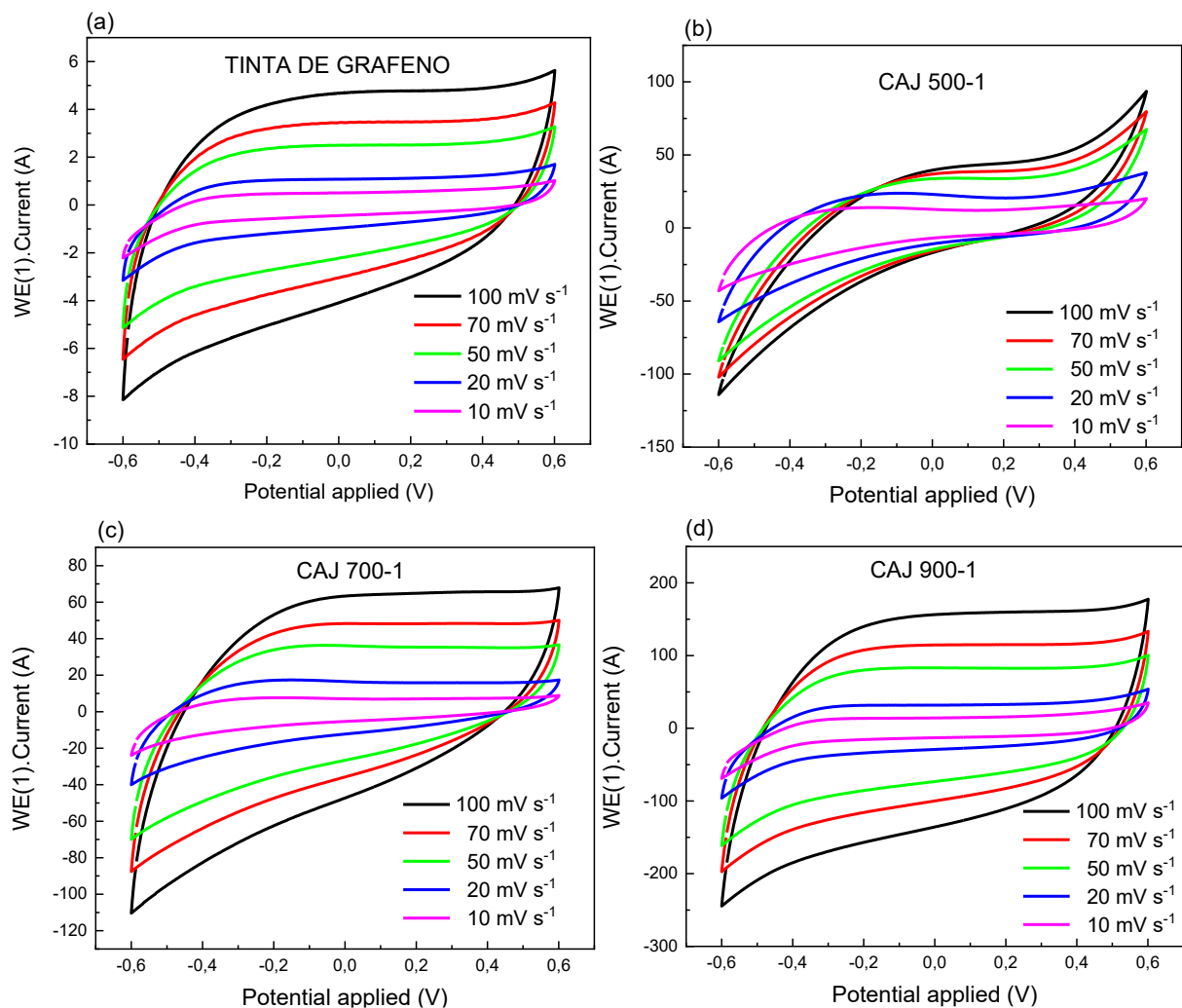
3.4. ANÁLISE DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

As figuras 10 (b), (c), (d) apresentam as CV de três eletrodos de CAJ com temperaturas de ativações distintas e iguais percentuais de ativador químico (KOH), onde as curvas apresentam formatos e áreas diferentes em decorrência da influência das variações na temperatura de ativação (Farma; Tania; Apriyani, 2023). Para comparação, a figura 10 (a) traz um eletrodo produzido apenas com tinta de grafeno, sem a aplicação do CAJ.

Na figura 10 (b), é possível notar um comportamento de coexistência do mecanismo elétrico de dupla camada (EDL) com a pseudocapacitância, indicado

pelas formas retangulares com algumas saliências (Atchudan, *et al.*, 2023; Jiang, *et al.*, 2015; Lee; Chang; Hu, 2013). É atribuído a presença de heteroátomos redox-ativos no CAJ, como o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, essa forma quase retangular do CV (Atchudan, *et al.*, 2023; Shan, *et al.*, 2020).

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos de eletrodos de (a) TINTA SEM CAJ, (b) CAJ 500-1, (c) CAJ 700-1, (d) CAJ 900-1 em várias taxas de varredura em solução de 0,1 M de KCl.



Fonte: Autor (2023).

Ainda sobre a figura 10 (b), é possível notar uma mudança na forma do gráfico, os quais ficam fusiformes quando a taxa de varredura é aumentada para valores a partir de 50 mV s⁻¹, onde essa forma alongada com as extremidades estreitas indica uma dificuldade do eletrólito em penetrar nos microporos do CAJ (Atchudan, *et al.*,

2023; Chmiola, *et al.*, 2006; Jisha, *et al.*, 2009; Li, *et al.*, 2006). Além disso, são evidentes no CAJ 500-1 a presença de picos de corrente próximos aos pontos de reversão da varredura (-0,6 V e 0,6 V), para os valores de taxa iguais a 50, 70 e 100 mV s⁻¹, decorrentes da evolução de gases ou das funcionalidades da oxigenação da superfície geradas a partir do eletrodo e as reações com o eletrólito durante o processo de varredura (Barzegar, *et al.*, 2015; Nabias; Teixeira; Almeida, 2011b).

A figura 10 (c) apresenta gráficos aproximadamente retangulares sem picos evidentes, indicando um comportamento típico de capacitância de camada dupla (Wang, *et al.*, 2019) e dando indícios de ausência de fenômenos pseudocapacitivos fortes (Farma, *et al.*, 2013).

Também foi observado que a seção positiva do voltamograma cíclico de CAJ 700-1 é mais horizontal que sua seção negativa correspondente e que as seções do voltamograma cíclico da amostra CAJ 500-1, isso indica que o carregamento do eletrodo com ânions produz um estado estacionário que é menos dependente do potencial elétrico em comparação ao carregamento com cátions (Farma, *et al.*, 2013; Nabias; Teixeira; Almeida, 2011b).

Para a amostra CAJ 900-1 (figura 10 (d)) os voltamogramas cíclicos apresentam imagens quase espelhadas em relação à linha de corrente zero, com resposta aproximadamente simétrica a corrente de potencial, diferente do apresentado pelos CAJ 500-1 e CAJ 700-1.

Além disso, as curvas de CV desse eletrodo mostram formatos quase retangulares e sem picos redox aparentes, sugerindo um processo semelhante ao CAJ 700-1, ou seja, um comportamento típico de EDLC e sem contribuição pseudocapacitiva óbvia (Khan, *et al.*, 2020; Okhay, *et al.*, 2020a). Suas curvas da CV não mostram nenhuma distorção evidente, mesmo para a maior taxa de varredura aplicada, indicando um comportamento capacitivo ideal com capacidade de carga-descarga rápida (Wang, *et al.*, 2019; Wu, *et al.*, 2015).

A tabela 04 apresenta as capacitâncias específicas (C_m) dos eletrodos para várias taxas de varredura. Fica evidente a dependência na taxa de varredura para os eletrodos preparados com CAJ 500-1, CAJ 500-2 e CAJ 500-4, isso pode ser um indício de uma menor quantidade de meso e macroporos (Miller; Hua; Tezel, 2018), comparando-os com as amostras com temperatura de ativação de 700 e 900 °C. Os CAJ apresentam variações na capacitância (F g⁻¹) de aproximadamente 68 %, 73 % e 78 % para as amostras CAJ 500-1, CAJ 500-2, CAJ 500-4, respectivamente.

Tabela 04 – Valores da varredura (v), capacitância específica de massa (C_m), capacitância específica de área (C_s), densidade de energia (E) e densidade de potência (P) para CAJ x-y e TINTA SEM CAJ.

CAJ	v (mV s ⁻¹)	C_m (F g ⁻¹)	C_s (mF cm ⁻²)	E (Wh kg ⁻¹)	P (kW kg ⁻¹)
500-1	10	263,59	36,54	52,72	1,58
	20	215,13	29,83	43,03	2,58
	50	129,33	17,93	25,87	3,88
	70	105,04	14,56	21,01	4,41
	100	83,38	11,56	16,68	5,00
500-2	10	375,60	52,07	75,12	2,25
	20	281,97	39,09	56,39	3,38
	50	162,35	22,51	32,47	4,87
	70	130,52	18,10	26,10	5,48
	100	102,23	14,17	20,45	6,13
500-4	10	294,04	40,77	58,81	1,76
	20	194,04	26,90	38,81	2,33
	50	105,04	14,56	21,01	3,15
	70	82,33	11,41	16,47	3,46
	100	63,73	8,84	12,75	3,82
700-1	10	142,36	19,74	28,47	0,85
	20	149,45	20,72	29,89	1,79
	50	122,76	17,02	24,55	3,68
	70	115,77	16,05	23,15	4,86
	100	106,06	14,70	21,21	6,36
700-2	10	172,75	23,95	34,55	1,04
	20	189,07	26,21	27,81	2,27
	50	175,05	24,27	25,01	5,25
	70	169,86	23,55	33,97	7,13
	100	161,01	22,32	32,20	9,66
700-4	10	727,21	100,82	145,44	4,36
	20	744,86	103,27	148,97	8,94
	50	622,30	86,28	124,46	18,67
	70	573,12	79,46	114,62	24,07
	100	511,33	70,89	102,27	30,68
900-1	10	354,38	49,13	70,88	2,13
	20	330,09	45,76	66,02	3,96
	50	304,67	42,24	60,93	9,14
	70	292,33	40,53	58,47	12,28
	100	273,26	37,89	54,65	16,40

CAJ	v (mV s ⁻¹)	C_m (F g ⁻¹)	CS (mF cm ⁻²)	E (Wh kg ⁻¹)	P (kW kg ⁻¹)
900-2	10	170,21	23,60	34,04	1,02
	20	184,78	25,62	36,96	2,22
	50	173,08	24,00	34,62	5,19
	70	171,11	23,72	34,22	7,19
	100	164,41	22,79	32,88	9,86
900-4	10	379,96	52,68	75,99	2,28
	20	377,99	52,40	75,60	4,54
	50	327,69	45,43	65,54	9,83
	70	313,12	43,41	62,62	13,15
	100	290,59	40,29	58,12	17,44
TINTA SEM CAJ	10	11,65	1,62	2,33	0,07
	20	10,88	1,51	2,18	0,13
	50	9,27	1,29	1,85	0,28
	70	8,96	1,24	1,79	0,38
	100	8,36	1,16	1,67	0,50

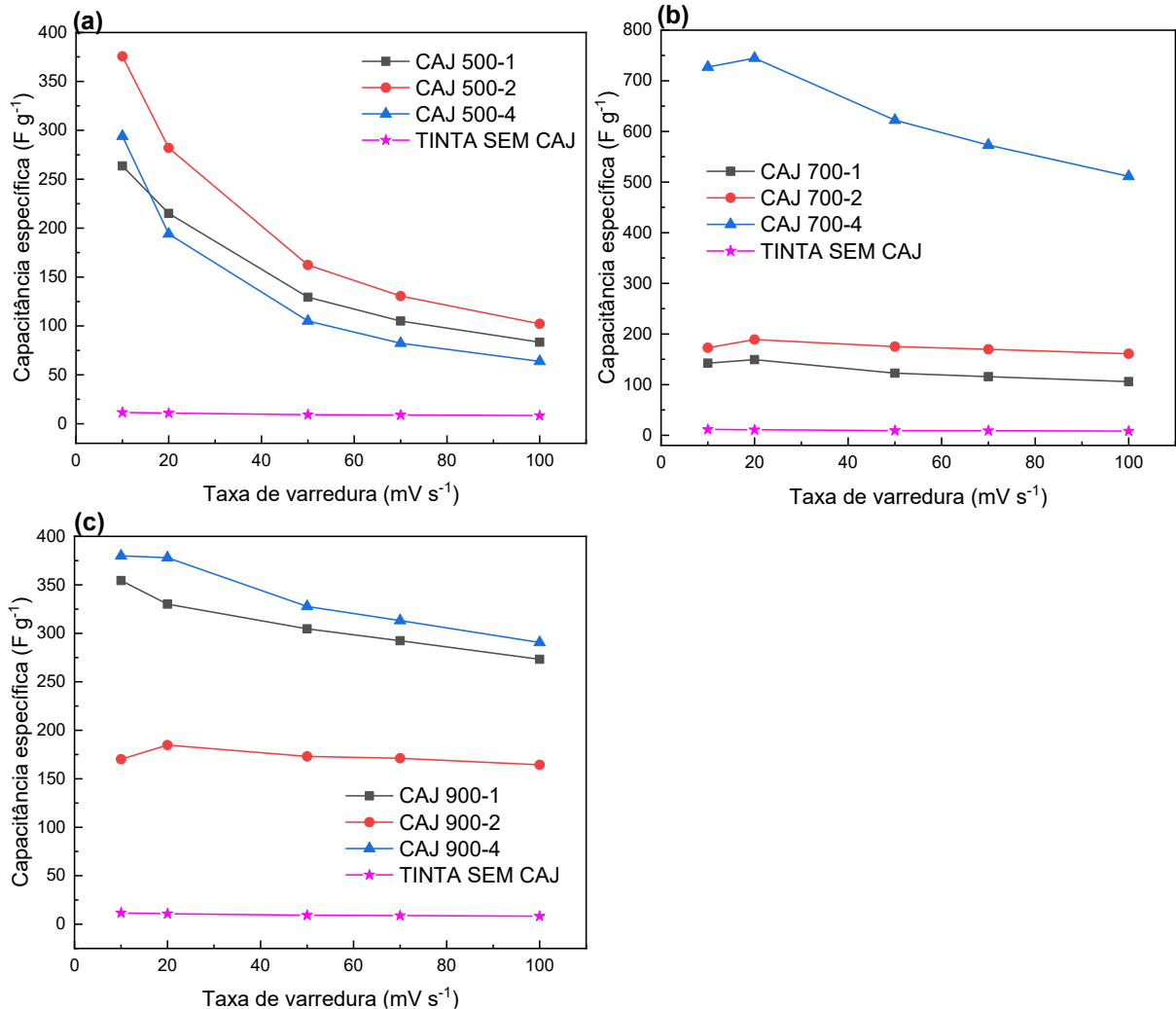
Fonte: Autor (2023).

