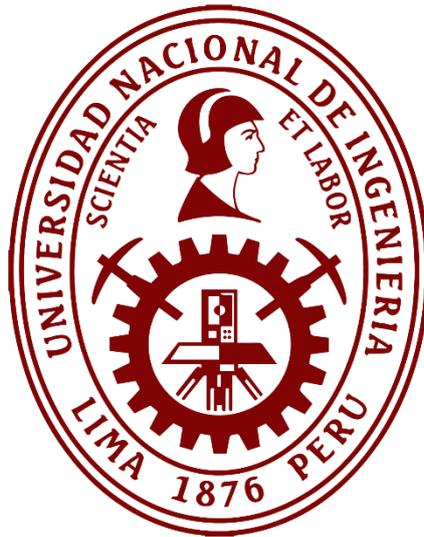


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS VERDE DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE
LAS HOJAS DE LA CORONA DE LA PIÑA PARA SU
APLICACIÓN COMO MATERIALES DE ELECTRODOS EN
SUPERCAPACITORES”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

MARTHA ISABEL ALVIAR SUAREZ

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

CO-ASESORES

Dra. ELENA MARÍA PASTOR TEJERA

LIMA-PERÚ

2023

DEDICATORIA:

A ti, abuela, por enseñarme, cuidarme y apoyarme en cada parte del camino. Por tus sabios consejos y los mejores chistes.

A ti, mamá, por la inmensa paciencia que me tienes. Tu esfuerzo, dedicación y sacrificio son mi impulso para seguir adelante.

A ti, papá, por quedarte despierto conmigo en las noches en las que estudiar era una elección.

A Fido, por ser mi mejor amigo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco el milagro de la vida y la buena salud. Por las oportunidades aprender de las personas maravillosas que he tenido la oportunidad de conocer y me apoyaron en este trabajo de investigación.

Les debo un agradecimiento especial:

A mi madre Martha y mi abuela Isabel, por su apoyo constante, su sacrificio y su inmensa paciencia. Por enseñarme que se puede cada día uno construye su mejor versión.

A mi Abuelo y mi mamita Yessica, que me regalaron los mejores consejos de vida y me brindaron la fortaleza para defender mi forma de ser.

A padre Manuel, por haber aprendido a convivir con las noches en que no dormía y me reconfortaba con un buen caldito de gallina.

A mi asesora Dra. Angélica Baena Moncada, por el apoyo, el tiempo y la oportunidad de participar en el desarrollo y ejecución del proyecto “Desarrollo de Supercapacitores para el almacenamiento de energía proveniente de celdas de combustible microbianas. Aplicaciones potenciales en dispositivos portátiles y luminaria led en zonas rurales.” bajo el que esta tesis se pudo desarrollar.

A mis co-asesores, Dra. Elena María Pastor Tejera, por su valioso tiempo invertido en la revisión minuciosa de este trabajo. Le agradezco haberme dado la confianza de realizar una estancia en la Universidad de la Laguna.

A la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencia de la Universidad Nacional de Ingeniería por la subvención otorgada bajo la modalidad de “Apoyo al tesista”.

Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) y PROCENCIA por el financiamiento otorgado en el Contrato 401-FONDECYT-2019 – N° C.401-2019.

Índice de contenido

Capítulo I: Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Justificación	2
1.3. Planteamiento y formulación del problema	3
1.4. Hipótesis	5
1.5. Objetivos	5
Capítulo II: Fundamento teórico	6
2.1. Estado del arte	6
2.2. Marco Teórico	13
Capítulo III: Parte experimental	30
3.1. Materiales y reactivos	30
3.2. Metodología	30
Capítulo IV: Resultados y discusión de resultados	40
4.1. Síntesis del carbón activado	40
4.2. Caracterización electroquímica	42
4.3. Caracterización fisicoquímica	52
Conclusiones	62
Recomendaciones	63
Referencias	64
Anexo 1	77
Anexo 2	79
Anexo 3	80
Anexo 4	81
Anexo 5	82
Anexo 6	83
Anexo 7	85
Anexo 8	86
Anexo 9	87
Anexo 10	88

