

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“APROVECHAMIENTO DE *ZEA MAYS L.* (MAÍZ MORADO) PARA LA SÍNTESIS DE NP-Ag Y CARBÓN ACTIVADO EN EL DESARROLLO DE SUPERCAPACITORES”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

**EMILY GUISSSEL HUAROTE GARCIA**

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

CO-ASESORES

Dra. IVONNE ELIANA MONJE LÓPEZ

Dr. GABRIEL ÁNGEL PLANES

LIMA-PERÚ

2022

***DEDICATORIA:***

A ti, madrina, por amarme,  
cuidarme y apoyarme hasta donde  
Dios lo permitió. Tus enseñanzas  
nunca serán olvidadas.

A ti, mamá, por siempre creer en  
mí. Tu esfuerzo, dedicación y  
sabios consejos son mi impulso  
para seguir adelante cada día.

A mi pareja, por estar en cada  
momento junto a mí y cuidarme.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios, por las personas tan maravillosas que forman parte de mi vida. Por los amigos, compañeros y profesionales que tuve la dicha de conocer e hicieron posible el desarrollo de este trabajo de investigación.

Les debo un profundo agradecimiento:

A mi madre Carmen, por su apoyo constante, su amor incondicional y su taza de té que nunca faltaba en mi escritorio en los días interminables frente a la computadora.

A mi madrina Marisol, que hoy no está conmigo, pero estoy segura, que le hubiese encantado verme recibir este importante logro con su preciosa sonrisa. Su memoria me acompañará eternamente.

A mi *partner for life*, por su paciencia, cariño y comprensión, incluso en los días no tan buenos.

A mi asesora Dra. Angélica Baena Moncada, por el apoyo, la seguridad y la confianza que me ha brindado durante el desarrollo de esta tesis. He aprendido mucho de ella y espero seguir aprendiendo.

A mis co-asesores, Dra. Ivonne Monje y Dr. Gabriel Planes, por su valioso tiempo invertido en la revisión cuidadosa de este trabajo. Les agradezco sus consejos académicos, sugerencias y experiencias profesionales que ayudaron a la mejora de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio, por los momentos divertidos compartidos. Cada uno tiene su propia esencia y juntos complementan el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada.

Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) y PROCENCIA por el financiamiento otorgado en el Contrato C.026-2019-FONDECYT-BM-INC-INV.

## Índice de contenido

<b>Capítulo I: Introducción</b> .....	- 1 -
<b>1.1. Introducción</b> .....	- 1 -
<b>1.2. Justificación</b> .....	- 1 -
<b>1.3. Planteamiento y formulación del problema</b> .....	- 3 -
<b>1.4. Hipótesis</b> .....	- 4 -
<b>1.5. Objetivos</b> .....	- 4 -
<b>1.5.1. Objetivo general</b> .....	- 4 -
<b>1.5.2. Objetivos específicos</b> .....	- 4 -
<b>Capítulo II: Fundamento teórico</b> .....	- 6 -
<b>2.1. Estado del arte</b> .....	- 6 -
<b>2.2. Marco Teórico</b> .....	- 12 -
<b>2.2.1. Residuos</b> .....	- 12 -
<b>2.2.2. Biomasa lignocelulósica</b> .....	- 12 -
<b>2.2.3. Metabolitos secundarios</b> .....	- 20 -
<b>2.2.4. Nanopartículas</b> .....	- 21 -
<b>2.2.5. Maíz morado (<i>Zea mays L.</i>)</b> .....	- 24 -
<b>Capítulo III: Parte experimental</b> .....	- 27 -
<b>3.1. Materiales y reactivos</b> .....	- 27 -
<b>3.2. Metodología</b> .....	- 27 -
<b>3.2.1. Extracción de compuestos orgánicos</b> .....	- 27 -
<b>3.2.2. Síntesis de NP-Ag</b> .....	- 28 -
<b>3.2.3. Síntesis de CA</b> .....	- 28 -
<b>3.2.4. Caracterización fisicoquímica</b> .....	- 29 -
<b>3.2.5. Caracterizaciones electroquímicas</b> .....	- 29 -
<b>3.3. Desarrollo experimental</b> .....	- 29 -
<b>3.3.1. Recolección y secado de coronta de maíz morado</b> .....	- 29 -
<b>3.3.2. Extracción de compuestos orgánicos</b> .....	- 30 -
<b>3.3.3. Síntesis de nanopartículas de plata (NP-Ag)</b> .....	- 31 -
<b>3.3.4. Síntesis de carbón activado</b> .....	- 32 -
<b>3.3.5. Métodos de caracterización</b> .....	- 33 -
<b>Capítulo IV: Resultados y discusión de resultados</b> .....	- 37 -
<b>4.1. Extracción y caracterización de compuestos orgánicos</b> .....	- 37 -
<b>4.1.1. Reconocimiento de flavonoides</b> .....	- 38 -

4.1.2.	Reconocimiento de antocianinas .....	- 39 -
4.1.3.	Cuantificación de antocianinas – pH diferencial .....	- 40 -
4.1.4.	Identificación por FTIR.....	- 41 -
4.1.5.	Identificación por UV-Vis.....	- 42 -
4.2.	Síntesis y caracterización de NP-Ag.....	- 43 -
4.2.1.	Efecto Tyndall.....	- 44 -
4.2.2.	Mecanismo de síntesis propuesto de las NP-Ag.....	- 45 -
4.2.3.	Espectroscopía UV-Vis.....	- 48 -
4.2.4.	Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	- 49 -
4.2.5.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	- 51 -
4.2.6.	Difracción de rayos X.....	- 52 -
4.3.	Síntesis y caracterización de carbón activado .....	- 53 -
4.3.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	- 53 -
4.3.2.	Espectroscopía FTIR.....	- 54 -
4.3.3.	Microscopía Raman .....	- 56 -
4.3.4.	Análisis de fisisorción de N <sub>2</sub> .....	- 57 -
4.3.5.	Caracterización electroquímica .....	- 60 -
4.3.6.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	- 66 -
4.3.7.	Estabilidad .....	- 69 -
	Conclusiones.....	- 71 -
	Recomendaciones .....	- 72 -
	Referencias bibliográficas.....	- 73 -
	Anexos 1.....	- 90 -
	Anexos 2.....	- 91 -
	Anexos 3.....	- 92 -
	Anexos 4.....	- 93 -
	Anexos 5.....	- 94 -
	Anexos 6.....	- 95 -

## Índice de figuras

Figura 1. Estructura de los materiales lignocelulósicos. Fuente: Domínguez 2018.....	- 13 -
Figura 2. Distribución de las materias primas del carbón activado. Referencia: Sánchez Paredes 2018.....	- 14 -
Figura 3. Potencia específica frente a energía específica para varios dispositivos de almacenamiento de energía. Referencia: Amado I., 2015.....	- 17 -
Figura 4. Diagrama esquemático del capacitor eléctrico de doble capa cargado y descargado. Fuente Wu y Xu, 2014.....	- 18 -
Figura 5. Esquema de las diferentes estrategias utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas. Referencia: Iravani S., 2011.....	- 23 -
Figura 6. Estructura de antocianinas. Referencia: Morales J., 2018.....	- 26 -
Figura 7. Tipos de isoterma. Referencia: Gallego Villada, 2020.....	- 35 -
Figura 8. Estructura química de los antocianidicos Referencia: Herrera Aliaga, 2017.....	- 37 -
Figura 9. Identificación de flavonoides en extracto (A) etanólico - flavonona y (B) acuoso - flavona proveniente de coronta de Zea mays L.....	- 38 -
Figura 10. Reacción Shinoda Fuente: Fajardo - Romero, A. et al.,2016.....	- 38 -
Figura 11. Reconocimiento de antocianinas. (A) Extracto acuoso. (B) Extracto etanólico. (1) pH 1,5 (2) pH 6,5 (3) pH 9.....	- 39 -
Figura 12. Transformaciones moleculares en función del pH para la cianidina.....	- 39 -
Figura 13. Espectro FTIR del extracto etanólico y acuoso.....	- 41 -
Figura 14. Espectro UV-Vis del extracto etanólico y acuoso.....	- 42 -
Figura 15. NP-Ag a partir del extracto etanólico.....	- 43 -
Figura 16. NP-Ag a partir del extracto acuoso.....	- 44 -
Figura 17. Efecto Tyndall de las NP-Ag a partir del extracto etanólico.....	- 44 -
Figura 18. Efecto Tyndall de las NP-Ag a partir del extracto acuoso.....	- 45 -
Figura 19. Transformaciones estructurales de cianidin-3-glucósido en solución ácida a neutra y las diferentes posibilidades de unión de iones metálicos ( $Me^+$ ) Referencia: Fedenko et al., 2017.-	- 46 -
Figura 20. Mecanismo propuesto en la síntesis de NP-Ag.....	- 47 -
Figura 21. Espectro UV-Vis de NP-Ag a partir de extracto etanólico a diferentes concentraciones de $AgNO_3$ A) $10\text{ mmol L}^{-1}$ , B) $1\text{ mmol L}^{-1}$ , C) $0,5\text{ mmol L}^{-1}$ , D) $0,1\text{ mmol L}^{-1}$ .....	- 48 -
Figura 22. Espectro UV-Vis de NP-Ag a partir de extracto acuoso a diferentes concentraciones de $AgNO_3$ A) $10\text{ mmol L}^{-1}$ , B) $1\text{ mmol L}^{-1}$ , C) $0,5\text{ mmol L}^{-1}$ , D) $0,1\text{ mmol L}^{-1}$ . .....	- 49 -
Figura 23. Comparación del radio hidrodinámico a diferentes concentraciones de agente precursor ( $AgNO_3$ ) con extracto (1) acuoso y (2) etanólico.....	- 51 -
Figura 24. SEM de NP-Ag a partir de extracto etanólico a diferentes concentraciones de $AgNO_3$ A) NP-Ag-2A, B) NP-Ag-3B. C) NP-Ag-3C.....	- 52 -
Figura 25. Difractogramas de NP-Ag.....	- 53 -
Figura 26. Carbón activado proveniente de Zea mays L. a $700^\circ\text{C}$ con diferentes concentraciones de KOH A) 0% B) 10% C) 20% y D) 30%.....	- 54 -
Figura 27. Espectro FTIR de los CA sintetizados.....	- 55 -
Figura 28. Espectro Raman de los carbones activados.....	- 57 -
Figura 29. Isotermas de adsorción - desorción de $N_2$ para los CA-10% y CA-20%.....	- 59 -
Figura 30. Curvas de distribución de tamaño de poro.....	- 59 -
Figura 31. Comparaciones a diferentes velocidades de barrido $5 - 200\text{ mVs}^{-1}$ en electrolito $1\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30%.....	- 61 -

Figura 32. Comparaciones de CV a diferentes velocidades de barrido 5 - 200 mVs <sup>-1</sup> en electrolito 1 mol L <sup>-1</sup> KOH de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30% .....	- 61 -
Figura 33. Comparaciones de VC de los diferentes CA a una velocidad de 5 mVs <sup>-1</sup> en (A) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mmol L <sup>-1</sup> (B) KOH 1 mmol L <sup>-1</sup> .....	- 62 -
Figura 34. Experimento de carga-descarga galvanostática en medio ácido (1mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30% .....	- 64 -
Figura 35. Experimento de carga-descarga galvanostática en medio básico (1mol L <sup>-1</sup> KOH) de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30% .....	- 64 -
Figura 36. A) Gráficos de Nyquist en electrolito de 1 mol L <sup>-1</sup> KOH a temperatura ambiente y Diagramas de ángulo de fase y módulo de Bode correspondiente a B) CA-10% C) CA-20% y D) CA-30%.....	- 68 -
Figura 37. Circuito equivalente de una celda de electroquímica (Circuito de Randles) para los CA-10% , CA-20% y CA-30% .....	- 68 -
Figura 38. Estabilidad del CA-10% y CA-20% durante 1000 ciclos en 1 mmol L <sup>-1</sup> KOH a 0,5 A g <sup>-1</sup> .....	- 70 -
Figura 39. Ajuste a partir del circuito equivalente para el CA-10% .....	- 90 -
Figura 40. Ajuste a partir del circuito equivalente para el CA-20% .....	- 91 -
Figura 41. Ajuste a partir del circuito equivalente para el CA-30% .....	- 92 -

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Datos de las investigaciones relacionadas a las nanopartículas provenientes de diferentes drogas vegetales .....	- 8 -
<b>Tabla 2.</b> Datos de las investigaciones relacionadas a los carbones activados provenientes de diferentes residuos.....	- 11 -
<b>Tabla 3.</b> Comparación de las propiedades de baterías, capacitores convencionales y supercapacitores .....	- 17 -
<b>Tabla 4.</b> Clasificación taxonómica del maíz morado ( <i>Zea mays</i> L).....	- 24 -
<b>Tabla 5.</b> Composición fisicoquímica del grano y coronta.....	- 25 -
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje de antocianinas en el maíz morado.....	- 25 -
<b>Tabla 7.</b> Relación v/v entre extracto y $\text{AgNO}_3$ .....	- 31 -
<b>Tabla 8.</b> Relación NP-Ag sintetizadas.....	- 31 -
<b>Tabla 9.</b> Relación p/p entre KOH y AguaMiliQ.....	- 33 -
<b>Tabla 10.</b> Relación de carbones activados sintetizados.....	- 33 -
<b>Tabla 11.</b> Absorbancia de cada extracto (etanólico o acuoso) a pH 1 y pH 4.....	- 40 -
<b>Tabla 12.</b> Cuantificación de antocianinas.....	- 40 -
<b>Tabla 13.</b> Grupos funcionales presentes en el extracto etanólico y acuoso.....	- 42 -
<b>Tabla 14.</b> Cuadro comparativo de las longitudes de onda entre NP-Ag- $\text{H}_2\text{O}$ y NP-Ag-EtOH.....	- 49 -
<b>Tabla 15.</b> Diámetro hidrodinámico y polidispersidad de NP-Ag a partir del extracto etanólico. . -	50 -
<b>Tabla 16.</b> Diámetro hidrodinámico y polidispersidad de NP-Ag a partir del extracto acuoso. -	50 -
<b>Tabla 17.</b> Grupos funcionales presentes en los CA.....	- 55 -
<b>Tabla 18.</b> Valores de ID/IG de los carbones activados .....	- 57 -
<b>Tabla 19.</b> Parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de adsorción - desorción de $\text{N}_2$ de los CA.....	- 60 -
<b>Tabla 20.</b> Capacitancia a partir de VC de los diferentes carbones activados a $5 \text{ mV s}^{-1}$ en diferentes electrolitos .....	- 62 -
<b>Tabla 21.</b> Tiempo de descarga de los diferentes CA.....	- 65 -
<b>Tabla 22.</b> Capacitancia a partir de Carga-Descarga galvanostática de los diferentes carbones activados a $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	- 66 -
<b>Tabla 23.</b> Capacitancia y parámetros del circuito equivalente a partir de Espectroscopia de impedancia electroquímica de los diferentes carbones activados entre $0.01 - 1000 \text{ A g}^{-1}$ .....	- 69 -

## Índice de abreviaturas

C	Capacitancia
CA	Carbón activado
CMM	Coronta de maíz morado
DRX	Difracción de Rayos-X
DLS	Dispersión Dinámica de luz dinámica
EDLC	Capacitores electroquímicos de doble capa
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
MIDAGRI	Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego
MINAM	Ministerio de Ambiente
MM	Maíz morado
NM	Nanopartículas metálicas
NP-Ag	Nanopartículas de plata
NP	Nanopartículas
REDOX	Reducción - Oxidación
RO	Residuos orgánicos
RS	Residuos sólidos
SC	Supercapacitores
SEM	Microscopía electrónica de barrido
VC	Voltamperometría cíclica

## Resumen

En esta investigación se propone la preparación de carbón activado (CA) para su empleo en electrodos de supercapacitores y nanopartículas de plata (NP), donde la coronta del fruto *Zea mays L* (maíz morado) sirve como material de partida y su extracto como agente reductor, respectivamente. El método consistió en evaluar las condiciones óptimas para la síntesis de las NP y del CA. Específicamente, en el caso de las NP, se establecieron como variables la concentración de agente precursor ( $\text{AgNO}_3$ ) y la relación v/v de agente precursor y agente reductor. Las NP se analizaron por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR), se evidenciaron los picos de transmitancia de longitudes de onda para: grupo hidroxilo, carbonilo, alquenos, entre otras, presentes en el agente reductor (extracto etanólico y acuoso). Adicionalmente se caracterizaron las NPs por espectroscopía UV-Vis para evidenciar el plasmón superficial entre 400 – 430 nm. Por medio de la técnica de Dispersión dinámica de luz (DLS) se obtuvieron NP con diámetro entre 33.8 – 356.4 nm y por microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó la forma esférica y la presencia de algunas NPs con un tamaño inferior a 50 nm. Finalmente, por difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron los picos característicos correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura cúbica centrada en las caras de la plata metálica. Por otro lado, los CAs se sintetizaron a partir de la coronta del fruto *Zea mays L*. mediante activación química con KOH a diferentes concentraciones (5%, 10%, 20% y 30% p/v) obteniéndose carbones con diferentes porosidades que se caracterizaron por FTIR, RAMAN, SEM/EDS, análisis de fisorción de  $\text{N}_2$  y electroquímicamente. Entre los diferentes CAs la mayor capacitancia se obtuvo del CA-10% a partir de voltamperometría cíclica (VC) en el electrolito de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  fue de  $179.43 \text{ F g}^{-1}$  y  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  fue de  $110.78 \text{ F g}^{-1}$ , ambos a una velocidad de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Similarmente, para la misma muestra, por medio de cronopotenciometría (curvas de carga – descarga) se obtuvieron valores de hasta  $195.25 \text{ F g}^{-1}$  en  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  y  $116 \text{ F g}^{-1}$  en  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ . Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se determinó la resistencia interna de los carbones activados a altas frecuencias y su comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, finalmente se observó la morfología de los diferentes macroporos ( $> 50 \text{ nm}$ ) de los CAs por FE-SEM/EDS.

## Abstract

In this research, the synthesis of activated carbon (AC) for supercapacitors and nanoparticles (NP) is proposed, where the corn cob of *Zea mays L.* acts as starting material and its extract as reducing agent, respectively. The method consists of evaluate the optimal conditions for the synthesis of NP and AC. Specifically, in the case of NP, the concentration of the precursor agent ( $\text{AgNO}_3$ ) and the v/v ratio of the precursor agent and the reducing agent were established as variables. The NP were analyzed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the wavelength transmittance peaks for: hydroxyl, carbonyl, alkenes, among others, present in the reducing agent (ethanolic and aqueous extract) were evidenced. Additionally, the NP were characterized by UV-Vis spectroscopy to evidence the surface plasmon between 400 - 430 nm. By dynamic light scattering (DLS) technique, NP with diameters between 33.8 - 356.4 nm were obtained and by scanning electron microscopy (SEM) the spherical shape of the NP and the presence of some with a size smaller than 50 nm were observed. Finally, by X-ray diffraction (XRD) the characteristic peaks corresponding to the (111), (200), (220) and (311) planes of the cubic structure centered on the faces of the metallic silver were obtained. On the other hand, the AC were synthesized from the purple corn cob *Zea mays L.* by activation in KOH at different concentrations (5%, 10%, 20% and 30% w/v), it was obtained carbons with different porosities that were characterized morphologically by SEM/EDS, Physisorption analysis of  $\text{N}_2$  and electrochemically. Among the different CAs, the highest capacitance was obtained from CA-10% from cyclic voltammetry (VC) in the electrolyte of  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  was  $179,43 \text{ F g}^{-1}$  and  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  was  $110,78 \text{ F g}^{-1}$ , both at a rate of  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Likewise, for the same sample, by chronopotentiometry (charge-discharge curves) a maximum value of  $195.25 \text{ Fg}^{-1}$  at  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  and  $116 \text{ Fg}^{-1}$  at  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  was obtained. By means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) the internal resistance of activated carbons at high frequencies and their capacitive behavior at low frequencies were determined. Finally, the morphology of the different macropores ( $> 50 \text{ nm}$ ) of the CAs was observed by FE-SEM/EDS.

# Capítulo I: Introducción

## 1.1. Introducción

Los sectores del área de producción de alimentos (actividades agrícolas, forestal, pesquera, entre otros) vieron la necesidad de generar mayor productividad debido a la demanda poblacional en las últimas décadas. Particularmente, el sector agrícola a través de nuevas técnicas de riego y/o fertilización pudieron hacerle frente a este desafío. Sin embargo; se generó un aumento de residuos sólidos orgánicos (biomasa residual). Una forma de mitigar el impacto de estos residuos es aprovechar sus características para ser empleados en la síntesis u obtención de nuevos materiales, a fin de brindarles un valor agregado. Por lo tanto, la presente investigación propone la síntesis de nanopartículas de Ag (NP-Ag) y carbón activado (CA) en el desarrollo de electrodos para supercapacitores, ambos a partir de la coronta de *Zea mays L.* (maíz morado). Las técnicas habituales de síntesis de ambos materiales generalmente requieren del uso de reactivos tóxicos, materiales de alto costo y/o condiciones específicas; además de su alta demanda en diferentes sectores por sus propiedades. Debido a esto se buscaron las condiciones óptimas de síntesis para cada uno de los materiales, los materiales fueron caracterizados y en el caso del carbón activado, este fue evaluado para su uso como material de electrodo en supercapacitores, mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, curva de carga – descarga galvanostática y espectroscopía de impedancia electroquímica. Por sus funciones, las NP-Ag y el CA sintetizados a partir de un mismo material de residuo deben presentar un tamaño nanométrico y una capacitancia adecuada para su uso como electrodo de supercapacitores, respectivamente.

## 1.2. Justificación

El interés por los residuos sólidos orgánicos provenientes de diferentes sectores (cosechas, podas verdes de los cultivos, efluentes ganaderos, residuos de las plazas de los mercados, entre otros) se debe a que su combustión y/o proceso generan emisiones de dióxido de carbono y metano, categorizados como gases de efecto invernadero. Estos contribuyen al cambio climático y afectan la calidad del aire, uno de los factores asociados a los problemas de salud pública.

Aunque en el 2000 el Perú propuso que los residuos sólidos del sector urbano debían tener un final de relleno sanitario, esta propuesta no presentó avances de interés; lo cual se evidencia en la existencia de solamente 11 rellenos sanitarios autorizados en el país, de los cuales cuatro se encuentran en Lima (Noborikawa Gushiken 2020). Asimismo, de acuerdo con las cifras del Ministerio del Ambiente (MINAM) en el 2020 se generaron 7,9 millones de toneladas de residuos sólidos municipales, los cuales estaban conformados por un 55,7% de residuos orgánicos que pudieron ser aprovechables, pero solo el 0,98% (59,021 toneladas) fueron valorizados (ComexPerú, 2022).

Por lo cual, teniendo en cuenta la necesidad de plantear metodologías para mitigar la disposición de los diferentes residuos sólidos orgánicos, se plantea una alternativa en base a la Química verde; es decir, aprovechar sus diferentes propiedades o características para la síntesis de materiales o biomateriales que puedan ser aplicados en dispositivos de almacenamiento de energía, sensores, catálisis y/o eliminación de contaminantes. Todo esto con el fin de reemplazar las diferentes materias primas no renovables y/o compuestos de alta toxicidad o poco eco-amigables en los procesos de síntesis de los mismos por vías convencionales.

Por otro lado, los capacitores electroquímicos o supercapacitores son dispositivos almacenadores de energía, en los que el material componente del electrodo es uno de los principales factores que determina su rendimiento (Abioye *et al.*, 2015). Entre los componentes de los supercapacitores, los materiales basados en carbón, específicamente el CA, se ha utilizado ampliamente en los supercapacitores comerciales. Los precursores de los CA comerciales son en su mayoría basados en combustibles no renovables como los derivados de petróleo y carbón, precursores que son poco amigables con el ambiente; por esta razón, recientemente surge un enorme interés mundial en los materiales de carbón preparados a partir de recursos renovables como la biomasa residual. Estos presentan como principal ventaja su bajo costo, abundancia y aprovechamiento de residuos (cáscara de coco, semillas, conchas de palma, entre otros), aspectos cruciales en la protección del ambiente y en el desarrollo sostenible (Ma *et al.*, 2019).

El maíz morado (*Zea mays L.*) proveniente del Perú se destaca en su coloración morada completa (granos, brácteas y coronta), lo cual se debe a la presencia de las

antocianinas cuyo valor comercial se encuentra entre los más altos frente a otros países productores (MIDAGRI, 2022). Además, según Andina (Agencia peruana de noticias) el MINAGRI reportó en el 2020 un crecimiento del 25% en la producción del maíz morado, es decir un aproximado de 21 mil toneladas anuales. Esto se debe a la variedad de subproductos que se exportan, entre ellos: maíz morado crudo, chicha morada embotellada, hojuelas, harina de maíz y antocianinas o denominado colorante E-163, estos dos últimos entre los más demandados. La producción especializada de antocianinas; según Khonkhaeng *et al.*,(2020); descarta un aproximado del 20% de residuo de coronta de maíz utilizado generalmente para la producción de abonos, compost y/o alimento en la producción de animales. Sin embargo, este último se ve limitado por su bajo valor nutritivo y alto contenido de carbohidratos; por consiguiente, se busca otras alternativas a fin de aprovechar al máximo los recursos mediante el valor agregado y retorno al circuito productivo.

En esta investigación se plantea el uso de la coronta del *Zea mays L.*, debido a que es un material enriquecido con compuestos antioxidantes (metabolitos secundarios mayoritarios) para la síntesis de NP y que además cumple el papel de materia prima en la síntesis de carbón activado para supercapacitores.

### **1.3. Planteamiento y formulación del problema**

El carbón activado es un material que se ha aplicado en diversos campos (supercapacitores, sensores, dispositivos electrónicos, adsorbentes, entre otros), sin embargo, el alto costo y contaminación en la extracción del carbón (materia prima) conduce a buscar nuevas materias primas y/o a desarrollar nuevos materiales compuestos a fin de obtener mejores resultados. Por otro lado, las diferentes técnicas de síntesis de los nanomateriales; especialmente de nanopartículas; presentan la desventaja de ser tóxicas y de alto costo. Estas dos problemáticas incentivaron la búsqueda de nuevas síntesis ecoamigables; particularmente, el uso de compuestos orgánicos como agentes reductores y estabilizantes provenientes de los extractos etanólico y/o acuosos de la coronta de *Zea mays L.* para la síntesis de nanopartículas de plata. Asimismo, explorar la posibilidad de utilizar este residuo sólido (coronta) enriquecido de material lignocelulósico utilizarlo como una materia prima alternativa en la síntesis de materiales carbonosos. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se plantea la siguiente pregunta

¿Es posible utilizar el extracto de la coronta de *Zea mays L.*, como una alternativa en la síntesis de NP-Ag y su residuo sólido a su vez como materia prima para la preparación de carbón activado para el desarrollo de electrodos en supercapacitores?.

## **1.4. Hipótesis**

Los compuestos polifenólicos de la coronta del *Zea mays L.* permitirán la reducción y/o estabilización de NP-Ag, a fin de obtener nanopartículas estables con un tamaño inferior a los 50 nm. Adicionalmente, a partir de la coronta se preparará carbón activado mediante la activación química con KOH, empleando diferentes relaciones en masa entre el agente activante/biomasa a una temperatura de carbonización de 700 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Mediante la activación química se obtendrá un carbón activado con una elevada porosidad y alta capacitancia específica para ser empleado como material de electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía, específicamente en supercapacitores.

## **1.5. Objetivos**

### **1.5.1. Objetivo general**

- Sintetizar NP-Ag usando como agente reductor/estabilizante el extracto etanólico y/o acuoso de la coronta de *Zea mays L.*; y el residuo sólido de esta última como material de partida para la obtención de carbón activado y su aplicación en supercapacitores.

### **1.5.2. Objetivos específicos**

- Extraer en medio etanólico y/o acuoso y caracterizar los metabolitos secundarios mayoritarios de la coronta del fruto *Zea may L* por FTIR y UV-Vis.
- Sintetizar y caracterizar mediante UV-Vis, DLS, DRX y SEM las NP-Ag obtenidas a partir del extracto de la coronta del fruto *Zea mays L.*
- Preparar y caracterizar el carbón activado proveniente de la coronta del fruto *Zea mays L.*, mediante FTIR, RAMAN, BET y SEM.

- Caracterizar electroquímicamente y determinar la capacitancia del carbón activado mediante voltamperometría cíclica, curvas de carga y descarga galvanostática y espectroscopia de impedancia electroquímica en celda de tres electrodos.

## Capítulo II: Fundamento teórico

### 2.1. Estado del arte

Actualmente, el interés en los residuos sólidos orgánicos (estiércol de animales, restos de cultivos, residuos de cafeterías, restaurantes y hogares) se debe al impacto ambiental, cambio climático y deterioro en la calidad del aire que producen sus tratamientos convencionales y/o procesos de descomposición (Noborikawa Gushiken, 2020). El objetivo es brindar un valor agregado a los residuos sólidos orgánicos y a su vez dar un aporte económico a las diferentes regiones que los producen; por ello, es necesario promover sus diversas aplicaciones entre las que se destaca: la obtención de pectina, xilitol, fabricación de bebidas no alcohólicas, biomateriales, extracción de metabolitos fermentables, aceites esenciales y/o compuesto con capacidad antioxidantes, entre otros (Rojas-González, 2019).

Por otro lado, las NP metálicas (cobre, plata, zinc, entre otros) son de gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, formas, tamaños y composición, permitiendo su uso para diferentes aplicaciones, tales como dispositivos de almacenamiento de energía, sensores, bactericidas, insecticidas, entre otros (Gour *et al.*, 2019 & Salguero Salas, 2016). No obstante, la síntesis tradicional de NP metálicas implica procesos químicos y físicos costosos, y el uso de agentes reductores, estabilizantes y surfactantes, los cuales pueden presentar toxicidad ambiental, citotoxicidad y carcinogenicidad (Shah *et al.*, 2015 & de Souza *et al.*, 2019). Producto de ello nace la síntesis o nanotecnología verde; en base a la Química Verde; rama que promueve una alternativa de síntesis de los nanomateriales a partir de metodologías ecoamigables. Entre algunas alternativas de agente reductores y/o estabilizantes se encuentran las bacterias, hongos, virus y levaduras que utilizan rutas extracelulares e intracelulares para la síntesis de NP, en donde las responsables de la reducción de los iones metálicos son las proteínas y enzimas (nitrogenasas) (Pathak *et al.*, 2019 & Santos *et al.*, 2017). Sin embargo, entre sus desventajas se encuentra que el aislamiento de las NP es difícil, y que las cepas puras son de alto costo y requieren ambientes estériles (Sifontes B., 2014). Por estas razones, el uso de extractos de plantas es otra alternativa de uso, la cual es considerada la vía más rápida para la síntesis de NP (Salguero Salas, 2016) debido a que sus compuestos orgánicos: terpenos, flavonoides, enzimas, proteínas y cofactores (Naranjo-Herrera *et al.*, 2018)

actúan como agentes bio-reductores y estabilizantes (Padma et al., 2018). Por ejemplo, Iravani (2011) menciona las diversas plantas utilizadas para la obtención de NP, algunas de ellas son: *Aloe vera* (NP de  $\text{In}_2\text{O}_3$  esféricas y triangulares), *Acalypha indica* (NP de Ag esféricas entre 20 – 30 nm), *Azadirachta indica – neem* (NP de Au, Ag y Ag-Au esféricas, triangulares y hexagonales entre 5 – 100 nm), *Citrus limon* (NP-Ag esféricas y esferoidales menores de 50 nm) y *Euphorbia hirta* (NP Ag esféricas entre 40 – 50 nm). En la Tabla 1 se resume las variedades de drogas vegetales; plantas enteras o partes de ellas; con distintas concentraciones de sales (agente reductor), tiempo de reacción, relación v/v entre los reactivos utilizados y/o temperatura, dando como resultado nanopartículas de diferentes tamaños y formas.