Nas taxas de varreduras mais baixas, que implicam maior tempo para a difusão dos íons, o valor da capacitância será mais elevado devido ao aumento na duração do processo de difusão, resultando na entrada de mais íons nos poros do eletrodo e de maneira mais uniforme (Ali, *et al.*, 2014; Farma, *et al.*, 2023; Xu, *et al.*, 2022).

Em taxas mais elevadas, como 100 mV s⁻¹, os íons eletrolíticos têm menos tempo para se difundirem nos poros menores, como os microporos, o que acarreta uma menor acessibilidade a área superficial e reduzida eletroabsorção de íons (Hou, *et al.*, 2014).

Dessa forma, uma combinação de menor quantidade de meso e macroporos com uma taxa de varredura elevada geraria um desempenho capacitivo inferior (HE, *et al.*, 2013), como demonstrado na figura 11 (a). Vale lembrar que a extensão da capacitância específica do material está fortemente relacionada à acessibilidade dos microporos às soluções aquosas (Hou, *et al.*, 2006).

Figura 11 - Evolução da Capacitância específica ($F g^{-1}$) em relação a Taxa de varredura aplicada ($mV s^{-1}$) para (a) CAJ 500-y, (b) CAJ 700-y e (c) 900-y.



Fonte: Autor (2023).

Mesmo com o aumento da taxa de varredura os CAJ 700-y e CAJ 900-y demonstram que são adequados para a difusão e para a rápida transferência de íons do eletrólito (Jiang, *et al.*, 2015), pois não apresentam distorções em suas curvas de CV e preservam uma média de 79 % e 83 %, respectivamente, da capacitância específica para a maior taxa de varredura ($100 mV s^{-1}$) (figura 11 (b) e (c)), demonstrando os ganhos que uma morfologia porosa gera para a difusão e transferência dos íons eletrolíticos, e sua contribuição para a fácil entrada desses íons nos canais meso e macroporosos, além da melhoria na utilização das superfícies internas por meio de vias com baixa resistência (Gou, *et al.*, 2014; Wan, *et al.*, 2014). Aliás, a manutenção da forma quase retangular dos CAJ 700-y e CAJ 900-y indica a

alta capacidade de taxa do material e o bom comportamento capacitivo (Atchudan, *et al.*, 2023; Li, Z. *et al.*, 2020; Zhang, Y. *et al.*, 2023).

Mesmo não possuindo a maior área estimada de superfície específica ($1.044,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), com aproximadamente menos 32 % em relação a maior, o CAJ 700-4 apresentou o maior valor de capacitância específica, com $744,86 \text{ F g}^{-1}$ a uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} , valor superior a outros materiais de carbonos ativados derivados de biomassas (Gong, *et al.*, 2016; Gopalakrishnan; Badhulika, 2021; Jia, *et al.*, 2019; Li, Z. *et al.*, 2019; Wang, *et al.*, 2012).

Esse desempenho capacitivo superior é decorrente da soma de fatores presentes na estrutura do CAJ 700-4, como uma elevada densidade de microporos, demonstrado pela maior intensidade na curva de difração na região inferior ao ângulo de $2\theta = 20^\circ$ como mostra a figura 09 (b) (Gong, *et al.*, 2016; Jia, *et al.*, 2019; Liu, *et al.*, 2020; Ye, *et al.*, 2020), fator não presente ao CAJ 500-y.

Outro aspecto importante, apresentado na tabela 03, é uma construção de poros bem-sucedida e abundante interconectividade em decorrência do maior espaçamento entre camadas do CAJ x-y comparado ao espaçamento entre camadas do grafite (Serafin, *et al.*, 2019; Taer, *et al.*, 2023a; Zhao, *et al.*, 2023).

Ainda na tabela 03, o carvão ativado de jatobá (CAJ 700-4) possui o maior número médio de planos de camadas (N_P) no cristalino e, de acordo com (MISNON, *et al.*, 2015), espera-se que com um valor elevado de N_P ocorra uma maior adsorção de íons em cada cristalino. Além disso com uma largura de rede (L_A) elevada é esperada uma contribuição nas propriedades de porosidades do carvão ativado (Kumar, *et al.*, 1997).

Comparando os eletrodos de CAJ com o eletrodo produzido apenas com tinta de grafeno, sem a adição do CAJ, fica nítido o aumento no desempenho eletroquímico dos eletrodos derivados da polpa do jatobá (*Hymenaea courbaril*). Como primeiro aspecto comparativo temos um aumento na capacitância específica de massa de $11,65 \text{ F g}^{-1}$ da TINTA SEM CAJ para $744,86 \text{ F g}^{-1}$ do eletrodo derivado da polpa de jatobá. Já para a capacitância específica de área temos um salto de 1,62 para $103,27 \text{ mF cm}^{-2}$ a favor do eletrodo de CAJ. Com relação a densidade de energia e densidade de potência os valores migram de 2,33 e 0,5 da TINTA SEM CAJ para $148,97 \text{ Wh kg}^{-1}$ e $30,68 \text{ kW kg}^{-1}$ do CAJ.

A tabela 05 traz um comparativo do CAJ 700-4, que apresentou a maior capacitância específica entre os CAJ analisados neste trabalho, com outros eletrodos preparados com biomassas.

Os dados apresentados evidenciam que o CAJ 700-4 possui melhores propriedades capacitivas do que outros eletrodos com base em materiais de carbono de biomassa relatados anteriormente, apresentando uma densidade de energia e de potência elevadas.

De acordo com Cheng (2015) as elevadas densidades de energia e de potência são decorrentes da grande presença de micro, meso e macroporos no CAJ, já que a presença de macroporos serviriam como um depósito temporário de íons com o objetivo de encurtar o processo de difusão, enquanto uma abundância de micro e mesoporos melhorariam a capacidade de armazenamento de carga.

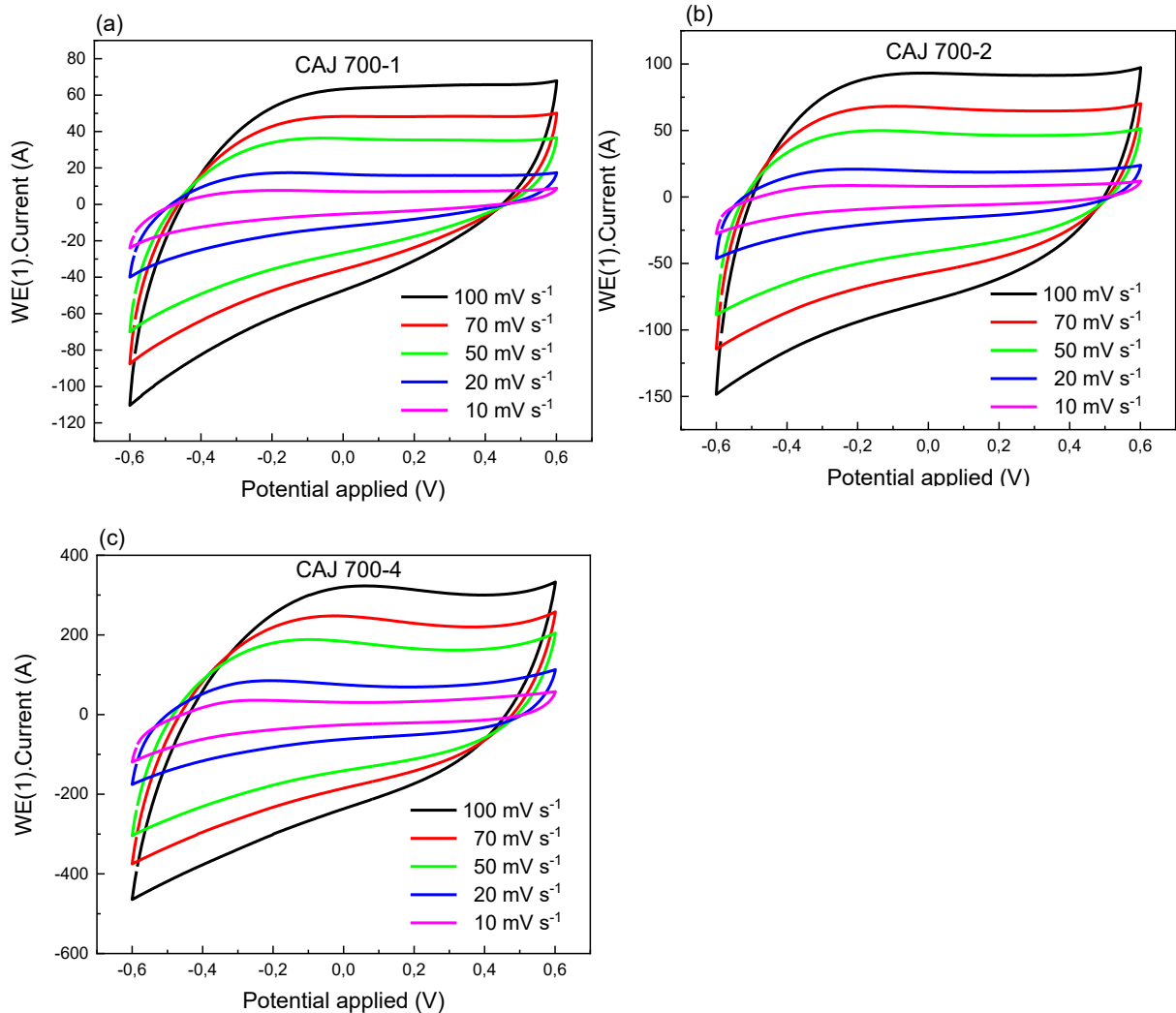
Tabela 05 – Desempenho de eletrodos baseados em carbonos porosos dopados com heteroátomos derivados de biomassas.

Biomassa	Heteroátomo	SSA	C _m	E	P	Referência
Casca de cebola	N, S, P	1.870,0	478,0	17,0	0,15	GOPALAKRISNAN; BADHULIKA, 2021
Pólen da flor de lótus	N, O, S	1.722,5	389,3	30,4	0,50	JIA, <i>et al.</i> , 2019
Vagens de soja	N, P	2.245,0	40,1	22,3	0,45	GONG, <i>et al.</i> , 2016
Escama de Peixe	N, P	1.098,0	340,0	11,8	0,09	LI, Z. <i>et al.</i> , 2019
Fezes de bicho-da-seda	N, S, P	2.044,0	412,0	28,8	0,30	WANG; KASKEL, 2012
CAJ 700-4	nd	1.044,4	744,9	148,9	8,94	Este trabalho

Fonte: Autor (2023).

onde SSA é a área estimada de superfície específica em m² g⁻¹, C_m a capacitância específica em F g⁻¹, E a densidade de energia em Wh kg⁻¹ e P a densidade de potência em kW g⁻¹.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos de eletrodos de (a) CAJ 700-1, (b) CAJ 700-2 e (c) CAJ 700-4 em várias taxas de varredura em solução de 0,1 M de KCl.



Fonte: Autor (2023).

A figura 12 apresenta as CV de três eletrodos de CAJ com temperaturas de ativações iguais a 700 °C e diferentes taxas de ativador químico (KOH), onde as curvas apresentam formatos e áreas diferentes que podem ser em decorrência da influência das variações no percentual do KOH.