Índice de figuras

Figura 1 Diagrama de Ragone para diferentes sistemas de almacenamiento de energía. _____	13
Figura 2 Diferencia en el rendimiento de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía. _____	14
Figura 3 Representación esquemática de un capacitor de EDLC. _____	15
Figura 4 Representación esquemática de un pseudocapacitor. _____	16
Figura 5 Configuración esquemática de una celda de tres electrodos. _____	18
Figura 6 Perfil de una CV para materiales ideales y materiales pseudocapacitivos. _____	19
Figura 7 Perfil de la curva de CGD. _____	20
Figura 8 Diagrama esquemático de la producción de carbón activado derivado de biomasa. _____	22
Figura 9 Componentes estructurales de la lignocelulosa. _____	22
Figura 10 Estructura de los monolignoles principales de la lignina. _____	23
Figura 11 Mecanismo de reacción de la ruptura del enlace éster entre la lignina y la hemicelulosa. _____	27
Figura 12 Ruptura del enlace éster de β -arilo del a) tipo fenólico y b) no fenólico. _____	28
Figura 13 Reacción de pelado de la celulosa. _____	28
Figura 14 Sistema de fermentación. _____	32
Figura 15 Descripción esquemática del código empleado para nombrar los materiales carbonosos sintetizados. _____	33
Figura 16 Isotherma de adsorción – desorción de nitrógeno para sólidos. _____	36
Figura 17 CV en H_2SO_4 1 mol L^{-1} a) LV, b) Pi y c) PC150S realizada a diferentes velocidades de barrido. _____	43
Figura 18 Representación de la reacción redox de la quinona / hidroquinona. _____	44
Figura 19 Voltamperometría cíclica en H_2SO_4 1 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 5 $mV s^{-1}$ el CA. _____	44
Figura 20 Representación de la CS en $F g^{-1}$ vs. velocidad de barrido para los CA en H_2SO_4 1 mol L^{-1} . _____	46
Figura 21 CV a 5 $mV s^{-1}$ en a) medio neutro (Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) y b) medio básico (KOH 1 mol L^{-1}). _____	49
Figura 22 CS en $F g^{-1}$ calculada a diferentes velocidades de barrido en a) medio neutro (Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) y b) medio básico (KOH 1 mol L^{-1}). _____	51
Figura 23 Curvas de carga y descarga a 0,5 A en medio básico (KOH 1 mol L^{-1}) para Pi, LV, PC150A y PC150S. _____	52
Figura 24 Imágenes SEM de a) Pi, b) LV; c), d) PI150A; e), f) PC150A y g), h) PC150S. _____	54
Figura 25 Espectros FTIR de Pi, LV, PI150A, PC150A y PC150S. _____	56
Figura 26 Perfil de los isothermas de adsorción de nitrógeno (BET). _____	57
Figura 27 Difractogramas de LV, PC150A, PC150S y PC150L. _____	59
Figura 28 Espectros Raman de las muestras sintetizadas utilizando una temperatura de pretratamiento de 150 °C obtenidos con un láser de 532 nm. _____	61
Figura 29 CV en H_2SO_4 1 mol L^{-1} a) 200 $mV s^{-1}$ b) 150 $mV s^{-1}$ c) 100 $mV s^{-1}$ d) 50 $mV s^{-1}$ e) 25 $mV s^{-1}$ f) 10 $mV s^{-1}$ y g) 5 $mV s^{-1}$ de los CA. _____	79
Figura 30 CV en H_2SO_4 1 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 5 $mV s^{-1}$ de los CA. _____	80