**Tabla 1.** Datos de las investigaciones relacionadas a las nanopartículas provenientes de diferentes drogas vegetales

<b>Metal</b>	<b>Características</b>	<b>Nombre científico</b>	<b>Agente reductor</b>	<b>Referencia</b>
Au	Esféricas, triangulares/hexagonales < 25 nm	<i>Cacumen platycladdi</i>	Azúcar, polifenoles y flavonoides	Liu et al., 2017
Ag, Cu, Zn y Pb	Esféricas	<i>Caryota urens</i>	Taninos, saponinas, flavonoides, carbohidratos, alcaloides	Saravanan et al., 2016
CuO	Esféricas, 40 – 78 nm	<i>Punica granatum L.</i>	Polifenoles	Peternela, et al., 2017
Ag	Esféricas, ~ 34 nm	<i>Azadirachta indica</i>	Flavonoides y terpenoides	Ahmed et al., 2016
Cu	Esféricas, 67 – 99 nm	<i>Camellia sinensis</i>	Polifenoles, cafeína y teofilina	Mandava et al., 2017
Au y Ag	Esféricas, varillas, triangulares, hexagonales; ~ 30 nm	<i>Butea monosperma</i>	Polifenoles	Patra et al., 2015.
CuO	Esféricas, ~ 18 nm	<i>Citrus limetta.</i>	3-alil-6-metoxifenol	Dutta et al., 2020
Ag	Esféricas, 26 +/- 2 nm	<i>Cáscara de Benincasa hispida</i>	-	Soliman et al.,2020
Ag	Casi esféricas, 3 -14 nm	<i>Orujo de Vitis vinífera</i>	Flavonoides y ácido fenolico	Soto et al.,2019
Ag	Esféricas, 20 – 40 nm	<i>Cáscara de granada</i>	-	Devanesan et al., 2018

Asimismo, los residuos sólidos orgánicos o biomasa residual son una fuente de materia prima (carbón), por esta razón es común evaluar su humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo, a fin de seleccionar el proceso térmico más apropiado, el cual puede ser: combustión, gasificación o pirólisis. Esto permite su uso en diversos sectores, tales como: alimentarios, químicos, energéticos, farmacéuticos, petroquímica, metalúrgicos (Huerta Rosales, 2021 & Rojas-González et al., 2019). Específicamente, en el caso de los dispositivos de almacenamiento de energía, su interés se debe a la demanda energética de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Los carbones o materiales de carbono son considerados los candidatos más viables como almacenamientos de energía debido a características tales como: elevada área superficial, alta conductividad eléctrica, corrosión tolerable, compatibilidad con polímeros y/u óxidos metálicos (Wang et al., 2016), alta capacidad específica de adsorción y velocidad de difusión de iones (carga y descarga) (Borenstein et al., 2017). Sin embargo, su materia prima principal (carbón) deriva de recursos no renovables y su producción genera gases como dióxido de carbono, metano, entre otros; los cuales son desfavorables para el medio ambiente.

A fin de desarrollar metodologías fáciles, confiables, renovables, eficientes y ecológicas para la síntesis de electrodos basados en carbón, se promueve el uso de recursos de biomasa para la obtención de carbón activado; ejemplo de ello se tiene que el endocarpio de café que presenta una capacitancia de  $176 \text{ F g}^{-1}$  medido por el método de cronopotenciometría a  $10 \text{ mA}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Nabais et al., 2011). El carbón obtenido a partir del estiércol alcanza una capacitancia de  $124 \text{ F g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Bhattacharjya y Yu, 2014), mientras que carbón obtenido a partir de *Eichhornia crassipes* presenta una capacitancia de  $108.43 \text{ F g}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  y una corriente de carga de  $0.001389 \text{ A}$  y de descarga de  $0.001159 \text{ A}$  (Taslim et al., 2018). Cuando se utiliza cáscara de arroz se obtienen carbones activados que alcanzan  $315 \text{ F g}^{-1}$  a  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ ,  $6 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KOH}$  y con una retención de capacitancia de  $51,7 \%$  (Liu et al., 2019). También el carbón obtenido de la cáscara de yuca presenta buen desempeño, con una capacitancia de  $78.18 \text{ F g}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  a una corriente de  $0.1 \text{ mA}$ , y con una retención de capacitancia de  $66.95 \%$  y corriente de  $0.1 \text{ mA}$  (Ospino et al., 2022). El carbón obtenido a partir cáscara de albaricoque presenta una capacitancia de  $339 \text{ F g}^{-1}$  a  $6 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KOH}$  (Xu et al., 2010), mientras que los carbones obtenidos a partir de la cascarilla de cacao presentaron una capacitancia de  $132 \text{ F g}^{-1}$  en  $\text{HCl}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  (Ramirez Valencia, 2018). Por otro lado, es de resaltar que los materiales usados como

electrodos provenientes de biomasa a menudo tienen propiedades electroquímicas comparables con nanotubos de carbono (15 - 180 F g<sup>-1</sup>), grafeno (135 – 155 F g<sup>-1</sup>) y fibra de carbono con una capacitancia específica de 3,3 mF cm<sup>2</sup> (Gao et al., 2017, Qu. et al., 2020 & Stoller et al., 2011).

Los estudios detallados anteriormente permiten sustentar la investigación de síntesis de NP-Ag a partir de los compuestos orgánicos presentes en la coronta de *Zea mays L* y su uso adicional como materia prima para la síntesis de carbón activado para su aplicación en supercapacitores. En la Tabla 2 se resumen los diferentes estudios de la síntesis de carbón activado a partir de diferentes biomásas.

**Tabla 2.** Datos de las investigaciones relacionadas a los carbones activados provenientes de diferentes residuos

<b>Materia prima</b>	<b>Agente activante</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitancia (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
Endocarpio de café	1: 2 (Materia: KOH)	89 – 1050	176 (10 mA, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> )	Nabais, J., et al., 2011
Estiércol	2: 1 (Materia: KOH)	1984	124 (Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1mol L <sup>-1</sup> )	Bhattacharjya y Yu, 2014
<i>Eichhornia crassipes</i>	KOH	776.21	108.43 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> , 0.001389 A g <sup>-1</sup> )	Taslim et al., 2018
Cáscara de arroz	KOH	2804	315 (0.5 A g <sup>-1</sup> , 6 mol L <sup>-1</sup> KOH)	Liu et al.,2019
Cáscara de yuca	KOH y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	398.46	64.18 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> , 25 mV s <sup>-1</sup> )	Ospino et al., 2022
Cáscara de albaricoque	1: 2 (Materia: NaOH)	2335	339 (6 mol L <sup>-1</sup> KOH)	Xu et al., 2010
Cascarilla de cacao	5: 1(Materia: KOH)	1443	132 (HCl 3 mol L <sup>-1</sup> , 100 mV s <sup>-1</sup> )	Ramirez Valencia, 2018
<i>Guadua angustifolia</i>	4: 1(Materia: NaOH)	408	111 (10 mV s <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25 mol L <sup>-1</sup> )	Prías – Barragán et al., 2015
<i>Carchorus Olitorius</i>	1: 4(Materia: KOH)	1903.48	346 (1 A g <sup>-1</sup> , 6 mol L <sup>-1</sup> KOH)	Manasa et al., 2020
<i>Estiércol de vaca</i>	1: 4(Materia: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	2450	347 (1 A g <sup>-1</sup> , 1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Ramalingam et al., 2020

## **2.2. Marco Teórico**

### **2.2.1. Residuos**

Los residuos sólidos (RS), denominados comúnmente como basura, son provenientes de actividades humanas que se desarrollan en domicilios, construcciones, establecimientos comerciales, entre otros; están conformados generalmente por residuos orgánicos, papel, cartón, madera, materiales inorgánicos y biodegradables. La inadecuada disposición de los RS afecta al sector ambiental, a causa de: la contaminación de suelos y/o aguas, generación de gases ( $\text{CH}_4$ , vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) y líquidos (alquitranes) de difícil manejo que como resultado contribuyen al efecto invernadero (Portocarrero Luque, 2018 & Orozco-Castro, 2019). En consecuencia, la reducción de los residuos sólidos no solo se debería concentrar en su desaparición y/o transformación, sino que en la medida de lo posible se debe optar por su reciclaje (Chung Pinzas, 2003). Por esta razón, conocer sus orígenes (domiciliarios, comerciales, espacios públicos, industriales, construcción y agropecuarios), peligrosidad y naturaleza (orgánicos e inorgánicos) es de utilidad.

#### *2.2.1.1. Residuos orgánicos*

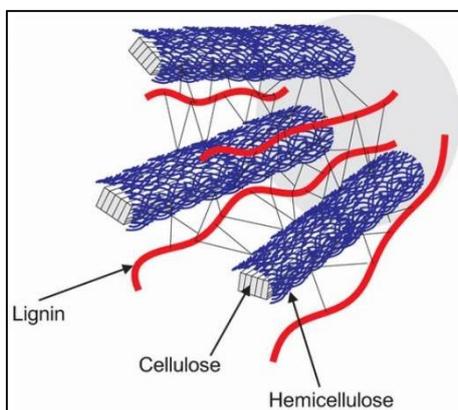
Los residuos orgánicos (RO) son aquellos de origen biológico (vegetal o animal) provenientes particularmente de sectores como: domésticos, comerciales, institucionales, industriales, agrícolas y/o servicios municipales; los cuales generalmente son derivados a rellenos sanitarios que al descomponerse liberan dióxido de carbono y metano; pero con un tratamiento adecuado pueden ser utilizados para producir compostaje, humus, abono, entre otros (Huamanta Manosalva, 2021).

En consecuencia, se busca proponer nuevas metodologías con miras a obtener subproductos con un menor impacto ambiental a partir de residuos que se pueden reutilizar, tal es el caso de los residuos biomásicos lignocelulósicos.

### **2.2.2. Biomasa lignocelulósica**

Se define como toda materia orgánica proveniente de árboles, plantas, agricultura (residuos de maíz, café, etc.) y residuos urbanos; sus principales componentes

estructurales son celulosa, hemicelulosa y lignina; las cuales se encuentran en diferentes proporciones según la biomasa de procedencia (Figura 1).



*Figura 1. Estructura de los materiales lignocelulósicos.  
Fuente: Domínguez 2018*

La celulosa, principal compuesto (35 – 50%) de los residuos lignocelulósicos, posee una estructura cristalina debido a la agrupación de sus cadenas poliméricas (unidades de glucosa), además tiene como principal función mantener la cohesión de las células presentes en las estructuras vegetales (Wojtusik M., 2019). La hemicelulosa consiste en polímeros de diferentes azúcares como pentosas (arabinosa y xilosa), manosa, hexosas (galactosa) y posee un peso molecular menor que la celulosa. Así mismo, la hemicelulosa sirve de conexión entre la lignina y las fibras de la celulosa a fin de brindar rigidez. La lignina tiene como principal objetivo dar a la planta el soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra el ataque microbiano y estrés oxidativo (Ortiz W., 2011).

#### *2.2.2.1. Carbón activado*

Entre las opciones utilizadas en los residuos lignocelulósicos está la producción de materiales carbonosos (Mendoza, J., 2018). El carbón es un material versátil con diversas aplicaciones, tales como: fabricación de electrodos, estructural, soportes catalíticos y en el medio ambiente principalmente en la remoción de contaminantes (Domínguez J., 2018). Por ejemplo, las funciones de adsorción de estos materiales son utilizadas en el tratamiento o análisis de aguas (Kah et al., 2017).

El carbón activado es un adsorbente sintetizado a partir de materiales carbonosos que abarcan desde los negros humos a grafitos nucleares, se caracteriza por su alta

superficie debido a la presencia de poros, carácter microporoso y a la variedad de grupos funcionales (i.e. fenólicos, cetonas, quinonas, hidroquinonas y aldehídos) (Li et al., 2010 y Marsh et al., 2006).

La capacidad de adsorción del carbón activado permite diferentes aplicaciones, tales como: purificación de gases, obtención de café descafeinado, purificación de oro, extracción de metales, purificación de agua, medicina, tratamiento de aguas residuales y como filtros en aire comprimido (Lam et al., 2017); las cuales son dependientes de las características fisicoquímicas del adsorbato y adsorbente.

Por otro lado, se sabe que el carbón activado es un material de alto costo debido a que su materia prima (Sulaiman et al., 2018) no es amigable con el ambiente si proviene de fuentes no renovables. Por tal motivo se busca nuevas alternativas para la obtención de carbón activado que ofrezca un menor costo, mayor abundancia y con gran disponibilidad. Por ello se han utilizado subproductos agrícolas tales como: mazorcas de maíz, cenizas volantes, aserrín, (Li et al., 2010), cáscara de coco, cáscara de la palma, pulpa de manzana, cáscaras de garbanzo, sorgo de grano, cáscara de pistacho, fibra de yute, piedras de olivo, cáscara de nuez, piedras de cerezo, médula de coco, entre otros (Figura 2)(Koseog̃lu et al., 2015). Estos precursores se han usado pretendiendo mejorar las propiedades del material con el fin de que otorguen algunas ventajas, por ejemplo, mayor eficiencia, menor costo, si se comparan con los carbones activados granulares a base de carbón no renovable (Koseog̃lu et al., 2015).

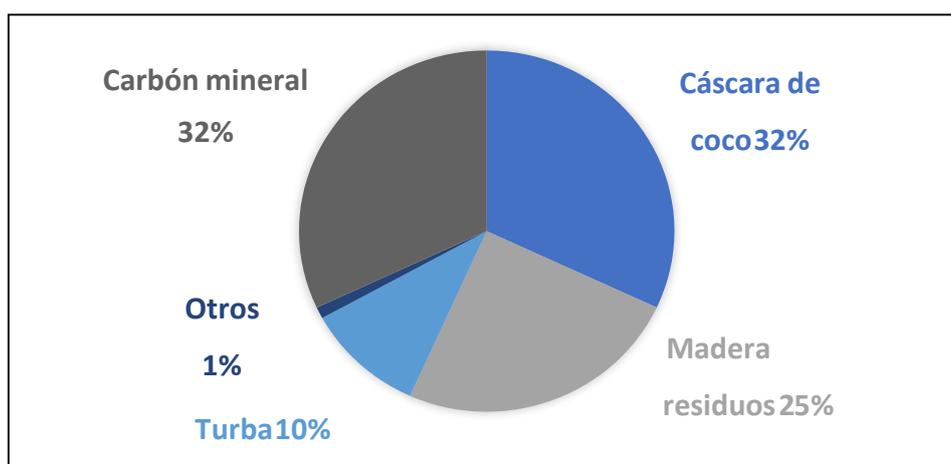


Figura 2. Distribución de las materias primas del carbón activado.  
Referencia: Sánchez Paredes 2018

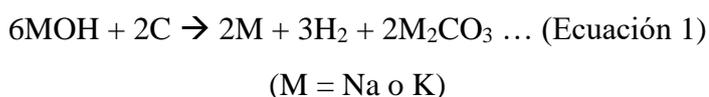
Para la síntesis de carbón activado se deben tener en cuenta la abundancia, dureza, estructura inherente de poros, contenido de carbono, reducido contenido de ceniza y alto rendimiento de masa de la materia prima (Bastidas et al., 2010). El primer paso para la síntesis de carbón activado es la pirólisis o carbonización. En este proceso el material de biomasa es llevado a altas temperaturas (400 °C - 800 °C) en atmósfera inerte. Los dos métodos principales de activación son: la activación química y la activación física (Sulaiman et al., 2018).

#### - *Activación química*

La activación química requiere el uso de un agente químico deshidratante en la biomasa, entre los más utilizados se encuentra el: cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), hidróxido de potasio (KOH), hipoclorito ( $ClO^-$ ), fosfato de sodio ( $Na_3PO_4$ ) y cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ) (Pallarés et al., 2018 & Primera-Pedrozo et al., 2011).

Posteriormente, los hidróxidos alcalinos (KOH y NaOH) son los agentes activantes más utilizados debido a que proporcionan un bajo contenido de cenizas, alta capacidad de adsorción y distribución de porosidad fina controlada (Sánchez Paredes, 2019). No obstante, estas características son dependientes de la reactividad del precursor de carbono, forma de mezclar, naturaleza del agente activante, relación de agente activante/carbono, temperatura de reacción, flujo y gas utilizado en el tratamiento térmico (Navarrete Machado, 2021).

A fin de comprender las características de los carbones activados obtenidos a partir de los hidróxidos, Linares-Solano et al., 2012, reportan que mediante una combinación de técnicas (FTIR, XDR *in-situ* y espectrometría de masas) se demuestra la producción de hidrógeno, metales alcalinos y carbonatos, los cuales surgen como consecuencia de la oxidación del precursor (Ecuación 1).



### - *Activación física*

La activación física es un proceso clásico, de menor costo por su bajo consumo de químicos (Sulaiman et al., 2018) y generalmente se realiza en 2 pasos. La primera parte es la pirólisis (500–1000 °C) del material carbonoso para la eliminación de oxígeno e hidrógeno (la ruptura de los enlaces menos estables libera la fracción volátil); la segunda parte es la activación del carbón a altas temperaturas.

Cabe resaltar que estas dos técnicas de activación y el tipo de material de partida permiten que los materiales carbonosos posean diversas propiedades (área superficial, porosidad, volumen de poro, diámetro, grupos funcionales), y que pueden ser utilizadas en aplicaciones: biomédicas, ambientales, catálisis, almacenamiento de calor y/o energía, entre otras.

#### 2.2.2.2. *Sistemas de almacenamiento*

Los dispositivos de almacenamiento constituyen parte esencial en diferentes sistemas (telecomunicaciones, eléctricos, hidráulicos, entre otros). Los capacitores convencionales presentan limitaciones por su baja densidad de energía, las cuales con el tiempo fueron cubiertas por los supercapacitores, dispositivos que surgen como una opción viable (Martínez Manzo, 2014).

### - **Supercapacitores**

Denominados también capacitores electroquímicos o ultra capacitores (SC) se caracterizan por presentar una densidad de potencia más alta ( $1000 \text{ WKg}^{-1}$ ) que las baterías de iones de litio, plomo ácido y Ni-MH (Tabla 3); permitiéndoles complementarlas o reemplazarlas. Así mismo, en el gráfico de Ragone (Figura 3) permite la comparación a partir de la densidad de energía, en donde los supercapacitores son inferiores a las baterías, pero mayores que los capacitores convencionales (Tabla 3). Por otro lado, los supercapacitores presentan algunos beneficios adicionales tales como: ciclo de vida prolongado, amplio número de ciclos de carga/descarga, amplio rango de temperatura de operación, amigable con el ambiente y bajo costo (Amado I., 2015; Zhou et al., 2018 & Martínez Manzo, 2014).

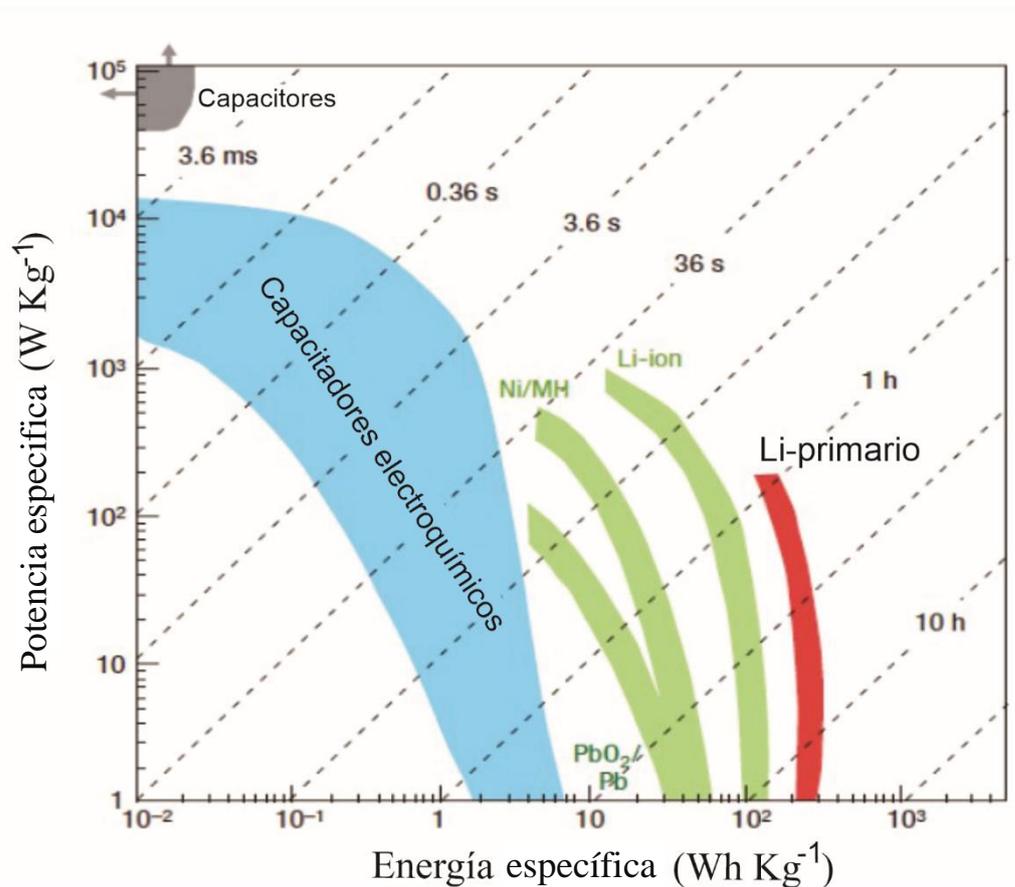


Figura 3. Potencia específica frente a energía específica para varios dispositivos de almacenamiento de energía. Referencia: Amado I., 2015

Tabla 3. Comparación de las propiedades de baterías, capacitores convencionales y supercapacitores

	Capacitor convencional	Supercapacitor	Batería
Tiempo de carga	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 – 30 s	1 – 5 h
Tiempo de descarga	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 – 30 s	0,3 – 3 h
Densidad de energía (Wh kg <sup>-1</sup> )	< 0.1	1 -10	10 ~ 150
Densidad de potencia (Wh kg <sup>-1</sup> )	10 000	<10 000	50 – 200
Eficiencia	-1,0	0,85 – 0,98	0,7 – 0,85
Ciclabilidad	500 000	100 000	500 – 2000

Referencia: Amado I., 2015

Los SC son similares estructuralmente a los capacitores de placas paralelas (electrodos); sin embargo, se diferencian ya que para el caso de los SC se utiliza un electrolito con alta presencia de iones. Adicionalmente, los SC se clasifican según el tipo de proceso en faradaico o no faradaico que puede ser: capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC) o pseudocapacitores (Malhotra, 2020).

#### A. Capacitor electroquímico de la doble capa (EDLC)

Está formado por dos electrodos de carbón activado sumergidos en un electrolito, permitiendo un proceso no-faradaico en la acumulación de carga en cada lado de la interfaz (electrodo/electrolito). Durante el proceso no existe transferencia de carga a través de la interfase (Martínez Manzo, 2014).

En este tipo de supercapacitor los iones se adsorben por electro-adsorción, es decir por electroestática a partir de un potencial eléctrico en la superficie del material. Por lo tanto, los aniones del electrolito son adsorbidos en la superficie del electrodo de carga positiva, mientras que los cationes en la superficie del electrodo de carga negativa (Amado 2015) (Figura 4); por ello que cada interfase (electrodo/electrolito) es tratada como un capacitor convencional y por ende la celda completa se considera un capacitor convencional.

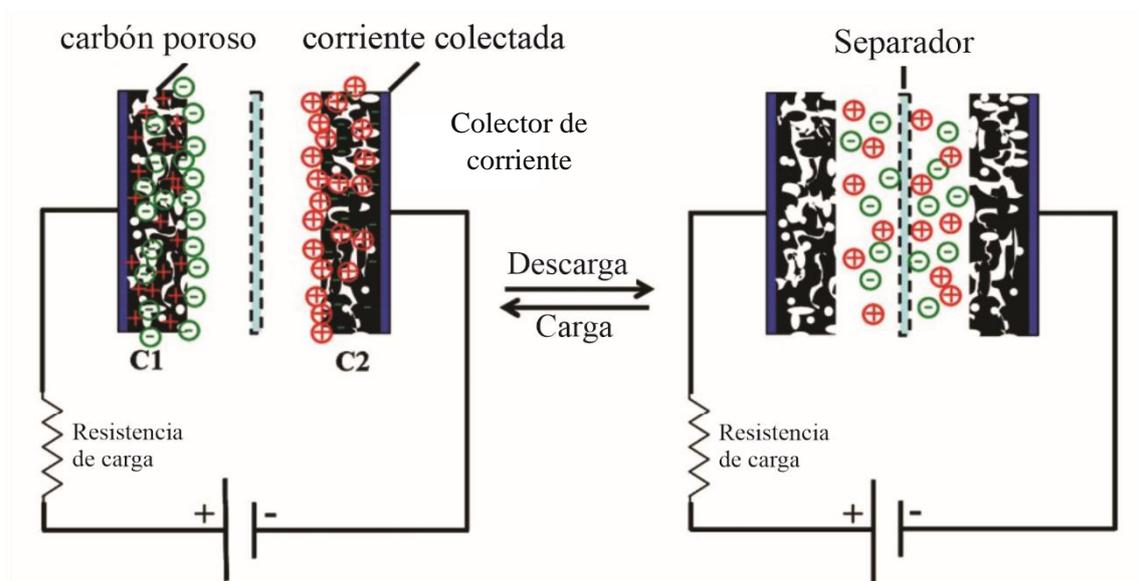


Figura 4. Diagrama esquemático del capacitor eléctrico de doble capa cargado y descargado. Fuente Wu y Xu, 2014

A partir de ello, la capacitancia (C) de la celda en un supercapacitor está relacionada con las capacitancias de los electrodos individuales ( $C_{e1}$  y  $C_{e2}$ ), como se detalla en la siguiente ecuación (Seara Martínez, 2018):

$$1/C = 1/C_{e1} + 1/C_{e2} \dots \text{(Ecuación 2)}$$

En donde la capacitancia está determinada por una expresión similar a la que se define la capacitancia de un capacitor de placas paralelas, como en la ecuación (Amado I., 2015):

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_T A/d \dots \text{(Ecuación 3)}$$

En donde:

A = área de la placa

d = distancia entre cada placa

$\epsilon_T$  = permitividad relativa

$\epsilon_0$  = permitividad del vacío

La combinación entre el área superficial del electrodo y la reducida separación entre las cargas positivas y negativas de los iones dentro de los poros del electrodo contribuyen a una elevada capacitancia de estos supercapacitores. Así mismo, el carácter electrostático del mecanismo de almacenamiento de carga determina la limitada densidad de energía asociada (menor a  $10 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). La formación de la doble capa eléctrica tiene generalmente valores entre  $15 - 50 \mu\text{F cm}^{-2}$  para electrodos porosos de alta superficie, aunque este valor dependerá del tipo de electrolito (acuoso, orgánico y/o surfactante) (Luna S., 2013).

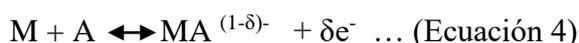
#### *B. Pseudocapacitor o supercapacitor redox*

Los pseudocapacitores son cargados farádicamente mediante la transferencia de carga (electrodo – electrolito) por medio de electro-adsorción, reacciones de reducción – oxidación y procesos de intercalación. La capacitancia de este tipo de dispositivo es denominada pseudocapacitancia (Martínez T., 2014).

Existen 3 tipos de procesos electroquímicos que se desarrollan en los fenómenos pseudocapacitivos (Luna I., 2013):

a. Reacciones REDOX (Reducción – Oxidación): se almacena a partir de reacciones Redox (Reducción – Oxidación), de manera similar que una batería. Sin embargo, en los supercapacitores pseudocapacitivos las reacciones se desarrollan en un amplio rango de potencial debido a la heterogeneidad de sitios cristalográficos que presentan (Amado I., 2015).

b. Procesos de electroadsorción los cuales se manifiestan en consecuencia de la quimisorción de iones o moléculas, según:



c. El proceso de dopaje electroquímico por polímeros eléctricamente conductores. Este proceso no es dependiente de la superficie del electrodo, sin embargo, requiere una proporción de mesoporos a fin de facilitar la difusión iónica.

### **2.2.3. Metabolitos secundarios**

El siguiente punto trata de evidenciar otra alternativa para los RO; no sólo como materia prima de abono, materiales carbonosos y/o compost; sino como droga vegetal para la extracción de metabolitos secundarios y/o primarios tales como: polifenoles, flavonoides, terpenos, antocianinas, glucósidos, entre otros.

Se les denomina así a los compuestos químicos de estructura compleja y/o simples provenientes de fuentes botánicas; presentes en diferentes drogas vegetales (fruto, tallo, flor, hoja, corteza), y que no son esenciales para el desarrollo de la planta. Sin embargo, estos son fundamentales para la interacción con su entorno (Vicho Uarrota, 2011), y la defensa y/o adaptación a ambientes adversos (Vélez-Terranova et al., 2014). Se ha demostrado que estos compuestos son de gran utilidad por sus propiedades antibacterianas, antiinflamatorias, antialérgicas, anticancerígenas, antioxidantes y/o reductoras (Valencia-Avilés et al., 2017 & Mejía 2017), permitiéndoles su uso en sectores: farmacéuticos, cosméticos, colorantes, preservantes, biotecnología, entre otros.

#### *2.2.3.1. Síntesis verde*

Es una rama de la Química Verde que fomenta una alternativa a la producción tradicional de nanopartículas; la cual tiene como base la reducción de un metal a partir de

compuestos orgánicos y/o metabolitos secundarios con gran poder antioxidante (Marstin et al., 2018). En los últimos años se han dado a conocer diferentes agentes bioreductores utilizados, tales como:

- Polisacáridos

Los polisacáridos están presentes en algas, vegetales, microorganismos y animales diferenciados según sus grupos reactivos, peso molecular y composición química. La síntesis de nanopartículas a partir de polisacáridos como agentes reductores y estabilizantes evita la aglomeración durante el proceso de formación. Algunos de los polisacáridos más utilizados son: la heparina (propiedad aniónica), D-glucosa, almidón, entre otros (Arenas R., 2017 y Sifontes Á., 2014).

- Microorganismos

Las células de los microorganismos son capaces de realizar la síntesis de nanopartículas metálicas a partir de las biomoléculas activas (enzimas/proteínas, aminoácidos, polisacáridos y vitaminas) presentes en sus membranas celulares; las cuales actúan como agentes reductores de recubrimiento debido a la presencia de grupos funcionales (OH-, CHO- y COO-, entre otros) (Arenas R., 2017 y Sifontes Á., 2014).

- Extractos vegetales

Uno de los pilares que destaca en la nanotecnología verde es el uso de extracto de plantas enteras o una parte en específico (hoja, flor, semilla, tallo, raíz y fruto) para la obtención de metabolitos con efecto antioxidante, tales como: polifenoles, azúcares reducidos, bases nitrogenadas y aminoácidos, capaces de reducir los iones metálicos (Neira García, 2015).

Conviene señalar que entre los diferentes agentes bioreductores, las nanopartículas sintetizadas a partir de extractos vegetales adquieren un recubrimiento orgánico en la superficie, permitiendo el aumento de la estabilidad y disminución de la agregación. Esto conlleva a que los agentes biológicos (terpenoides, polifenoles, azúcares, alcaloides, fenólicos, ácidos, proteínas) cumplan dos funciones: agentes reductores y agentes de recubrimiento (Morales-Díaz et al., 2016)

#### **2.2.4. Nanopartículas**

Las nanopartículas metálicas (NM) cuyo confinamiento espacial es menor a los 100 nanómetros (Gómez-Garzón, 2018) son un subgénero de la nanotecnología conformada a partir de diferentes materiales (naturales o artificiales). Las NMs presentan diferentes propiedades electrónicas, ópticas y/o magnéticas que además son dependientes del tamaño, distribución, morfología y cristalinidad. Esto permite el uso de las NM en diferentes aplicaciones como biotecnología, electrónica, óptica, analítica, sensorial, nuevos materiales, medicina, optoelectrónica, entre otros. Además, tienen la capacidad de ser modificadas al unirse con ligandos, anticuerpos, fármacos, entre otros.

La síntesis de nanopartículas metálicas se agrupa en dos categorías (Figura 5): enfoque ascendente (Bottom-up) y enfoque descendente (Top-down).