É nítido que, com o aumento da concentração de KOH, os efeitos do comportamento pseudocapacitivo, definido como reações redox reversíveis na superfície do eletrodo, ganham mais destaque no processo de carregamento, representado pelas suáveis lombadas presentes na figura 12 (b) e principalmente (c) (Ruiz, *et al.*, 2007; Wang, *et al.*, 2019).

O armazenamento de carga pseudocapacitiva ocorre quando o transporte de

massa das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo é muito mais rápido do que a taxa da reação redox eletroquímica, equivalente a um sistema capacitivo, na superfície polarizada do eletrodo, onde a natureza dessa carga transferida na interface é de natureza faradaica (Schoetz, *et al.*, 2022). Essas reações são adicionais ao sistema EDLC, podendo gerar um aumento significativo a capacitância e a densidade de energia do SC, mas podem gerar a desvantagem de introduzir reações químicas ao processo, o que torna a taxa de carga e descarga mais lenta, podendo reduzir a ciclabilidade do processo (Miller; Hua; Tezel, 2018).

3.4.1. Análise do mecanismo de armazenamento

Para uma melhor análise do mecanismo de armazenamento de cargas dos eletrodos de CAJ, os processos cinéticos e o comportamento do armazenamento de energia dos eletrodos são investigados por dados da voltametria cíclica. Onde a relação da corrente (i) e a taxa de varredura (v) é calculada seguindo a lei da potência, mostrada na equação 9 (Huo, *et al.*, 2020; Schoetz, *et al.*, 2022; Zhang, S. *et al.*, 2023).

$$i(v) = av^b \quad (9)$$

Os valores são plotados como $\log(i)$ vs. $\log(v)$, produzindo uma relação linear com uma inclinação “ b ”. Caso a inclinação apresente um valor próximo a 0,5, isso indica um comportamento faradaico limitado por difusão, ou seja, uma cinética de reação lenta. Por outro lado, se o valor da inclinação encontrada for próximo a 1, o sistema apresenta um comportamento não limitado pela difusão, ou seja, é predominantemente por capacitância controlada por superfície, resultante da capacitância de camada dupla e das reações redox de superfície, produzindo uma cinética rápida.

Já um valor da inclinação no intervalo entre 0,5 e 1 indica um regime misto onde a corrente é controlada tanto pela difusão quanto pela taxa de retenção eletroquímica, sendo importante para caracterizar uma cinética da reação redox (Huo, *et al.*, 2020; Schoetz, *et al.*, 2022; Zhang, *et al.*, 2022; Zhang, S. *et al.*, 2023).

A figura 13 (a) traz os valores de “ b ” para o eletrodo de CAJ 700-4 iguais a 1,00 e 0,95 para as correntes anódicas e catódicas, respectivamente, indicando que o ciclo anódico apresenta um comportamento não limitado pela difusão, com predominância capacitiva controlada pela superfície, resultante da capacitância de camada dupla e

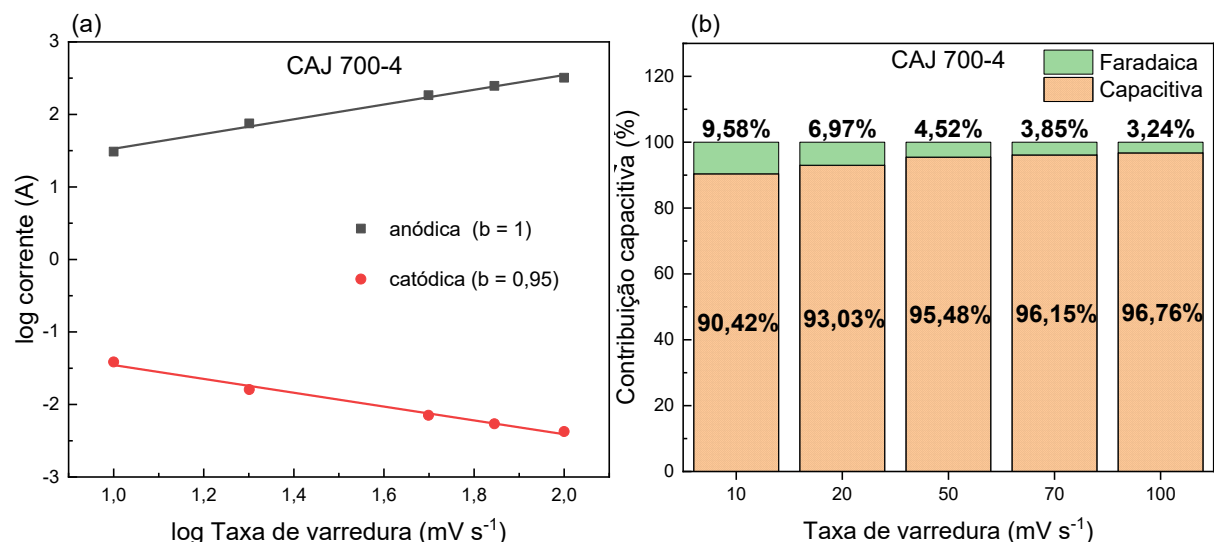
das reações redox de superfície, produzindo uma cinética rápida (Zhang, *et al.*, 2022). Já a corrente catódica do eletrodo sofre influência tanto da difusão como das reações de superfícies, com maior contribuição da capacitância superficial, aqui incluída a capacitância elétrica de camada dupla e a pseudocapacitância redox de superfície (Zhang, S. *et al.*, 2023).

A contribuição capacitiva e de difusão foram avaliadas e estimadas de acordo com as respostas da corrente nas curvas de CV em um potencial fixo, seguindo a equação e termos apresentados a seguir (Han, *et al.*, 2018; Huo, *et al.*, 2020; Iqbal, *et al.*, 2020; Schoetz, *et al.*, 2022; Zhang, *et al.*, 2022):

$$i(v) = k_1 v + k_2 v^{0,5} \quad (10)$$

onde $i(v)$ representa a corrente em um potencial definido, k_1 e k_2 são, respectivamente, a inclinação linear e a interceptação ao eixo y do gráfico gerado de $\frac{i(v)}{v^{0,5}}$ vs. $v^{0,5}$, " v " a taxa de varredura aplicada e os termos $k_1 v$ e $k_2 v^{0,5}$ indicam a contribuição capacitiva do eletrodo (adsorção e dessorção) e a contribuição difusiva do material (reação faradaica), respectivamente.

Figura 13 - Análise do mecanismo de armazenamento de CAJ 700-4 para (a) gráfico de $\log(i)$ vs. $\log(v)$ e (b) contribuição capacitiva e difusiva em solução de 0,1 M de KCl.



Fonte: Autor (2023).

A figura 13 (b) traz a representação gráfica da contribuição capacitiva e faradaica do eletrodo de CAJ 700-4, onde à medida que a taxa de varredura aumenta, a contribuição capacitiva cinética lenta diminui, saindo de 9,58 % para 3,24 %, apresentando uma redução de quase 70 % na influência da difusão faradaica. A contribuição capacitiva apresenta uma relação direta com a taxa de varredura, onde a contribuição difusiva diminui quando ocorre um aumento na taxa de varredura (Iqbal, *et al.*, 2020). Assim, em uma taxa de varredura baixa o comportamento difusivo é mais relevante, já em uma taxa de varredura elevada temos uma dominância da contribuição capacitiva (Dou, *et al.*, 2016).

Geralmente, a cinética de reação lenta é composta predominantemente por pseudocapacitância faradaica interna, apresentando instabilidade capacitiva à medida que ocorre um aumento na taxa de varredura. Em contrapartida, a cinética de reação rápida consiste na capacitância de camada dupla e em pseudocapacitâncias faradaicas superficiais (Huo, *et al.*, 2020). Lembrando que a maioria dessas contribuições capacitivas pode se manter estável mesmo com o aumento da taxa de varredura, pois possuem independência do processo de difusão, que limita a transferência de cargas (Liu, *et al.*, 2019).

3.4.2. Gráfico de Ragone

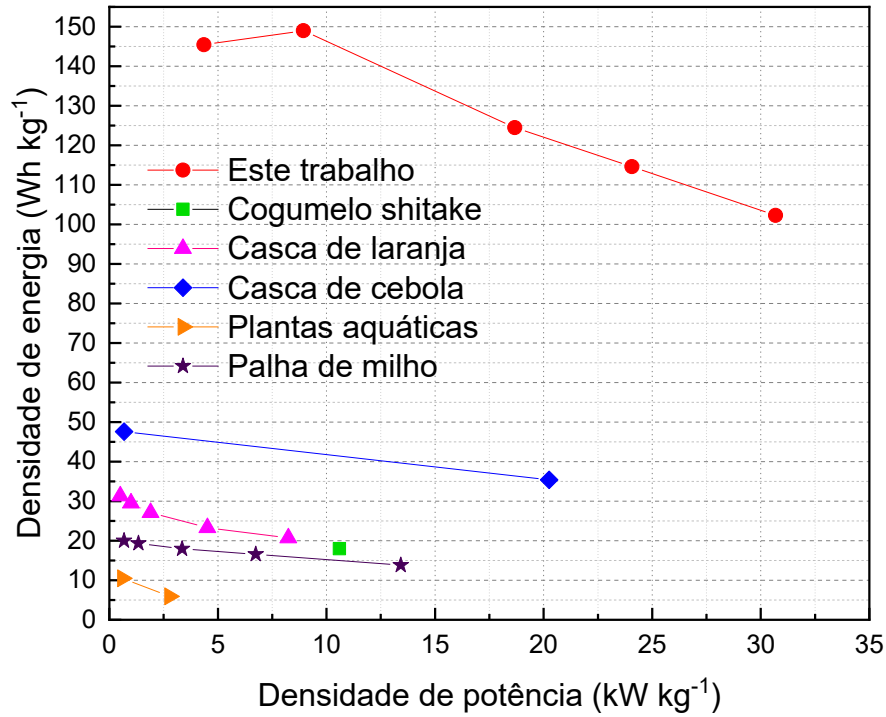
A figura 14 traz o gráfico de Ragone do CAJ 700-4 e o compara com outros carbonos ativados derivados de biomassas.

O eletrodo produzido com CAJ apresenta elevados valores de densidade de energia e de densidade de potência. Valores maiores que outros materiais de eletrodo à base de carbono poroso derivados de biomassas, como cogumelo *shitake* (Guo, *et al.*, 2021), casca de laranja (Wan, *et al.*, 2020), casca de cebola (Wang, D. *et al.*, 2016), plantas aquáticas (Li, *et al.*, 2018) e palha de milho (Rani, *et al.*, 2020) relatados anteriormente.

O dispositivo baseado em CAJ 700-4 pode fornecer uma densidade de energia máxima de até 148,97 Wh kg⁻¹ com uma densidade de potência igual a 8,94 kW kg⁻¹ e manteve uma densidade de energia próxima a 70% da máxima (102,27 Wh kg⁻¹) mesmo com a elevação da densidade de potência para 30,68 kW kg⁻¹. O desempenho elevado de retenção de densidade de energia do CAJ 700-4 o torna um material

promissor para armazenamento e conversão de energia capacitiva (Wang, D. *et al.*, 2016).

Figura 14 – Gráfico de Ragone do CAJ 700-4



Fonte: Autor (2023).

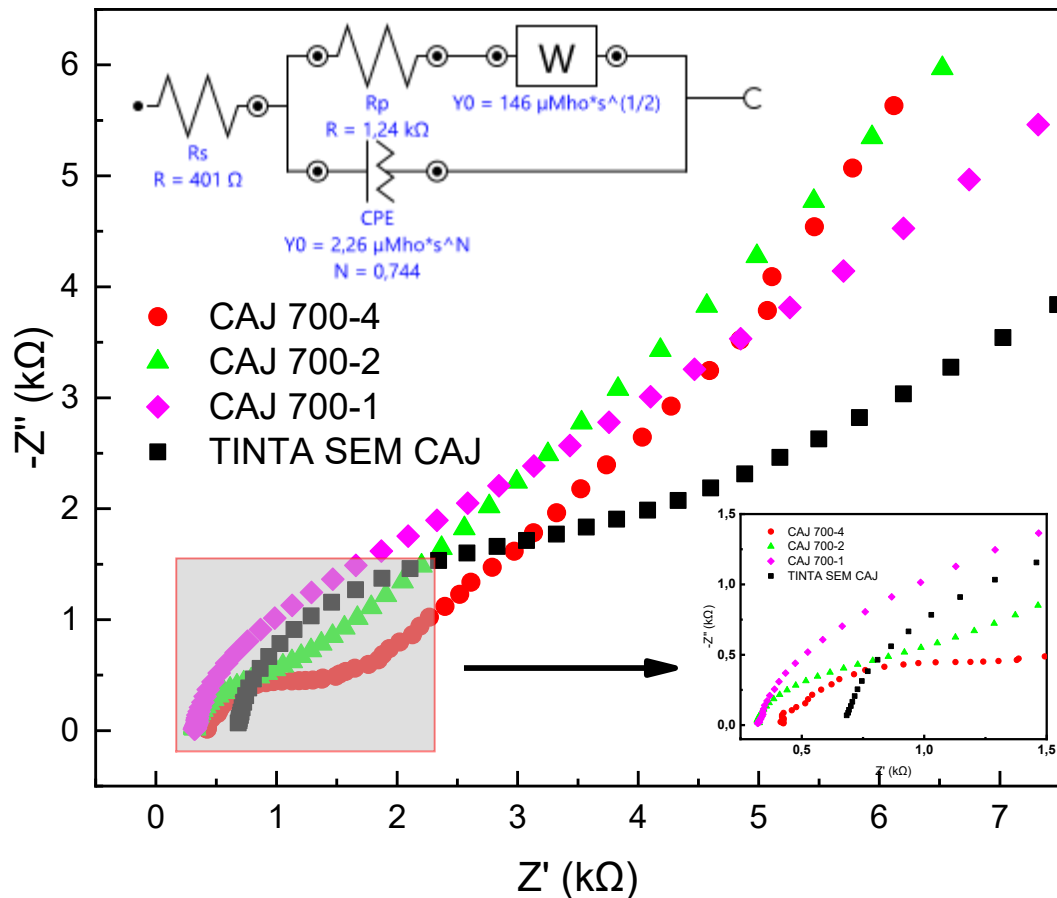
3.5. ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que fornece uma compreensão profunda da resistência de materiais ativos eletroquimicamente, abordando a natureza condutiva dos materiais e a cinética de reação (Rajangam, *et al.*, 2020; Saquib, *et al.*, 2023; Wan, *et al.*, 2020). A EIS foi realizada na faixa de frequência entre 0,1 e 10⁵ Hz, e os dados coletados estão representados no diagrama de Nyquist (figura 15), que relaciona os componentes de impedância imaginária (Z'') versus os componentes de impedância real (Z') (Chebil, *et al.*, 2021).