Índice de tablas

Tabla 1 Condiciones de síntesis de CAs empleando diversos agentes activantes y sus características fisicoquímicas. _____	11
Tabla 2 Propiedades electroquímicas reportados para diferentes tipos de biomasa. _____	12
Tabla 3 Estructuras de materiales de carbono utilizados en SC de EDLC. _____	21
Tabla 4 Resultados de las mediciones del pH en solución acuosa para el seguimiento de la fermentación con levaduras de panificación. _____	41
Tabla 5 Cs calculada por CV del CA sintetizado de los materiales pretratados a 37, 125 y 150 °C evaluados a diferentes velocidades de barrido en H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ . _____	47
Tabla 6 Cs de Pi, LV, PC150A, PC150L y PC150S evaluados a diferentes velocidades de barrido en Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ y KOH 1 mol L ⁻¹ . _____	50
Tabla 7 Cálculo de la capacitancia (C _{CGD}), la densidad de energía (E) y la densidad de potencia (P) a partir de las curvas de CGD en medio básico (KOH 1 mol L ⁻¹) a 0,5 A g ⁻¹ . _____	52
Tabla 8 Análisis de EDX de LV, PI150A, PC150A y PC150S. _____	55
Tabla 9 Asignación de los grupos funcionales presentes en los espectros FTIR de los CA. _____	56
Tabla 10 Comparación entre los valores del análisis de la superficie BET. _____	58
Tabla 11 Parámetros de red determinado por DRX para los difractogramas de los CA. _____	60
Tabla 12 Parámetros calculados para I _D /I _G . _____	61
Tabla 13 Volúmenes de gasto para el análisis del agua de ceniza valorada con HCl 0,0669 mol L ⁻¹ . _____	78

Índice de abreviaturas

BET	Análisis de fisisorción de nitrógeno
SSA	Área superficial
CS	Capacitancia específica
CA	Carbón activado
PB	CA sintetizados a partir de HCP pretratado con NaHCO_3
PC	CA sintetizados a partir de HCP pretratado con ceniza
PI	CA sintetizados a partir de HCP pretratado sin agente alcalinizante
A	CA sintetizados a partir de HCP sin fermentar
L	CA sintetizados a partir de HCP sometido a fermentación luego de lavar hasta pH 7
S	CA sintetizados a partir de HCP sometido a fermentación luego del pretratamiento
C_{CGD}	CS calculada a partir de la curva de carga y descarga galvanostática
CGD	Curvas de carga-descarga galvanostática
E	Densidad de energía
P	Densidad de potencia
DRX	Difracción de rayos X
L_D	Distancia entre defectos
d_{hkl}	Distancia interplanar
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja
Lc	Espesor de la cristalita

EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
HCP	Hojas de la corona de piña
I _D	Intensidad de la banda D
I _G	Intensidad de la banda G
SEM	Microscopía electrónica de barrido
N _D	Número de defectos por cm ²
QP	Químicamente puro
r _p	Radio promedio de poro
SC	Supercapacitor
La	Tamaño de cristalita
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
ν	Velocidad de barrido en V s ⁻¹
CV	Voltamperometría cíclica
V _T	Volumen total de poro

Resumen

Los supercapacitores (SCs) son dispositivos de almacenamiento de energía. Sin embargo, la cantidad de energía que pueden almacenar depende del área superficial, la distribución del tamaño y volumen de los poros, la conductividad eléctrica, etc. del material activo que comúnmente están basados en materiales carbonosos, que juegan un papel fundamental en el mecanismo de almacenamiento de carga de la doble capa. No obstante, la obtención de carbón activado (CA), involucra procesos que requieren agentes químicos activantes (como KOH, H₃PO₄ y ZnCl₂), que perjudican el medio ambiente. Por este motivo, en el presente trabajo se informa sobre el uso de HCO₃⁻ y CO₃²⁻, recuperados del extracto acuoso de la ceniza de madera de Molle (*Schinus Molle L.*) (EAC), como agentes de pretratamiento para la desnaturalización de los compuestos lignocelulósicos presentes en los residuos biomásicos de las hojas de la corona de la piña (HCP). Para ello, se realiza un tratamiento hidrotermal a 150 °C, seguido de la fermentación con *Saccharomyces cerevisiae* a 37 °C por 3 h y la pirólisis a 900 °C en atmósfera de argón.