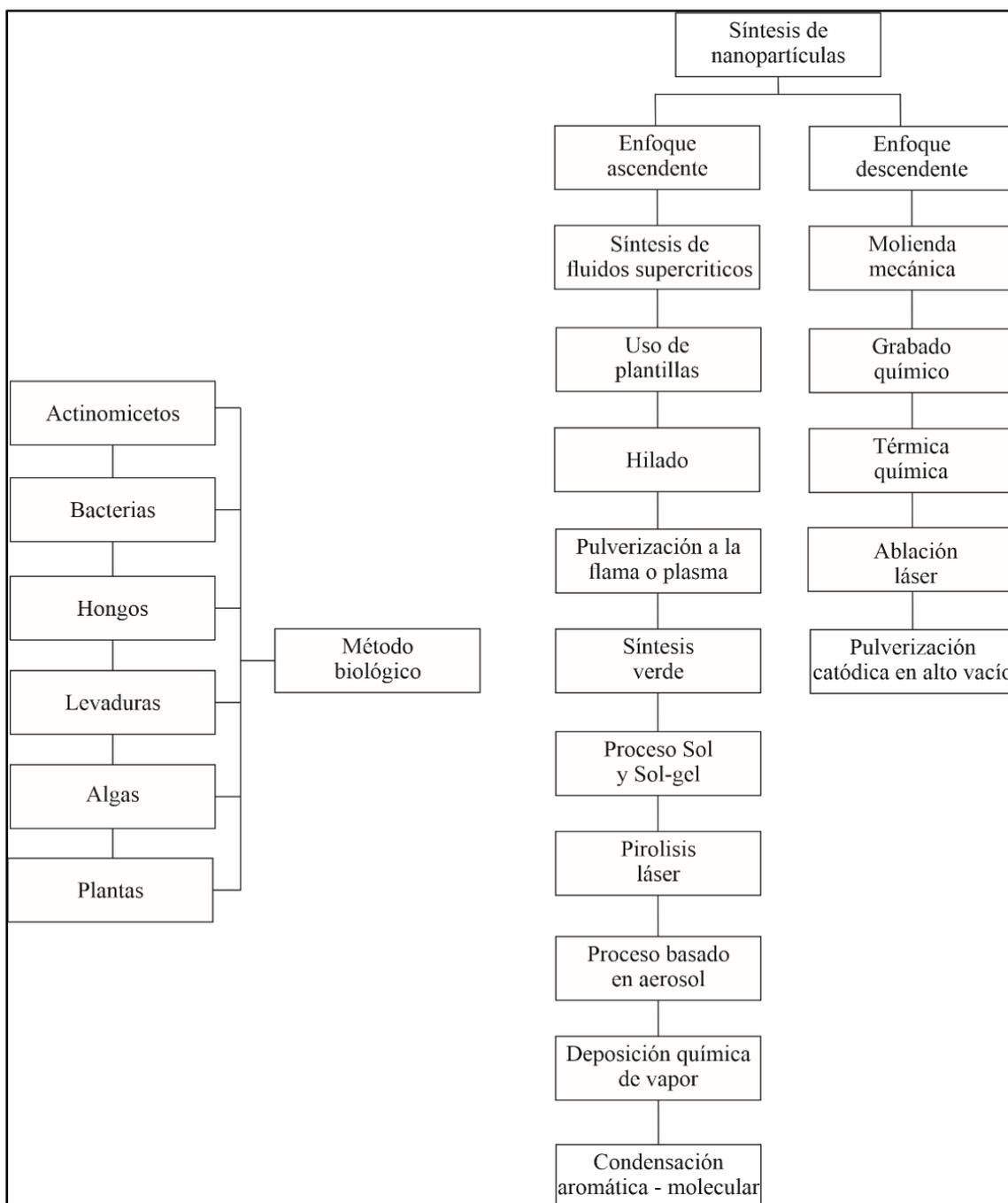


Figura 5. Esquema de las diferentes estrategias utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas.

Referencia: Iravani S., 2011

**Top-Down:** Formación de un material a escala nanométrica de forma mecánica, generalmente mediante el uso de pulverización de radiofrecuencias, atomización, recocido, ablación con láser, litografía focalizada de haz de iones, entre otros (Pacioni et al., 2015).

**Bottom-up:** Construcción de materiales a escala nanométrica a partir de átomo por átomo o moléculas por molécula generalmente mediante técnicas de deposición química, reducción de sales metálicas, procesos sol-gel, síntesis con plantilla, electrodeposición, entre otros (Pacioni et al., 2015).

En consecuencia, los RO no solo deberían ser utilizados como biomásas lignocelulósicas; sino que además se debe aprovechar los compuestos orgánicos (terpenos, antocianinas, flavonoides, entre otros) presentes en ellos, como una alternativa de reemplazo a los reactivos tóxicos o de alto costo; fomentando de esta manera metodologías ecoamigables y brindando una mejora en los biomateriales, a partir de las características de los compuestos orgánicos como: actividad antioxidantes, insecticida, antibacteriana, entre otros.

#### 2.2.5. Maíz morado (*Zea mays L.*)

El maíz morado (MM) perteneciente a la especie *Zea mays L* es oriundo de América, presenta muchas variedades de maíz que se diferencian en la forma de mazorca, color de los granos entre otros. En el Perú se encuentra principalmente en: Ancash, Arequipa, Ayacucho, Cajamarca, Huánuco, Ica, Lima, Moquegua y Lambayeque. Este maíz se caracteriza por presentar en el pericarpio y tusa (coronta) un color oscuro, casi negro por la acumulación de pigmentos antociánidicos (Guillén-Sánchez et al., 2014; Nolazco y Arauja, 2015) que son utilizados por la industria alimentaria y farmacéutica (Alarcón C., 2015) por su gran poder antioxidante. En la Tabla 4 se presenta la clasificación taxonómica.

**Tabla 4.** Clasificación taxonómica del maíz morado (*Zea mays L*)

Reino	Vegetal
División	Magnoliophyta
Clase	Liliopsida
Orden	Poales
Familia	Poaceae
Género	<i>Zea</i>
Especie	<i>Z. Mays</i>
Nombre científico	<i>Zea mays L</i>

Fuente: Urquizo E. et al., 2019

El fruto del MM (grano 80% y coronta 20%) está conformado químicamente por: ácido salicílico, grasas, resinas, saponinas, sales de potasio y sodio, azufre, fósforo, y compuestos fenólicos (Tabla 5).

**Tabla 5.** Composición fisicoquímica del grano y coronta

<b>Componentes</b>	<b>Porcentaje (%)</b>	
	Grano	Coronta
<b>Humedad</b>	11,4	11,2
<b>Proteínas</b>	6,7	3,74
<b>Grasa</b>	1,5	0,32
<b>Fibra</b>	1,8	24,01
<b>Cenizas</b>	1,7	3,31
<b>Carbohidratos</b>	76,9	57,42
<b>Total</b>	100	100

Fuente Pinedo T. (2015)

El MM presenta diferentes metabolitos secundarios (carotenoides, flavonoides, polifenoles, entre otros) obtenidos a partir de las rutas biosintéticas, sin embargo, el principio activo que caracteriza la coloración es la antocianina la cual está presente en mayor concentración en la coronta que en el pericarpio (cáscara) del grano (Tabla 6).

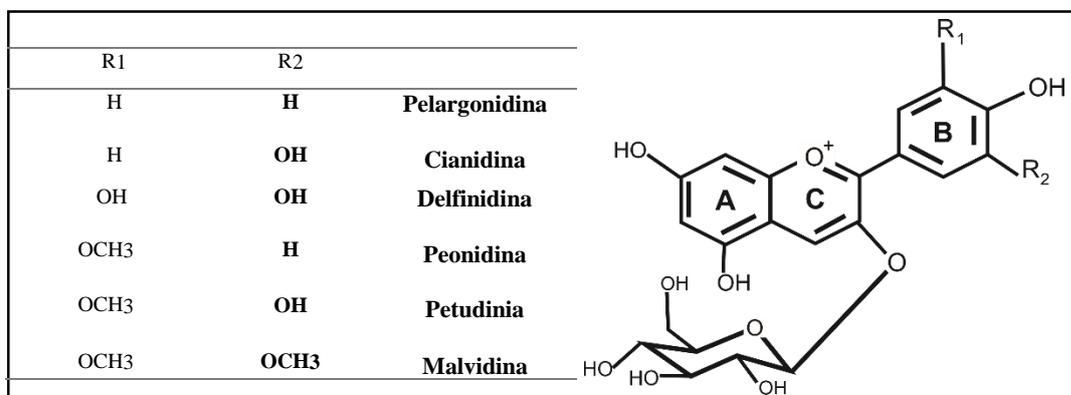
**Tabla 6.** Porcentaje de antocianinas en el maíz morado

<b>Droga vegetal</b>	<b>% antocianina</b>
<b>Coronta</b>	1,0 – 1,2
<b>Grano</b>	0,15 – 0,20

Fuente Alarcón C. (2015)

Las antocianinas presentan beneficios para la salud debido a que reducen el riesgo de cáncer, mal de Parkinson, arterioesclerosis, entre otras. Adicionalmente, ayuda a la conservación de alimentos (refrigeración, congelación, pasteurización, entre otros) (Velez P., 2011). Por otro lado, las antocianinas son un pigmento natural y presentan solubilidad en compuestos polares y son consideradas como atractores de insectos y pájaros (polinización y diseminación de semillas) (Lock, 1997). Así mismo, la cianidina-3-glucósido (Figura 6) es la principal antocianina responsable de las

propiedades antioxidantes en el maíz morado, y puede ser cuantificada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Ccaccya A., *et al.*, 2019).



*Figura 6. Estructura de antocianinas.  
Referencia: Morales J., 2018*

## Capítulo III: Parte experimental

### 3.1. Materiales y reactivos

Hidróxido de potasio (KOH), ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub> QP), Nafión 5 wt%, Alcohol isopropílico QP se obtuvieron de Sigma Aldrich y etanol de 96° (Inkafarma), estos reactivos se adquirieron de fuentes comerciales confiables.

### 3.2. Metodología

A continuación, se detalla la metodología de síntesis y técnicas de caracterización utilizadas para las NP-Ag y el CA.

#### 3.2.1. Extracción de compuestos orgánicos

Los compuestos orgánicos fueron extraídos utilizando la técnica de maceración; permitiendo una mayor extracción de los metabolitos mayoritarios mediante el contacto superficial entre los sólidos solubles y el solvente. Entre los diferentes solventes, el más eficaz para la extracción de compuestos antocianídicos es el metanol; sin embargo, debido a su toxicidad se utiliza etanol y/o agua.

Los compuestos orgánicos (flavonoides) se identificaron mediante la reacción de Shinoda, la cual produce un viraje de color indicando el tipo de flavonoide mayoritario y/o presente en el extracto, tales como: flavonas (rojo), flavonoles (rojo a crimson), flavononas (carmesí a magenta), adicionalmente el color azul o verde también son considerados positivos. Las antocianinas, un tipo de flavonoide responsable de la coloración de frutos y que además presenta gran poder antioxidante, se identificaron por su comportamiento como indicadores naturales ácido-base mediante el cambio de color en soluciones diferentes de pH (Lock O., 2016) y finalmente se cuantificaron por el método de pH diferencial a partir del espectrofotómetro UV-Vis y empleando la ecuación 1 (Rafael Sánchez, E., 2017):

$$\text{Donde: [Antocianinas Totales]} = \frac{A_{\text{neta}} \cdot M \cdot F \cdot D \cdot 10^{-3}}{c \cdot l} \dots \text{(Ecuación 5)}$$

$A_{\text{neta}}$  = Absorbancia neta

$$A_{\text{neta}} = (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}=1} - (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}=4,5}$$

$M = \text{masa molar de la cianidina - 3 - glucósido} = 449,2 \text{ g mol}^{-1}$

$FD = \text{factor de dilución}$

$c = \text{absortividad molar} = 26\,900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}$

$l = \text{longitud del paso de celda} = 1 \text{ cm}$

### 3.2.2. Síntesis de NP-Ag

Las NP-Ag fueron obtenidas a partir de síntesis verde en donde se utilizaron el extracto etanólico o acuoso provenientes de CMM, diferentes concentraciones del agente precursor ( $\text{AgNO}_3$ ) y diferentes relaciones v/v entre el agente precursor y reductor. Posteriormente se caracterizaron por: espectrofotometría UV-Vis, a fin de evidenciar la absorción de los plasmones superficiales, por DLS se obtuvieron los diámetros hidrodinámicos promedio, por microscopía electrónica de barrido (SEM) se evidenció la morfología, tamaño y estructura, y finalmente por difracción de rayos X (DRX) la formación de fase, tamaño del cristal (Ecuación 6) y parámetros de red a partir de los patrones (picos de difracción)

$$D_v = \frac{k\lambda}{Q_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \dots \dots (\text{Ecuación 6})$$

Donde  $D$  es el tamaño del diámetro de partícula,  $K$  es una constante igual a 1,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$  para radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ),  $\beta$  es el ensanchamiento del pico de difracción  $hkl$  medido a la mitad de su intensidad máxima (radianes) (FWHM) y  $\Theta$  es el ángulo de difracción de Bragg ( $^\circ$ ) (Venkateswarlu, K. et al., 2010)

### 3.2.3. Síntesis de CA

Por otro lado, el carbón activado fue obtenido a partir del tratamiento de la biomasa (CMM) con un agente activante y posterior pirólisis a altas temperaturas bajo una atmósfera inerte durante un periodo de tiempo. Generalmente, la pirólisis se realiza a altas temperaturas que varían entre los 400 a 900  $^\circ\text{C}$  según el tipo de material carbonoso que se quiera obtener, siendo el tamaño de poro, el grado de grafitización, área superficial, propiedades que dependen de la temperatura a la cual es sometida la biomasa (Mejia M. 2018 & Concepción R. 2020).

### **3.2.4. Caracterización fisicoquímica**

La caracterización fisicoquímica por espectroscopía Raman permitió clasificar los materiales de carbono en función de su orden gráfico y defectos estructurales, los cuales presentan dos bandas características: G ( $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ ) y D ( $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$ ) debido a su hibridación tipo  $sp^2$  y  $sp^3$ , respectivamente (Venosta L. 2019); además para sólidos con diferente grado de orden estructural se evidencia una banda G'  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  (Tascón J., 2007). La caracterización por SEM permitió estudiar la morfología, tamaño y estructura de los materiales; mientras que el área superficial específica, volumen total de poros y distribución del tamaño de poro de las muestras se analizaron utilizando el análisis de fisisorción de  $N_2$ .

### **3.2.5. Caracterizaciones electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas tales como: voltamperometría cíclica (VC) y las curvas de carga-descarga galvanostática permitieron calcular la capacitancia y estabilidad a diferentes ciclos de cada uno de los carbones activados. Finalmente, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), permitió calcular las resistencias totales y las características como un capacitor ideal y/o no ideal de los carbones activados, en esta técnica fueron analizados los CAs con mayor capacitancia.

## **3.3. Desarrollo experimental**

Para el desarrollo de este trabajo los materiales de vidrio y celdas fueron lavados con una solución de permanganato de potasio/NaOH con la finalidad de eliminar los residuos de compuestos orgánicos e inorgánicos (Medialdea, L. et al., 2005); posterior a ello se lavó con  $H_2O_2/H_2SO_4$ , seguido de agua ultrapura. Finalmente, los materiales se sumergieron en agua y se llevaron hasta punto de ebullición para eliminar cualquier presencia de peróxido de hidrógeno (Cárdenas Riojas, A. 2018).

### **3.3.1. Recolección y secado de coronta de maíz morado**

La recolección de la droga vegetal (coronta) se realizó en la Universidad Nacional Agraria de la Molina - Lima - Perú, y seguidamente se secó bajo sombra por 2 días evitando la decoloración del maíz, causada por la formación de chalconas y la formación de hongos (Justiniano E. 2010). Posteriormente, se realizó una selección de la droga

vegetal según su color, olor y la presencia de hongos u otros contaminantes; y se llevó a cabo una posterior separación manual (coronta y granos). Finalmente, la coronta fue llevada para un segundo proceso de secado en una estufa a 30 °C durante 24 h y luego molida.

### **3.3.2. Extracción de compuestos orgánicos**

La coronta de *Zea mays L.* se secó en una estufa por 24 h a 30 °C, posterior a ello se realizó la molienda en el molinillo BOSCH – TSM6A013B y se almacenó en frascos ámbar hasta su posterior uso. La extracción de los compuestos orgánicos se realizó mediante la técnica de maceración. Se tomaron 2,5 g de coronta molida y se mezclaron con 50 mL de solvente de extracción (etanol de 96° o agua ultrapura) por 24 h sin contacto con la luz, a continuación, se filtró con Whatman N°40 y se almacenó en un frasco ámbar.

#### *3.3.2.1. Reconocimiento de flavonoides y antocianinas*

El grupo de los flavonoides se evidenció mediante la reacción de Shinoda (Ramirez V., 2022). Por ello se utilizó 1 mL del extracto etanólico u acuoso y se adicionaron pequeños trozos de cinta de magnesio y unas gotas de HCl<sub>conc</sub> hasta la formación de coloraciones rojas, crimson, magenta, azul o verde, las cuales son consideradas positivas para la presencia de los grupos flavonoides.

Adicionalmente, para la identificación de antocianinas se preparó 10 mL de 3 diferentes buffers de pH 1, 6,5 y 9, a cada uno se agregó 1 mL de extracto etanólico o acuoso y se evidenció un viraje de color.

#### *3.3.2.2. Cuantificación de antocianinas - método de pH diferencial*

Para la identificación cuantitativa de antocianinas se prepararon 2 soluciones buffer: solución 1 a una concentración de 0,02 mmol L<sup>-1</sup> de cloruro de potasio (ajustada a un pH 1) y la solución 2 a una concentración de 0.4 mmol L<sup>-1</sup> de acetato de sodio (ajustada a un pH 4,5)

Posteriormente, se preparó una disolución de 1 mL de extracto etanólico y acuoso con cada buffer en una fiola de 50 mL, luego se analizó la absorbancia de cada una de las disoluciones preparadas en el Espectrofotómetro UV-Vis (Thermo SCIENTIFIC –

GENESIS 10S UV-Vis) a longitudes de onda de 510 y 700 nm. Los cálculos se realizaron en base a la ecuación 1.

### 3.3.3. Síntesis de nanopartículas de plata (NP-Ag)

Para la síntesis de NP-Ag se diluyó 2 mL del extracto (etanólico o acuoso) en una fiola de 50 mL con agua ultrapura; posteriormente se mezcló 4 mL de 10 mmol L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> con 1 mL de extracto diluido (etanólico o agua) a pH 9 (Singh y Dhaliwal, 2019 & Zuorro et al., 2019). La solución se llevó a agitación por 15 min hasta la observación de un viraje de color amarillo, evidenciando la formación de NP-Ag. Luego, la limpieza de las NP-Ag se llevó a cabo mediante centrifugación por 10 min a 15 000 rpm almacenando solamente el sobrenadante, este procedimiento se realizó por triplicado. Finalmente, este método de síntesis se repitió con las diferentes relaciones v/v, según la Tabla 7.

**Tabla 7.** Relación v/v entre extracto y AgNO<sub>3</sub>

	1 (mL)	2 (mL)	3 (mL)
Agente reductor (extracto etanólico y acuoso)	4	1	1
Agente Precursor (AgNO <sub>3</sub> )*	1	1	4

(\*) Concentraciones 10 mmol L<sup>-1</sup>, 1 mmol L<sup>-1</sup>, 0,5 mmol L<sup>-1</sup> y 0,1 mmol L<sup>-1</sup>

En la Tabla 8 se presentan las relaciones de volúmenes y concentración de AgNO<sub>3</sub> utilizados para la síntesis NP-Ag.

**Tabla 8.** Relación NP-Ag sintetizadas

Nanopartículas			
Abreviatura	Volumen de extracto etanólico (mL)	Volumen de AgNO <sub>3</sub> (mL)	Concentración de AgNO <sub>3</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )
NP-Ag-EtOH-1 <sup>a</sup> 1 <sup>b</sup> A <sup>c</sup>	4	1	
NP-Ag-EtOH-2 <sup>b</sup> A	1	1	10
NP-Ag-EtOH-3 <sup>b</sup> A	1	4	
NP-Ag-EtOH-1B <sup>c</sup>	4	1	
NP-Ag-EtOH-2B	1	1	1
NP-Ag-EtOH-3B	1	4	

NP-Ag-EtOH-1C <sup>c</sup>	4	1	
NP-Ag-EtOH-2C	1	1	0,5
NP-Ag-EtOH-3C	1	4	
NP-Ag-EtOH-1D <sup>c</sup>	4	1	
NP-Ag-EtOH-2D	1	1	0,1
NP-Ag-EtOH-3D	1	4	
Abreviatura	Volumen de extracto acuoso (mL)	Volumen de AgNO <sub>3</sub> (mL)	Concentración de AgNO <sub>3</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )
NP-Ag-H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> -1A	4	1	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2A	1	1	10
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3A	1	4	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1B	4	1	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2B	1	1	1
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3B	1	4	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1C	4	1	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2C	1	1	0,5
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3C	1	4	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1D	4	1	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2D	1	1	0,1
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3D	1	4	

<sup>a</sup> Indica el solvente utilizado para la extracción de los compuestos orgánicos (agentes reductores) en donde EtOH (etanólico) y H<sub>2</sub>O (acuoso).

<sup>b</sup> Valor número indica la relación volumen: volumen utilizado en donde: 4 mL/1 mL (1), 1 mL/1mL (2) y 1 mL/4mL (3)

<sup>c</sup> Letra indica la concentración de AgNO<sub>3</sub>: 10 mmol L<sup>-1</sup> (A), 1 mmol L<sup>-1</sup> (B), 0,5 mmol L<sup>-1</sup> (C) y 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (D)

### 3.3.4. Síntesis de carbón activado

Posterior a la extracción de compuestos orgánicos, la CMM se llevó a la estufa a fin de eliminar los restos del solvente de extracción. Luego, se llevó a tamizar hasta la obtención de un tamaño de 250 mesh (< 53 µm). Para la formación de CA, se activaron 6 g de coronta de *Zea mays L.* incorporando el material a una solución de 20 g de KOH con 80 g de agua ultrapura bajo agitación por 6 h, luego se filtró y secó en una estufa a 120 °C durante 48 h.

Las muestras con KOH se trataron térmicamente a 700 °C, a una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 1 h en un horno tubular (Nabertherm R120 / 500/13). Finalmente, el carbón activado se lavó con agua hasta un pH de 6,5 - 7. Este proceso se repitió con las diferentes relaciones p/p del agente activante (KOH), según la Tabla 9.

**Tabla 9.** Relación p/p entre KOH y AguaMiliQ

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>KOH (g)</b>	5	10	20	30
<b>Agua MiliQ (g)</b>	95	90	80	70

A continuación, en la los materiales se analizaron en como película depositada sobre un electrodo de carbón vítreo como se detalla en el apartado 3.3.5.2.

**Tabla 10**, se presenta la relación de los carbones activados sintetizados. Para las diferentes pruebas electroquímicas, los materiales se analizaron en como película depositada sobre un electrodo de carbón vítreo como se detalla en el apartado 3.3.5.2.

**Tabla 10.** Relación de carbones activados sintetizados.

<b>Abreviatura</b>	<b>Carbón activado</b>	
	<b>KOH (g)</b>	<b>Agua (g)</b>
<b>CA-B</b>	0	100
<b>CA-5%</b>	5	95
<b>CA-10%</b>	10	90
<b>CA-20%</b>	20	80
<b>CA-30%</b>	30	70

### **3.3.5. Métodos de caracterización**

Las mediciones se realizaron en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

#### *3.3.5.1. Caracterización fisicoquímica*

Los extractos etanólicos y acuosos, provenientes de la coronta del *Zea mays L.* se analizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR) y por UV-Vis, a fin de identificar los grupos funcionales entre una longitud de onda de 650 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  y sus máximos de absorción en la región visible/ultravioleta para la caracterización estructural entre 200 – 600 nm, respectivamente.

Las NP-Ag, se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis en el equipo de Shimadzu modelo Thermo SCIENTIFIC – GENESIS 10S a una longitud de onda entre 300 – 600 nm a fin de evidenciar la absorción por resonancia del plasmón superficial. El tamaño de las NP-Ag se determinó por DLS, el equipo fue Brookhaven Big sizer 90 Plus a partir de los siguientes parámetros: índice de refracción  $n$  es igual a 0,051585 y  $k$  es igual a 3,9046. Finalmente, la formación de fase, tamaño del cristal y parámetros de red de los picos de difracción de las NP-Ag, se evidenciaron por DRX utilizando PANalytical modelo Empyrean con aberturas de salida de  $1/4^\circ$  y de entrada de  $1/8^\circ$ , detector de área modelo PIXcel 3D. Las medidas fueron realizadas en la configuración asimétrica manteniendo el ángulo de incidencia en  $2^\circ$  y variando el detector desde  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$  con pasos del detector de  $0,026^\circ$  y tiempo de 150 s por paso.

Los materiales carbonosos (carbones activados) se midieron por espectroscopía Raman, en un equipo Horiba Scientific, con una longitud de láser 532 nm y una potencia de láser 10 %.

Las áreas superficiales específicas, volumen total y distribución del tamaño de poro de los CA se realizaron mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 Plus con una condición de vacío inicial de 1,33 Pa y gas nitrógeno como elemento adsorbente para realizar la medición. Las muestras se desgasificaron al vacío a 6,66 Pa, luego se calentaron a  $1,0^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar los  $100^\circ\text{C}$  y se mantuvieron durante 360 min a la misma presión residual. Este método tiene como base el modelo de adsorción multicapas, para lo cual se evalúa: si la adsorción se produce en los sitios los activos, si el número de sitios de adsorción por capa es constante, si las moléculas en todas las capas por encima de la primera se comportan como en un líquido o el “bulk” y si la energía de los sitios de adsorción de la primera capa es uniforme (Cárdenas Riojas, A. 2018). En la Figura 7 se puede observar las diferentes isothermas, a partir de las cuales se realizarán los análisis de los CA.

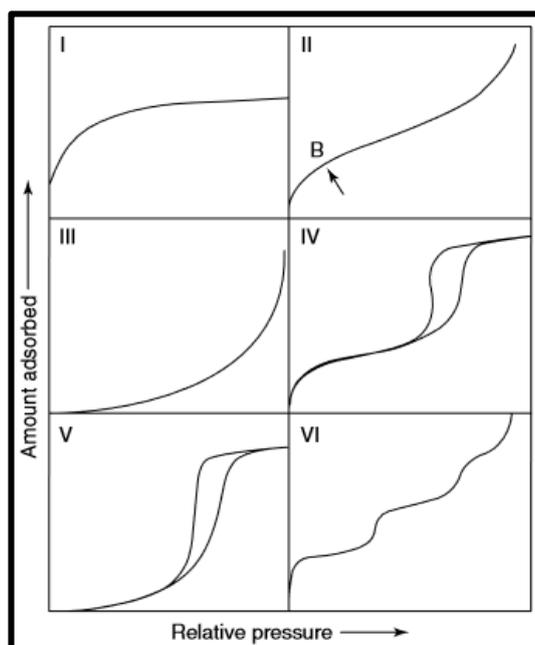


Figura 7. Tipos de isoterma. Referencia: Gallego Villada, 2020

Finalmente, los materiales carbonosos y NP-Ag se caracterizaron por SEM a fin de evaluar la morfología y estructura, el equipo utilizado fue TESCAN LYRA3 FIB-SEM a 25 KV, distancia de trabajo de 8.5 mm y abertura de 60  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.5.2. Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica los CAs se prepararon tintas de cada uno de los CA sintetizados, al fin de realizar una dispersión homogénea del material. Para ello se pesó 2 mg del material carbonoso y se agregó 450  $\mu\text{L}$  de agua ultrapura, 20  $\mu\text{L}$  de Nafión (5 wt. % Aldrich) y 50  $\mu\text{L}$  de alcohol isopropílico, posteriormente se llevó a sonicar durante aproximadamente 60 min hasta obtener una dispersión homogénea; se realizó el mismo procedimiento anterior para los diferentes materiales carbonosos. Las medidas electroquímicas de los CAs fueron realizadas en el Potenciostato PARSTAT 3000A – DX con una celda de 3 bocas; se utilizó como contraelectrodo grafito, como electrodo de referencia electrodo de Ag/AgCl (3 mol  $\text{L}^{-1}$  KCl) y como electrodo de trabajo carbón vítreo de 3 mm de diámetro, sobre el cual se depositó la tinta.

La voltamperometría cíclica se analizó entre 0 V - 0,8 V (medio ácido) y – 0,5 V - 0,15 V (medio básico) a diferentes velocidades de barrido entre 200 - 5  $\text{mV s}^{-1}$ , mientras que los cálculos se realizaron a partir de la ecuación 7.

$$C_s = \int \frac{\Delta I}{2Vm\Delta V} \dots (\text{Ecuación 7})$$

En donde:

$\int \Delta I$  = Integral de la corriente anódica o catódica de la Curva de VC

V = Velocidad de barrido

M = masa del electrodo

$\Delta V$  = Voltaje aplicado

Las curvas de carga-descarga se realizaron a diferentes densidades de corrientes de 6, 4, 2, 1 y 0,5 A g<sup>-1</sup>, todos los análisis se realizaron en electrolitos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> y de KOH 1 mol L<sup>-1</sup>, tomando 10 μL de cada una de las tintas preparadas (Ca-B, CA-5%, CA-10%, Ca-20% y Ca-30%), para lo cual es sabido que la capacitancia (C<sub>s</sub>) se puede calcular en base a la siguiente ecuación (3),

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \dots (\text{Ecuación 8})$$

En donde:

I = Intensidad de corriente aplicada

$\Delta t$  = tiempo en que transcurre la descarga

$\Delta V$  = Intervalo en el que ocurre la descarga (V)

m = masa del electrodo

Además, el análisis por EIS se realizó en el potenciostato de AUTOLAB (software NOVA) entre una frecuencia de 10 mHz - 1000 Hz en el electrolito de KOH 1mol L<sup>-1</sup> y con una amplitud de 5 mV. El circuito equivalente fue modelado a partir de los datos obtenidos utilizando el software provisto por el equipo.

## Capítulo IV: Resultados y discusión de resultados

### 4.1. Extracción y caracterización de compuestos orgánicos

El fruto de *Zea mays L.* (maíz morado) es una variedad enriquecida de flavonoides, en particular las antocianinas y derivados tales como: mono y di-glicosidades de cianidina, pelargonidina, peonidina entre otros fenólicos (Figura 8) (Gorriti, A. et al., 2009). Así mismo, están asociadas a propiedades antioxidantes (Todaro, A. et al., 2009 & Heras, I. et al., 2013) debido a la deficiencia de electrones en su estructura (Zapata et al., 2014) permitiendo su uso en la reducción de iones  $Ag^+$  para la síntesis de NP-Ag (Demirbas, A. et al., 2017).

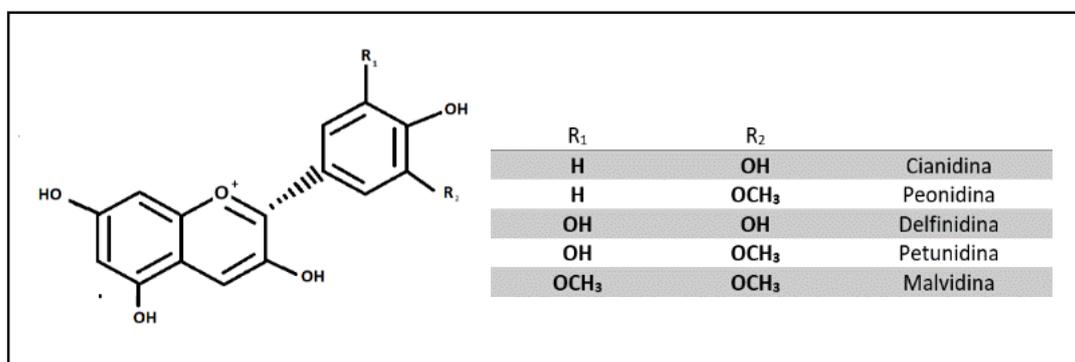


Figura 8. Estructura química de los antocianidicos  
Referencia: Herrera Aliaga, 2017

Para la extracción de los compuestos orgánicos mayoritarios se utilizó la coronta del *Zea mays L.* por un mayor contenido de pigmento antocianídico que el pericarpio (cáscara) del grano (Alarcón Mundaca, C. E., 2015). Los solventes escogidos fueron etanol 96° y agua ultrapura debido a la solubilidad moderada que presentan los flavonoides en solventes polares, los cuales son dependientes del número de grupos hidroxilos (Cartaya, O & Reynaldo, I., 2001).

#### 4.1.1. Reconocimiento de flavonoides

La identificación de flavonoides (núcleo benzopirona) se realizó a partir el ensayo de shinoda (Monedero, J. 2016); en donde se evidenció el viraje de color magenta (flavononas) y rojo (flavonas) para el extracto etanólico y acuoso, respectivamente (Figura 9).

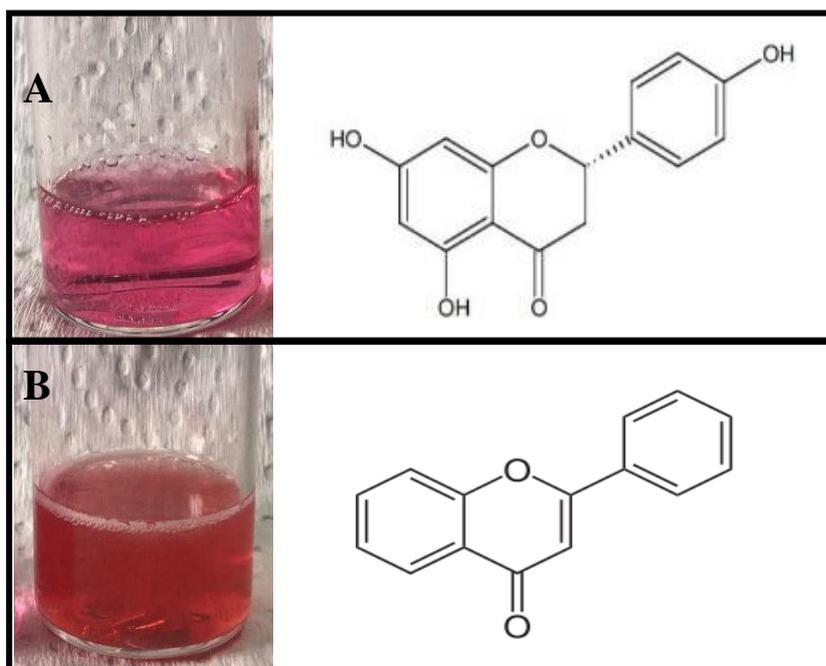


Figura 9. Identificación de flavonoides en extracto (A) etanólico - flavonona y (B) acuoso - flavona proveniente de coronta de *Zea mays L*

El viraje de color de cada extracto se debe a que el Mg es oxidado por el ácido clorhídrico, obteniendo como productos hidrógeno molecular y cloruro de magnesio (Figura 10), el cual forma complejos con los flavonoides mediante el grupo carbonilo (Carranza Vega D. E. & Huayanay Viera J. A. 2009).