No gráfico apresentado na figura 15, dois processos estão bem aparentes. O primeiro, localizado na faixa de alta frequência, está representado por um semicírculo relacionado ao processo controlado pela transferência de carga (César; Calum; Rawson, 2005; Farma, *et al.*, 2013). Já o segundo processo, corresponde ao segmento linear posterior ao semicírculo e engloba as regiões de média e baixa

frequência, que estão relacionadas à difusão do eletrólito para o eletrodo ativo (Macdonald, 1992) e ao comportamento capacitivo, respectivamente (Pengou, *et al.*, 2020).

Figura 15 - Diagrama de Nyquist referente aos CAJ 700-1, 700-2 e 700-4, com inserções do circuito equivalente de CAJ 700-4 (superior) e da região de alta frequência (inferior).



Fonte: Autor (2023).

Os semicírculos na figura 15, destacados na inserção inferior, representam uma combinação de respostas do efeito resistivo, de maior influência, e do efeito capacitivo, menos relevante, na interface do eletrodo-eletrólito, onde a resposta resistiva surge de vários efeitos que incluem a resistência eletrônica do eletrodo, a resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor de corrente, a composição da solução eletroquímica e a difusão de íons nos microporos (Farma, *et al.*, 2013).

De acordo com Pandolfo e Hollenkamp (2006) se espécies ou grupos redox estiverem presentes no sistema, isso indicaria que o efeito é resultante da resistência à transferência de carga devido a fenômenos faradaicos. Esse efeito pode ser observado, mesmo em menor escala, nas figuras 12 (b) e (c), que apresentam em seus padrões de CV de corrente anódica, leves lombadas resultantes da influência redox. Já a figura 12 (a) não apresenta nítidos picos redox nos padrões CV, revelando que a contribuição dos processos faradaicos no CAJ 700-1, em relação a transferência de carga, não são expressivos. Portanto, os principais contribuintes para os efeitos resistivos no ciclo anódico, no CAJ 700-1, são a condução iônica e eletrônica através do sistema (Farma, *et al.*, 2013).

Ainda analisando os gráficos de voltametria cíclica apresentados na figura 12, onde podemos observar na varredura anódica, que a inclinação da corrente vs. potencial é relativamente plana até chegar ao pico de oxidação, em aproximadamente 0,5 V, indicando um comportamento menos dependente do potencial elétrico em comparação ao carregamento com cátions (Farma, *et al.*, 2013; Nabias; Teixeira; Almeida, 2011b). Já durante o ciclo catódico, a corrente aumenta continuamente com o potencial catódico, onde esse lento aumento da corrente pode representar a redução cineticamente limitada das espécies superficiais, comportamento que indica um eletrodo com característica resistiva (Dupont; Donne, 2015).

A intensidade do efeito resistivo pode ser estimada a partir das intercepções do eixo “x” do gráfico de Nyquist (Mison, *et al.*, 2015), onde a primeira intercepção ao eixo real (Z') corresponde a resistência da solução ou resistência do eletrólito (R_s) (Chebil, *et al.*, 2021; Farma, *et al.*, 2013; Saquib, *et al.*, 2023; Wan, *et al.*, 2020). Os CAJ 700-1, CAJ 700-2 e CAJ 700-4 apresentam, respectivamente, valores aproximados da resistência da solução iguais a 0,31 k Ω , 0,30 k Ω e 0,40 k Ω , onde valores baixos de R_s indicam uma maior condutividade (Zheng, *et al.*, 2021).

A partir da segunda intercepção podemos dimensionar a resistência a transferência de carga (R_{CT}) (Li, J. *et al.*, 2020; Pengou, *et al.*, 2020), que é resultante dos processos de transferência de carga que ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito no sistema eletroquímico, ou seja, representa a resistência sofrida pelos íons ao se locomoverem no sistema eletrodo-eletrólito durante os processos eletroquímicos, logo um valor mais baixo de R_{CT} indica uma melhor cinética de transferência de carga e um melhor desempenho eletroquímico (Saquib, *et al.*, 2023).

Os CAJ 700-1, CAJ 700-2 e CAJ 700-4 apresentam valores aproximados da R_{CT} iguais a 3,2 k Ω , 0,61 k Ω e 0,83 k Ω respectivamente. Os CAJ com maiores percentuais de KOH apresentaram os menores valores de R_{CT} em relação ao CAJ 700-y, que de acordo com Liu, *et al.* (2020) indica uma excelente reversibilidade da pseudocapacitância, que pode ser resultante da autodopagem de heteroátomos e de grupos funcionais associados.

Já para Zheng, *et al.*, (2021), por não apresentar um arco semicircular óbvio, resultante de uma estrutura de poros mal desenvolvida, o CAJ 700-1 apresentará uma alta resistência à transferência de carga.

A tabela 06 traz um comparativo dos valores de R_S e R_{CT} dos CAJ 700-y em relação a outros materiais ativos, onde é possível enxergar que os CAJ apresentam valores semelhantes ou melhores do que os outros materiais mencionados.

Tabela 06 – Comparação das resistências da solução (R_S) e de transferência de carga (R_{CT}).

Parâmetro	Este trabalho	CHEBIL, <i>et al.</i> , 2021	AMBAYE, <i>et al.</i> , 2023	NAZHIPKYZY, <i>et al.</i> , 2022	ESPRO, <i>et al.</i> , 2020
R_S (k Ω)	0,30	0,17	0,62	0,003	0,61
R_{CT} (k Ω)	0,61	40,00	0,44	0,25	4,85

Fonte: Autor (2023)

A melhora no desempenho eletroquímico, com a adição do CAJ, fica clara quando comparamos a resistência à transferência de carga do eletrodo que possui apenas tinta de grafeno, sem a adição do CAJ, com a R_{CT} do CAJ 700-y, apresentando um valor quase 9 vezes maior que a R_{CT} do CAJ 700-y, respectivamente, 5,2 k Ω para 0,61 k Ω . É importante destacar que uma menor resistência à transferência de cargas implica um melhor desempenho dos materiais ativos (Pengou, *et al.*, 2020; Saquib, *et al.*, 2023; Zheng, *et al.*, 2021), assim, quanto menor for o diâmetro do semicírculo, menor será a impedância (He, *et al.*, 2013).

Após o semicírculo do gráfico de Nyquist temos o primeiro segmento de linha, localizado na região de frequência intermediária ou média frequência. Esse trecho de inclinação de 45° está associado à resistência à difusão (Zheng, *et al.*, 2021) e é conhecido como região ou impedância de Warburg (Chebil, *et al.*, 2021; Liu, *et al.*,

2020) e é comumente encontrado em eletrodos de carbono microporosos (Farma, *et al.*, 2013).

A presença da impedância de Warburg é resultado da junção da resistência à migração iônica dentro dos microporos de carbono e do aumento dos fenômenos capacitivos que podem ocorrer nos poros (Farma, *et al.*, 2013).

Comumente, um segmento de linha menor, relacionado a impedância de Warburg, significa que os fenômenos capacitivos são dominantes nos poros, já na presença de um segmento maior, o efeito resistivo à adsorção de íons é mais dominante no processo (Farma, *et al.*, 2013; Misnon, *et al.*, 2015; Okhay, *et al.*, 2020b; Ye, *et al.*, 2020). A dominância do efeito resistivo acontece porque o componente real da impedância continua a aumentar enquanto o componente imaginário se desvia significativamente de uma linha de impedância vertical ideal (Farma, *et al.*, 2013).

Conforme apresenta a figura 14, a impedância de Warburg diminui na ordem de CAJ 700-4 > CAJ 700-2 > CAJ 700-1. Pode-se supor, que esta diferença, está associado ao percentual do ativador químico (KOH), ou seja, quanto maior o percentual de ativador químico, maior será a influência desse efeito resistivo no processo.

Todas as curvas de impedância na figura 14 apresentam um segundo segmento de linha, situado na região de baixa frequência, indicando que a interface eletrodo-eletrólito eletricamente carregada exibe comportamento capacitivo crescente (Farma, *et al.*, 2013; Liu, *et al.*, 2020; Misnon, *et al.*, 2015; Okhay, *et al.*, 2020b). Na região de baixa frequência, as estruturas porosas do carbono são penetradas por uma maior quantidade de cargas iônicas da solução eletrolítica, onde o acúmulo das cargas iônicas na interface eletrodo-eletrólito pode produzir a capacitância máxima do material (Farma, *et al.*, 2013).

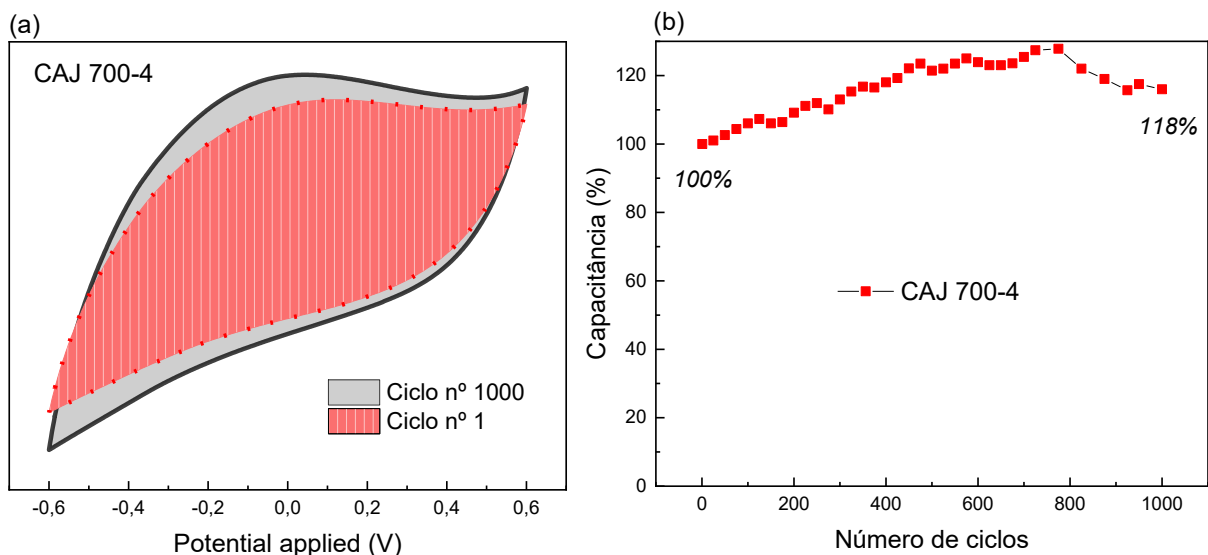
É bem conhecido que uma estrutura desenvolvida dos poros é essencial para a rápida resposta de frequência e difusão de íons eletrolíticos de materiais de eletrodos à base de carbono (Feng, *et al.*, 2016).

Como apresentado na figura 14, a verticalidade da região de baixa frequência aumenta na ordem de CAJ 700-1 < CAJ 700-2 < CAJ 700-4. De acordo com Vijayan *et al.* (2021), uma menor inclinação nessa região pode indicar a presença de componentes pseudocapacitivos. Já quando ocorre uma maior verticalidade desse segmento, Sun *et al.* (2023) afirma que esse fenômeno demonstra que o eletrodo possui taxa de frequência de carga mais rápida.