Los carbones activados que se obtuvieron mostraron un aumento en el área superficial de 436 a 755 m² g⁻¹ cuando se incorpora NaHCO₃ en el pretratamiento y hasta 1 176 m² g⁻¹ cuando se incorpora EAC en combinación con la fermentación. Es así que, el material que reporta mayor área superficial tiene una capacitancia específica de 159 F g⁻¹ medido por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. En conclusión, los resultados alcanzados demuestran que es posible la síntesis verde de carbón activado utilizando ceniza de la madera del árbol de Molle como fuente de HCO₃⁻ y CO₃²⁻, en combinación con las levaduras como medio de activación.

Abstract

Supercapacitors (SCs) are energy storage devices. However, the amount of energy they can store depends on the surface area, pore size and volume distribution, electrical conductivity, etc. of the active material which are commonly based on carbonaceous materials, which play a fundamental role in the charge storage mechanism of the double layer. Nevertheless, obtaining activated carbon (AC) involves processes that require activating chemical agents (such as KOH, H₃PO₄, and ZnCl₂), which are harmful to the environment. For this reason, this study reports on the use of HCO₃⁻ and CO₃²⁻, recovered from the aqueous extract of Molle wood ash (*Schinus Molle* L.) (EAC), as pretreatment agents for the delignification of lignocellulosic compounds present in biomass waste from pineapple crown leaves (HCP). To achieve this, a hydrothermal treatment is carried out at 150 °C, followed by fermentation with *Saccharomyces cerevisiae* at 37 °C for 3 hours and pyrolysis at 900 °C in an argon atmosphere.

The obtained activated carbons showed an increase in surface area from 436 to 755 m² g⁻¹ when NaHCO₃ is incorporated in the pretreatment, and up to 1,176 m² g⁻¹ when EAC is combined with fermentation. The material with the highest reported surface area exhibits a specific capacitance of 159 F g⁻¹ measured by cyclic voltammetry at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. In conclusion, the results demonstrate that the green synthesis of activated carbon is possible using Molle tree wood ash as a source of HCO₃⁻ and CO₃²⁻ in combination with yeast as an activation medium.

Capítulo I: Introducción

1.1. Introducción

En la actualidad, la sociedad depende de dispositivos electrónicos para desarrollar la mayor parte de sus actividades (Modgil et al., 2022). Así mismo, estos necesitan sistemas de almacenamiento de carga para que funcionen de manera autónoma; sin embargo, los residuos y materiales tóxicos de las baterías de ion litio, plomo-ácido u otros, tienen efectos perjudiciales sobre el medio ambiente (Han et al., 2019). Por otra parte, se busca aprovechar al máximo la energía que se genera a partir de fuentes renovables, que necesitan acumuladores de energía económicos, eficientes, y confiables. Entre ellos, los supercapacitores (SC son dispositivos de almacenamiento de energía que tienen rasgos llamativos, como su alta densidad de potencia, una densidad de corriente con tendencia a ser alta y ciclos de vida largos (> 100000 ciclos) (Scibioh & Viswanathan, 2020d; L. Zhang et al., 2019). Estas propiedades les confieren una variedad de aplicaciones entre las que incluyen vehículos, autobuses, trenes, etc., ganando cada vez más terreno en el creciente mercado tecnológico (Scibioh & Viswanathan, 2020d).

Los SCs son dispositivos ideales porque pueden ser cargados y descargados a altas corrientes en corto tiempo (~10 s) (Scibioh & Viswanathan, 2020d). Esto se explica porque los materiales activos cuentan con una alta capacitancia específica, elevada área superficial, alta conductividad eléctrica, distribución controlada del tamaño del poro y buenas propiedades electroquímicas (Bashid et al., 2018). Por lo tanto, en el presente trabajo se busca analizar alternativas que permitan desarrollar de manera sostenible materiales activos para su uso como electrodos de SC, extendiendo el reciclaje más allá del uso de biomásas como materia prima para síntesis de CA, y desarrollando otros procesos para la generación de materiales porosos, como la activación biológica. Es así como, en el presente trabajo, se plantea para la obtención de CA porosos, el uso de carbonatos y bicarbonatos extraídos con agua de la ceniza del árbol de Molle, para el acondicionamiento de las hojas de la corona de la piña (HCP), y posterior activación con levaduras de panificación.