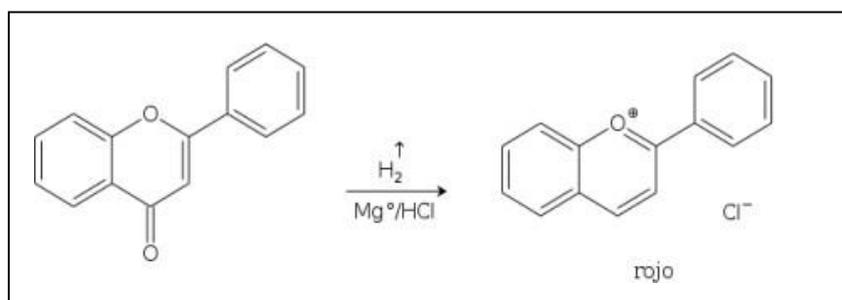


Figura 10. Reacción Shinoda  
Fuente: Fajardo - Romero, A. et al., 2016

#### 4.1.2. Reconocimiento de antocianinas

La presencia de antocianinas se confirmó a partir de un viraje de color (Figura 11) en soluciones con diferentes pH. En el caso del extracto acuoso se evidenciaron colores como: rosado claro (pH 1,5), transparente (pH 6,5) y verde claro (pH = 9), mientras que para el extracto etanólico: rojo (pH 1,5), transparente (pH 6,5) y verde (pH = 9). Esto se debe a que los compuestos antocianídicos se comportan como indicadores ácido – base (Paristiowati *et al.*, 2019), presentando coloraciones rojas, violetas, verdes y azules. En la Figura 12 se observan las diferentes estructuras de la cianidina (antocianina) según el pH.

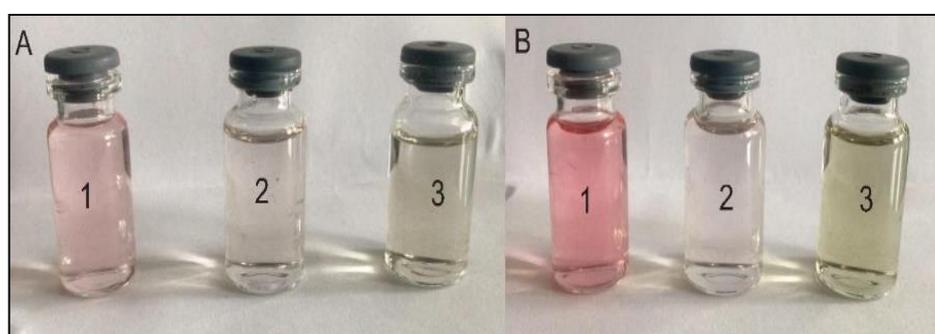


Figura 11. Reconocimiento de antocianinas. (A) Extracto acuoso. (B) Extracto etanólico. (1) pH 1,5 (2) pH 6,5 (3) pH 9

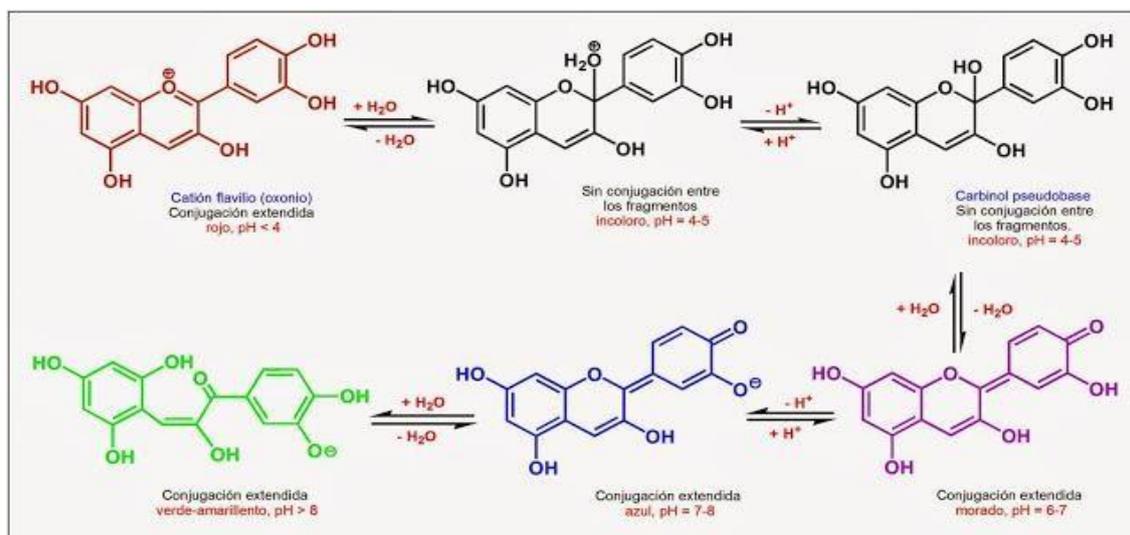


Figura 12. Transformaciones moleculares en función del pH para la cianidina

### 4.1.3. Cuantificación de antocianinas – pH diferencial

La cuantificación de antocianinas se realizó para cada extracto (etanólico y acuoso) a pH 1 y pH 4,5 en el espectrofotómetro UV-Vis a longitudes de onda de 510 nm y 700 nm; los datos se obtenidos se evidencian en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Absorbancia de cada extracto (etanólico o acuoso) a pH 1 y pH 4.

	Absorbancia (Máx.)			
	Buffer (pH 1)		Buffer (pH = 4,5)	
	510 nm	700 nm	510 nm	700 nm
Extracto etanólico	0,026	0	0	0
Extracto acuoso	0,007	0,004	0	0

A partir de la ecuación 1, se obtuvo la cantidad de antocianinas ( $\text{mg g}^{-1}$  equivalente a cianidina) presente en los extractos utilizados en la síntesis de NP-Ag (Tabla 12).

**Tabla 12.** Cuantificación de antocianinas

	$\text{mg g}^{-1}$ equivalente a cianidina
<b>Extracto etanólico</b>	18,36
<b>Extracto acuoso</b>	2,5

Con base a los resultados obtenidos y pruebas colorimétricas se confirmó la presencia de compuestos antocianídicos en los diferentes extractos (acuoso y etanólico) a partir de una metodología que no utilizó una modificación del pH y/o uso de un ultrasonido. Así mismo, la cuantificación nos evidencia una diferencia significativa entre los diferentes solventes de extracción, como veremos más adelante esto conlleva a una correlación directa con el tamaño de las NP. Cabe mencionar que la metodología planteada tiene como base no modificar la droga vegetal ya que posteriormente será utilizada para la síntesis de un segundo biomaterial. Además las diferentes metodologías reportadas para la obtención de antocianinas por Gorriti, A et al.,2009, Del Carpio et al., 2009, Zuleta-Correa A. et al.,2020, Silva, S. et al.,2015 y Wang, Q. et al.,(2016) confirman que las diferentes condiciones y/o variables de extracción son útiles dependiendo de su uso final; ejemplo de ello son las altas temperaturas que pueden inducir

en la degradación mientras promueven la extracción, por lo tanto, son menos adecuados para muestras más ricas en antocianinas metiladas.

#### 4.1.4. Identificación por FTIR

El espectro FTIR (Figura 13) del extracto etanólico y acuoso de la coronta del fruto *Zea mays L* (maíz morado) fue obtenido por ATR. Los espectros evidencian una vibración por estiramiento de -OH del grupo alcohol ( $3271,3 \text{ cm}^{-1}$ ) y el estiramiento de C - H aparecen en  $2927,8$  y  $2855,7 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción a  $1274,1$ ,  $1122,7$  y  $1025,3 \text{ cm}^{-1}$  evidencian las tensiones de vibración del C- O de los alcoholes. Mientras la vibración de deformaciones C= C se atribuye a  $1590,8 \text{ cm}^{-1}$ , seguidas de vibraciones en  $824,01 \text{ cm}^{-1}$  y  $775 \text{ cm}^{-1}$  que son referentes a alquenos =CH. La banda de absorción de  $1711,8 \text{ cm}^{-1}$  evidencia al grupo carbonilo (C=O) del aldehído (Zainul, E. & Isara, L.P., 2019; Wahyuningsi, S. et al., 2017 & Díaz Oltra, S. 2005). Adicionalmente, el incremento en la intensidad en algunos picos infiere una mayor concentración de estos grupos funcionales presentes, tales como:  $1711,8$  (C=O)  $1590,8$  (C=C),  $1025,3$  (C-O) y  $824,01 \text{ cm}^{-1}$  (=CH) (Tabla 13).

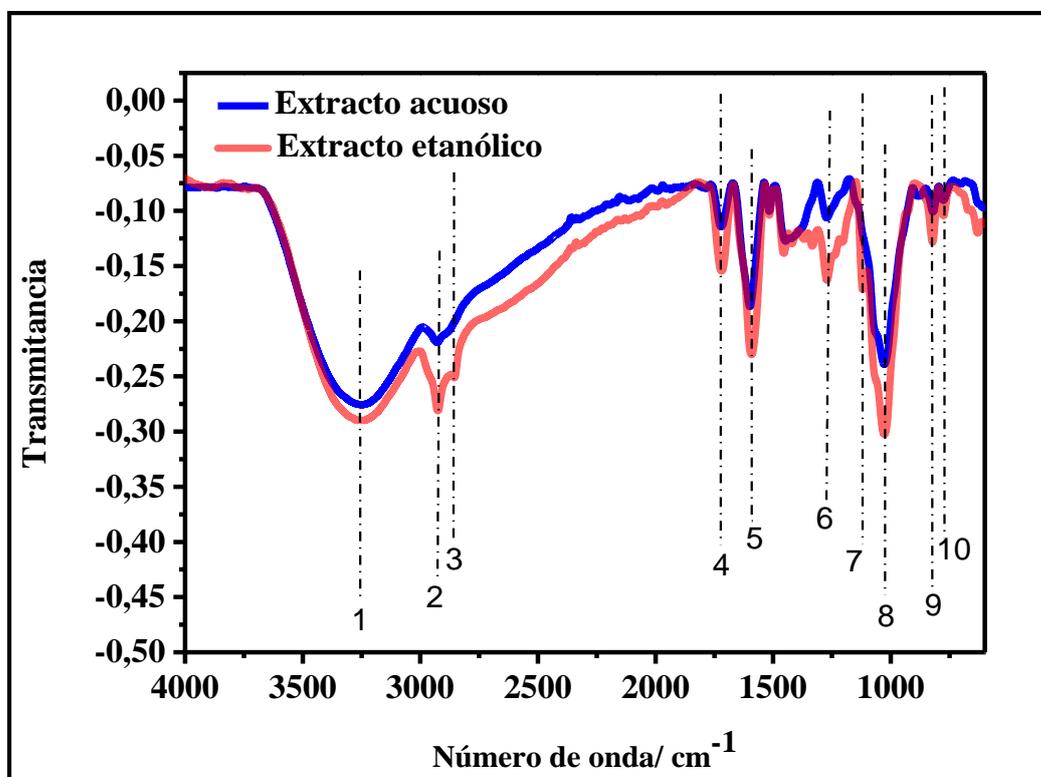


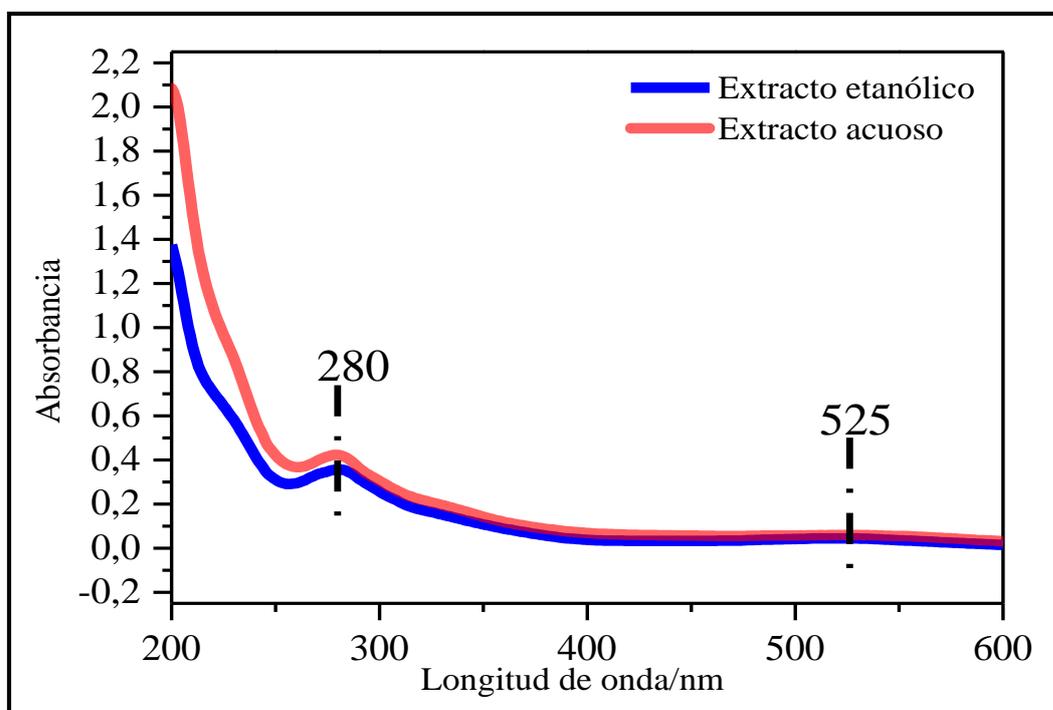
Figura 13. Espectro FTIR del extracto etanólico y acuoso

**Tabla 13.** Grupos funcionales presentes en el extracto etanólico y acuoso

	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
1	3271,3	-OH (Alcohol)
2 y 3	2927,8; 2855,7	C- H
4	1711,8	C=O (Aldehído)
5	1590,8	C = C
6, 7 y 8	1274,1; 1122,7; 1025,3	C – O (Alcoholes)
9 y 10	824,01; 775,6	= CH (Alquenos)

#### 4.1.5. Identificación por UV-Vis

El espectro UV-Vis (Figura 14) del extracto etanólico y acuoso, evidencian dos bandas en el UV, una banda cerca de 270 nm y en el rango visible entre 465 - 550 nm (Gómez Sierra, 2019 & Barragán-Condori *et al.*, 2021), la cual es particular de los flavonoides y de las antocianinas, respectivamente. Esto orienta a que la absorción en el UV de las antocianinas (Figura 6) sea atribuida al anillo A denominada banda benzoin en el rango 240 - 285, mientras que la absorbancia en el rango visible al anillo B denominada banda cinamoil en el rango 300 - 550 (Lopes, T et al., 2007).



*Figura 14.* Espectro UV-Vis del extracto etanólico y acuoso

## 4.2. Síntesis y caracterización de NP-Ag.

La síntesis de NP-Ag se confirma por un viraje de color (amarillo y/o ámbar) lo cual evidencia la formación de NP-Ag debido a la resonancia de plasmones superficiales en nanopartículas metálicas (Shankar et al., 2003; Calle L., y Londoño M., 2014); así mismo, se confirma que los extractos (alcohólico y acuoso) son buenos agentes reductores y estabilizantes para la formación de NP-Ag. En la Figura 16 se observan diferentes matices de colores en función a la concentración del agente precursor ( $\text{AgNO}_3$ ).

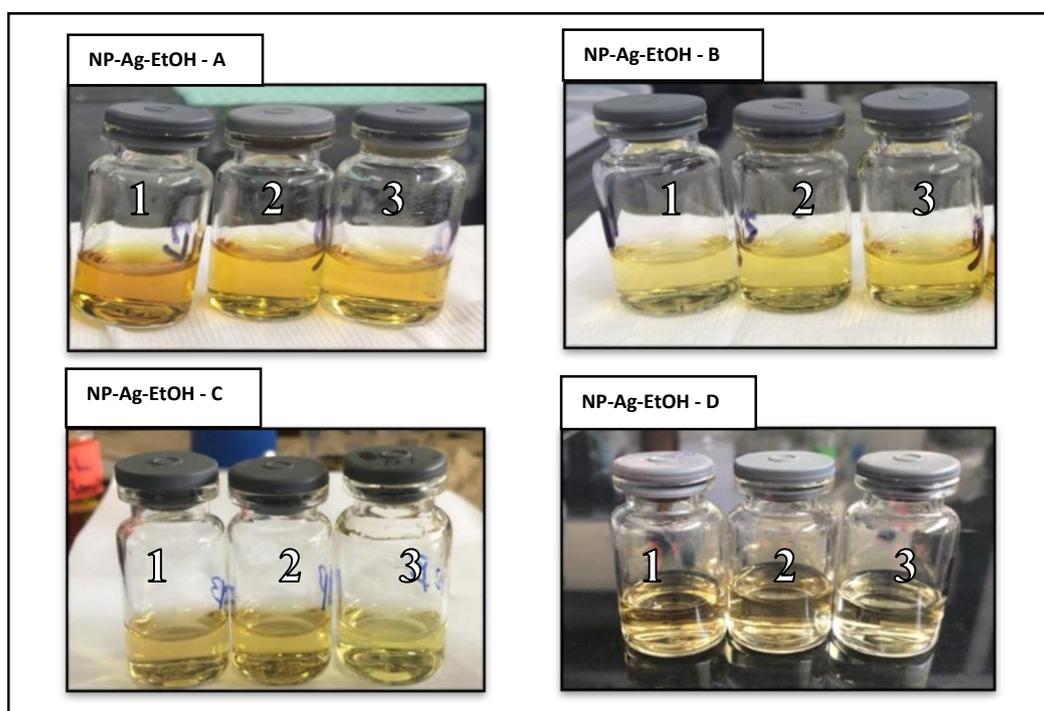


Figura 15. NP-Ag a partir del extracto etanólico.

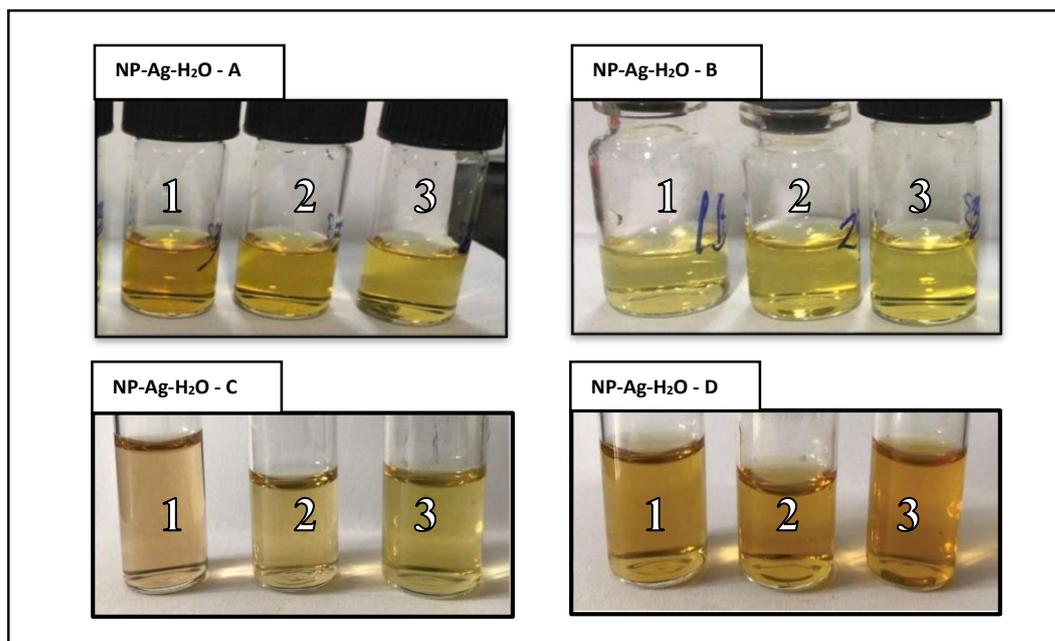


Figura 16. NP-Ag a partir del extracto acuoso.

#### 4.2.1. Efecto Tyndall

El efecto Tyndall es una propiedad de dispersión coloidal (Ghomi *et al.*, 2019) accesible y conveniente que permite diferenciar una dispersión coloidal de una solución, también se evidencia que las partículas de plata están en los rangos de límites de tamaño coloidal (Figura 17 y 18) (Gitea, D *et al.*, 2020; Vijayaraj R. y Kumaran, 2017 & Granja Alvear, 2019).

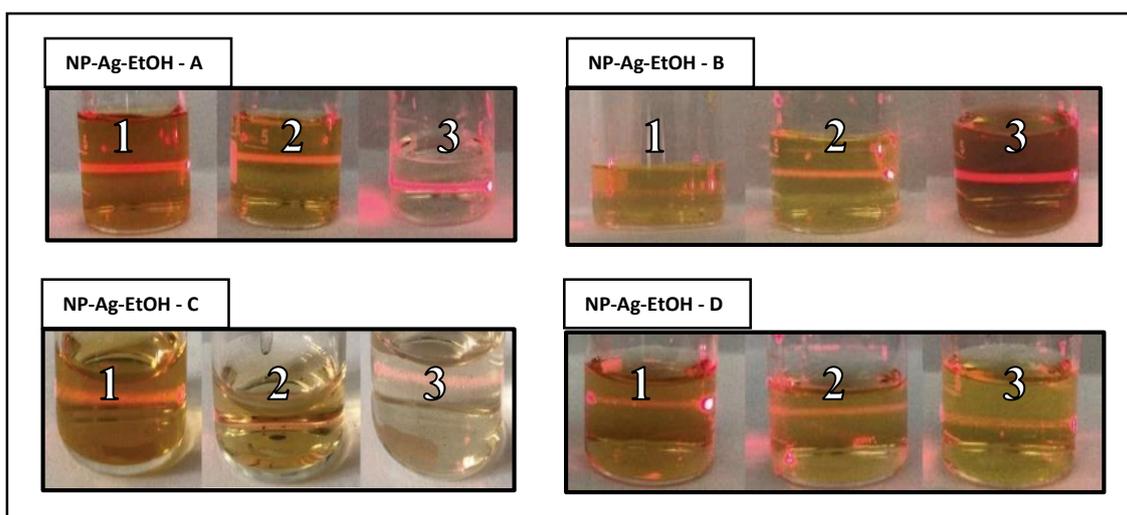


Figura 17. Efecto Tyndall de las NP-Ag a partir del extracto etanólico.

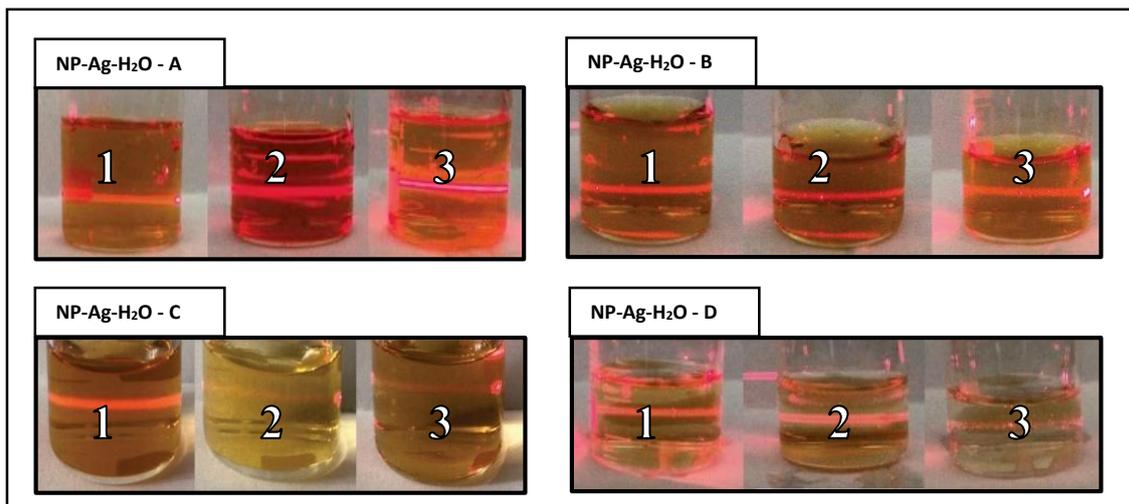


Figura 18. Efecto Tyndall de las NP-Ag a partir del extracto acuoso

Entre las diferentes imágenes se observa que las NP-Ag provenientes del extracto acuoso (Figura 18) no presentan un buen efecto Tyndall; lo cual está relacionado con la concentración del  $\text{AgNO}_3$ , la relación v/v (extracto:  $\text{AgNO}_3$ ) y principalmente por la concentración de compuestos orgánicos (Tabla 12) los cuales son responsables de la reducción y estabilidad de las NP-Ag. Adicionalmente, se observa que cuando la concentración de  $\text{AgNO}_3$  es  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  no se evidencia un efecto Tyndall ni en el extracto etanólico ni acuoso, lo cual posteriormente se corrobora en el Espectrofotómetro UV-Vis.

#### 4.2.2. Mecanismo de síntesis propuesto de las NP-Ag

La formación de coloides se confirmó mediante el efecto Tyndall, mientras que las pruebas colorimétricas evidencian los compuestos orgánicos (flavonoides y antocianinas). A lo cual se propone un mecanismo para la síntesis de NP-Ag (Figura 20) a partir de la cianidina; compuesto responsable de las propiedades antioxidantes en el maíz morado (*Zea mays L.*) (Ccaccya Ccaccya, A. M. et al., 2019). En la Figura 19, Fedenko, *et al.*, 2017 propusieron como antecedente la unión de iones metálicas con la antocianina a partir de su forma cis – chalcona o trans- chalcona debido a la influencia del medio básico.

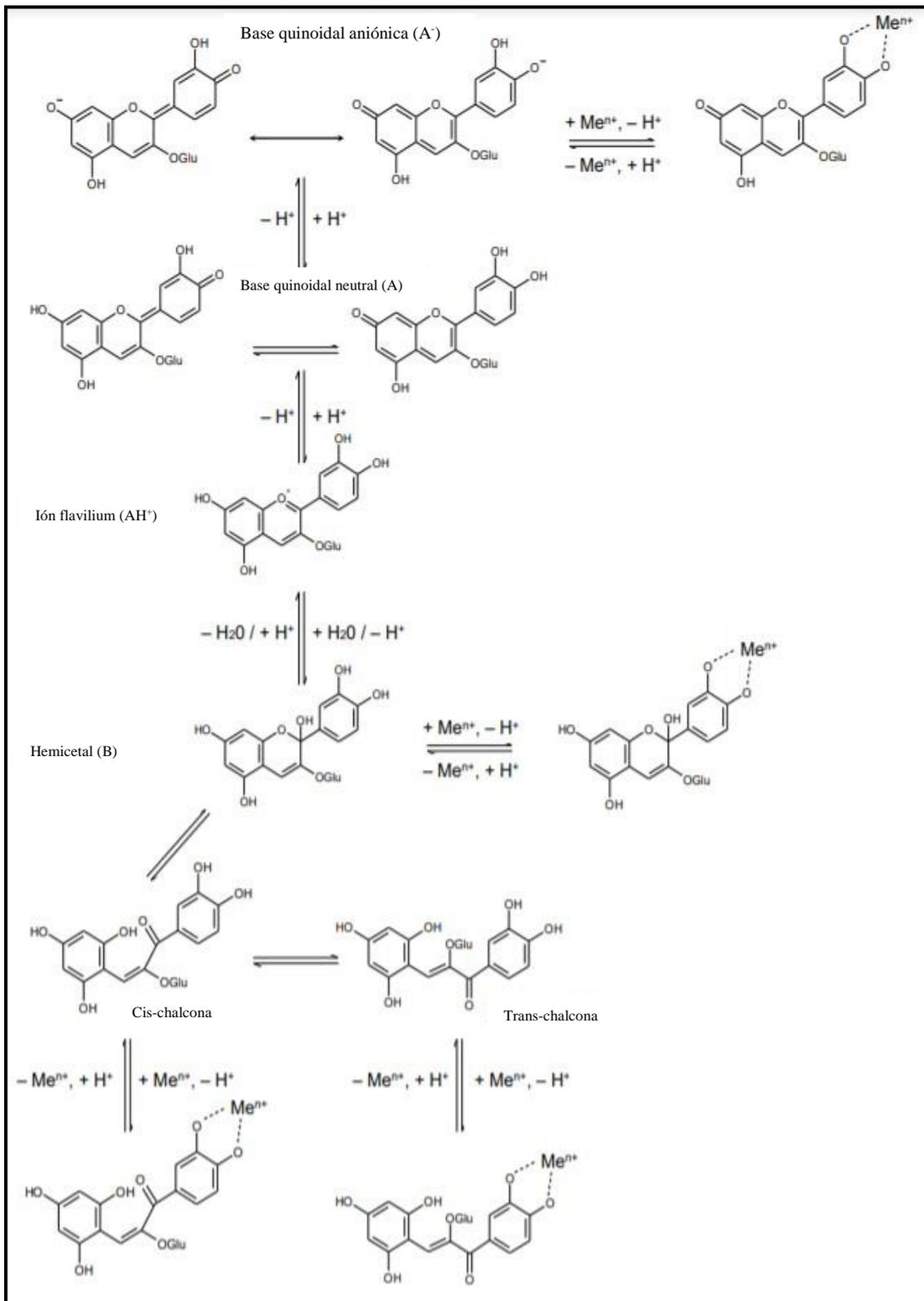


Figura 19. Transformaciones estructurales de cianidin-3-glucósido en solución ácida a neutra y las diferentes posibilidades de unión de iones metálicos ( $Me^+$ )  
Referencia: Fedenko et al., 2017.

La propuesta de síntesis (Figura 20) evidencia la función de los compuestos orgánicos (antocianinas) como agente reductor y estabilizante provenientes de la coronta del fruto *Zea mays L.* Así mismo, la cianidina presenta dos grupos hidroxilo (-OH), en su anillo B, permitiéndole una mayor estabilidad en la formación de NP-Ag frente anillos que solo presentan hidroxilo-sustituidos, los cuales generalmente son inestables (Fedenko et al., 2017).