3.6. ANÁLISE DE ESTABILIDADE CÍCLICA

A estabilidade de ciclagem representa um atributo fundamental para avaliação das características intrínsecas do material base do eletrodo (Chebil, *et al.*, 2021; Jiang, *et al.*, 2015; Lu, *et al.*, 2011), principalmente se existir pseudocapacitância (Xiong, *et al.*, 2022), pois ela pode adicionar reações químicas ao processo, tornando a taxa de carga e descarga mais lenta, influenciando no ciclo (Miller; Hua; Tezel, 2018). Assim, para analisar tal propriedade, foi realizado um experimento de voltametria cíclica, com taxa de varredura aplicada de 100 mV s^{-1} durante 1.000 ciclos, como demonstrado na figura 16.

Figura 16 - Teste de estabilidade cíclica do CAJ 700-4 com (a) comparação de CV do primeiro e último ciclo e (b) demonstração da retenção capacitiva.



Fonte: Autor (2023).

A figura 16 (b) apresenta a evolução da capacitância específica do eletrodo, onde é possível notar um aumento no percentual capacitivo, que pode ser devido à contínua ativação do material base do eletrodo durante o processo cíclico (Jiang, *et al.*, 2015; Lu, *et al.*, 2011; Tu, *et al.*, 2022). Após esse aumento gradual, é perceptível uma pequena tendência descendente da capacitância, que logo estabiliza e permanece constante, com uma retenção capacitiva 18 % superior a inicial, assegurando ao CAJ uma perspectiva promissora para ciclagem de longo prazo (Lu, *et al.*, 2011).

As curvas de comparação CV de CAJ 700-4, representado na figura 16 (a), não trazem nenhuma contração ou distorção óbvia da curva após os 1.000 ciclos, revelando novamente a ótima estabilidade cíclica do material (Wang, *et al.*, 2019).

4. DISCUSSÃO COMPARATIVA DO DESEMPENHO ALCANÇADO PELO CAJ EM RELAÇÃO À OUTROS SUPERCAPACITORES BASEADOS EM BIOMASSAS.

É objetivo desse trabalho fornecer uma abordagem analítica e abrangente para o desenvolvimento e caracterização de supercapacitores ecológicos baseados em biomassas, pois eles desempenham um papel vital no desenvolvimento de tecnologias de energia “verde” sustentável (Matsuhisa, *et al.*, 2015).

O carbono poroso derivado da polpa de Játoba (*Hymenaea courbaril*), aparece com ótima perspectiva para aplicações em supercapacitores, apresentando resultados promissores como área superficial específica elevada igual a $1.541,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, capacitância específica de massa e de área iguais a $744,86 \text{ F g}^{-1}$ e $103,27 \text{ mF cm}^{-2}$, respectivamente, e densidade de energia alcançando $148,97 \text{ Wh kg}^{-1}$ com uma densidade de potência igual a $8,94 \text{ kW kg}^{-1}$. Desempenho eletroquímico equivalente ou melhor que outros dispositivos de armazenamento de energia baseados em materiais de carbono derivados de biomassas estudados recentemente (Gopalakrishnan; Sahatiya; Badhulika, 2017; Liu, Z. *et al.*, 2018; Nanda, *et al.*, 2023; Rustamaji, *et al.*, 2023; Wan, *et al.*, 2021; Wang, *et al.*, 2023).

Alguns fatores que poderiam justificar o ótimo desempenho do CAJ seriam as presenças de heteroátomos em sua composição, como o nitrogênio, fósforo e enxofre, que como mostrado pela tabela 01, estão presentes na composição mineral da polpa de jatobá nas proporções (em peso) de 41,46 %, 2,88 % e 4,74 % respectivamente.

Se comprovado a autodopagem com fósforo na estrutura do CAJ, isso poderia justificar uma distorção na estrutura da rede de carbono, gerando abundância de sítios ativos, favorecendo a atividade eletroquímica do eletrodo (Gao, *et al.*, 2022), além de aumentar significativamente a janela potencial, a estabilidade de ciclo e a densidade de energia, o que pode ser justificado pela inibição de certos efeitos colaterais, como a oxidação do eletrodo de carbono (Lu, *et al.*, 2017; Tu, *et al.*, 2022; Tu, *et al.*, 2023; Xiong, *et al.*, 2023; Yang, *et al.*, 2022). O fósforo também pode estimular um alto teor de nitrogênio nas bordas, o que é benéfico para melhorar o desempenho eletroquímico (Lu, *et al.*, 2017).

No caso do nitrogênio, fato relato por (Tagliaferri; Panagiotopoulos; Mattevi, 2021), sua presença alteraria a simetria estrutural e as propriedades do CAJ, aprimorando o desempenho eletroquímico e contribuindo para as reações redox.

5. CONCLUSÃO

A presente pesquisa apresenta uma abordagem alternativa e promissora para produzir supercapacitores ecológicos e de baixo custo, com aplicação de técnicas de produção comuns, utilizando um precursor simples, barato, nativo e viável, com a utilização de papel kraft como substrato, sem qualquer tratamento adicional, oportunizando uma opção promissora de armazenamento de energia “verde” e fornecendo um novo caminho para alcançar um desempenho eletroquímico excelente para aplicação potencial no campo de supercapacitores baseados em biomassas.

REFERÊNCIAS

- ABDOLHOSSEINZADEH, S.; SCHNEIDER, R.; VERMA, A.; HEIER, J.; NÜESCH, F.; ZHANG, C. Turning Trash into Treasure: Additive Free MXene Sediment Inks for Screen-Printed. **Adv. Mater.** 2020, 2000716.
- AEBY, X.; POULIN, A.; SIQUEIRA, G.; HAUSMANN, M. K.; NYSTRÖM, G. Fully 3D Printed and Disposable Paper Supercapacitors. **Adv. Mater.** 2021, 2101328.
- ALI, G. A. M.; BT ABDUL MANAF, S. A.; KUMAR, A.; CHONG, K. F.; HEGDE, G. High performance supercapacitor using catalysis free porous carbon nanoparticles. **Journal of Physics: Applied Physics** 47(49) 2014:495307–495313.
- AMBAYE, A. D.; KEBEDE, T. G.; NTSENDWANA, B.; NXUMALO, E. N. Fe-MOF derived graphitic carbon nitride nanocomposites as novel electrode materials for the electrochemical sensing of 2,4-dichlorophenol in wastewater. **Synthetic Metals**, Volume 299, 2023, 117452.
- ARIHARAN, A.; RAMESH, K.; VINAYAGAMOORTHY, R.; RANI, M. S.; VISWANATHAN, B.; RAMAPRABHU, S.; NANDHAKUMAR, V. Biomass derived phosphorous containing porous carbon material for hydrogen storage and high-performance supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, Volume 35 (2021), 102185.
- ATCHUDAN, R.; PERUMAL, S.; SUNDRAMOORTHY, A. K.; MANOJ, D.; KUMAR, R. S.; ALMANSOUR, A. I.; LEE, Y. R. Facile synthesis of functionalized porous carbon by direct pyrolysis of anacardium occidentale nut-skin waste and its utilization towards supercapacitors. **Nanomaterials** 2023, 13(10), 1654.
- BABU, A.; SOMESH, T. E.; DECHAMMA, C. D. A.; HEMAVATHI, A. B.; KAKARLA, R. R.; KULKARNI, R. V.; RAGHU, A. V. Ternary structured magnesium cobalt oxide/graphene/polycarbazole nanohybrids for high performance electrochemical supercapacitors, **Materials Science for Energy Technologies**, Volume 6, 2023, Pages 399-408
- BARZEGAR, F.; DANGBEGNON, J. K.; BELLO, A.; MOMODU, D. Y.; JOHNSON JR., A. C.; MANYALA, N. Effect of conductive additives to gel electrolytes on activated carbon-based supercapacitors. **AIP Adv.**, 5 (2015), Article 097171.
- BHAT, V. S.; KANAGAVALLI, P.; SRIRAM, G.; B, R. P.; JOHN, N. S.; VEERAPANDIAN, M.; KURKURI, M.; HEGDE, G. Low cost, catalyst free, high performance supercapacitors based on porous nano carbon derived from agriculture waste. **Journal of Energy Storage**, Volume 32, 2020, 101829.
- BI, Z.H.; KONG, Q.; CAO, Y.; SUN, G.; SU, F.; WEI, X.; LI, X.; AHMAD, A.; XIE, L.; CHEN, C. M. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review. **J. Mater. Chem. A**, 7 (2019), pp. 16028-16045.

BROOKE, R.; ÅHLIN, J.; HÜBSCHER, K.; HAGEL, O.; STRANDBERG, J.; SAWATDEE, A.; EDBERG, J. Large-scale paper supercapacitors on demand. **Journal of Energy Storage**, Volume 50, 2022, 104191.

CANALES, C. P. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Suas Aplicações. Em *Materiais Nanoestruturados do Século 21 - Física, Química, Classificação e Aplicações Emergentes na Indústria, Biomedicina e Agricultura*; **Pham, P.**, Ed.; IntechOpen: Londres, Reino Unido, 2022

CARROTT, P. J. M.; NABAIS, J. M. V.; CARROTT, M. M. L. R.; PAJARES, J. A. Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. **Carbon**, 39 (2001), p. 1543.

CÉSAR, F. S.; CALUM, J. M.; RAWSON, K. Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. **Trac-Trend Anal Chem** (2005) 24:37–48.

CHEBIL, A.; MAZZARACCHIO, V.; CINTI, S.; ARDUINI, F.; DRIDI, C. Facile development of cost effective and greener for all solid-state supercapacitor on paper substrate. **Journal of Energy Storage**, Volume 33, 2021, 102107.

CHEN, C.; HUANG, Y.; MENG, Z.; XU, Z.; LIU, P.; LI, T. Multi-heteroatom doped porous carbon derived from insect feces for capacitance-enhanced sodium-ion storage. **Journal of Energy Chemistry**, Volume 54, 2021, Pages 482-492.

CHEN, H.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; REN, H.; HU, X.; BAI, Y. Sand-Milling Fabrication of Screen-Printable Graphene Composite Inks for High-Performance Planar Micro-Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2020, 12, (50), 56319-56329.

CHEN, X.; LI, C.; GRATZEL, M.; KOSTECKI, R.; MAO, S. Nanomaterials for renewable energy production and storage. **Chem. Soc. Na.**, 41 (23) (2012), pp. 7909-7937

CHENG, J.; HU, S.-C.; SUN, G.-T.; KANG, K.; ZHU, M.-Q.; GENG, Z.-C. Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application. **Energy**, Volume 215, Part B (2021), 119144.

CHENG, P.; GAO, S.; ZANG, P.; YANG, X.; BAI, Y.; XU, H.; LIU, Z.; LEI, Z. Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage. **Carbon**, Volume 93, 2015, Pages 315-324.

CHIEN, H.-H.; LIAO, C.-Y.; HAO, Y.-C.; HSU, C.-C.; CHENG, I.-C.; YU, I.-S.; CHEN, J.-Z. Improved performance of polyaniline/reduced-graphene-oxide supercapacitor using atmospheric-pressure-plasma-jet surface treatment of carbon cloth. **Electrochimica Acta**, Volume 260, 2018, Pages 391-399.

CHOUDHARY, N.; LI, C.; MOORE, J.; NAGAIAH, N.; ZHAI, L.; JUNG, Y.; THOMAS, J. Asymmetric supercapacitor electrodes and devices. **Adv. Mater** (2017), p. 29.

CHOI, J.-H. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process. **Separation and Purification Technology**, Volume 70, Issue 3, 2010, Pages 362-366.

CHMIOLA, J.; YUSHIN, G.; DASH, R.; GOGOTSI, Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. **Journal of Power Sources**, Volume 158, Issue 1, 2006, Pages 765-772.

COHEN, K. O. Jatobá-do-cerrado: composição nutricional e beneficiamento dos frutos. **Documentos/Embrapa Cerrados**, 27 p., 2010.

DAI, S.; ZHAO, B.; QU, C.; CHEN, D.; DANG, D.; SONG, B.; DEGLEE, B. M; FU, J.; HU, C.; WONG, C.; LIU, M. Controlled synthesis of three-phase Ni₃S₂/RGO nanoflake electrodes for hybrid supercapacitors with high energy and power density. **Nano Energy**, 33 (2017), pp. 522-531.

DOS SANTOS, J. P. A.; RUFINO, F. C.; OTA, J. I. Y.; FERNANDES, R. C.; VICENTINI, R.; PAGAN, C. J. B.; DA SILVA, L. M.; ZANIN, H. Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, Volume 80, 2023, Pages 265-283.

DOU, Y.; WANG, Y.; TIAN, D.; XU, J.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; RUAN, B.; MA, J.; SUN, Z.; DOU, S. X. Atomically thin Co₃O₄ nanosheet-coated stainless steel mesh with enhanced capacitive Na⁺ storage for high-performance sodium-ion batteries. **2D Mater.**, 4 (2016), Article 015022.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. Separating faradaic and non-faradaic charge storage contributions in activated carbon electrochemical capacitors using electrochemical methods. **Journal of The Electrochemical Society**, 162 (7) A1246-A1254 (2015).

ESPRO, C.; MARINI, S.; GIUSI, D.; AMPELLI, C.; NERI, G. Non-enzymatic screen printed sensor based on Cu₂O nanocubes for glucose determination in bio-fermentation processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Volume 873, 2020, 114354.