1.2. Justificación

El carbono es un elemento que posee un ciclo trófico que es capaz de reciclar el CO₂ que se produce de manera natural en los diversos ecosistemas; sin embargo, las actividades antropogénicas como la explotación petrolera, el sector energético, la industria, etc. dan paso a la emisión de gases de efecto invernadero como CO₂, CH₄ y otros (Jager et al., 2022). Es así como hasta el año 2022 se generaron 60 Gt de CO₂, de las cuales es importante resaltar que el 73 % se produjo en el sector energético y 18 % en el sector agrícola (Rothenberg, 2023). Así mismo, la demanda energética se ha incrementado como consecuencia de la industrialización y el crecimiento de la población. Las energías renovables actualmente cubren solo el 3 % del consumo energético, siendo la mayor dificultad para su implantación la intermitencia que se genera por las variables climáticas. Otras alternativas sugieren el uso de biocombustibles que puedan sustituir a la gasolina y que provengan de biomasa residual (Devi et al., 2021). Con ello, el sector energético percibe su futuro en el uso de recursos biomásicos, ya que estos se pueden usar como materia prima para diferentes formas de obtención de energía (Z. Jiang et al., 2022). La biomasa es considerada neutra en emisiones de CO₂ porque es posible eliminar el CO₂ que se generaría por su descomposición (C. Zhang et al., 2022). En el caso de los biocombustibles, el CO₂ que se produce en su combustión puede ser usado por las plantas durante su crecimiento, permitiendo el desarrollo de cultivos que cierren el ciclo con la generación de biomasa, con lo que no se genera un aumento neto del CO₂ en la atmósfera (Devi et al., 2021)

Bajo esta consideración, si se quisiera lograr aprovechar el 100 % de la energía renovable que se produce se debe ajustar el tiempo de suministro con dispositivos de almacenamiento adecuados (Jager et al., 2022). Es por ello que se podrían utilizar los 146 mil millones de residuos de cultivos que se generan anualmente para la producción de biocombustibles y materiales carbonosos (Bi et al., 2019; Wang et al., 2020), que pueden usarse en diversas aplicaciones, como por ejemplo en electrodos de SCs, incluyendo de este modo la biomasa en el modelo de economía circular. Así, Wang et al. reporta en 2019 que es posible usar biomasa para la obtención de carbón activado con el fin de producir SC flexibles, duraderos, con ciclos de hasta 5 000, que pueden ser reciclados. Por todo lo expuesto, se puede afirmar que los SCs son amigables con el medio ambiente y podrían ser la solución para una nueva generación tecnológica (Wang et al., 2020).

En este contexto, la piña es uno de los productos con mayor demanda a nivel mundial (Mecánica et al., 2016; Prado & Spinacé, 2019). En la actualidad se cultiva en las zonas tropicales del mundo, en un total de 82 países, con una producción que supera las 26 mil toneladas por año (*Los Principales Países Productores de Piña Del Mundo*, 2021). Particularmente, en el Perú se estimó que la producción de esta fruta en el 2020 fue de aproximadamente 592 mil toneladas (Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego, 2021). Si se considera que el 10 – 25 % del peso total de la piña corresponde a la corona (Prado & Spinacé, 2019), podría estimarse que se generaron en el 2020 entre 59 y 148 mil toneladas de corona de piña. Ante la falta de manejo adecuado, este material residual puede tener gran impacto ambiental y ser contaminante.