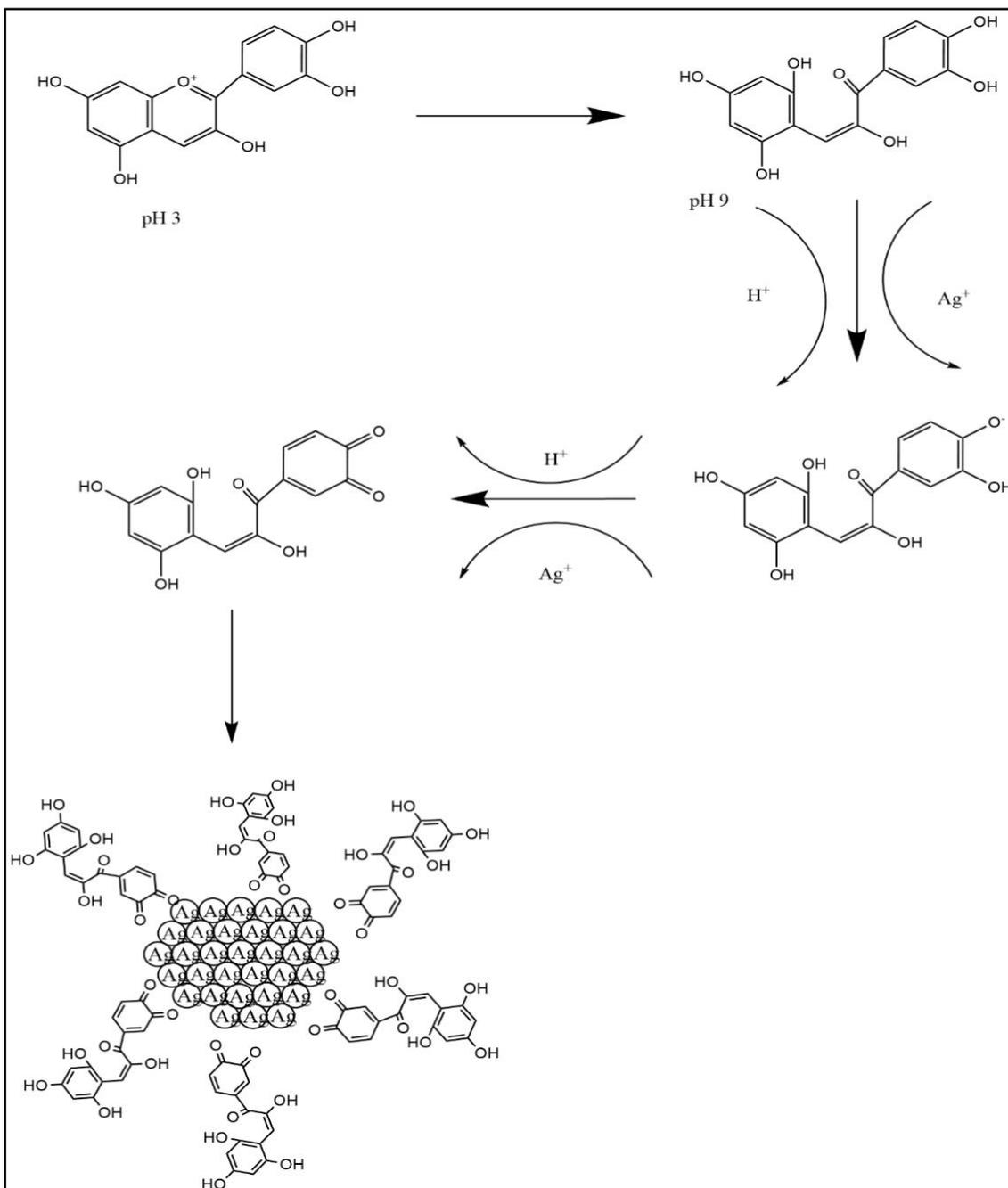


Figura 20. Mecanismo propuesto en la síntesis de NP-Ag

### 4.2.3. Espectroscopía UV-Vis

El UV-Vis evidenció la resonancia del plasmón de superficie (PS) en el rango de 350 – 430 nm (Tabla 14), la cual está influenciado por el tamaño y forma de las nanopartículas (Desai, R *et al.*, 2012). A medida que la concentración de  $\text{AgNO}_3$  es menor ( $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) se observa que el PS se va reduciendo hasta no evidenciarse (Figura 22 y Figura 22), corroborando la no formación de las NP-Ag. Asimismo, en la concentración  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  a diferentes relaciones de  $v/v$  (extracto:  $\text{AgNO}_3$ ), se visualiza que las bandas de PS son de forma gaussiana y estrechas lo cual indicaría una monodispersidad de nanopartículas (Addison, y Brolo, 2006). Cabe destacar que se observa la presencia del PS en todos los coloides obtenidos cuanto la relación de concentración  $v/v$  es: 1:1 o 1:4 (Tabla 8).

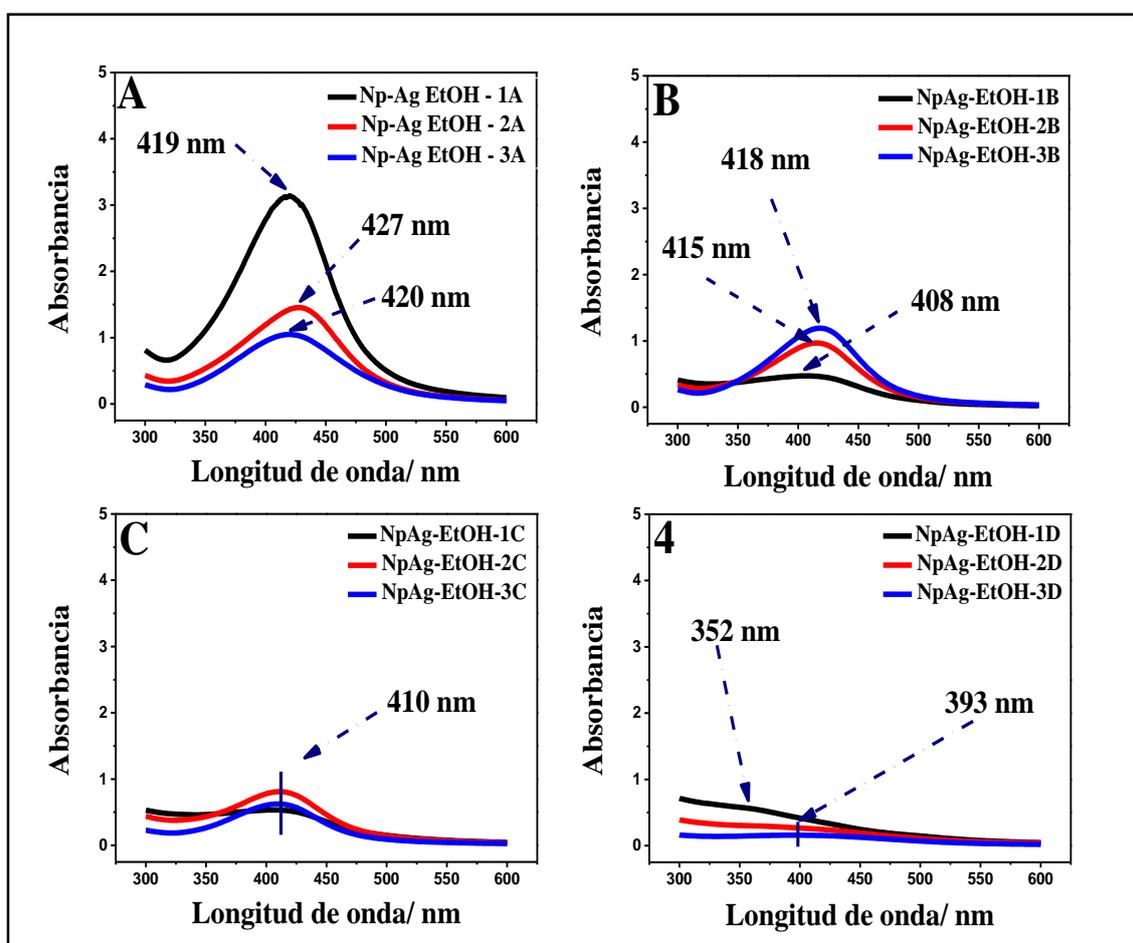


Figura 21. Espectro UV-Vis de NP-Ag a partir de extracto etanólico a diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  A)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , B)  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , C)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , D)  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

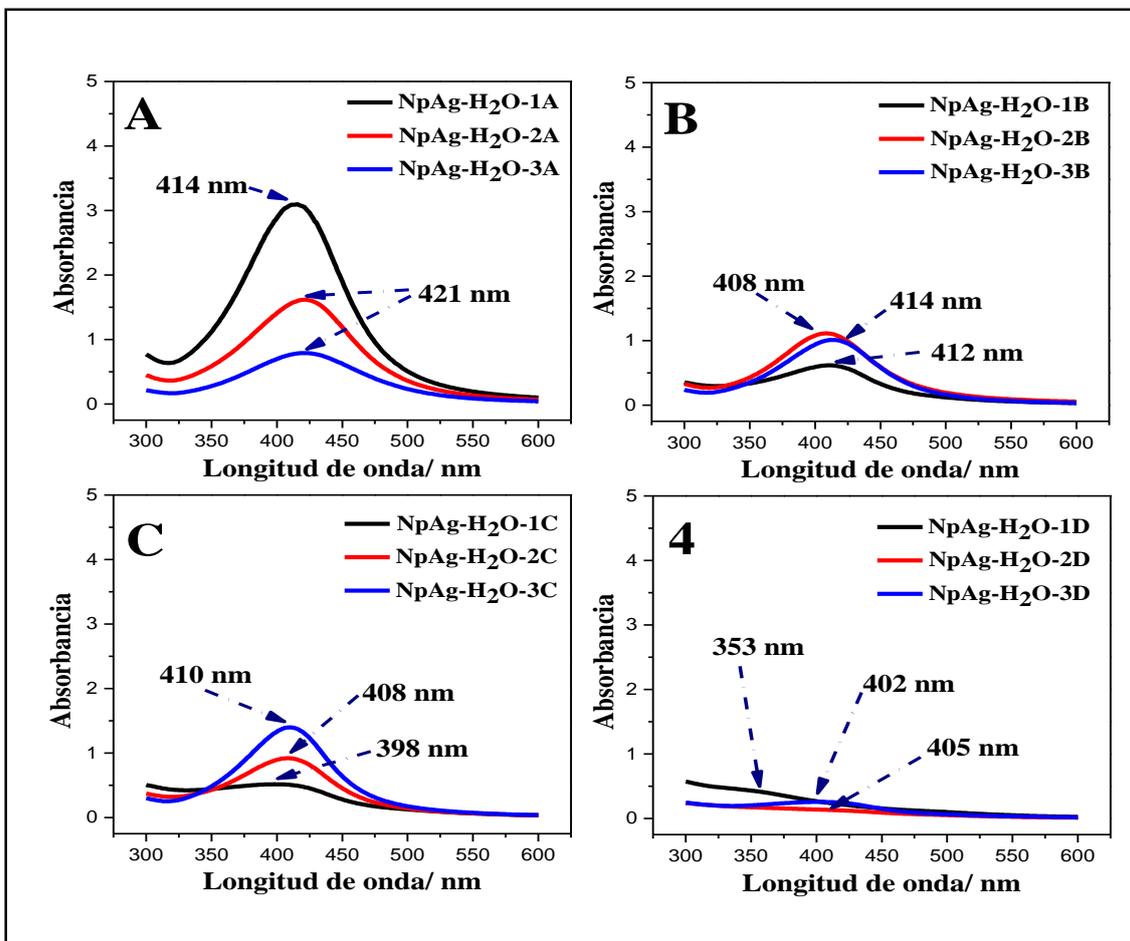


Figura 22. Espectro UV-Vis de NP-Ag a partir de extracto acuoso a diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  A)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , B)  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , C)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , D)  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Tabla 14. Cuadro comparativo de las longitudes de onda entre NP-Ag-  $\text{H}_2\text{O}$  y NP-Ag-EtOH

Concentración de $\text{AgNO}_3$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Longitud de onda (nm)					
	NP-Ag- $\text{H}_2\text{O}$			NP-Ag-EtOH		
	1	2	3	1	2	3
10	414	421	421	419	427	420
1	412	408	414	408	415	418
0,5	398	408	410	410	410	410
0,1	353	405	402	352	393	393

#### 4.2.4. Dispersión dinámica de luz (DLS)

A partir de la técnica DLS se obtuvo el radio hidrodinámico promedio y polidispersidad de las NP-Ag sintetizadas a partir del extracto etanólico y acuoso (Tabla 15 – 15). Se evidencia que el radio hidrodinámico de las NP-Ag- $\text{H}_2\text{O}$  es mayor que las NP-Ag-EtOH, esto se debe a la poca concentración de antocianinas presentes en agua ( $2,5 \text{ mg g}^{-1}$  equivalente de cianidina) lo cual no permite la formación de NP-Ag inferiores  $60 \text{ nm}$ . De forma comparativa en la Figura 23, se aprecia las NP con el menor radio

hidrodinámico, destacando las sintetizadas a partir del extracto etanólico a una concentración del AgNO<sub>3</sub> 1 y 0,5 mmol L<sup>-1</sup> y a una relación v/v de 1:4.

**Tabla 15.** Diámetro hidrodinámico y polidispersidad de NP-Ag a partir del extracto etanólico.

<b>Muestra</b>	<b>Radio hidrodinámico (nm)</b>	<b>Polidispersidad</b>
NP-Ag-EtOH-1A	54,9	0,330
NP-Ag-EtOH-2A	50,6	0,361
NP-Ag-EtOH-3A	98,6	0,216
NP-Ag-EtOH-1B	68,9	0,361
NP-Ag-EtOH-2B	54,2	0,362
NP-Ag-EtOH-3B	37,2	0,353
NP-Ag-EtOH-1C	64,9	0,369
NP-Ag-EtOH-2C	58,1	0,359
NP-Ag-EtOH-3C	33,8	0,355
NP-Ag-EtOH-1D	155,8	0,334
NP-Ag-EtOH-2D	182,5	0,351
NP-Ag-EtOH-3D	152,1	0,381

**Tabla 16.** Diámetro hidrodinámico y polidispersidad de NP-Ag a partir del extracto acuoso.

	<b>Radio hidrodinámico (nm)</b>	<b>Polidispersidad</b>
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1A	86,5	0,363
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2A	87,1	0,351
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3A	257,4	0,297
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1B	-*	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2B	74,6	0,348
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3B	54,6	0,352
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1C	164,4	0,385
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2C	103,4	0,255
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3C	-*	
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-1D	113,1	0,524
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-2D	356,4	0,349
NP-Ag-H <sub>2</sub> O-3D	207,7	0,457

(\*) superior a 500 nm

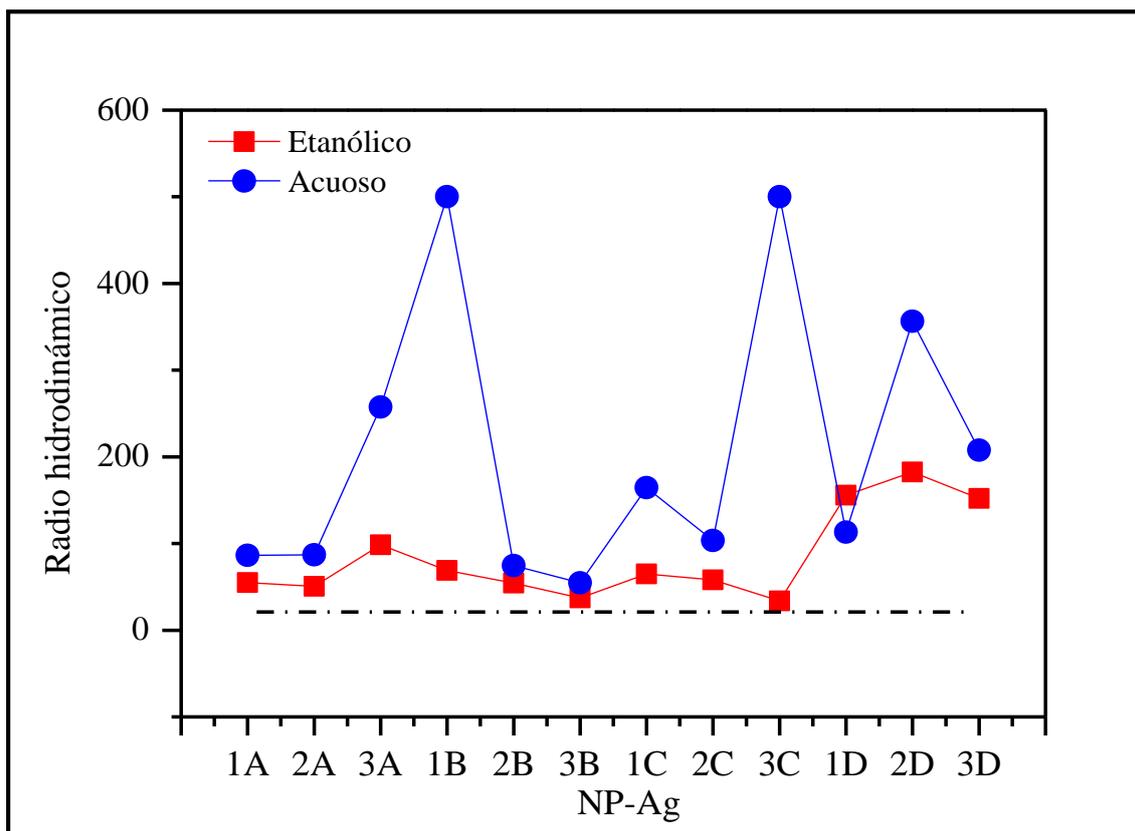


Figura 23. Comparación del radio hidrodinámico a diferentes concentraciones de agente precursor ( $\text{AgNO}_3$ ) con extracto (1) acuoso y (2) etanólico.

#### 4.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 24, la imagen SEM confirma la formación de NP-Ag pequeñas, esféricas y menores a 50 nm en cada caso. Las partículas de mayor tamaño pueden deberse a la agregación de las pequeñas. Estos resultados concuerdan con la forma del pico PS y el radio hidrodinámico obtenido a partir del DLS (Tabla 15). Se destaca que la forma y tamaño de las nanopartículas es dependiente del tipo de planta utilizada en la biosíntesis; los flavonoides (antocianinas) provenientes del *Zea mays L.* (-OH); a continuación, rodean las NP-Ag restringiendo la agregación y proporcionando estabilidad (Zayed *et al.*, 2015). Además, se observa que las NP presentan una parte amorfa lo cual se puede atribuir en parte a la fase orgánica utilizada (extracto) (Aguilar, N *et al.*, 2018 & Córdova – Cisneros, *et al.*, 2021).

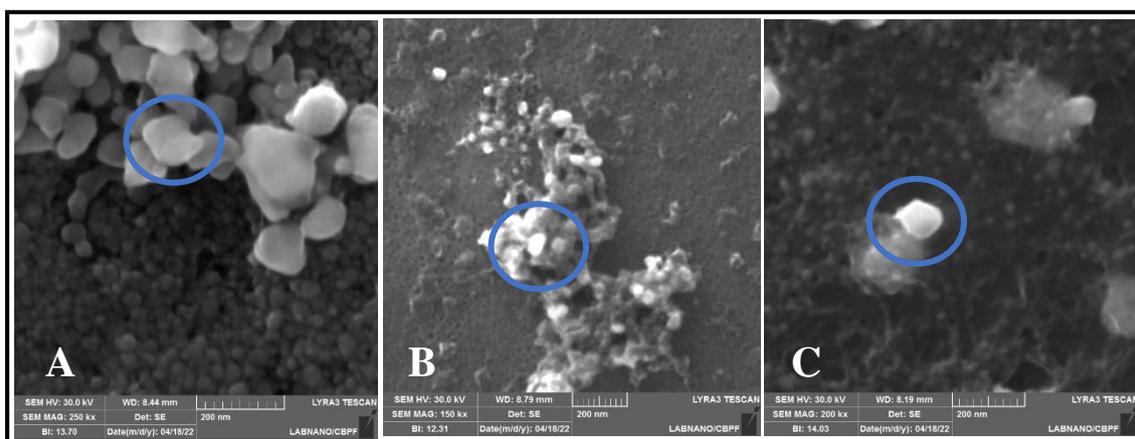


Figura 24. SEM de NP-Ag a partir de extracto etanólico a diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  A) NP-Ag-2A, B) NP-Ag-3B. C) NP-Ag-3C

#### 4.2.6. Difracción de rayos X

La Figura 25 muestra el patrón DRX de las NP-Ag a partir del extracto etanólico de *Zea mays L* para las diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  y  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) confirmando su naturaleza cristalina, en donde los picos de difracción se encuentran en:  $38,50^\circ$ ,  $44,75^\circ$ ,  $64,87^\circ$  y  $77,98^\circ$  correspondiente a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente (Figura 25) de la estructura cristalina cúbica centrada en la caras de las NP-Ag (archivo JCPDS No. 04-0783) (Yang, X. et al., 2011 & Latif et al., 2019). Así mismo, cada plano cristalino posee zonas energéticamente distintas en función a las diferentes densidades atómicas, ejemplo: el plano (111) es bastante reactivo por una gran densidad atómica (Cruz, 2010). Adicionalmente, a partir de la ecuación 6 se pudo obtener el tamaño cristalino de cada NP-Ag, las cuales difieren entre sí como se evidencia valores de:  $6,1 \pm 1,7 \text{ nm}$ ,  $3,30 \pm 0,9 \text{ nm}$  correspondiente a las NP-Ag-EtOH-2A, NP-Ag-EtOH-3B y NP-Ag-EtOH-3C; estos valores según Echevarri, *et al.*, 2021 se pueden considerar como el tamaño límite inferior obtenido de cada NP-Ag.

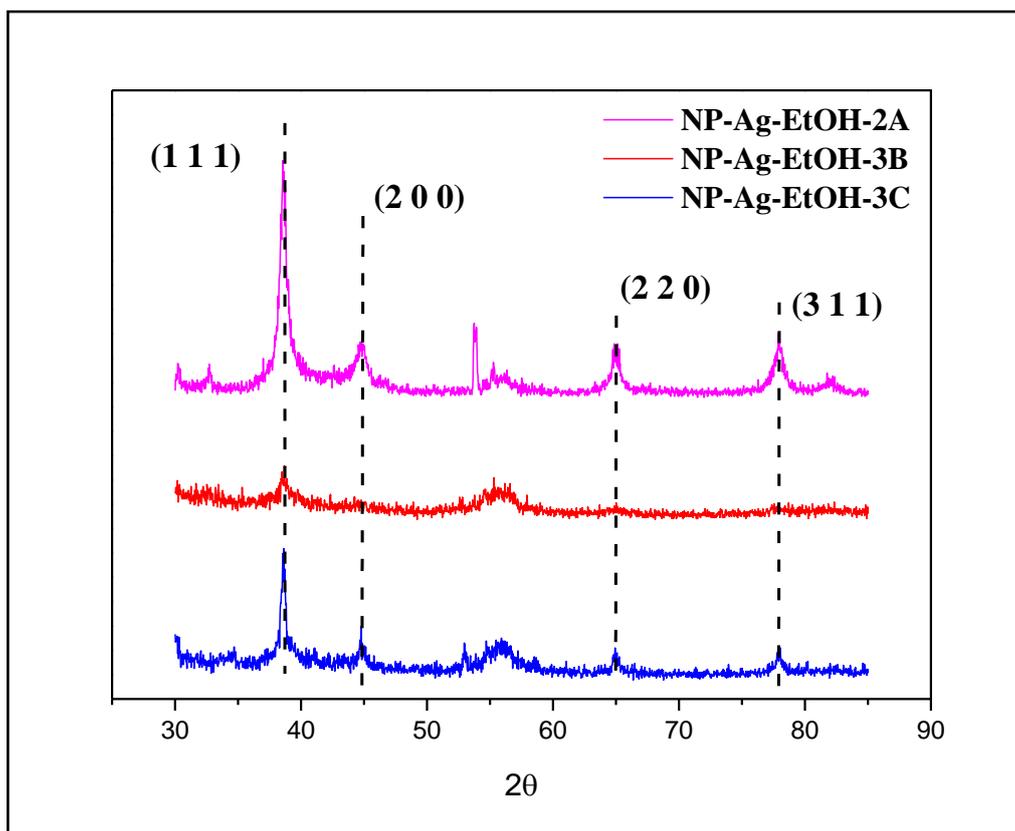


Figura 25. Difractogramas de NP-Ag

### 4.3. Síntesis y caracterización de carbón activado

#### 4.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 26 se visualiza las imágenes SEM de los materiales carbonosos con 0%, 10%, 20% y 30% de KOH a una misma escala de 5  $\mu\text{m}$ , a fin de comparar sus estructuras internas y el efecto en la concentración de KOH. La nula presencia de poros (macro, micro o mesoporos) en el material con 0% de KOH con aspecto áspero visualmente, evidencia que nuestra materia de partida no es apta para ser un buen CA para electrodos de supercapacitores; sin embargo, el tratamiento con un activante químico a diferentes porcentajes de KOH cambia esta premisa. La activación con 10% y 20% de KOH refleja la formación de porosidades de diferentes tamaños entre 1,3 hasta 5  $\mu\text{m}$ . No obstante, un aumento del 10% de KOH evidenció una reducción en el espesor entre los diferentes poros del material; cabe resaltar que no se descarta un posible aumento de mesoporos; sin embargo, se visualiza un material frágil estructuralmente. Finalmente,

con un porcentaje del 30% de KOH no se observa un material compacto con gran cantidad de poros, sino una destrucción interna y diferentes partes separadas.

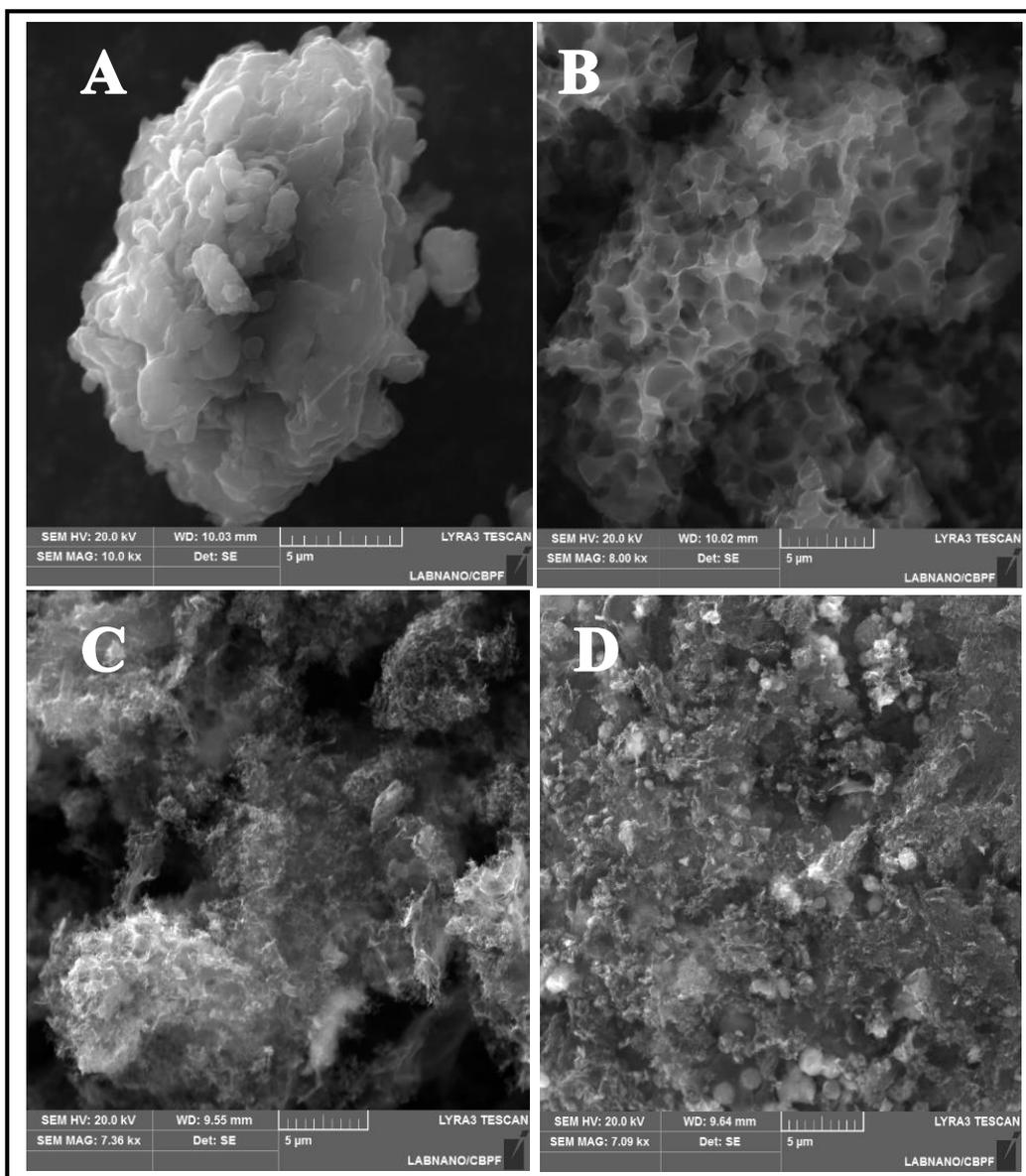


Figura 26. Carbón activado proveniente de *Zea mays L.* a 700°C con diferentes concentraciones de KOH A) 0% B) 10% C) 20% y D) 30%

#### 4.3.2. Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR (Figura 27) de los CA de la coronta del fruto *Zea mays L.* presentaron un pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$  que representa el grupo  $>C=O$  propio de ácidos carboxílicos sustituidos, esto debido a que a medida que aumenta la temperatura de calcinación los carboxilos presentes se disocian gradualmente (Peña, K. *et al.*, 2012). La banda de absorción a  $696,3\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo alqueno ( $C=C-H$ ) o Ar-H, este

último es abundante en las cadenas de celulosa, mientras que las bandas en  $2088.9\text{ cm}^{-1}$  y  $1527,6\text{ cm}^{-1}$  representan el enlace C=C de los grupos aromáticos presentes en la estructura carbonosa (Sánchez G. *et al.*, 2015) y la banda de absorción a  $2316,5\text{ cm}^{-1}$  es propia de las vibraciones de tensión asimétrica de la molécula de  $\text{CO}_2$ , finalmente el pico a  $954,7\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración oscilante en compuestos trans vinílicos. Cabe resaltar que los diferentes grupos funcionales reportados en la Figura 17, aumentan su intensidad a medida que la concentración del agente activante (KOH) aumenta. No obstante, como veremos más adelante la presencia de los diferentes tipos de grupos funcionales o el aumento de intensidad de los picos; puede presentar correlación directa con la capacitancia del material.

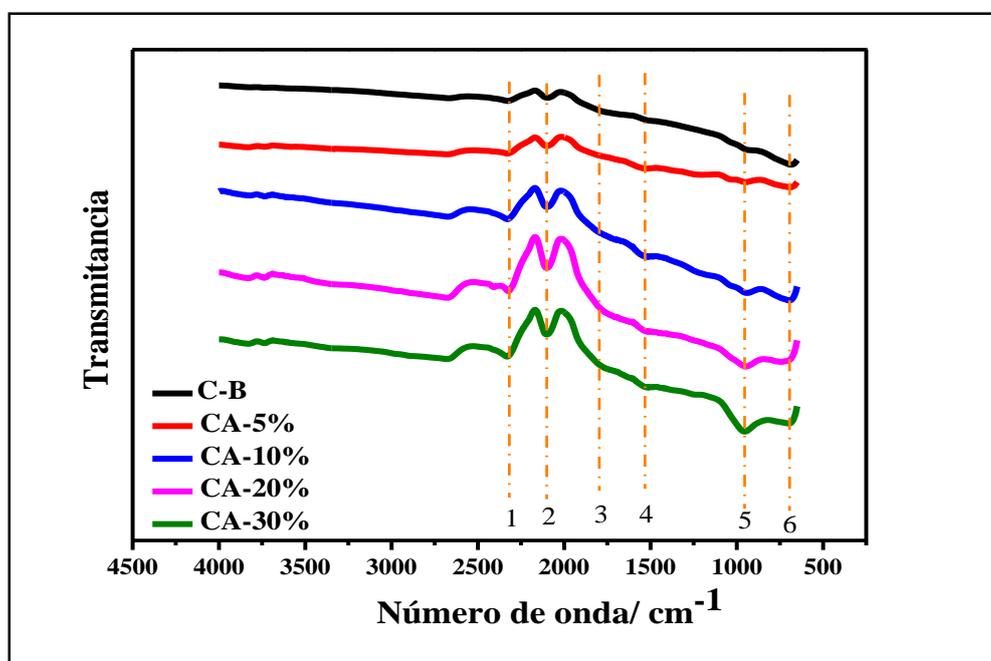


Figura 27. Espectro FTIR de los CA sintetizados

Tabla 17. Grupos funcionales presentes en los CA

	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
1	2316,5	La banda alrededor de $2300\text{ cm}^{-1}$ .
2 y 4	2088,9 y 1527,6	Vibraciones de C=C de grupo aromáticos
3	1797,6	grupo $> \text{C} = \text{O}$ propio de ácidos carboxílicos sustituidos
5	954,7	$=\text{CH}_2$
6	696,3	Grupos alqueno (C=C-H) o Ar-H

### 4.3.3. Microscopía Raman

Los espectros Raman (Figura 28) presentan dos picos alrededor de 1360 y 1590  $\text{cm}^{-1}$  los cuales se atribuyen a las bandas características D y G de los materiales carbonosos. La banda D implica una estructura desordenada, como consecuencia de las vacancias, defectos e impurezas (estructura unida por  $\text{sp}^3$ ), mientras que la banda G, indica una disposición hexagonal de grafito y estructura  $\text{sp}^2$  (Lu, W. et al., 2020). La Tabla 17, muestra los valores correspondientes de  $I_D/I_G$  de cada carbón activado, este valor se considera un indicador de grafitización y es inversamente proporcional al tamaño promedio de cristalito en el material y si este valor es bajo indica la predominancia de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  (Sesuk, T. et al., 2019). La relación de las bandas D/G posterior a la primera activación CA-5% evidencia una disminución significativa en la estructura gráfitica y el inicio de la formación de poros. De manera continua el aumento de porcentaje de KOH revelaría una mayor formación de defectos (Milczarek, G. et al., 2011), como se visualiza en el CA-10% en donde las intensidades de ambas bandas en mayor, no obstante, existe aún una predominancia gráfitica. Por otro lado, el CA-20% al presentar mayor porcentaje de KOH muestra una relación predominante en la formación de impurezas (Banda D) teniendo una relación superior (mayor a 1) frente a los otros CAs. Sin embargo, este aumento de relación no se ve consecuente con el CA-30%, debido a que presentaría una disminución de defectos debido al alto porcentaje de KOH, lo cual realizaría una destrucción interna del material como se correlaciona con el SEM (Figura 26) y a su vez correspondería con la disminución en la conductividad eléctrica y por tanto a la capacidad de almacenamiento (Zequine C. et al., 2017 & Ramirez et al., 2018).