FANG, C.; HU, P.; DONG, S.; CHENG, Y.; ZHANG, D.; ZHANG, X. Construction of carbon nanorods supported hydrothermal carbon and carbon fiber from waste biomass straw for high strength supercapacitor. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 582, Part B, 2021, Pages 552-560.

FARMA, R.; DERAMAN, M.; AWITDRUS, A.; TALIB, I. A.; TAER, E.; BASRI, N. H.; MANJUNATHA, J. G.; ISHAK, M. M.; DOLLAH, B. N. M.; HASHMI, S. A. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. **Bioresource Technology**, Volume 132, 2013, Pages 254-261.

FARMA, R.; TANIA, Y.; APRIYANI, I. Conversion of hazelnut seed shell biomass into porous activated carbon with KOH and CO₂ activation for supercapacitors. **Materials Today: Proceedings**, Volume 87, Part 2, 2023, Pages 51-56.

FENG, H.; HU, H.; DONG, H.; XIAO, Y.; CAI, Y.; LEI, B.; LIU, Y.; ZHENG, M. Hierarchical structured carbon derived from bagasse wastes: A simple and efficient synthesis route and its improved electrochemical properties for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, Volume 302, 2016, Pages 164-173.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon** Volume 39, Issue 6, 2001, Pages 937-950.

FRANKLIN, J. B.; SACHIN, S.; SUNDARAM, S. J.; ANAND, G. T.; RAJ, A. D.; KAVIYARASU, K. Investigation on copper cobaltite (CuCo₂O₄) and its composite with activated carbon (AC) for supercapacitor applications, **Materials Science for Energy Technologies**, Volume 7, 2024, Pages 91-98

GAO, Y.; GUO, X.; QIU, Z.; ZHANG, G.; ZHU, R.; ZHANG, Y.; PANG, H. Printable electrode materials for supercapacitors. **Chem. Phys. Mater.**, Volume 1, Issue 1, 2022, Pages 17-38.

GHOSH, S.; SANTHOSH, R.; JENIFFER, S.; RAGHAVAN, V.; JACOB, G.; NANAJI, K.; KOLLU, P.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N. Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. **Sci Rep**, 9 (2019), p. 16315.

GONG, C.; WANG, X.; MA, D.; CHEN, H.; ZHANG, S.; LIAO, Z. Microporous carbon from a biological waste-stiff silkworm for capacitive energy storage. **Electrochim. Acta**, 220 (2016), pp. 331-339.

GOPALAKRISHNAN, A.; BADHULIKA, S. Effect of self-doped heteroatoms on the performance of biomass-derived carbon for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, 480 (2020), art. no. 228830

GOPALAKRISHNAN, A.; BADHULIKA, S. From onion skin waste to multi-heteroatom self-doped highly wrinkled porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitor device. **Journal of Energy Storage** (2021) 38.

GOPALAKRISHNAN, A.; KONG, C.Y.; BADHULIKA, S. Scalable, large-area synthesis of heteroatom-doped few-layer graphene-like microporous carbon nanosheets from biomass for high-capacitance supercapacitors. **New J. Chem.**, 43 (2019), pp. 1186-1194.

GOPALAKRISHNAN, A.; SAHATIYA, P.; BADHULIKA, S. Low temperature, one-pot green synthesis of tailored carbon nanostructures/reduced graphene oxide composites and its investigation for supercapacitor application. **Materials Letters**, Volume 198, 2017, Pages 46-49.

GOPALAKRISHNAN, A.; SAHATIYA, P.; BADHULIKA, S. Template-assisted electrospinning of bubbled carbon nanofibers as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. **Chem Electro Chem**, 5 (2018), pp. 531-539

GOPALAKRISHNAN, A.; YU, A.; BADHULIKA, S. Three-dimensional nitrogen rich bubbled porous carbon sponge for supercapacitor & pressure sensing applications. **Int. J. Energy Res.**, 44 (2020), pp. 7242-7253

GUO, D.; LI, Z.; LIU, P.; SUN, M. N, P, S co-doped biomass-derived hierarchical porous carbon through simple phosphoric acid-assisted activation for high-performance electrochemical energy storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 46 (2021), Pages 8197-8209.

GUO, Y.; SHI, Z. Q.; CHEN, M. M.; WANG, C. Y. Hierarchical porous carbon derived from sulfonated pitch for electrical double layer capacitors. **J. Power Sources**, 252 (2014), pp. 235-243.

HAN, Y.; LU, Y.; SHEN, S.; ZHONG, Y.; LIU, S.; XIA, X.; TONG, Y.; LU, X. Enhancing the capacitive storage performance of carbon fiber textile by surface and structural modulation for advanced flexible asymmetric supercapacitors. **Adv. Funct. Mater.** 2018, 1806329.

HAO, W.; BJÖRKMAN, E.; LILLIESTRÅLE, M.; HEDIN, N. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. **Appl. Energy**, 112 (2013), pp. 526-532.

HATFIELD-DODDS, S.; SCHANDL, H.; NEWTH, D.; OBERSTEINER, M.; CAI, Y.; BAYNES, T.; WEST, J.; HAVLIK, P. Assessing global resource use and greenhouse emissions to 2050, with ambitious resource efficiency and climate mitigation policies. **J. Clean. Prod.**, 144 (2017), pp. 403-414

HE, X.; LING, P.; YU, M.; WANG, X.; ZHANG, X.; ZHENG, M. Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by ZnCl₂ activation for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Volume 105, 2013, Pages 635-641.

HOU, C. -H.; LIANG, C. D.; YIACOUMI, S.; DAI, S.; TSOURIS, C. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials. **J. Colloid Interface Sci.**, 302 (2006), pp. 54-61.

HOU, C.-H.; LIU, N.-L.; HSU, H.-L.; DEN, W. Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization. **Separation and Purification Technology**, Volume 130, 2014, Pages 7-14.

HSU, A. R.; CHIEN, H.-H.; LIAO, C.-Y.; LEE, C.-C.; TSAI, J. -H.; HSU, C. -C.; CHENG, I. -C.; CHEN, J. -Z. Scan-mode atmospheric-pressure plasma jet processed reduced graphene oxides for quasi-solid-state gel-electrolyte supercapacitors. **Coatings**, 2018, 8, 52.

HU, Y.; ZHAO, T.; ZHU, P.; ZHU, Y.; SHUAI, X.; LIANG, X.; SUN, R.; LU, D. D.; WONG, C-P. Low cost and highly conductive elastic composites for flexible and printable electronics. **J. Mater. Chem. C**, 2016,4, 5839-5848.

HU, Z.; LI, X.; TU, Z.; WANG, Y.; DACRES, O. D.; SUN, Y.; SUN, M.; YAO, H. "Thermal dissolution carbon enrichment" treatment of biomass wastes: Supercapacitor electrode preparation using the residue. **Fuel Processing Technology**, Volume 205 (2020), 106430.

HUANG, H.; CHU, X.; SU, H.; ZHANG, H.; XIE, Y.; DENG, W.; CHEN, N.; LIU, F.; ZHANG, H.; GU, B.; DENG, W.; YANG, W. Massively manufactured paper-based all-solid-state flexible micro-supercapacitors with sprayable MXene conductive inks. **Journal of Power Sources**, Volume 415, 2019, Pages 1-7.

HUO, S.; ZHAO, Y.; ZONG, M.; LIANG, B.; ZHANG, X.; KHAN, I. U.; LI, K. Enhanced supercapacitor and capacitive deionization boosted by constructing inherent N and P external defects in porous carbon framework with a hierarchical porosity. **Electrochimica Acta**, Volume 353, 2020, 136523.

HWANG, S.-W.; HYUN, S.-H. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors. **J. Power Sources**, 172 (2007), pp. 451-459.

IQBAL, M. Z.; ZAKAR, S.; HAIDER, S. S.; AFZAL, A. M.; IQBAL, M. J.; KAMRAN, M. A.; NUMAN, A. Electrodeposited CuMnS and CoMnS electrodes for high-performance asymmetric supercapacitor devices. **Ceramics International**, Volume 46, Issue 13, 2020, Pages 21343-21350.

JAIN, A.; GHOSH, M.; KRAJEWSKI, M.; KURUNGOT, S.; MICHALSKA, M. Biomass-derived activated carbon material from native European deciduous trees as a inexpensive and sustainable energy material for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, 34 (2021), art. no. 102178.

JAYARAMAN, T.; MURTHY, A. P.; ELAKKIYA, V.; CHANDRASEKARAN, S.; NITHYADHARSEN, P.; KHAN, Z.; SENTHIL, R. A.; SHANKER, R.; RAGHAVENDER, M.; KUPPUSAMI, P.; JAGANNATHAN, M.; ASHOKKUMAR, M. Recent development on carbon based heterostructures for their applications in energy and environment: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 64 (2018), pp. 16-59.

JIA, H.; SUN, J.; XIE, X.; YIN, K.; SUN, L. Cicada slough-derived heteroatom incorporated porous carbon for supercapacitor: ultra-high gravimetric capacitance. **Carbon**, 143 (2019), pp. 309-317.

JIANG, J.; BAO, L.; QIANG, Y.; XIONG, Y.; CHEN, J.; GUAN, S.; CHEN, J. Sol-gel process-derived rich nitrogen-doped porous carbon through KOH activation for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Volume 158, 2015, Pages 229-236.

JIANG, X.; GUO, F.; JIA, X.; ZHAN, Y.; ZHOU, H.; QIAN, L. Synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbons from peanut shell as a promising electrode

material for high-performance supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, 30 (2020), art. n°. 101451.

JISHA, M. R.; HWANG, Y. J.; SHIN, J. S.; NAHM, K. S.; KUMAR, T. P.; KARTHIKEYAN, K.; DHANIKAIVELU, N.; KALPANA, D.; RENGANATHAN, N. G.; STEPHAN, A. M. Electrochemical characterization of supercapacitors based on carbons derived from coffee shells. **Materials Chemistry and Physics**, Volume 115, Issue 1, 2009, Pages 33-39.

KHAN, A.; SENTHIL, R. A.; PAN, J.; OSMAN, S.; SUN, Y.; SHU, X. A new biomass derived rod-like porous carbon from tea-waste as inexpensive and sustainable energy material for advanced supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, 335 (2020), art. no. 135588

KIM, J.; KUMAR, R.; BANDODKAR, A. J.; WANG, J. Advanced Materials for Printed Wearable Electrochemical Devices: A Review. **Adv. Electron. Mater.** 2017, 1600260.

KONG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, P.; SONG, X.; XU, H. Synthesis of natural nitrogen-rich soybean pod carbon with ion channels for low cost and large areal capacitance supercapacitor. **Applied Surface Science**, Volume 516, 2020, 146162.

KONNERTH, P.; JUNG, D.; STRATEN, J. W.; RAFFELT, K.; KRUSE, A. Metal oxide-doped activated carbons from bakery waste and coffee grounds for application in supercapacitors. **Materials Science for Energy Technologies**, Volume 4 (2021), Pages 69-80

KREBS, F. C.; TROMHOLT, T.; JØRGENSEN, M. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. **Nanoscale**, 2010, 2, 873-886.

KUMAR, K.; SAXENA, R.; KOTHARI, R.; SURI, D.; KAUSHIK, K.; BOHRA, J. Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscose rayon based activated carbon cloth. **Carbon** 1997; 35, 1842-4.

KUMAR, K. S.; CHOUDHARY, N.; JUNG, Y.; THOMAS, J. Recent advances in two-dimensional nanomaterials for supercapacitor electrode applications. **ACS Energy Lett**, 3 (2018), pp. 482-495.

LEE, Y.-H.; CHANG, K.-H.; HU, C.-C. Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. **J. Power Sources**, 227 (2013), pp. 300-308.

LI, J.; LUO, F.; LIN, T.; YANG, J.; YANG, S.; HE, D.; XIAO, D.; LIU, W. Pomelo peel-based N, O -codoped hierarchical porous carbon material for supercapacitor application. **Chemical Physics Letters**, Volume 753, 2020, 137597.

LI, J.; WANG, X.; HUANG, Q.; GAMBOA, S.; SEBASTIAN, P. J. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. **Journal of Power Sources**, 158 (2006), 784–788.

LI, J.; WU, Q. Activated carbon derived from harmful aquatic plant for high stable supercapacitors. **Chemical Physics Letters**, Volume 691 (2018), Pages 238-242.

LI, W.; CHEN, C.; WANG, H.; LI, P.; JIANG, X.; YANG, J.; LIU, J. Hierarchical porous carbon induced by inherent structure of eggplant as sustainable electrode material for high performance supercapacitor. **Journal of Materials Research and Technology**, Volume 17, 2022, Pages 1540-1552.

LI, Y. B.; ZHANG, D. Y.; HE, J. J.; WANG, Y. L.; ZHANG, X. A.; ZHANG, Y. M.; LIU, X. X.; WANG, K. J.; WANG, Y. Hierarchical porous carbon nanosheet derived from waste engine oil for high-performance supercapacitor application. **Sustain. Energy Fuels**, 3 (2019), pp. 499-507.