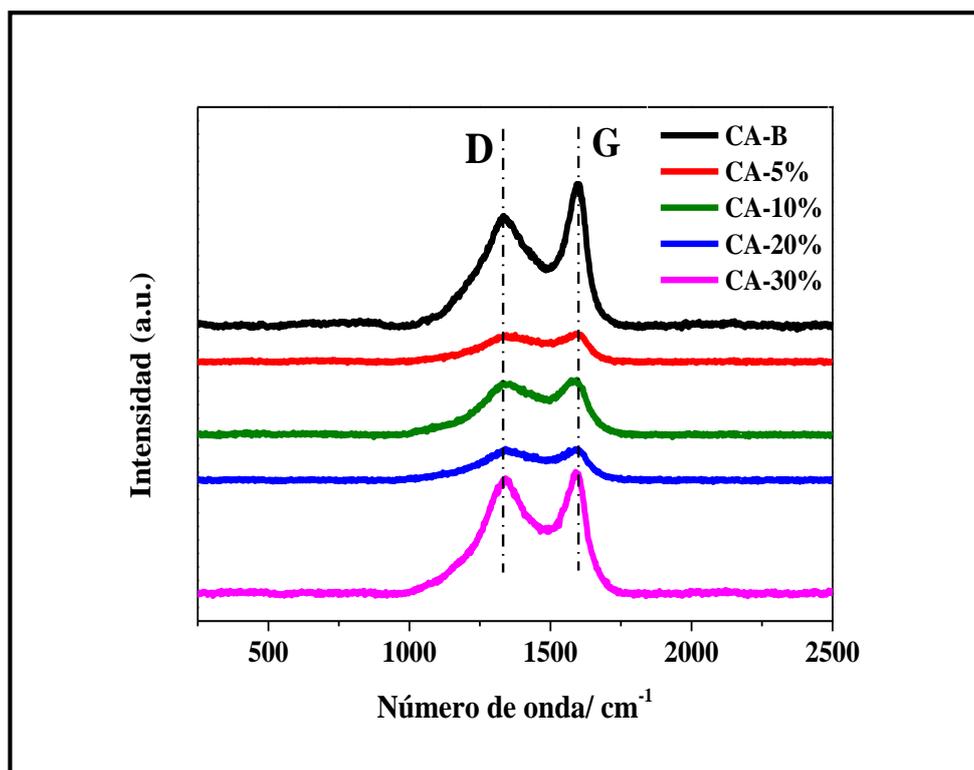


Figura 28. Espectro Raman de los carbones activados

Tabla 18. Valores de ID/IG de los carbones activados

Muestra	Intensidad de pico		R (=I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> )
	Banda - D	Banda - G	
AC-B	814	1051	0,77
AC-5%	200	206	0,97
AC-10%	382	406	0,93
AC-20%	225	224	1,034
AC-30%	851	901	0,95

#### 4.3.4. Análisis de fisisorción de N<sub>2</sub>

En la Figura 29 se evidencia que el modelo de adsorción para los CA-10% y CA-20% son de Tipo IV según la clasificación de la IUPAC, y la Figura 30 evidencia la distribución de tamaños de los poros. La isoterma tipo IV se caracteriza por un “codo” a presiones cercanas a cero debido a la presencia de microporos, así como de la histéresis correspondiente a la condensación que se observa en los mesoporos. Esto conlleva a determinar que ambos materiales presentan mesoporos y microporos, los cuales

constituyen canales para el desplazamiento de iones y permiten su retención, respectivamente (Arredondo-Ferrer, E. *et al.*,2022). Así mismo, se observa que el SEM del CA-20% presenta una distribución de poros heterogéneos proporcionándole una mayor área.

De acuerdo con los resultados del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> ambos materiales presentan una mayor presencia de microporos, lo cual puede estar relacionado a que la materia prima posee una estructura firme y sólida, y además del agente activante (KOH) el cual probablemente tiende a la formación predominante de microporos cilíndricos; caso contrario, es decir si existiera presencia de poros o de capas en materia prima se podría evidenciar la formación de mesoporos debido a una mayor accesibilidad para el ensanchamiento de los poros, fusión y colapso de paredes (Zhang L. *et al.*, 2013).

En la Tabla 19, se realiza un resumen de los diferentes datos proporcionados a partir del BET, en donde se resalta una mayor área superficial específica del CA-20% con 965,0566 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> frente al CA-10% 728,6902 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. No obstante, se evidencia una mayor área y volumen de microporos para el CA-10%. Como veremos más adelante el área superficial del CA-20% no está correlacionada con su capacitancia, esto se debe a que el aumento de la concentración del agente activante (KOH) proporciona una disminución en el espesor de la pared del poro debido al aumento del volumen (Figura 30) lo cual es desfavorable para la capacitancia (Barbieri, O. *et al.*,2005).

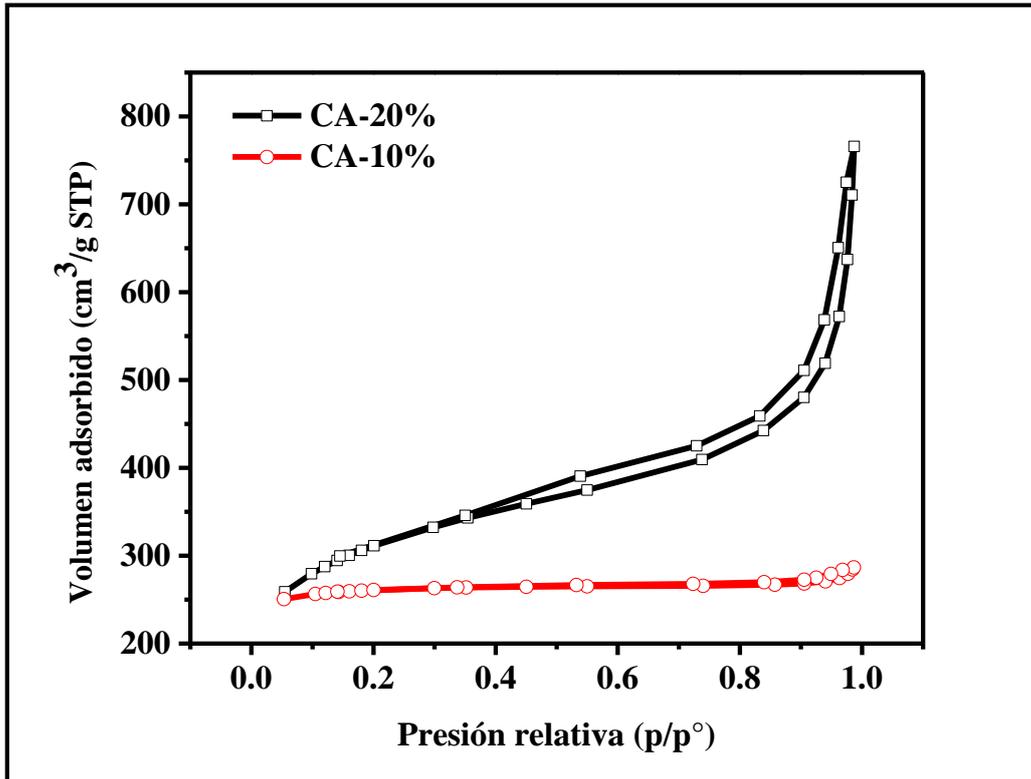


Figura 29. Isothermas de adsorción - desorción de  $N_2$  para los CA-10% y CA-20%

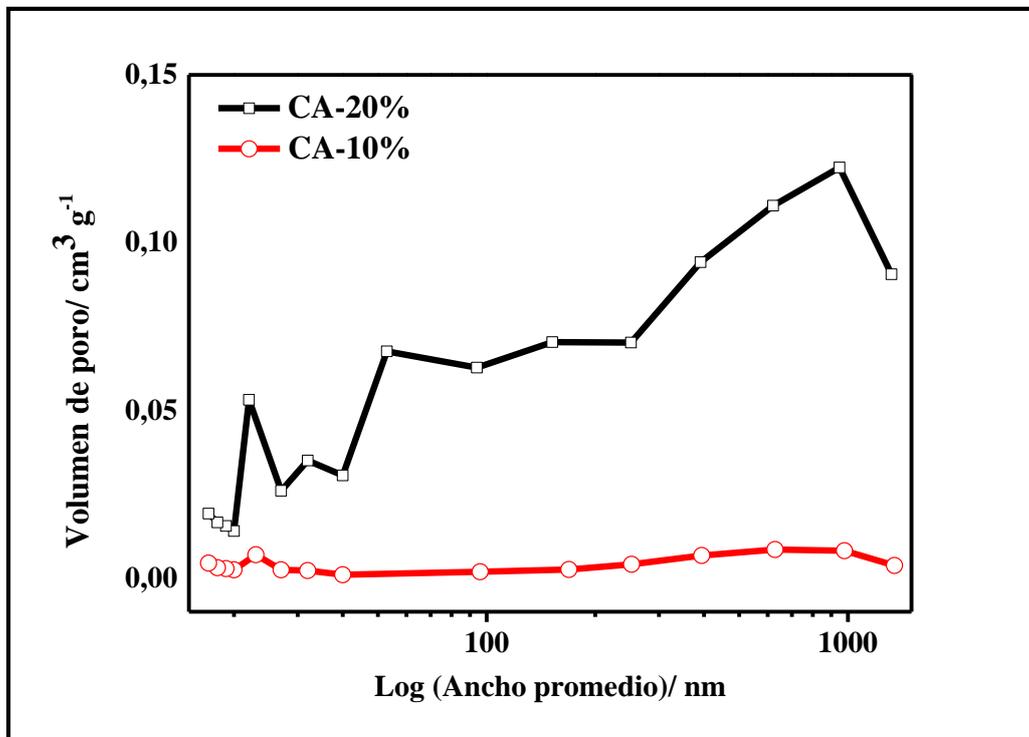


Figura 30. Curvas de distribución de tamaño de poro

**Tabla 19.** Parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> de los CA

Muestra	Área de superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Área externa (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área microporo (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V microporo (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Ancho de poro (nm) <sup>a</sup>
CA-10%	729	109	621	0,36	2,41
CA-20%	965	609	356	0,21	4,55

<sup>a</sup> Determinación por análisis de fisisorción de N<sub>2</sub>

### 4.3.5. Caracterización electroquímica

#### 4.3.5.1. Voltamperometría cíclica

En las Figura 31 y Figura 32 se visualiza una tendencia rectangular del voltamperograma lo cual es atribuido a un comportamiento capacitivo; no obstante, ello no confirma un comportamiento “ideal”, debido a la resistencia del material y a la formación de picos (Ruiz *et al.*, 2013) en regiones anódicas y catódicas (Ruiz *et al.*, 2007). Estos picos confirman la presencia de los grupos oxigenados superficiales (grupos fenol – quinona); los cuales no solo mejoran la interacción con el electrolito, sino que además aportan una pseudocapacitancia significativa (Frackowiak y Beguin F., 2001) evidenciando además que el material no está netamente influenciado solo por la doble capa (Rodríguez, AC *et al.*, 2019 & Rangel Heredia I., 2017). Las características mencionadas anteriormente están presentes con mayor notoriedad en las Figuras 31 B - C y Figuras 32 B - C. Sin embargo, se resalta que no todos los grupos funcionales aportan; por ejemplo, aquellas relacionadas con CO mejoran, mientras que las de CO<sub>2</sub> no permiten la deslocalización de electrones, es decir reducen la conductividad eléctrica y capacitancia (Ramírez Valencia, 2018).

Así mismo, las Figuras 31 B - C y Figuras 32 B – C presentan una mayor área en los voltamperogramas a diferencia de las Figura 31 A – D y Figuras 32 A – D, lo cual les puede atribuir mejores características como electrodos de supercapacitores. Esto se debe a que una mayor área de voltamperograma indica una capacitancia más alta, además de una mejor reversibilidad cíclica (Abioye y Ani, 2015).

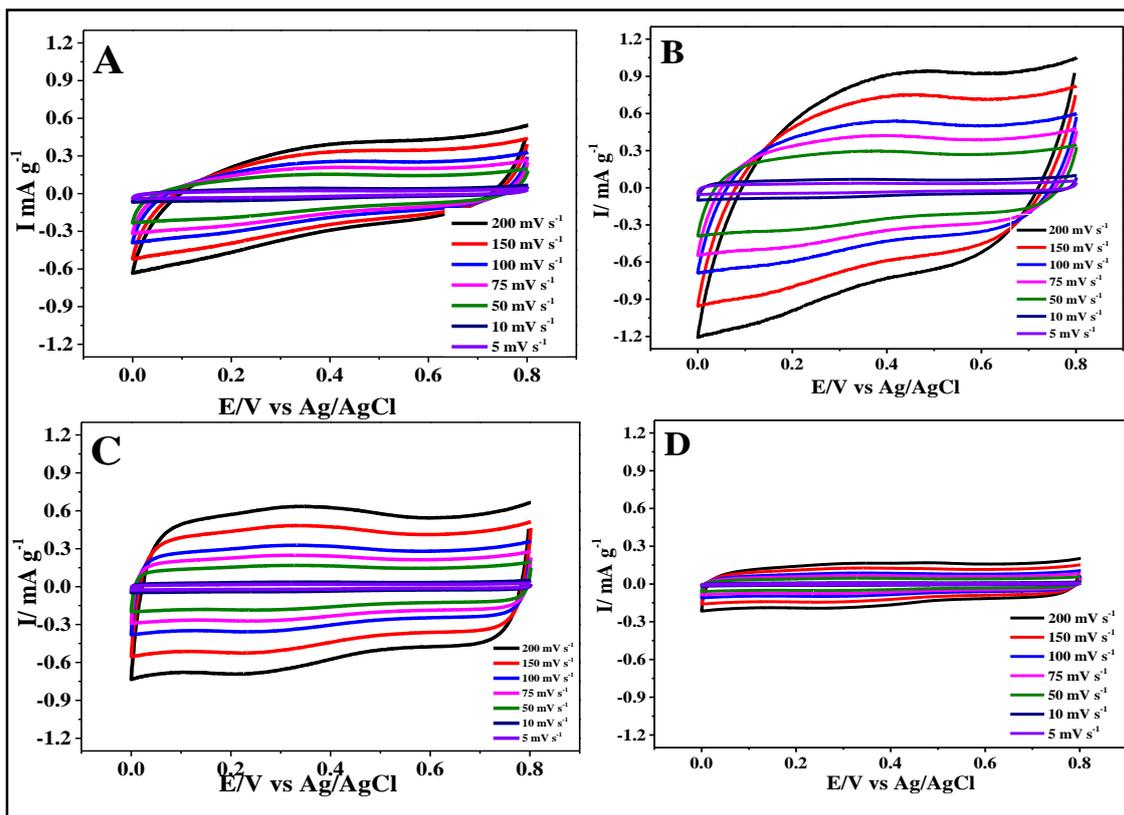


Figura 31. Comparaciones a diferentes velocidades de barrido 5 - 200 mVs<sup>-1</sup> en electrolito 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30%

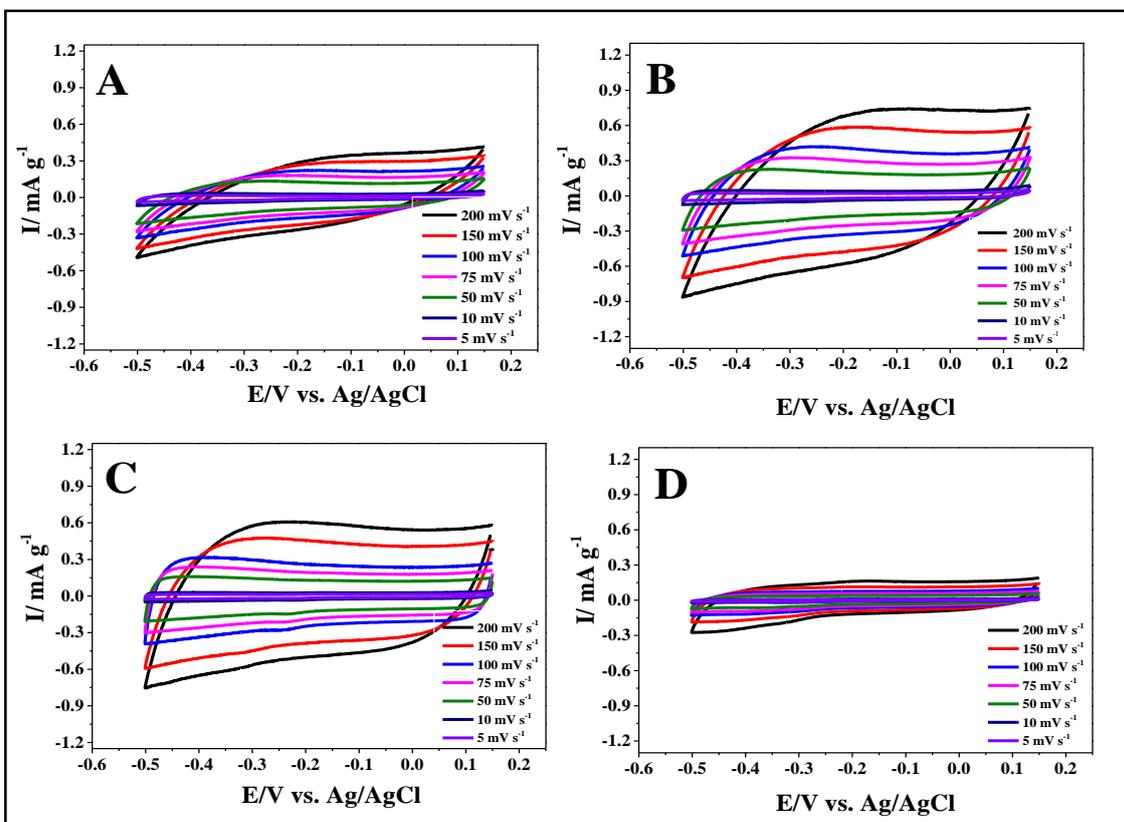


Figura 32. Comparaciones de CV a diferentes velocidades de barrido 5 - 200 mVs<sup>-1</sup> en electrolito 1 mol L<sup>-1</sup> KOH de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30%

Debido a que la capacitancia es afectada por la concentración del agente activante, en la Figura 33 A - B, se realiza una comparación de los voltamperogramas de los CA en medios ácido y básicos, respectivamente, a una velocidad de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Esto se debe a que a bajas velocidades existe una mejor difusión en los poros más pequeños lo que lleva a un aumento significativo de la capacitancia; lo cual no ocurre a velocidades altas debido a que estimula una gran resistencia óhmica (Rangel Heredia I., 2017).

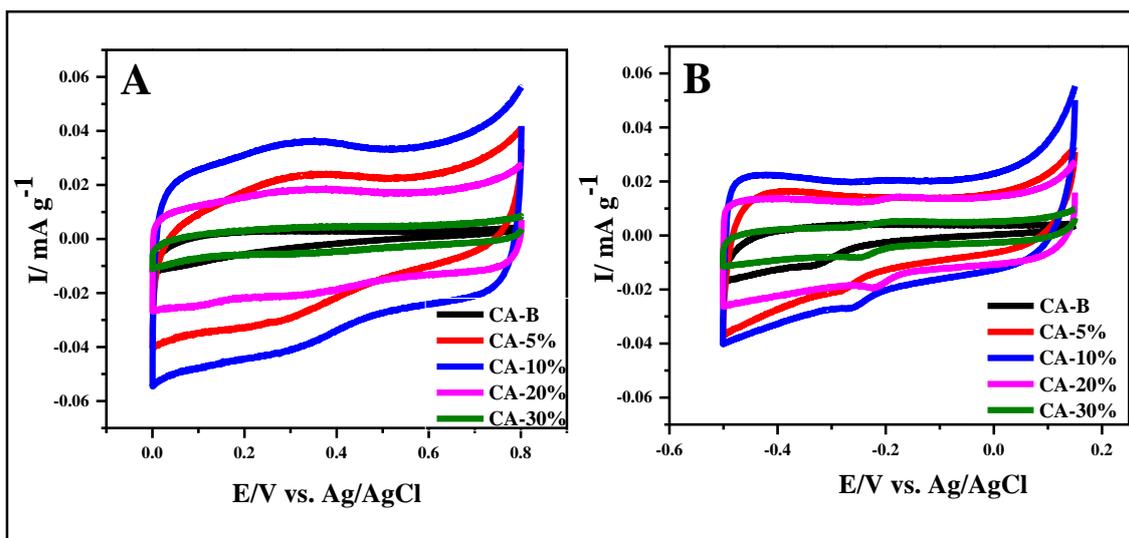


Figura 33. Comparaciones de VC de los diferentes CA a una velocidad de  $5 \text{ mVs}^{-1}$  en (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  (B)  $\text{KOH}$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$

Finalmente, a fin de evaluar los materiales como electrodos de supercapacitores, a partir de la ecuación 8 se obtiene la capacitancia de cada CA a una velocidad de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  (Tabla 20), en donde se destaca el CA-10%, con una capacitancia  $179 \text{ F g}^{-1}$  y  $111 \text{ F g}^{-1}$ , en medio ácido y básico respectivamente.

Tabla 20. Capacitancia a partir de VC de los diferentes carbones activados a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en diferentes electrolitos

Velocidad ( $\text{mV s}^{-1}$ )	Capacitancia ( $\text{F g}^{-1}$ )	Electrolito/ $1 \text{ mmol L}^{-1}$
CA-B	13	
CA-5%	106	
CA-10%	179	$\text{H}_2\text{SO}_4$
CA-20%	90	
CA-30%	32	

<b>CA-B</b>	19	
<b>CA-5%</b>	75	
<b>CA-10%</b>	111	KOH
<b>CA-20%</b>	77	
<b>CA-30%</b>	24	

#### 4.3.5.2. Curva de carga - descarga

Las curvas de carga-descarga de los diferentes carbones activados, entre 0 – 0,8 V en medio ácido y - 0,5 - 0,15 V en medio básico; evaluadas a diferentes densidades de corriente entre 0,5 – 6 A. g<sup>-1</sup>, se muestran en la Figura 35 y 35, respectivamente a fin de examinar su aplicabilidad como electrodos para supercapacitores.

Las curvas de carga-descarga (Figura 34 – 35) de todas las muestras carbonosas presentaron una simetría cuasi isósceles y lineal, lo cual es sugerente a la formación de una doble capa (Srinivasan, R. *et al.*, 2019), estabilidad electroquímica, reversibilidad (Teo E. *et al.*, 2016 & Zeng, L., *et al.*, 2019) y presencia de oxígeno en las superficies (Borghei S. *et al.*, 2021 & Srinivasan, R. *et al.*, 2019); producidos por la activación con el KOH. Así mismo, los grupos oxigenados también proporcionan un aumento en la humectabilidad de la superficie del electrodo y proporcionan sitios electroquímicos activos.

En las Tabla 21, se observa que el ciclo de descarga es menor a medida que la densidad de corriente aumenta (0,5 - 6 A g<sup>-1</sup>), de igual manera que en la VC. Esto se debe porque a baja densidad de corriente, el ion puede ser difundido y transportado en los poros, caso contrario cuando la densidad de corriente aumenta, el ion no puede difundir por los poros, solamente por la superficie del electrodo (Chen, M *et al.*, 2013). Por tal caso, las capacitancias específicas de todos los CA se analizaron a una corriente de 0,5 A g<sup>-1</sup> mediante la ecuación 8, a fin de realizar comparación de los diferentes CA en medio ácido y básico. Cabe resaltar, que en la Tabla 21 se evidencia dos valores de capacitancia con/sin IR (resistencia de la solución electrolítica y de la resistencia interna) de la solución de iones en el CA (Xiao, C. Y *et al.*, 2019; Le Va. K. *et al.*, 2014 & Chen, *et al.*, 2013).

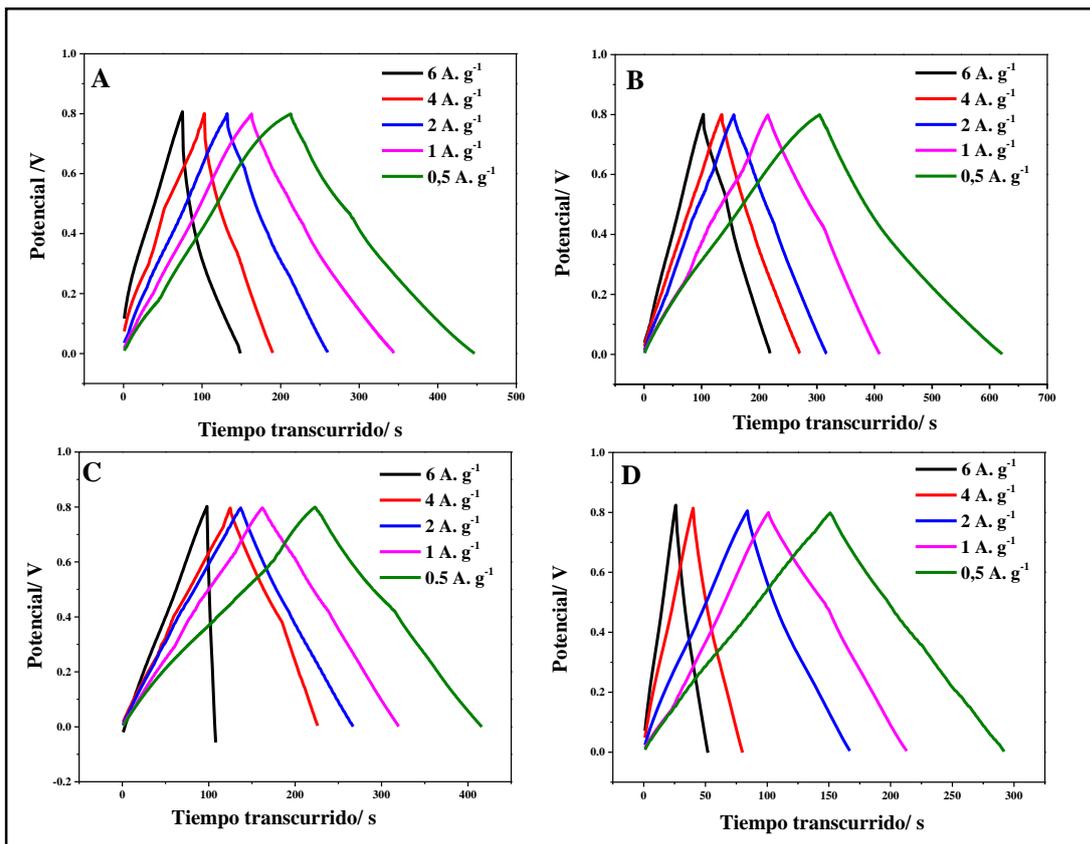


Figura 34. Experimento de carga-descarga galvanostática en medio ácido ( $1\text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30%

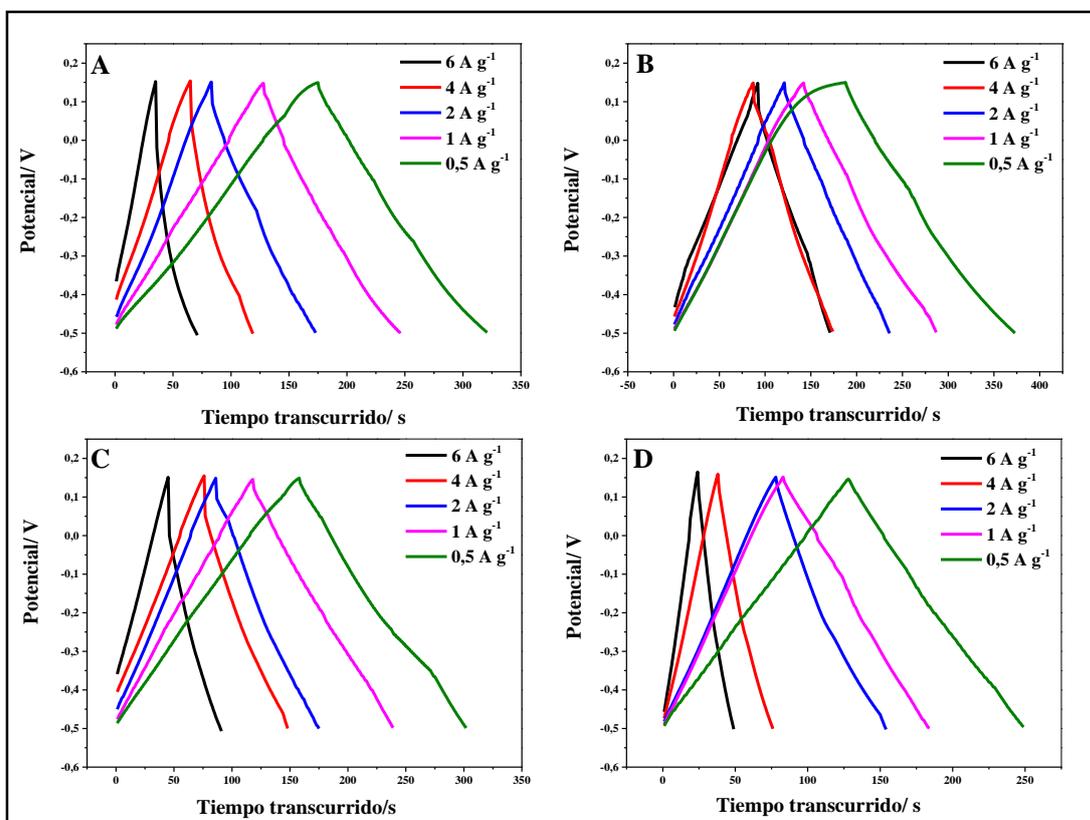


Figura 35. Experimento de carga-descarga galvanostática en medio básico ( $1\text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ) de (A) CA-5% (B) CA-10% (C) CA-20% y (D) CA-30%

**Tabla 21.** Tiempo de descarga de los diferentes CA

Muestra	Corriente/ A g <sup>-1</sup>	Electrolito (1 mol L <sup>-1</sup> )	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH
		Tiempo de descarga/ s	
CA-5%	6	72	36
	4	87	55
	2	128	90
	1	180	121
	0,5	237	146
CA-10%	6	116	80
	4	136	83
	2	161	115
	1	192	145
	0,5	317	190
CA-20%	6	10	46
	4	101	73
	2	130	90
	1	158	121
	0,5	193	144
CA-30%	6	26	26
	4	40	38
	2	83	76
	1	112	100
	0,5	123	121

En las Figura 34 - B y 35 – B pertenecientes al CA-10% en medio ácido y básico, respectivamente; se observa que el ciclo de descarga es el más largo frente a los otros materiales carbonosos, indicando un notable rendimiento electroquímico (Borghei, *et al.*, 2021). En efecto, las capacitancias específicas a una densidad de corriente de 0,5 A g<sup>-1</sup> (Tabla 22); son de 195 F g<sup>-1</sup> y 116 F g<sup>-1</sup>, en medio ácido y básico, respectivamente; lo cual se atribuye a su porosidad, área superficial y grupos oxigenados en la superficie del

electrodo (Srinivasan, R. *et al.*, 2019); además de ser concordante con las VC (Lu, W. *et al.*, 2020).

**Tabla 22.** Capacitancia a partir de Carga-Descarga galvanostática de los diferentes carbones activados a  $5 \text{ mV.s}^{-1}$

Muestra	Capacitancia ( $\text{F g}^{-1}$ )		Electrolito/ $1 \text{ mol L}^{-1}$
	Con IR*	Sin IR	
CA-5%	120	120	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CA-10%	195	195	
CA-20%	91	91	
CA-30%	24	24	
CA-5%	73	73	KOH
CA-10%	116	115	
CA-20%	80	80	
CA-30%	29	28	

#### 4.3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los gráficos de Nyquist de la Figura 36-A muestran las impedancias de los CA en una frecuencia de 0.01 – 1000 Hz, mediante la aplicación de corriente alterna en el potencial de circuito abierto; a fin de investigar la capacidad de penetración de los iones a través del material poroso y de evaluar sus desempeños como electrodos de supercapacitores (Hu, S. C. *et al.*, 2021).

La intersección entre el eje horizontal con la curva de Nyquist se denomina resistencia en serie equivalente (ESR) debido a que a las frecuencias altas el comportamiento está dominado por la resistencia de la solución electrolítica, la resistencia intrínseca del material activo y la resistencia de contacto en la interfase material activo/colector de corriente (Chen, M. *et al.*, 2013; Hu, S. C. *et al.*, 2021 & Sivachidambaram A. *et al.*, 2017). Para lo cual los CA-10% y CA-20% presentaron ESR de  $31,59 \Omega$  y  $32,12 \Omega$ ; respectivamente, en donde un menor valor en RCT muestra un acortamiento de la ruta de difusión de iones. En frecuencias medias el CA-10% y CA-

20% visualizan una inclinación de aproximadamente  $45^\circ$ , atribuido a la propagación de iones en los poros del electrodo (Sivachidambaram A. *et al.*, 2017, Chen, M. *et al.*, 2013 & Wang C. *et al.*, 2019), lo cual es dependiente de la alta porosidad y área de superficie (Li, *et al.*, 2010 & Teo, E. *et al.*, 2016); denominado como comportamiento de Warburg. Mientras, que para frecuencias bajas (0,01 - 0,1) se observa el comportamiento capacitivo. En el caso del CA-30% se observa una pendiente baja atribuido posiblemente al menor número de poros y al área superficial (Hu, S. C. *et al.*, 2021). Caso diferente ocurre para el CA-10% y CA-20% los cuales presentaron una línea casi recta inicialmente, proporcionando una buena característica para supercapacitores (Lei, C. *et al.*, 2013); lo cual es consistente con los resultados de las medidas de VC y carga-descarga.

En las Figuras 36 B, C y D se visualiza el ángulo de fase para CA-20% de  $76,99^\circ$ , CA-10% de  $84,66^\circ$  y CA-30% de  $69,21^\circ$ ; destacando el CA-10% el cual presenta un mayor ángulo de fase revelando que presenta buenas propiedades capacitivas como electrodos de supercapacitores. No obstante, se podría considerar de igual manera el CA-20%, debido a que posee un ángulo de fase superior a  $70^\circ$ . Adicionalmente, se resalta que los ángulos de fase de los CA están presentes entre  $45^\circ$  -  $90^\circ$ , pudiendo atribuir que el proceso del electrodo está controlado principalmente por la cinética mixta de adsorción y de difusión semi-infinita (Zeng, L. *et al.*, 2019)

Por otro lado, las Figuras 36 A-B, representan el circuito equivalente ajustado para los CA-10% y Ca-20%, respectivamente. Para los CA sintetizados presentan una resistencia de la solución ( $R_s$ ) en serie con acoplamiento paralelo del elemento de fase constante (Q), impedancia de Warburg (W) y la capacitancia de doble capa (C). En el caso del CA-20%, la única diferencia es que se atribuye el reemplazo del elemento de fase constante por resistencia de transferencia de carga interfacial ( $R_c$ ) (Sivachidambaram A. *et al.*, 2017). Así mismo, las propuestas de cada circuito eléctrico presentaron un porcentaje de error inferior al 5%, finalmente en la Tabla 23 se resaltan las diferentes capacitancias obtenidas a partir de los circuitos equivalentes propuestos. Por otro lado, en los Anexos 1, 2 y 3 se observa el ajuste de los circuitos equivalentes para los CA-10%, CA-20% y Ca-30%.

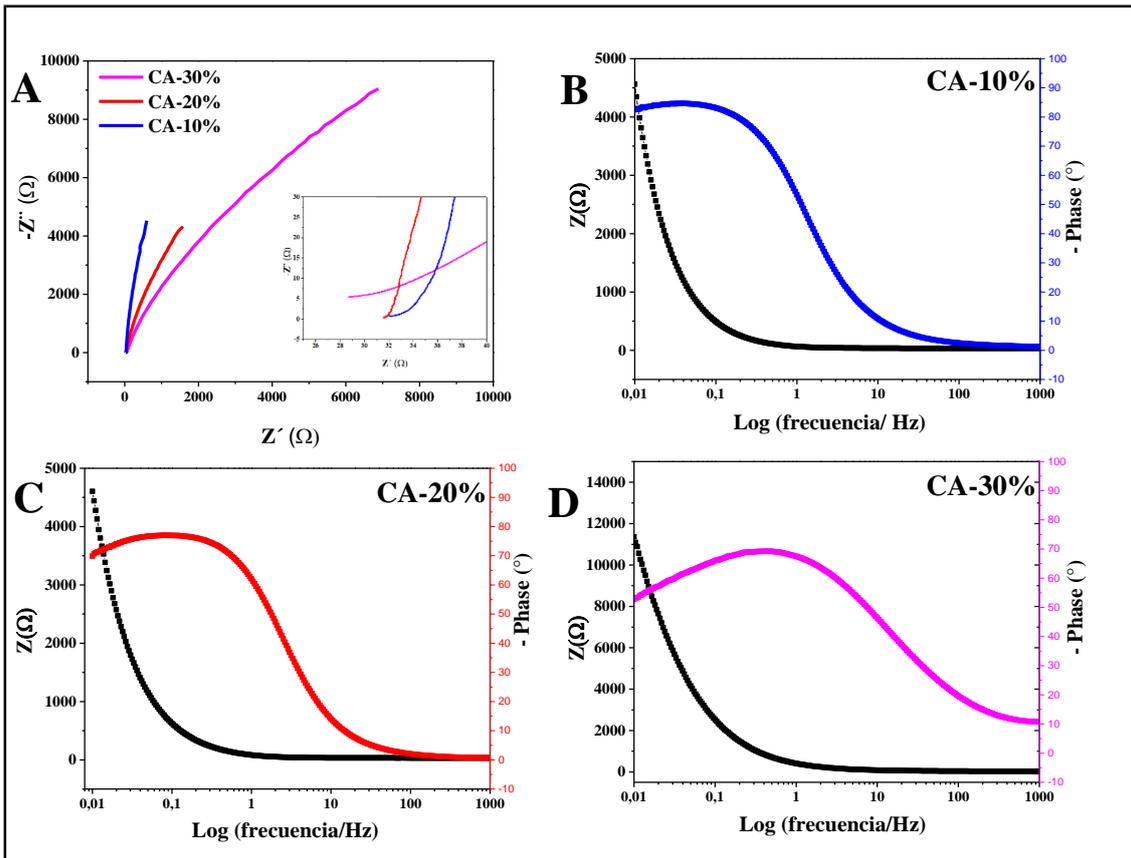


Figura 36. A) Gráficos de Nyquist en electrolito de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  a temperatura ambiente y Diagramas de ángulo de fase y módulo de Bode correspondiente a B) CA-10% C) CA-20% y D) CA-30%

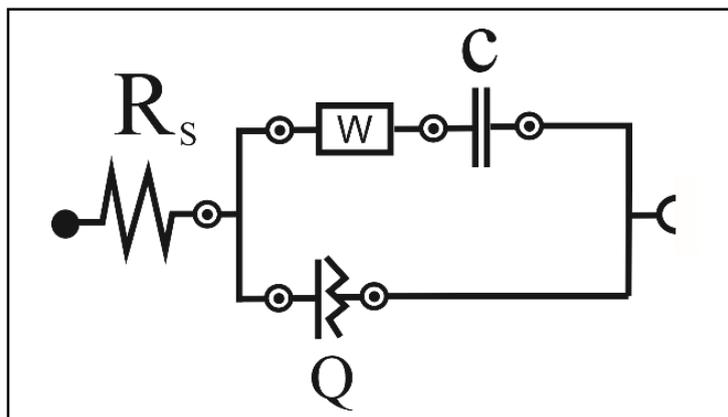


Figura 37. Circuito equivalente de una celda de electroquímica (Circuito de Randles) para los CA-10%, CA-20% y CA-30%

**Tabla 23.** Capacitancia y parámetros del circuito equivalente a partir de Espectroscopia de impedancia electroquímica de los diferentes carbones activados entre 0.01 - 1000 A g<sup>-1</sup>

		<b>Muestras</b>		
		<b>CA-10%</b>	<b>CA-20%</b>	<b>CA-30%</b>
	<b>Capacitancia (F g<sup>-1</sup>)</b>	89,55	53,06	11,50
R <sub>s</sub>	<b>(Ω)</b>	32,56	31,6	26,305
	<b>% Error estimado</b>	0,14	0,105	0,355
W	<b>(mMho*s<sup>1/2</sup>)</b>	0.046	0,090188	0,0027458
	<b>% Error estimado</b>	1,85	4,212	0,614
Q	<b>μMho*s<sup>N</sup></b>	3,48 x 10 <sup>-5</sup>	5,19 x 10 <sup>-4</sup>	2,19 x 10 <sup>-4</sup>
	<b>% Error estimado</b>	7,7	1,46	1,28
C	<b>mF</b>	3,42 x 10 <sup>-3</sup>	2,04 x 10 <sup>-3</sup>	4,42 x 10 <sup>-4</sup>
	<b>% Error estimado</b>	0,27	0,48	0,91

#### 4.3.7. Estabilidad

La estabilidad cíclica se evaluó para los CA-10% y CA-20% a partir de la técnica carga-descarga galvanostática a 6 A g<sup>-1</sup> hasta los 10 000 ciclos en medio básico (1 mmol L<sup>-1</sup> KOH), no obstante, la evaluación de la capacitancia se realizó cada 500 ciclos a 0.5 A g<sup>-1</sup> (Figura 38). La retención para el CA-10% fue 65.21% y para el CA-20% 67.80% lo que indica que estos materiales no presentan una buena estabilidad cíclica; sin embargo, no es inferior al 50% (Yang. C. *et al.*,2014 & Chen D. *et al.*,2019). Esto se relacionaría con el bloqueo u obstrucción de los microporos en los CA durante los ciclos continuos, brindando una menor adsorción de iones (Teo E. *et al.*, 2016 & Srinivasan, R. *et al.*, 2019), tal sería el caso del CA-10% que a partir de las caracterizaciones por análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> se evidenció una mayor formación de poros y menor área superficial, caso contrario el CA-20% presentó una porosidad con volumen inferior pero su área superficial es superior. Por otro lado, el decrecimiento de la capacitancia del CA-20% posterior a los 4000 ciclos es mayor que el CA-10% esto puede estar relacionado a algunas reacciones redox irreversibles asociadas a los grupos funcionales en la superficie e impurezas (Lei, C. *et al.*,2013), Caso contrario para el CA-10% que presenta una disminución inicial hasta los 4000 ciclos y posterior a ello, los valores se mantuvieron casi estables hasta los 10000 ciclos.

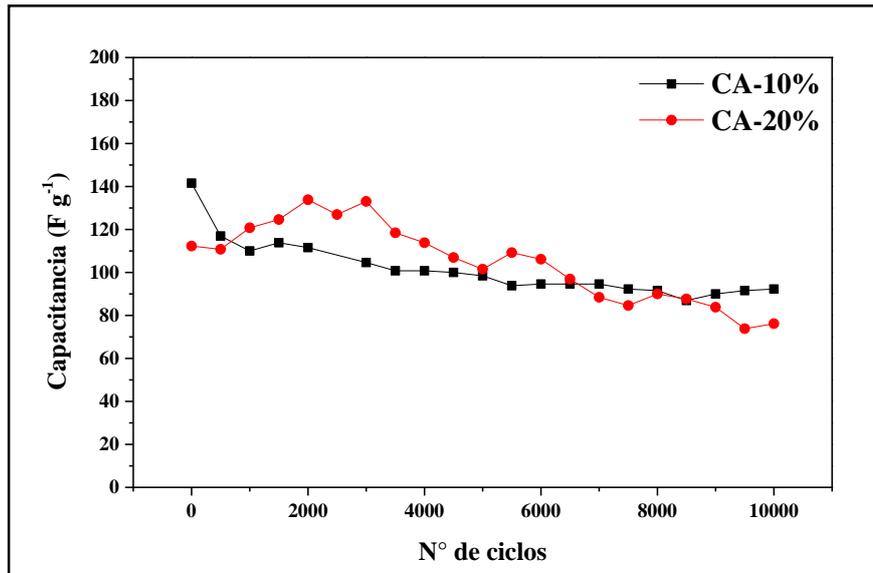


Figura 38. Estabilidad del CA-10% y CA-20% durante 1000 ciclos en  $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KOH}$  a  $0,5 \text{ A g}^{-1}$

## Conclusiones

Este trabajo explica una nueva metodología de síntesis para dos materiales a partir de una misma materia prima, mediante el aprovechamiento de un residuo sólido orgánico. La metodología propuesta evidenció el uso efectivo de compuestos orgánicos aún presentes en un residuo sólido, como agentes activantes/reductores para la síntesis de NP. Además, la síntesis de CA obtenida a partir de la misma materia prima presentó una buena capacitancia y una alta área superficial para su uso como electrodos en supercapacitores.

Al comparar las diferentes NP-Ag sintetizadas a partir de los extractos etanólicos y acuosos, se puede observar que existe un efecto en la estabilidad y tamaño de las NP. Las NP-Ag sintetizadas a partir del extracto etanólico permitieron una mejor reducción y estabilidad, así como un tamaño hasta de 33,8 nm; todo ello debido a la mayor presencia de antocianinas y grupos funcionales. Además, esta metodología propuesta no hace uso de un componente contaminante o el uso de condiciones extremas para su síntesis o aislamiento.

Entre los cuatro CA sintetizados a partir de la misma materia prima (coronta de maíz morado), se puede apreciar que existe una gran variación en la capacitancia, llegando hasta obtener valores de  $195 \text{ F g}^{-1}$  y área superficial de los materiales hasta de  $965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; lo cual se debe a los diferentes porcentajes del agente activante (KOH). Mediante las técnicas fisicoquímicas se observó una tendencia inicial en el aumento del área específica y porosidad, y posteriormente un decrecimiento debido al aumento en el porcentaje de KOH; estos resultados fueron corroborados posteriormente por las técnicas electroquímicas. Finalmente, se concluye que el CA-10% presentó una mejor accesibilidad para el rápido transporte/difusión de los iones debido al área superficial, mesoporos presentes en su estructura y grupos funcionales superficiales. Todo ello nos permite indicar que un mayor nivel de activación fue menos efectivo para aumentar la capacitancia.

## Recomendaciones

Se propone evaluar el efecto de la temperatura de activación (superiores a 700 °C) para la síntesis de CA a fin de que se pueda obtener materiales con mayor capacitancia y/o área superficial. O considerar la activación del material mediante dos pasos, es decir una previa carbonización a temperaturas bajas y posterior carbonización con el agente activante.

Se propone evaluar la capacitancia y estabilidad de los CA-10% y CA-20% en celda de 2 electrodos mediante análisis de voltamperometría cíclica, curva de carga-descarga e impedancia electroquímica.

Se propone separar los compuestos orgánicos presentes en el extracto etanólico de la coronta de *Zea mays L.*, a partir de su polaridad mediante el uso de solventes polares y apolares, para finalmente evaluar sus capacidades como reductores y estabilizadores en la síntesis de NP-Ag.

Se propone modificar las condiciones de temperatura, pH y el uso de otras sales precursoras metálicas para la síntesis de NP a fin de obtener probablemente otras formas y/o tamaños.

## Referencias bibliográficas

- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 52, 1282-1293
- Addison, C. J., & Brolo, A. G. (2006). Nanoparticle-containing structures as a substrate for surface-enhanced Raman scattering. *Langmuir*, 22(21), 8696-8702
- Aguilar, N. M., Arteaga-Cardona, F., Estévez, J. O., Silva-González, N. R., Benítez-Serrano, J. C., & Salazar-Kuri, U. (2018). Controlled biosynthesis of silver nanoparticles using sugar industry waste, and its antimicrobial activity. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6275-6281.
- Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006>
- Alarcón Mundaca, C. E. (2015). Optimización de parámetros de extracción de antocianinas del maíz morado (*zea mayz* L.) por el método de superficie de respuesta y verificación experimental [Tesis Maestría].
- Amado, I. A. (2015). Electrodo para supercapacitores obtenidos por electrodeposición (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- Andina (Agencia peruana de noticias). (2020). Conoce los alimentos morados del Perú que conquistan y deleitan al mundo. DOI: <https://andina.pe/agencia/noticia-conoce-los-alimentos-morados-del-peru-conquistan-y-deleitan-al-mundo-780115.aspx#:~:text=Hu%C3%A1nuco%20y%20Puno.-Ma%C3%ADz%20morado,Hu%C3%A1nuco%2C%20C3%81ncash%20y%20La%20Libertad>. Recuperado el 3 de Marzo 2022
- Andina (Agencia peruana de noticias). (2021). Elixir morado: científicos arequipeños crearán bebida funcional con pigmento de este maíz. Recuperado el 3 de marzo de 2022. URL: <https://andina.pe/agencia/noticia-elixir-morado-cientificos-arequipenos-crearan-bebida-funcional-pigmento-este-maiz-856118.aspx#:~:text=%E2%80%9CPor%20cada%201%2C000%20kilogramos%20de,corresponden%20al%20marlo%E2%80%9D%2C%20detall%C3%B3>

- Arenas Ramos, C. (2017). Síntesis de nanopartículas metálicas a partir de extractos de raspo de uva (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya).
- Arredondo-Ferrer, E., Buitrago-Sierra, R., & López, D. (2022). Materiales carbonosos jerarquizados derivados de la borra de café para su aplicación en supercapacitores. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 46(178), 233-247.
- Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., & Kötz, R. (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43(6), 1303-1310.
- Barragán-Condori, M., Delgado-Laime, M. D. C., Carrasco-Sauñe, E., & Quispe-Gutiérrez, U. S. (2021). Antocianinas y capacidad antioxidante en extractos de frutos secos y congelados de *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer. *Información tecnológica*, 32(5), 3-12.
- Bastidas, M., Buelvas, L. M., Márquez, M. I., & Rodríguez, K. (2010). Producción de carbón activado a partir de precursores carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. *Información tecnológica*, 21(3), 87-96
- Bhattacharjya, D. & Yu, JS (2014). Carbón activado hecho de estiércol de vaca como material de electrodo para capacitor electroquímico de doble capa. *Revista de fuentes de energía*, 262, 224-231
- Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., & Aurbach, D. (2017). Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12653-12672
- Borghei, S. A., Zare, M. H., Ahmadi, M., Sadeghi, M. H., Marjani, A., Shirazian, S., & Ghadiri, M. (2021). Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2), 102958.
- Calle, L. C., & Londoño, M. E. (2014). Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante el uso del ajo (*Allium sativum*). *Revista Soluciones de Postgrado*, 6(12), 129-140.
- Cárdenas Riojas, A. A. (2018). Estudio de la técnica de autoensamblado capa por capa de nanopartículas de plata en soportes carbonosos y su evaluación como sensores para la detección de cianuro.
- Carranza Vega D. E. & Huayanay Viera J. A (2009). Determinación de metabolitos secundarios del tallo de croton alnifolius l. (tunga). [Tesis de Pregrado]. Universidad Nacional de Trujillo. Perú.

- Cartaya, O., & Reynaldo, I. (2001). Flavonoides: Características químicas y aplicaciones. *Cultivos tropicales*, 22(2), 5-14
- Ccaccya Ccaccya, A. M., Soberón Lozano, M., & Arnao Salas, I. (2019). Estudiocomparativo del contenido de compuestos bioactivos y cianidina-3-glucósido del maíz morado (*Zea mays* L.) de tres regiones del Perú. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 85(2), 206-215.
- Chen, D., Yang, L., Li, J., & Wu, Q. (2019). Effect of Self-Doped Heteroatoms in Biomass-Derived Activated Carbon for Supercapacitor Applications. *ChemistrySelect*, 4(5), 1586-1595.
- Chen, M., Kang, X., Wumaier, T., Dou, J., Gao, B., Han, Y., ... & Zhang, L. (2013). Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor. *Journal of solid state electrochemistry*, 17(4), 1005-1012.
- Chung Pinzas, A. R. (2003). Análisis económico de la ampliación de la cobertura del manejo de residuos sólidos por medio de la segregación en la fuente en Lima Cercado.
- Concepción, R. A. R., Quiñones, J. G. R., & Montesino, F. M. (2020). Adsorción de amoniaco en carbón activado de pinus tropicalis de Pinar del Río. *Avances*, 22(2), 277-289.
- Córdova-Cisneros, K. C., Sáenz-Galindo, A., Ascacio-Valdés, J. A., Narro-Céspedes, R. I., & Castañeda-Facio, A. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles using the aqueous extract of *Larrea tridentate* and *Eucalyptus*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 20(1), 13-24.
- ComexPerú (11 de febrero 2022). Solo aprovechamos el 1% de residuos orgánicos e inorgánicos que generamos. COMEXPERU. <https://www.comexperu.org.pe/articulo/solo-aprovechamos-el-1-de-residuos-organicos-e-inorganicos-que-generamos>.
- Cruz, D. S. D. M. G. D. (2010). Biosíntese e caracterização de nanopartículas metálicas (Doctoral dissertation).
- de Souza, TAJ, Souza, LRR y Franchi, LP (2019). Nanopartículas de plata: una visión integrada de los métodos de síntesis verde, la transformación en el medio ambiente y la toxicidad. *Ecotoxicología y seguridad ambiental*, 171, 691-700.

- Del Carpio Jiménez, C., Serrano Flores, C., & Giusti, M. (2009). Caracterización de las antocianinas de los frutos de *Berberis boliviana* Lechler. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(1), 76-86
- Demirbas, A., Yilmaz, V., Ildiz, N., Baldemir, A., & Ocoy, I. (2017). Anthocyanins-rich berry extracts directed formation of Ag NP with the investigation of their antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 1044-1049
- Desai, R., Mankad, V., Gupta, S. K., & Jha, P. K. (2012). Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4(1), 30-34.
- Devanesan, S., AlSalhi, MS, Balaji, RV, Ranjitsingh, AJA, Ahamed, A., Alfuraydi, AA. y Othman, AH (2018). Efectos antimicrobianos y citotóxicos de nanopartículas de plata sintetizadas a partir del extracto de cáscara de *Punica granatum*. *Cartas de investigación a nanoescala* , 13 (1), 1-10.
- Díaz Oltra, S. (2005). Adiciones aldólicas con inducción asimétrica doble y su aplicación a la síntesis de compuestos farmacológicamente activos (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I).
- Dominguez J. (2018). Obtención de Materiales carbonosos y furanos a partir de Bagazo de agave por carbonización hidrotérmica (Tesis de Maestría). Centro de Investigación en materiales avanzados. Mexico
- Dutta, T., Ghosh, NN, Das, M., Adhikary, R., Mandal, V. y Chattopadhyay, AP (2020). Síntesis verde de nanopartículas de plata antibacterianas y antifúngicas utilizando extracto de cáscara de *Citrus limetta*: estudios experimentales y teóricos. *Revista de ingeniería química ambiental* , 8 (4), 104019.
- Echevarri, L. M. M., Campo, D., García, M. H., Velázquez, M. O., Vergara, J. M., & Giraldo, G. A. (2021). Síntesis verde de nanopartículas de ZnO con actividad antibacteriana para funcionalizar textiles de algodón. *Informador técnico*, 85(2), 126-145.
- Fajardo-Romero, A., Arroyo-Rivera, Á., & Ramírez-Navas, J. S. (2016). Extracción de flavonoides totales de la envoltura externa de cebolla roja (*Allium cepa*)
- Fedenko, VS, Shemet, SA y Landi, M. (2017). Espectroscopia UV-vis y modelos colorimétricos para detectar complejos de antocianina-metal en plantas: una descripción general de las técnicas in vitro e in vivo. *Revista de fisiología vegetal*, 212, 13-28.

- Frackowiak, E., & Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937-950.
- Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., & Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*, 5(2), 69-88.
- Ghomi, ARG, Mohammadi-Khanaposhti, M., Vahidi, H., Kobarfard, F., Reza, MAS y Barabadi, H. (2019). Biosíntesis extracelular mediada por hongos y caracterización de nanopartículas de circonio utilizando especies estándar de penicillium y su potencial bactericida preliminar: un nuevo enfoque biológico para la síntesis de nanopartículas. *Revista iraní de investigación farmacéutica: IJPR*, 18 (4), 2101.
- Gitea, D., Teodorescu, A., Pantis, C., Tit, DM, Bungau, AF, Bogdan, M., ... & BUSTEA, C. (2020). Síntesis verde de nanopartículas de plata utilizando *Hypericum perforatum* L. Extracto y evaluación de Su actividad antibacteriana.
- Gómez Sierra, L. A. (2019). *Influencia de la radiación UV-B, sobre la biosíntesis de antocianinas en frutos de manzana (Malus domestica Borkh) CV. "ANNA" para condiciones de trópico alto en Boyacá Colombia* (Doctoral dissertation, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia).
- Gómez-Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2).
- Gorriti, A., Quispe, F., Arroyo, J. L., Córdova, A., Jurado, B., Santiago, I., & Taype, E. (2009). Extracción de antocianinas de las corontas de *Zea mays* L. Maíz morado. *Ciencia e investigación*, 12(2), 64-74
- Gour, A., & Jain, N. K. (2019). Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 47(1), 844-851. DOI.
- Granja Alvear, LA (2019). Evaluación del agente reductor y taponador de extractos de corteza de ajo y canela en la síntesis de nanopartículas de plata (Tesis de Licenciatura, Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay).
- Guillén-Sánchez, J., Mori-Arismendi, S., & Paucar-Menacho, L. M. (2014). Características y propiedades funcionales del maíz morado (*Zea mays* L.) var. subnigroviolaceo. *Scientia Agropecuaria*, 5(4), 211-217.
- Heras, I., Alvis, A., & Arrazola, G. (2013). Optimización del proceso de extracción de antocianinas y evaluación de la capacidad antioxidante de berenjena (*Solana melonera* L.). *Información tecnológica*, 24(5), 93-102

- Herrera Aliaga, M. A. (2017). Estabilidad térmica del extracto colorante de orujos de uva (Vitis aestivalis-cinerea x vitis vinifera) en una bebida modelo.
- Hu, S. C., Cheng, J., Wang, W. P., Sun, G. T., Hu, L. L., Zhu, M. Q., & Huang, X. H. (2021). Structural changes and electrochemical properties of lacquer wood activated carbon prepared by phosphoric acid-chemical activation for supercapacitor applications. *Renewable Energy*, 177, 82-94.
- Huamanta Manosalva, E. (2021). Eficiencia del compost de residuos sólidos orgánicos domiciliarios en el rendimiento de *Zea mays* “maíz” en el caserío Santa Rosa de Cocayacu, distrito Rioja, departamento San Martín.
- Huerta Rosales, D. (2021). *Obtención de carbón activado a partir de la cáscara del fruto de la higuera para la remoción de azul de metileno* (Bachelor's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
- Justiniano Aysanoa, E. (2010). Fenología e intensidad de color en corontas del maíz morado (*Zea mays* l.) en sus diferentes estados de desarrollo en la localidad de La Molina.
- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., & Hofmann, T. (2017). Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water research*, 124, 673-692
- Khonkhaeng, B., & Cherdthong, A. (2020). Improving nutritive value of purple field corn residue and rice straw by culturing with white-rot fungi. *Journal of Fungi*, 6(2), 69.
- Köseoğlu, E., & Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818.
- Lam, SS, Liew, RK, Wong, YM, Yek, PNY, Ma, NL, Lee, CL y Chase, HA (2017). Pirólisis asistido por microondas con activación química, un método innovador para convertir la piel de naranja en carbón activado con propiedades mejoradas como adsorbente de colorantes. *Revista de producción más limpia*, 162, 1376-1387.
- Latif, MS, Abbas, S., Kormin, F. y Mustafa, MK (2019). Síntesis verde de nanopartículas metálicas mediadas por plantas: el papel de los polifenoles. *Asian J. Pharmaceut. Clin. Res*, 12 (7), 75-84.

- Le Van, K., & Thi, T. T. L. (2014). Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(3), 191-198.
- Lei, C., Amini, N., Markoulidis, F., Wilson, P., Tennison, S., & Lekakou, C. (2013). Activated carbon from phenolic resin with controlled mesoporosity for an electric double-layer capacitor (EDLC). *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 6037-6042.
- Li, X., Han, C., Chen, X., & Shi, C. (2010). Preparation and performance of straw based activated carbon for supercapacitor in non-aqueous electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), 303-309.
- Linares-Solano, A., Lillo-Rodenas, M. A., Marco Lozar, J. P., Kunowsky, M., & Romero Anaya, A. J. (2012). NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications.
- Liu, D., Zhang, W. y Huang, W. (2019). Efecto de la eliminación de sílice en la cáscara de arroz para la preparación de carbón activado para aplicaciones de supercapacitores. *Letras químicas chinas*, 30 (6), 1315-1319.
- Liu, H., Lian, T., Liu, Y., Hong, Y., Sun, D., & Li, Q. (2017). Plant-mediated synthesis of Au nanoparticles: separation and identification of active biomolecule in the water extract of *Cacumen Platycladi*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(18), 5262-5270.
- Lock O. (2016) Investigación Fitoquímica. Métodos en el estudio de productos naturales. Lima – Perú. Fondo Editorial.
- Lopes, T., Xavier, M., Quadri, M. G., & Quadri, M. (2007). Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. *Current Agricultural Science and Technology*, 13(3).
- Lu, W., Cao, X., Hao, L., Zhou, Y., & Wang, Y. (2020). Activated carbon derived from pitaya peel for supercapacitor applications with high capacitance performance. *Materials Letters*, 264, 127339.
- Luna, S. M. R. (2013). Supercapacitores basados en electrolitos redox activos (Doctoral dissertation, Universidad de Oviedo)
- Ma H, Chen Z, Gao X, Liu W, Zhu H. 3D hierarchically gold-nanoparticle- decorated porous carbon for high- performance supercapacitors. *Sci Rep* 2019:1–10. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53506-6>.
- Malhotra, JS (2020). Materiales de carbono a partir de biomasa para supercapacitores.

- Manasa, P., Lei, ZJ y Ran, F. (2020). Residuos de biomasa derivados de carbón activado de bajo costo de *Carchorus olitorius* (fibra de yute) como material de electrodo sostenible y novedoso. *Revista de almacenamiento de energía*, 30, 101494.
- Mandava, K., Kadimcharla, K., Keesara, N. R., Fatima, S. N., Bommena, P., & Batchu, U. R. (2017). Green Synthesis of Stable Copper Nanoparticles and Synergistic Activity with Antibiotics. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 79(5), 695–700. <https://doi.org/10.4172/pharmaceutical-sciences.1000281>
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activation processes (chemical). *Activated carbon*, 322-365.
- Marslin, G., Siram, K., Maqbool, Q., Selvakesavan, R. K., Kruszka, D., Kachlicki, P., & Franklin, G. (2018). Secondary metabolites in the green synthesis of metallic nanoparticles. *Materials*, 11(6), 940.
- Martínez Manzo, T. (2014). Sistema de iluminación mediante leds de potencia con almacenamiento en supercapacitores. Repositorio Nacional CONACYT.
- Medialdea, J. M., Arnáiz, C., & Díaz, E. (2005). Permanganato potásico: un potente y versátil oxidante. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID-*, 37(430), 129.
- Mejía Rios, C. V. (2017). Evaluación de metabolitos secundarios y propiedades antioxidantes e hipoglucemiantes de lúcumo (*Pouteria lucuma*) en dos estados de madurez.
- Mejia, M. V. V. (2018). Potencial de residuos agroindustriales para la síntesis de Carbón Activado: una revisión. *Scientia et technica*, 23(3), 411-419.
- Mendoza, J. D. (2018). Obtención de materiales carbonosos y furanos a partir de Bagazo de agave por carbonización hidrotérmica. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 10(2).
- MIDAGRI (2022). Análisis de Mercado - Maíz Morado 2015 -2021. DOI: <https://www.gob.pe/institucion/sse/informes-publicaciones/2624383-analisis-de-mercado-maiz-morado-2015-2021>. Recuperado el 3 de Marzo 2022.
- Milczarek, G., Ciszewski, A., & Stepniak, I. (2011). Oxygen-doped activated carbon fiber cloth as electrode material for electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 196(18), 7882-7885.
- Monedero, J. (2016). *Identificación y caracterización de flavonoides por espectrometría de masas en melazas residuales de un ingenio azucarero* (Doctoral dissertation, Tesis de licenciatura). Cali: Universidad ICESI).

- Morales Romero, J. F. (2018). Efecto de la temperatura y tiempo de pasteurización sobre la calidad de la chicha Arequipeña clarificada a base de maíz morado germinado variedad Kculli (*Zea mays*).
- Morales-Díaz, AB, Juárez-Maldonado, A., Morelos-Moreno, Á., González-Morales, S., & Benavides-Mendoza, A. (2016). Biofabricación de nanopartículas de metales usando células vegetales o extractos de plantas. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 7 (5), 1211-1224.
- Nabais, J. V., Teixeira, J. G., & Almeida, I. (2011). Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be used as electrochemical capacitors. *Bioresource technology*, 102(3), 2781-2787
- Naranjo-Herrera, A. M., Correa-Torres, S. N., & Herrera-Barros, A. P. (2018). Evaluación de la propiedad antimicrobial de las nanopartículas de oro sintetizadas con extractos de tamarindus indica L y mangifera indica L. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 18(4), 389–398.  
<https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2017.18n4.034>
- Navarrete Machado, C. A. (2021). Estudio comparativo de las propiedades físicas y químicas del carbón activo (CA), activado por diversos métodos de funcionalización, proveniente del residuo de *Solanum tuberosum*.
- Neciosup Zavaleta, W. R. (2015). Capacidad reductora de las hojas de *Pelargonium hortorum* L.H. Bailey *Eriobotrya japonica* (THUMB.) Lindl. y *Lupinus mutabilis* sweet para la producción e nanoparticulas de plata. Universidad Nacional de Trujillo.
- Neira, I. (2015). Síntesis verde de nanopartículas para la eliminación de colorantes en medios acuosos.
- Noborikawa Gushiken, M. K. (2020). ENKEI: Sistema de Segregación de Residuos Domésticos para Zonas Urbanas. Recuperado de [https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/20.500.12404/20997/NOBORIKAWA\\_GUSHIKEN\\_MAYUMI\\_KARINA%20%281%29.pdf?sequence=2&isAllowed=](https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/20.500.12404/20997/NOBORIKAWA_GUSHIKEN_MAYUMI_KARINA%20%281%29.pdf?sequence=2&isAllowed=)
- Nolazco, D., & Araujo, M. (2015). Obtención de un filtrante de maíz morado (*Zea mays* L.), evaluación de pérdida de color y degradación de antocianinas en el almacenaje. In *Anales Científicos* (Vol. 76, No. 2, pp. ág-350).
- Orozco-Castro, L. R. Preparación de carbón activado conformado a partir de hydrochar de borra de café.