LI, Z.; WANG, Y.; XIA, W.; GONG, J.; JIA, S.; ZHANG, J. Nitrogen, phosphorus and sulfur co-doped pyrolyzed bacterial cellulose nanofibers for supercapacitors. **Nanomaterials** 2020, 10, 1912.

LI, Z.; ZHANG, L.; CHEN, X.; LI, B.; WANG, H.; LI, Q. Three-dimensional graphene-like porous carbon nanosheets derived from molecular precursor for high-performance supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, Volume 296, 2019.

LIANG, J.; JIANG, C.; WU, W. Printed flexible supercapacitor: Ink formulation, printable electrode materials and applications. **Appl. Phys. Rev.** 8, 021319 (2021).

LIANG, X.; LIU, R.; WU, X. Biomass waste derived functionalized hierarchical porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitances for supercapacitors. **Microporous and Mesoporous Materials**, Volume 310 (2021), 110659.

LIN, G.; MA, R.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; DONG, X.; WANG, J. KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbon for supercapacitor and electro catalytic oxygen reduction. **Electrochim. Acta**, 261 (2017), pp. 49-57.

LIN, G.; WANG, Q.; YANG, X.; CAI, Z.; XIONG, Y.; HUANG, B. Preparation of phosphorus-doped porous carbon for high performance supercapacitors by one-step carbonization. **RSC Adv.**, 2020, 10, 17768-17776.

LIU, D.; WANG, Y.; QIU, Z.; LI, Y.; WANG, L.; ZHAO, Y.; ZHOU, J. Porous carbons derived from waste printing paper for high rate performance supercapacitors in alkaline, acidic and neutral electrolytes. **RSC Adv.**, 8 (2018), pp. 3974-3981.

LIU, H.; LIU, R.; XU, C.; REN, Y.; TANG, D.; ZHANG, C.; LI, F.; WEI, X.; ZHANG, R. Oxygen–nitrogen–sulfur self-doping hierarchical porous carbon derived from

lotus leaves for high-performance supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, Volume 479, 2020, 228799

LIU, T.; ZHOU, Z.; GUO, Y.; GUO, D.; LIU, G. Block copolymer derived uniform mesopores enable ultrafast electron and ion transport at high mass loadings. **Nat. Commun.**, 10 (2019), pp. 675-683.

LIU, T. T.; LIU, E. H.; DING, R.; LUO, Z. Y.; HU, T. T.; LI, Z. P. Preparation and supercapacitive performance of clew-like porous nanocarbons derived from sucrose by catalytic graphitization. **Electrochim. Acta**, 173 (2015), pp. 50-58.

LIU, Z.; ZHU, Z.; DAI, J.; YAN, Y. Waste biomass based-activated carbons derived from soybean pods as electrode materials for high-performance supercapacitors. **Chemistry Select**, 3 (2018), pp. 5726-5732.

LONG, C.; JIANG, L.; WU, X.; JIANG, Y.; YANG, D.; WANG, C.; WEI, T.; FAN, Z. Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance supercapacitors. **Carbon**, 93 (2015), pp. 412-420.

LU, Q.; LIU, L.; YANG, S.; LIU, J.; TIAN, Q.; YAO, W.; XUE, Q.; LI, M.; WU, W. Facile synthesis of amorphous FeOOH/MnO₂ composites as screen-printed electrode materials for all-printed solid-state flexible supercapacitors. **Journal of Power Sources**, Volume 361, 2017, Pages 31-38.

LU, X.; ZHENG, D.; ZHAI, T.; LIU, Z.; HUANG, Y.; XIE, S.; TONG, Y. Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor. **Energy Environ. Sci.**, 2011, 4, 2915.

LUO, G.-Y.; GU, Y.-J.; LIU, Y.; CHEN, Z.-L.; HUO, Y.-L.; WU, F.-Z.; MAI, Y.; DAI, X.-Y.; DENG, Y. Electrochemical performance of in situ LiFePO₄ modified by N-doped graphene for Li-ion batteries. **Ceramics International**, Volume 47, Issue 8, 2021.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**. 20 (1992) 289-305.

MANSUER, M.; MIAO, L.; ZHU, D.; DUAN, H.; LV, Y.; LI, L.; LIU, M.; GAN, L. Facile construction of highly redox active carbons with regular micropores and rod-like morphology towards high-energy supercapacitors. **Mater. Chem. Front.**, 5 (2021), 3061-3072.

MÁRQUEZ-MONTESINO, F.; TORRES-FIGUEREDO, N.; LEMUS-SANTANA, A.; TREJO, F. Activated carbon by potassium carbonate activation from pine sawdust (*Pinus montezumae* Lamb.). **Chem. Eng. Technol.**, 43 (2020), pp. 1716-1725.

MATSUHISA, N.; KALTENBRUNNER, M.; YOKOTA, T.; JINNO, H.; KURIBARA, K.; SEKITANI, T.; SOMEYA, T. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. **Nat Commun** 6, 7461 (2015).

MIJOWSKA, E.; KALENCZUK, R. J.; TANG, T.; ZIELINSKA, B.; LI, J.; MA, C.; CHEN, X.; LIU, X.; CHU, P. K. Biomass-derived robust three-dimensional porous carbon for high volumetric performance supercapacitors. **J. Power Sources**, 412 (2018), pp. 1-9.

MILLER, E. E.; HUA, Y.; TEZEL, F. H. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, 20 (2018), pp. 30-40.

MISNON, I. I.; ZAIN, N. K. M.; AZIZ, R. A.; VIDYADHARAN, B.; JOSE, R. Electrochemical properties of carbon from oil palm kernel shell for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Volume 174, 2015, Pages 78-86.

MO, F.; ZHANG, H.; WANG, Y.; CHEN, C.; WU, X. Heteroatom-doped hierarchical porous carbon for high performance flexible all-solid-state symmetric supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, Volume 49, 2022, 104122.

MU, J.; WONG, S. I.; LI, Q.; ZHOU, P.; ZHOU, J.; ZHAO, Y.; SUNARSO, J.; ZHUO, S. Fishbone-derived N-doped hierarchical porous carbon as an electrode material for supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 832, 2020, 154950.

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C. E. C.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Production of activated carbons from almond shell. **Fuel Process. Technol.**, 92 (2011a), p. 234.

NABAIS, J. M. V.; TEIXEIRA, J. G.; ALMEIDA, I. Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be used as electrochemical capacitors. **Bioresource Technology**, Volume 102, Issue 3, 2011b, Pages 2781-2787.

NANDA, O. P.; RAVIPATI, M.; DURAI, L.; BADHULIKA, S. Ni-Metal organic framework nanosheets and Ni₃C/biomass porous carbon composite based long cycle life asymmetric supercapacitor. **Materials Research Bulletin**, Volume 168, 2023, 112488.

NAVANEETH, P.; VRINDA, K. V.; KUMAR, A. P.; RAJ, A. S.; NAIR, B. G.; BABU, S. T. G.; SUNEESH, P. V. Studies on fabrication of high-performance flexible printed supercapacitor using cobalt hydroxide nanowires. **Electrochimica Acta**, Volume 430, 2022, 141096.

NAZHIPKYZY, M.; MALTAY, A. B.; ASKARULY, K.; ASSYLKHANOVA, D. D.; SEITKAZINOVA, A. R.; MANSUROV, Z. A. Biomass-derived porous carbon materials for li-ion battery. **Nanomaterials** 2022, 12, 3710.

NIE, Y.; LI, W.; PAN, J.; SENTHIL, R. A.; FERNANDEZ, C.; KHAN, A.; SUN, Y.; LIU, J. Preparation of 3D spherical Ni/Al LDHs with significantly Enhanced electrochemical performance as a superior cathode material for Ni/MH batteries. **Electrochim. Acta**, 289 (2018), pp. 333-341.

NOORI, A.; EL-KADY, M. F.; RAHMANIFAR, M. S.; KANER, R. B.; MOUSAVI, M. F. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. **Chem. Soc. Rev.**, 48 (2019), pp. 1272-1341.

OKHAY, O.; TKACH, A.; GALLO, M. J. H.; OTERO-IRURUETA, G.; MIKHALEV, S.; STAITI, P.; LUFRANO, F. Energy storage of supercapacitor electrodes on carbon cloth enhanced by graphene oxide aerogel reducing conditions. **Journal of Energy Storage**, Volume 32, 2020a, 101839.

OKHAY, O.; TKACH, A.; STAITI, P.; LUFRANO, F. Long term durability of solid-state supercapacitor based on reduced graphene oxide aerogel and carbon nanotubes composite electrodes. **Electrochimica Acta**, Volume 353, 2020b, 136540.

OKONKWO, C. A.; LV, T.; HONG, W.; LI, G.; HUANG, J.; DENG, J.; JIA, L.; WU, M.; LIU, H.; GUO, M. The synthesis of micromesoporous carbon derived from nitrogen-rich spirulina extract impregnated castor shell based on biomass self-doping for highly efficient supercapacitor electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 825 (2020), 154009.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; PALMISANO, G. Flexible Solar Cells. **Chem. Sus. Chem.** Volume1, Issue11, November 24, 2008, Pages 880-891.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **J. Power Sources**, 157 (2006), p. 11.

PECH, D.; BRUNET, M.; DUROU, H.; HUANG, P.; MOCHALIN, V.; GOGOTSI, Y.; TABERNA, P. L.; SIMON, P. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. **Nat. Nanotechnol.**, 5 (2010), p. 651.

PENGOU, M.; NGOUNÉ, B.; TCHAKOUTÉ, H. K.; NANSEU, C. P. N.; NGAMENI, E. Utilization of geopolymer cements as supercapacitors: influence of the hardeners on their properties. **SN Appl. Sci.** 2, 1138 (2020).

RAJANGAM, K.; AMUTHAMEENA, S.; THANGAVEL, S.; SANJANADEV, V. S.; BALRAJ, B. Synthesis and characterisation of Ag incorporated TiO₂ nanomaterials for supercapacitor applications. **Journal of Molecular Structure**, Volume 1219, 2020, 128661.

RANI, M. U.; NANAJI, K.; RAO, T. N.; DESHPANDE, A. S. Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 471 (2020), art. no. 228387.

RUIZ, V.; BLANCO, C.; RAYMUNDO-PIÑERO, E.; KHOMENKO, V.; BÉGUIN, F.; SANTAMARIA, R. Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. **Electrochim. Acta**, 52 (2007), pp. 4969-4973.

RUSTAMAJI, H.; PRAKOSO, T.; DEVIANTO, H.; WIDIATMOKO, P.; KURNIA, K. A. Facile synthesis of N, S-modified activated carbon from biomass residue for promising supercapacitor electrode applications. **Bioresource Technology Reports**, Volume 21, 2023, 101301.

SADEGHI, E.; GHOLAMI, M. M.; HAMZEH, M.; ALAVI, S. M. M.; SAIF, M. A systematic overview of power electronics interfaced electrochemical impedance spectroscopy for energy storage systems, **Journal of Energy Storage**, Volume 62, 2023, 106850

SAQUIB, M.; NAYAK, R.; DEVADIGA, D.; SELVAKUMAR, M.; PARAMASIVAM, S.; GHOSH, C.; SUDHAKAR, Y. N.; SENTHILKUMAR, S. Printed flexible supercapacitor from conductive ink of graphite nanocomposite blended with Co_3O_4 to facilitate the fabrication of energy storage device. **Journal of Energy Storage**, Volume 72, Part E, 2023, 108800.

SCHOETZ, T.; GORDON, L. W.; IVANOV, S.; BUND, A.; MANDLER, D.; MESSINGER, R. J. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. **Electrochimica Acta**, Volume 412, 2022, 140072.

SERAFIN, J.; BACA, M.; BIEGUN, M.; MIJOWSKA, E.; KALEŃCZUK, R. J.; SREŃSCEK-NAZZAL, J.; MICHALKIEWICZ, B. Direct conversion of biomass to nanoporous activated biocarbons for high CO_2 adsorption and supercapacitor applications. **Applied Surface Science**, Volume 497, 2019.

SHAN, Y. -Q.; XU, Z. -X.; DUAN, P. -G.; FAN, H. -L.; HU, X.; LUQUE, R. Nitrogen- and sulfur-doped carbon obtained from direct hydrothermal carbonization of cellulose and ammonium sulfate for supercapacitor applications. **ACS Sustain. Chem. Eng.** 2020, 8, 15809–15814.

SHI, F.; LI, L.; WANG, X.-L.; GU, C.-D.; TU, J.-P. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. **RSC Adv.** (2014), p. 41911, 14 08.

SHRESTHA, R. L.; SHRESTHA, T.; TAMRAKAR, B. M.; SHRESTHA, R. G; MAJI, S.; ARIGA, K.; SHRESTHA, L. K. Nanoporous Carbon Materials Derived from Washnut Seed with Enhanced Supercapacitance. **Materials** (2020), 13(10), 2371.

SUN, G.; LIU, J.; ZHANG, X.; WANG, X.; LI, H.; YU, Y.; HUANG, W.; ZHANG, H.; CHEN, P. Fabrication of ultralong hybrid microfibers from nanosheets of reduced graphene oxide and transition-metal dichalcogenides and their application as supercapacitors. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 53 (2014), pp. 12576-12580.

SUN, Y.; XUE, S.; SUN, J.; LI, X.; OU, Y.; ZHU, B.; DEMIR, M. Silk-derived nitrogen-doped porous carbon electrodes with enhanced ionic conductivity for high-performance supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 645, 2023, Pages 297-305.

TAER, E.; APRIWANDI, A.; CHOW, S.; TASLIM, R. Integrated pyrolysis approach of self-O-doped hierarchical porous carbon from yellow mangosteen fruit for

excellent solid-state supercapacitor volumetric performance. **Diamond and Related Materials**, Volume 135, 2023a.

TAER, E.; APRIWANDI, A.; MUSTIKA, W. S.; MARDIAH, M. A.; TASLIM, R. An environmental approach in production of activated carbon monolithic derived from garlic peels for supercapacitor application. **Trends in Sciences**, Volume 20, Number 1, January 2023b.

TAGLIAFERRI, S.; PANAGIOTOPOULOS, A.; MATTEVI, C. Direct ink writing of energy materials. **Mater. Adv.**, 2 (2021), pp. 540-563.

TAN, J.; CHEN, H.; GAO, Y.; LI, H. Nitrogen-doped porous carbon derived from citric acid and urea with outstanding supercapacitance performance. **Electrochimica Acta**, Volume 178 (2015), Pages 144-152.

TASLIM, R.; REFANZA, R.; HAMDY, M. I.; APRIWANDI, A.; TAER, E. One-step strategy of 3D hierarchical porous carbon with self-heteroatom-doped derived bread waste for high-performance supercapacitor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Volume 171, 2023.

TENG, Y.; LIU, E.; DING, R.; LIU, K.; LIU, R.; WANG, L.; YANG, Z.; JIANG, H. Bean dregs-based activated carbon/copper ion supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Volume 194, 2016, Pages 394-404.

TU, Q.; LI, X.; XIONG, Z.; WANG, H.; FU, J.; CHEN, L. Screen-printed advanced all-solid-state symmetric supercapacitor using activated carbon on flexible nickel foam. **Journal of Energy Storage**, Volume 53, 2022, 105211.

TU, Q.; ZHANG, Q.; SUN, X.; WANG, J.; LIN, B.; CHEN, L.; LIU, J.; DENG, Z. Construction of three-dimensional nickel-vanadium hydrotalcite with ball-flower architecture for screen-printed asymmetric supercapacitor. **Applied Surface Science**, Volume 615, 2023, 156347.

VIJAYAN, B. L.; MISON, I. I.; ANILKUMAR, G. M.; YANG, C. -C.; JOSE, R. Void-size-matched hierarchical 3D titania flowers in porous carbon as an electrode for high-density supercapacitive charge storage. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 858, 2021, 157649.

VINAYAGAM, M.; BABU, R. S.; SIVASAMY, A.; DE BARROS, A. L. F. Biomass-derived porous activated carbon from *Syzygium cumini* fruit shells and *Chrysopogon zizanioides* roots for high-energy density symmetric supercapacitors. **Biomass and Bioenergy**, 143 (2020), art. n°. 105838.

WAN, L.; CHEN, D.; LIU, J.; ZHANG, Y.; CHEN, J.; DU, C.; XIE, M. Facile preparation of porous carbons derived from orange peel via basic copper carbonate activation for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 823 (2020), 153747.

WAN, L.; HU, J.; LIU, J.; XIE, M.; ZHANG, Y.; CHEN, J.; DU, C.; TIAN, Z. Heteroatom-doped porous carbons derived from lotus pollen for supercapacitors:

Comparison of three activators. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 859, 2021, 158390.

WAN, L.; WANG, J.; XIE, L.; SUN, Y.; LI, K. Nitrogen-enriched hierarchically porous carbons prepared from polybenzoxazine for high-performance supercapacitors. **ACS Appl. Mater. Inter.**, 6 (2014), pp. 15583-15596.

WANG, C.; SUN, L.; ZHOU, Y.; WAN, P.; ZHANG, X.; QIU, J. P/N co-doped microporous carbons from H₃PO₄-doped polyaniline by in situ activation for supercapacitors. **Carbon**, Volume 59, 2013, Pages 537-546.

WANG, D.; LIU, S.; FANG, G.; GENG, G.; MA, J. From trash to treasure: direct transformation of onion husks into three-dimensional interconnected porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors in organic electrolyte. **Electrochimica Acta**, Volume 216, 2016, Pages 405-411.

WANG, D.; XU, Z.; LIAN, Y.; BAN, C.; ZHANG, H. Nitrogen self-doped porous carbon with layered structure derived from porcine bladders for high-performance supercapacitors. **J. Colloid Interface Sci.**, 542 (2019), pp. 400-409.

WANG, H. Q.; LI, Z. S.; HUANG, Y. G.; LI, Q. Y.; WANG, X. A novel hybrid supercapacitor based on spherical activated carbon and spherical MnO₂ in a non-aqueous electrolyte. **J. Mater. Chem.**, 20 (2010), pp. 883-889.

WANG, J.; KASKEL, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. **J. Mater. Chem.**, 22 (2012), pp. 23710-23725.

WANG, M.-X.; HE, D.; ZHU, M.; WU, L.; WANG, Z.; HUANG, Z.-H.; YANG, H. Green fabrication of hierarchically porous carbon microtubes from biomass waste via self-activation for high-energy-density supercapacitor. **Journal of Power Sources**, Volume 560, 2023, 232703.

WANG, S.; LIU, N.; YANG, C.; LIU, W.; SU, J.; LI, L.; YANG, C.; GAO, Y. Fully screen printed highly conductive electrodes on various flexible substrates for asymmetric supercapacitors. **RSC Adv.**, 2015, 5, 85799-85805.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chem. Soc. Na.**, 45 (2016), pp. 5925-5950.

WEI, T.; WEI, X.; YANG, L.; XIAO, H.; GAO, Y.; LI, H. A one-step moderate-explosion assisted carbonization strategy to sulfur and nitrogen dual-doped porous carbon nanosheets derived from camellia petals for energy storage. **Journal of Power Sources**, Volume 331, 2016.

WEI, W.; CHEN, Z.; ZHANG, Y.; CHEN, J.; WAN, L.; DU, C.; XIE, M.; GUO, X. Full-faradaic-active nitrogen species doping enables high-energy-density carbon-based supercapacitor. **J. Energy Chem.**, 48 (2020), pp. 277-284.

WU, J.; XIA, M.; ZHANG, X.; CHEN, Y.; SUN, F.; WANG, X.; YANG, H.; CHEN, H. Hierarchical porous carbon derived from wood tar using crab as the template: Performance on supercapacitor. **Journal of Power Sources**, Volume 455 (2020), 227982.

WU, X.; JIANG, L.; LONG, C.; FAN, Z. From flour to honeycomb-like carbon foam: Carbon makes room for high energy density supercapacitors. **NANO Energy**, 13 (2015), pp. 527-536.

XIE, M.; MENG, H.; CHEN, J.; ZHANG, Y.; DU, C.; WAN, L.; CHEN, Y. High-volumetric supercapacitor performance of ordered mesoporous carbon electrodes enabled by the faradaic-active nitrogen doping and decrease of microporosity. **ACS Appl. Energy Mater.**, 4 (2021), pp. 1840-1850.

XIONG, C.; LI, M.; HAN, Q.; ZHAO, W.; DAI, L.; NI, Y. Screen printing fabricating patterned and customized full paper-based energy storage devices with excellent photothermal, self-healing, high energy density and good electromagnetic shielding performances. **Journal of Materials Science & Technology**, Volume 97, 2022, Pages 190-200.

XIONG, C.; WANG, T.; HAN, J.; ZHANG, Z.; NI, Y. Recent Research Progress of Paper-Based Supercapacitors Based on Cellulose. **Energy Environ. Mater.** e12651, 2023.

XU, B.; HOU, S.; CAO, G.; WU, F.; YANG, Y. Sustainable nitrogen-doped porous carbon with high surface areas prepared from gelatin for supercapacitors. **J. Mater. Chem.**, 22 (2012), p. 19088.

XU, P.; TONG, J.; ZHANG, L.; YANG, Y.; CHEN, X.; WANG, J.; ZHANG, S. Dung beetle forewing-derived nitrogen and oxygen self-doped porous carbon for high performance solid-state supercapacitors. **J. Alloys Compd**, 892 (2022), Article 162129.

XUE, B.; WANG, X.; FENG, Y.; CHEN, Z.; LIU, X. Self-template synthesis of nitrogen-doped porous carbon derived from rice husks for the fabrication of high volumetric performance supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, 30 (2020), art. n°. 101405.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, 46 (2015), pp. 218-235.

YAKABOYLU, G. A.; JIANG, C.; YUMAK, T.; ZONDLO, J. W.; WANG, J.; SABOLSKY, E. M. Engineered hierarchical porous carbons for supercapacitor applications through chemical pretreatment and activation of biomass precursors. **Renewable Energy**, Volume 163 (2021), Pages 276-287.

YANG, V.; SENTHIL, R. A.; PAN, J.; KUMAR, T. R.; SUN, Y.; LIU, X. Hierarchical porous carbon derived from jujube fruits as sustainable and ultrahigh capacitance

material for advanced supercapacitors. **J. Colloid Interface Sci.**, 579 (2020), pp. 347-356.

YANG, W.; HU, Z.; ZHANG, C.; GUO, Y.; ZHAO, J. Screen printing preparation of high-performance flexible planar micro-supercapacitors based on MoS₂ nanoparticles decorated electrochemically exfoliated graphene. **Electrochimica Acta**, Volume 429, 2022, 141041.

YE, R.; CAI, J.; PAN, Y.; QIAO, X.; SUN, W. Microporous carbon from malva nut for supercapacitors: effects of primary carbonizations on structures and performances. **Diamond and Related Materials**, Volume 105 (2020), 107816.

YUE, X.; PAN, J.; SUN, Y.; WANG, Z. Synthesis and electrochemical properties of nano-micro spherical β -Ni(OH)₂ with super high charge-discharge speed. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 51 (2012), pp. 8358-8365.

ZANG, L.; QIAO, X.; LIU, Q.; YANG, C.; HU, L.; YANG, J.; MA, Z. High-performance solid-state supercapacitors with designable patterns based on used newspaper. **Cellulose** 27, 1033–1042 (2020).

ZHANG, H.; YAN, B.; ZHAO, H.; QI, J.; ZHOU, C.; PENG, Z.; HAN, J. Hollow nanostructure boosts the surface capacitive charge storage of NiCo-LDH derived from metal-organic framework for high performance asymmetric supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 896, 2022, 163019.

ZHANG, J. M.; HUA, Q.; LI, J.; YUAN, J.; PEIJS, T.; DAI, Z.; ZHANG, Y.; ZHENG, Z.; ZHENG, L.; TANG, J. Cellulose-derived highly porous three-dimensional activated carbons for supercapacitors. **ACS Omega**, 3 (2018), pp. 14933-14941.

ZHANG, L.; LI, K.; ZHU, X. Study on two-step pyrolysis of soybean stalk by TG-FTIR and Py-GC/MS. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 127 (2017), pp. 91-98.

ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chem. Soc. Na.**, 38 (2009), pp. 2520-2531.

ZHANG, S.; HUANG, Y.; RUAN, Y.; WANG, J.; HAN, X.; SUN, X. Electrostatic self-assembly of citrus based carbon nanosheets and MXene: Flexible film electrodes and patterned interdigital electrodes for all-solid supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, Volume 58, 2023, 106392.

ZHANG, Y.; YUE, P.; ZHANG, C.; WANG, Y.; WU, X. Facile synthesis of three-dimensional interconnected porous carbon for high performance supercapacitor. **Diam. Relat. Mater.** 2023, 136, 109941.

ZHANG, Y. Z.; WANG, Y.; CHENG, T.; YAO, L. Q.; LI, X.; LAI, W. Y.; Huang, W. Printed supercapacitors: materials, printing and applications. **Chem. Soc. Rev.**, 48 (2019), pp. 3229-3264.

ZHAO, Y.; UM, J.; WANG, Y.; LIU, Y.; WANG, H.; SONG, H. Preparation of hierarchical porous carbon through one-step KOH activation of coconut shell biomass for high-performance supercapacitor. **J. Mater Sci: Mater Electron** 34, 527 (2023).

ZHAO, Z.; XIE, Y. Electrochemical supercapacitor performance of boron and nitrogen co-doped porous carbon nanowires. **Journal of Power Sources**, Volume 400 (2018), Pages 264-276.

ZHENG, L. -H.; CHEN, M. -H.; LIANG, S. -X.; LÜ, Q.- F. Oxygen-rich hierarchical porous carbon derived from biomass waste-kapok flower for supercapacitor electrode. **Diamond and Related Materials**, Volume 113, 2021, 108267.

ZHOU, H.; HAN, G.; XIAO, Y.; CHANG, Y.; ZHAI, H.-J. Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors. **J. Power Sources**, 263 (2014), pp. 259-267.