- Ortíz, W. G. C. (2011). Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *Revista de tecnología aeronáutica*.
- Ospino, J., Parra-Barraza, JP, Cervera, S., Coral-Escobar, EE, & Vargas-Ceballos, OA (2022). Carbón activado de cáscara de mandioca: un material de electrodo prometedor para supercapacitores. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (102), 88-95.
- Pacioni, N. L., Borsarelli, C. D., Rey, V., & Veglia, A. V. (2015). Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. In *Silver nanoparticle applications*. pp. 13-46. DOI: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-11262-6\\_2](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-11262-6_2)
- Padma, P. N., Banu, S. T., & Kumari, S. C. (2018). Studies on green synthesis of copper nanoparticles using *Punica granatum*. *Annual Research & Review in Biology*, 1-10.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Producción y caracterización de carbón activado a partir de paja de cebada por activación física con dióxido de carbono y vapor. *Biomasa y Bioenergía*. pp 115, 64-73.
- Paristiowati, M., Moersilah, M., Stephanie, MM, Zulmanelis, Z., Idroes, R. y Puspita, RA (diciembre de 2019). Extracto de *Rosa sp* y *Hibiscus sabdariffa L* en fracción de etanol como indicador ácido base: Aplicación de la química verde en la educación. En *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1402, No. 5, p. 055041). Publicación IOP.
- Pathak, J., Ahmed, H., Singh, D. K., Pandey, A., Singh, S. P., & Sinha, R. P. (2019). Recent developments in green synthesis of metal nanoparticles utilizing cyanobacterial cell factories. *Nanomaterials in plants, algae and microorganisms*, 237-265.
- Patra, S., Mukherjee, S., Barui, A. K., Ganguly, A., Sreedhar, B., & Patra, C. R. (2015). Green synthesis, characterization of gold and silver nanoparticles and their potential application for cancer therapeutics. *Materials Science and Engineering C*, 53, 298–309. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.048>
- Peña, K. J., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2012). Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química. *Revista Colombiana de Química*, 41(2), 311-323. DOI [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-28042012000200010](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042012000200010)
- Peternela, J., Silva, M. F., Vieira, M. F., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2017).

- Synthesis and Impregnation of Copper Oxide Nanoparticles on Activated Carbon through Green Synthesis for Water Pollutant Removal. *Materials Research*, 21(1), 1–11. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0460>
- Pinedo Taco, R. E. (2015). Niveles de fertilización en dos variedades de maíz morado (*Zea mays L.*) en la localidad de Canaán-Ayacucho. [ Tesis de Maestría]. DOI <http://repositorio.lamolina.edu.pe/handle/20.500.12996/952>
- Portocarrero Luque, S. C. (2018). Análisis de manejo de residuos sólidos en el Distrito de Yanque, Provincia de Caylloma, Arequipa 2018.
- Prías-Barragán, J. J., Echeverry-Montoya, N. A., & Ariza-Calderón, H. (2015). Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en electrónica. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(153), 444-449.
- Primera-Pedrozo, O., Colpas-Castillo, F., Meza-Fuentes, E., & Fernández-Maestre, R. (2011). Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 35(136), 387-396.
- Qu, G., Zhou, Y., Zhang, J., Xiong, L., Yue, Q., & Kang, Y. (2020). Alternately dipping method to prepare graphene fiber electrodes for ultra-high-capacitance fiber supercapacitors. *Iscience*, 23(8), 101396.
- Rafael Sánchez, E. (2017). Extracción y Cuantificación de Antocianinas de maíz morado (*Zea mays L.*) utilizando dos solventes a diferentes temperaturas y tiempos de extracción. DOI <https://repositorio.unc.edu.pe/handle/UNC/1726>
- Ramalingam, RJ, Sivachidambaram, M., Vijaya, JJ, Al-Lohedan, HA y Muthumareeswaran, MR (2020). Síntesis de la formación de polvo de carbón activado poroso a partir de cáscaras de frutas y desechos de estiércol de vaca para la fabricación y aplicación de electrodos modificados. *Biomasa y Bioenergía*, 142, 105800.
- Ramírez Valencia, L. D. (2018). Obtención de materiales carbonosos a partir de la cascarrilla de cacao para su aplicación como electrodos en supercapacitores [Tesis Licenciatura]. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia.
- Ramirez Vasquez, F. I. (2022). Aislamiento e Identificación por métodos Cromatográficos y Espectroscópicos del flavonoide Quercetina en hojas de *Annona scandens* Diels “anonilla”.

- Rangel Heredia, I. K. (2017). Carbón activado nanoporoso preparado a partir de bagazo de agave (agave tequilana) utilizando KOH como agente activante y su potencial aplicación en capacitores electroquímicos (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- Rodrigues, AC, Silva, ELD, Quirino, SF, Cuña, A., Marcuzzo, JS, Matsushima, JT y Baldan, MR (2019). Compuesto de fieltro de carbón activado Ag @ como electrodo para supercapacitores y estudio de tres electrolitos acuosos diferentes. *Investigación de materiales*, 22 (1)
- Rojas-González, A. F., Flórez-Montes, C., & López-Rodríguez, D. F. (2019). Prospectivas de aprovechamiento de algunos residuos agroindustriales. *Revista cubana de química*, 31(1), 31-52. URL: [http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-54212019000100031&script=sci\\_arttext&tlng=en](http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-54212019000100031&script=sci_arttext&tlng=en)
- Ruiz, V., Blanco, C., Raymundo-Piñero, E., Khomenko, V., Béguin, F., & Santamaría, R. (2007). Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 52(15), 4969-4973.
- Ruiz, V., Roldán, S., Villar, I., Blanco, C., & Santamaría, R. (2013). Voltage dependence of carbon-based supercapacitors for pseudocapacitance quantification. *Electrochimica Acta*, 95, 225-229.
- Salguero Salas, M. A. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata usando como reductores extractos de menta (*Origanum vulgare*) y cilantro (*Coriandrum sativum*), y como funcionalizante el látex de sangre de drago (*Croton lechleri*) Disertación. *IOSR Journal of Economics and Finance*, 3(1), 56. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000238666>
- Sánchez Galvis, S. L., & Toncón Leal, C. F. (2015). Adsorción de Hg (II) con carbón activado obtenido a partir de cascarilla de café pretratada con explosión de vapor.
- Sánchez Montesinos, C. (2018). Caracterización de carbón activado a partir de bambú" *Guadua angustifolia Kunt*" utilizando el método químico. [Tesis Licenciatura]. URL: <http://repositorio.lamolina.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12996/3340/sanchez-montesinos-christian.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Sánchez Paredes, A. C. (2019). Estudio preliminar de la activación comparativa con hidróxido de sodio e hidróxido de potasio mediante áreas superficiales y

- microscopía electrónica de barrido SEM del carbón pirolítico obtenido de la balsa ochroma pyramidale (Bachelor's thesis, Quito: UCE).
- Santos, A., Troncoso, C., Lamilla, C., Llanquinao, V., Pavez, M., & Barrientos, L. (2017). Nanopartículas sintetizadas por bacterias antárticas y sus posibles mecanismos de síntesis. *International Journal of Morphology*, 35(1), 26-33.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Karthiga Devi, G., & Arumugam, T. (2016). Synthesis and characterization of metallic nanoparticles impregnated onto activated carbon using leaf extract of *Mukia maderasapatna*: Evaluation of antimicrobial activities. *Microbial Pathogenesis*, 97, 198–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2016.06.019>
- Seara Martínez, M. (2018). Escalado de la producción de nanomateriales de grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en supercapacitores.
- Sesuk, T., Tammawat, P., Jivaganont, P., Somton, K., Limthongkul, P., & Kobsiriphat, W. (2019). Activated carbon derived from coconut coir pith as high-performance supercapacitor electrode material. *Journal of Energy Storage*, 25, 100910. DOI [scencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X19304281](https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100910)
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S. K., & Poinern, G. E. J. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. In *Materials* (Vol. 8). DOI: <https://doi.org/10.3390/ma811537>
- Shankar, SS, Ahmad, A. y Sastry, M. (2003). Biosíntesis asistida por hoja de geranio de nanopartículas de plata. *Progreso de la biotecnología*, 19 (6), 1627-1631.
- Sifontes, Á. B. (2014). Biosíntesis de nanomateriales: hacia el avance de la nanotecnología verde. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 7(13).
- Silva, S., Costa, EM, Calhau, C., Morais, RM y Pintado, ME (2015). Extracción de antocianinas de tejidos vegetales: una revisión. *Revisión crítica en ciencia de los alimentos y nutrición*, 57 (14), 3072–3083. DOI: 10.1080 / 10408398.2015.1087963
- Singh, J. y Dhaliwal, AS (2019). Nueva síntesis verde y caracterización de la actividad antioxidante de nanopartículas de plata preparadas a partir de extracto de raíz de *Nepeta leucophylla*. *Cartas analíticas*, 52 (2), 213-230.
- Sivachidambaram, M., Vijaya, J. J., Kennedy, L. J., Jothiramalingam, R., Al-Lohedan, H. A., Munusamy, M. A., ... & Merlin, J. P. (2017). Preparation and characterization of activated carbon derived from the *Borassus flabellifer* flower as an electrode

- material for supercapacitor applications. *New Journal of Chemistry*, 41(10), 3939-3949.
- Soliman, WE, Khan, S., Rizvi, SMD, Moin, A., Elsewedy, HS, Abulila, AS y Shehata, TM (2020). Aplicaciones terapéuticas de nanopartículas de plata bioestables sintetizadas a partir de extracto de cáscara de Benincasa hispida: Actividad antibacteriana y anticancerígena. *Nanomateriales*, 10 (10), 1954.
- Soto, K. M., Quezada-Cervantes, C. T., Hernández-Iturriaga, M., Luna-Bárceñas, G., Vazquez-Duhalt, R., & Mendoza, S. (2019). Fruit peels waste for the green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity against foodborne pathogens. *Lwt*, 103, 293-300.
- Srinivasan, R., Elaiyappillai, E., Pandian, H. P., Vengudusamy, R., Johnson, P. M., Chen, S. M., & Karvembu, R. (2019). Sustainable porous activated carbon from *Polyalthia longifolia* seeds as electrode material for supercapacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 849, 113382.
- Stoller, M. D., Magnuson, C. W., Zhu, Y., Murali, S., Suk, J. W., Piner, R., & Ruoff, R. S. (2011). Interfacial capacitance of single layer graphene. *Energy & Environmental Science*, 4(11), 4685-4689.
- Sulaiman, NS, Hashim, R., Amini, MHM, Danish, M. y Sulaiman, O. (2018). Optimización de preparación de carbón activado a partir de tallo de yuca usando metodología de superficie de respuesta en área superficial y rendimiento. *Revista de Producción más Limpia*, 198, 1422-1430.
- Tascón, J. M. (2007). Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura y aplicada*, 40(2), 149-159.
- Taslim, R., Agustino, A. y Taer, E. (noviembre de 2018). Compuesto de metal de carbono natural para la aplicación de supercapacitores. En *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1120, No. 1, p. 012008). IOP Publishing
- Teo, E. Y. L., Muniandy, L., Ng, E. P., Adam, F., Mohamed, A. R., Jose, R., & Chong, K. F. (2016). High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 192, 110-119.
- Todaro, A., Cimino, F., Rapisarda, P., Catalano, AE, Barbagallo, RN y Spagna, G. (2009). Recuperación de antocianinas de la piel de berenjena. *Química de los alimentos*, 114 (2), 434-439
- Urquizo, E., & Sánchez, N. D. J. (2019). Extracto del maíz morado como indicador químico. *Revista Chakiñan de Ciencias Sociales y Humanidades*, (9), 92-104.

- Valencia-Avilés, E., Ignacio-Figueroa, I., Sosa-Martínez, E., Bartolomé-Camacho, M. C., Martínez-Flores, H. E., & García-Pérez, M. E. (2017). Polifenoles: propiedades antioxidantes y toxicológicas. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, (16), 15-29.
- Vélez Urrelo, P. C. (2011). Evaluación microbiológica y cuantificación de Antocianinas en el extracto acuoso de la coronta de maíz morado (*Zea mays* L.) tratado con ultrasonido.
- Vélez-Terranova, M., Gaona, R. C., & Sánchez-Guerrero, H. (2014). Uso de metabolitos secundarios de las plantas para reducir la metanogénesis ruminal. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 17(3), 489-499.
- Venkateswarlu, K., Bose, AC y Rameshbabu, N. (2010). Estudios de ampliación de picos de rayos X de hidroxapatita nanocristalina mediante análisis de Williamson-Hall. *Physica B: Materia condensada*, 405 (20), 4256-4261
- Venosta, L. F. (2019). Propiedades estructurales y magnéticas de nanomateriales basados en carbono. [Tesis Doctorado]. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina
- Vicho Uarrota, V. G., Severino, R. B., & Maraschin, M. (2011). Maize landraces (*Zea mays* L.): a new prospective source for secondary metabolite production. *International Journal of Agricultural Research*, 6(3), 218-226.
- Vijayaraj, R. y Kumaran, NS (2017). Biosíntesis de nanopartículas de plata de *Hibiscus rosa sinensis*: un enfoque hacia la actividad antimicrobiana en el patógeno de peces *Aeromonas hydrophila*. *Int J Pharm Sci Res*, 8, 5241-6.
- Wahyuningsih, S., Wulandari, L., Wartono, MW, Munawaroh, H. y Ramelan, AH (2017, abril). El efecto del pH y la estabilidad del color de la antocianina en el colorante alimentario. En la serie de conferencias IOP: Ciencia e ingeniería de materiales (Vol. 193, No. 1, p. 012047). Publicación de IOP
- Wang, C., Wang, J., Wu, W., Qian, J., Song, S., & Yue, Z. (2019). Feasibility of activated carbon derived from anaerobic digester residues for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 412, 683-688.
- Wang, Q., Yan, J. y Fan, Z. (2016). Materiales de carbono para supercapacitores de alto rendimiento volumétrico: diseño, progreso, desafíos y oportunidades. *Energy & Environmental Science*, 9 (3), 729-762.
- Wojtusik, M. (2019). Hidrólisis enzimática de materiales lignocelulósicos (Tesis Doctoral), Universidad Complutense de Madrid.España.

- Wu, X.L. y Xu, A.W. (2014). Hidrogeles y aerogeles carbonosos para supercapacitores. *Revista de Química de Materiales A*, 2 (14), 4852-4864.
- Xiao, C. Y., Zhang, W. L., Lin, H. B., Tian, Y. X., Li, X. X., Tian, Y. Y., & Lu, H. Y. (2019). Modification of a rice husk-based activated carbon by thermal treatment and its effect on its electrochemical performance as a supercapacitor electrode. *New Carbon Materials*, 34(4), 341-348.
- Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H. y Yang, Y. (2010). Carbón activado de alta capacitancia preparado por activación con NaOH para supercapacitores. *Química y física de materiales*, 124 (1), 504-509.
- Yang, C. S., Jang, Y. S., & Jeong, H. K. (2014). Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications. *Current Applied Physics*, 14(12), 1616-1620.
- Yang, X., Du, Y., Li, D., Lv, Z. y Wang, E. (2011). Microdendritas de plata sintetizadas en un solo paso utilizadas como nuevos medios de separación y sus aplicaciones en análisis de ADN múltiple. *Comunicaciones químicas*, 47 (38), 10581-10583
- Zainul, R., & Isara, L. P. (2019, April). Preparation of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) using anthocyanin color dyes from jengkol shell (*Pithecellobium lobatum* Benth.) by the gallate acid copigmentation. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1185, No. 1, p. 012021). IOP Publishing.
- Zapata, L., Heredia, A. M., Quinteros, C. F., Malleret, A. D., Clemente Polo, G., & Cárcel Carrión, J. A. (2014). Optimización de la extracción de antocianinas de arándanos. *Ciencia, docencia y tecnología*, 25(49), 166-192.
- Zayed, M.F., Eisa, W.H., Abdel-Moneam, Y.K., El-Kousy, S.M. y Atia, A. (2015). Biosíntesis de nanopartículas de Ag basada en *Ziziphus spina-christi*. *Revista de Química Industrial y de Ingeniería*, 23, 50-56.
- Zeng, L., Lou, X., Zhang, J., Wu, C., Liu, J., & Jia, C. (2019). Carbonaceous mudstone and lignin-derived activated carbon and its application for supercapacitor electrode. *Surface and Coatings Technology*, 357, 580-586.
- Zequine, C., Ranaweera, C. K., Wang, Z., Dvornic, P. R., Kahol, P. K., Singh, S.,... Gupta, R. K. (2017). High-Performance Flexible Supercapacitors obtained via Recycled Jute: Bio-Waste to Energy Storage Approach. *Scientific Reports*, 7(1), 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01319-w>
- Zhang, L., Yang, X., Zhang, F., Long, G., Zhang, T., Leng, K., ... & Chen, Y. (2013). Controlling the effective surface area and pore size distribution of sp<sup>2</sup> carbon

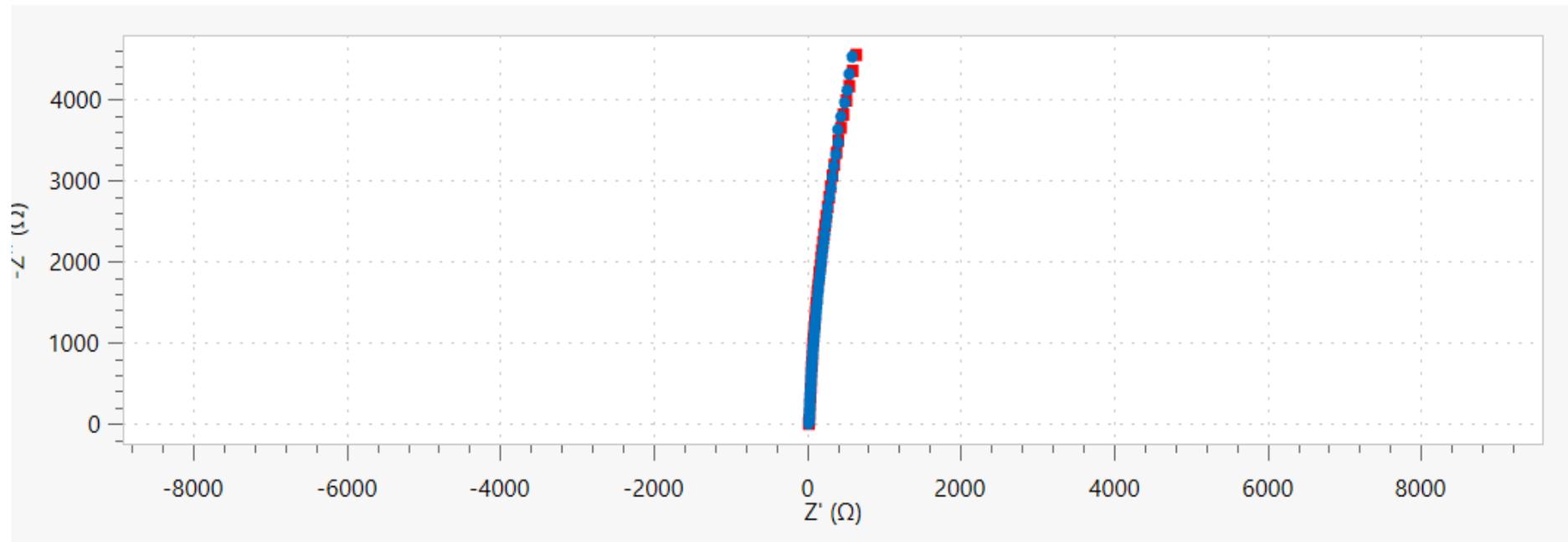
materials and their impact on the capacitance performance of these materials.

Journal of the American Chemical Society, 135(15), 5921-5929.

Zuleta-Correa, A., Chinn, MS, Alfaro-Córdoba, M., Truong, VD, Yencho, GC y BrunoBárcena, JM (2020). Uso de disolventes mixtos de acetona-butanol-etanol no convencionales para la extracción de antocianinas de batatas de pulpa morada. Química de los alimentos , 314, 125959

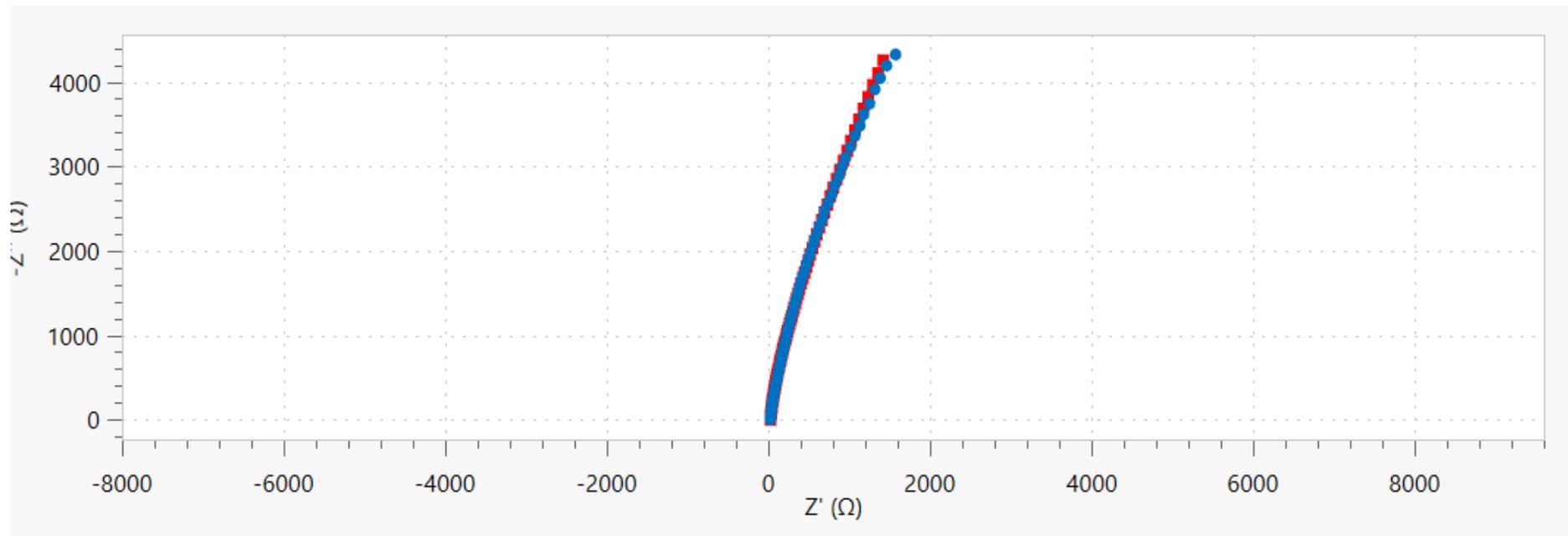
Zuorro, A., Iannone, A., Natali, S. y Lavecchia, R. (2019). Síntesis verde de nanopartículas de plata a partir de extractos de residuos de arándano y grosella roja. Procesos, 7 (4), 193.

## Anexos 1



*Figura 39. Ajuste a partir del circuito equivalente para el CA-10%*

## Anexos 2



*Figura 40. Ajuste a partir del circuito equivalente para el CA-20%*

### Anexos 3

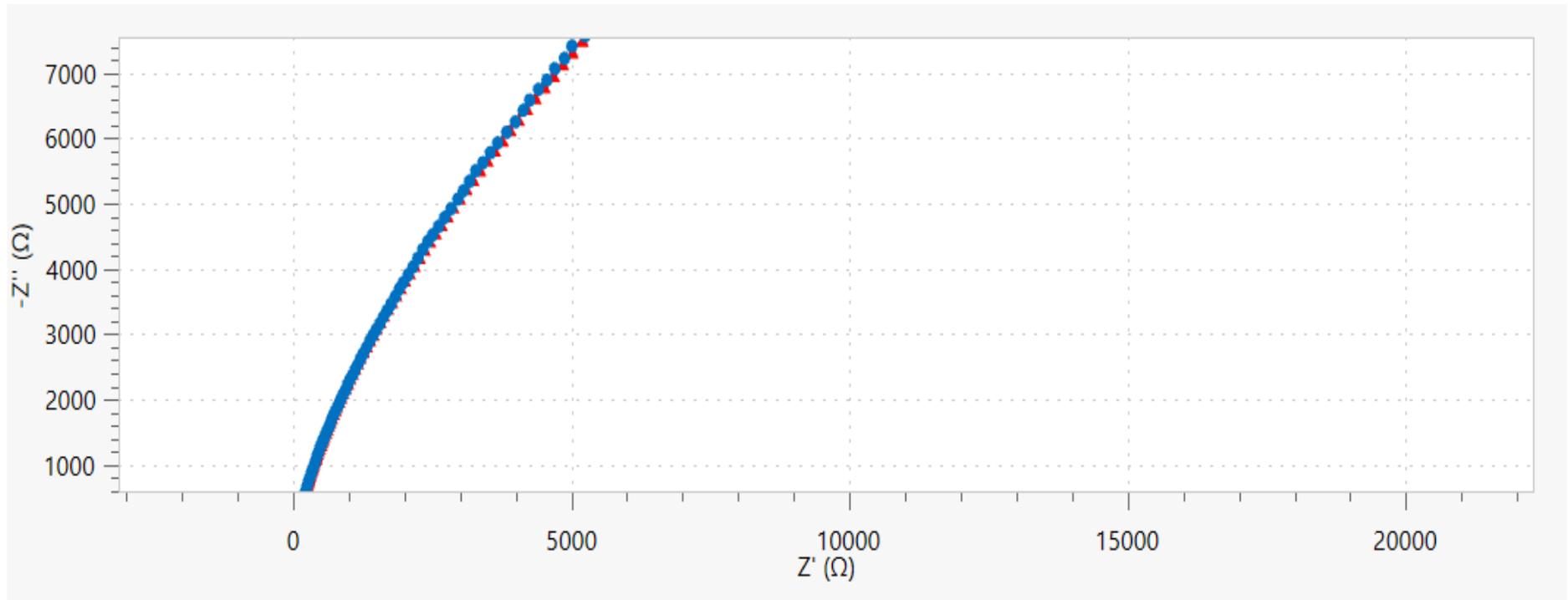


Figura 41. Ajuste a partir del circuito equivalente para el CA-30%

## Anexos 4



# CERTIFICADO DE PARTICIPACIÓN

Certificamos que,

Emily Huarote, Andy Cárdenas Riojas, Angélica M. Baena-Moncada y Gabriel A. Planes

han presentado el trabajo titulado

“SINTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR EXTRACTO ETANOLICO Y ACUOSO DE CORONTA DE Zea mays L. (MAÍZ MORADO).”

en el XXII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica (XXII CAFQI), celebrado en forma virtual los días 19, 21, 23, 27 y 29 de abril de 2021

Ing. Liliana M. Gassa

Presidente del Comité Organizador

Dr. Claudio D. Borsarelli

Presidente de la aaiFQ

## Anexos 5



El comité científico del 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, el XVIII COLACRO, el X COCOCRO, el II SPAE y el IV C2B2.

Certifican que el trabajo titulado:

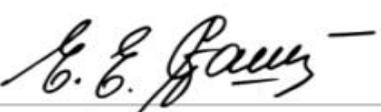
**“Síntesis de carbón activado a partir Zea mays L. (maíz morado) impregnado con Np-Ag para el desarrollo de supercapacitores”**

Fue presentado por: Emily Guissel Huarote Garcia, Andy Cárdenas Riojas, Gabriel Angel Planes, Ivonne Monje, Juan Calderón, Elvis López Meza, María Angelica Baena Moncada

Presentado en modalidad póster

En el marco del 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020.  
Llevado a cabo en la ciudad de Cartagena, Colombia del 11 al 15 de octubre de 2021.

  
Dr. Harold Ardila  
Presidente Comité organizador

  
Dra. Elena Stashenko  
Presidente Comité Científico  
CLAQ 2020, XVIII COLACRO, X COCOCRO, II SPAE

  
Dra. Maricela Viola  
Presidente Comité Científico IV C2B2

## Anexos 6



INSTITUTO NACIONAL DE DEFENSA DE LA  
COMPETENCIA Y DE LA PROTECCIÓN DE LA  
PROPIEDAD INTELECTUAL  
Calle de la Prosa N° 104, San Borja

DIRECCIÓN DE INVENCIÓNES Y  
NUEVAS TECNOLOGÍAS

Lima, 06 de septiembre de 2022

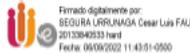
Exp. N° : 001546-2022/DIN  
Fecha de Presentación: 2022-08-04

SOLICITANTE(S) : UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

REPRESENTANTE : Stephany Gabriela SOTO BENDEZÚ

DIRECCIÓN : Calle Los Laureles N° 670, Int. 801, Urb. Santa Ines, SAN ISIDRO - LIMA -  
LIMA

Se le comunica que a la solicitud de Patente de Invención presentada el día 04 de agosto de 2022,  
cuya copia se adjunta, se le ha asignado el N° de Expediente 001546-2022/DIN



-----  
CESAR SEGURA URRUNAGA  
Especialista 2  
Dirección de Invenciones y  
Nuevas Tecnologías  
INDECOPI

CSU

M-DIN-01/01

SVA276

**MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS  
CARBÓN/NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DERIVADAS DE LA  
CORONTA DE MAÍZ MORADO (*Zea mays L*) COMO ELECTRODOS  
PARA SUPERCAPACITORES**

5

**CAMPO TÉCNICO**

[001] La presente invención se ubica en el campo técnico de materiales para aplicaciones en el área de almacenamiento de energía, más específicamente a partir de la preparación de materiales compuestos (nanopartículas metálicas/carbón activado) obtenidos de la coronta de maíz morado (CMM) (*Zea mays L.*), particularmente, en lo referente al uso de los compuestos orgánicos (agentes reductores y estabilizantes) comprendidos en el extracto orgánico (etanólico) para la formación de nanopartículas de plata (NPAg), cobre (NPCu), oro (NPAu), óxidos de plata (NPAgO) y óxidos de cobre (NPCuO), además en la utilización de la CMM como materia prima para la obtención del material carbonoso que podría ser utilizado como material de soporte de las nanopartículas y su posterior aplicación como electrodos para supercapacitores.

20 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

[002] Los condensadores electroquímicos o supercapacitores son dispositivos almacenadores de energía, en los que el material componente del electrodo es uno de los principales factores que determina su rendimiento [1]. Entre los componentes de los supercapacitores, los materiales basados en carbón, específicamente el carbón activado (CA), se ha utilizado ampliamente en los supercapacitores comerciales. Los precursores de los CA comerciales son en su mayoría basados en combustibles no renovables como los derivados petróleo y carbón, precursores que son poco amigables con el ambiente; por esta razón, recientemente surge un enorme interés mundial en los materiales de carbón



## Acuse de recibo de la presentación electrónica

La Oficina receptora (RO/PE) acusa recibo de una solicitud internacional PCT presentada mediante ePCT-Filing. An Application Number and Date of Receipt have been automatically assigned

(Administrative Instructions, Part 7).

Número de envío:	050015	
Número de solicitud:	PCT/PE2022/050015	
Fecha de recepción:	18 agosto 2022	
Oficina receptora:	Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (INDECOPI) (Perú)	
Su referencia:	SVA276	
Solicitante:	UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA	
Número de solicitantes:	1	
Título:	MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS CARBÓN/NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DERIVADAS DE LA CORONTA DE MAÍZ MORADO ( ZEA MAYS L) COMO ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES	
Documentos enviados:	SVA276-appb-000004.pdf (SVA 276 Memoria Descriptiva A4 BN 1.pdf)	1662067
	SVA276-appb.xml	965
	SVA276-decl.xml	2202
	SVA276-fees.xml	2346
	SVA276-poa-000001.pdf (SVA276 PODER BN.pdf)	156446
	SVA276-requ.xml	6937
	SVA276-vlog.xml	2767
Enviada/o por:	NORBERTO RODRIGUEZ (Identificador de cliente: user_CO_RODRIGUEZ_NORBERTO_5082)	
Sello de tiempo de recepción:	18 agosto 2022 19:54 UTC-5 (PET)	
Compendio oficial de envío:	EF:46:9E:53:58:82:73:5A:70:74:A9:BA:5B:91:03:3C:9A:17:D5:E8	

/RO/PE/