Por lo que, en el presente trabajo, se busca transformar las hojas de la corona de la piña en CA para electrodos de SC para el almacenamiento de energía y con ello, conseguir dar un valor agregado a un material residual.

1.3. Planteamiento y formulación del problema

La capacitancia es la cualidad de mayor importancia para el desarrollo de SC adecuado para el almacenamiento de energía. Esta depende de la estructura y características superficiales de los materiales que los constituyen, así como del mecanismo de almacenamiento de energía, que puede ser faradaico y no faradaico. Se considera en este trabajo el mecanismo no faradaico, que se fundamenta en el proceso de carga de la doble capa eléctrica (EDLC), por sus siglas en inglés “*electrical double-layer capacitor*”, que se produce a través de interacciones electrostáticas en la superficie del material, donde ocurre la adsorción de iones en la interfaz entre el material activo y la solución electrolítica sin procesos de transferencia de carga (Bashid et al., 2018; Sarno, 2019). Entonces, una de las características del mecanismo de EDLC es la alta reversibilidad ya que, al aplicar un voltaje, los iones de la solución electrolítica difunden hacia los poros del electrodo de carga opuesta para conseguir la electroneutralidad, por lo que este modo de almacenar energía está influenciado por el área superficial y la porosidad del carbón (Bashid et al., 2018), siendo importante el tamaño y la geometría del poro (G. Zhang et al., 2020).

En estudios previos se han recopilado diversas formas de obtener materiales porosos, como, por ejemplo, la halogenación de materiales de carburos a altas temperaturas (Dyjak et al., 2019), el método de plantillas (Pavlenko et al., 2022) y la

activación química (Zhai et al., 2022). Sin embargo, la fuente más explotada en la producción de materiales de carbono son los combustibles fósiles, que implican procesos de refinamiento que requieren de equipamiento especializado y de altas temperaturas, y tienen como efecto un aumento de la contaminación y un alto requerimiento energético (Wang et al., 2020).

Por otro lado, si se emplea biomasa en la obtención de CA, esta requiere de procesos de activación química y/o física (Wang et al., 2020). En la activación física, el tratamiento térmico utiliza CO₂, aire o vapor como gas de síntesis; en la activación química, en cambio, se emplea un agente activante (KOH, NaOH, H₃PO₄ o ZnCl₂) y atmósfera inerte (N₂ o Ar) (Suárez & Centeno, 2020). La activación química es la más usada (Dsoke et al., 2021), siendo el KOH, el H₃PO₄ y el ZnCl₂, los agentes químicos más usados porque son capaces de generar áreas superiores a los 2 500 m² g⁻¹ (Gopalakrishnan & Badhulika, 2020; Pandolfo & Hollenkamp, 2006). Sin embargo, favorecen el desarrollo de microporos y de estructuras no grafiticas, extendiendo el recorrido durante la difusión de los iones, bajando la conductividad eléctrica y elevando la resistencia (Gopalakrishnan & Badhulika, 2020). Además, el poder corrosivo de los agentes químicos puede romper los poros interconectados de las nanoestructuras, sumado también a que estos contaminan el medio ambiente y pueden reaccionar con los componentes del horno contribuyendo con su deterioro (C. Jiang et al., 2020). Al final el proceso suele culminar con el lavado del CA, sumando a lista de desechos los volúmenes de agua residual, que pueden ser tóxicos para el medio ambiente por las trazas de agentes químicos que contienen (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

En base a lo expuesto, en este trabajo se plantea un esquema de activación para HCP utilizando un modelo de activación biológico, que requiere del acondicionamiento (pretratamiento) de las HCP mediante el reciclado de los carbonatos y bicarbonatos presentes en la ceniza de madera de Molle extraídos con agua, seguido de la fermentación con levaduras y pirolisis. De esta forma se obtienen CA con buenas propiedades electroquímicas como la capacitancia, la conductividad y la estabilidad de ciclado del material. Así, se plantea la siguiente pregunta de investigación: ¿En qué medida la temperatura de pretratamiento de la corona de piña en presencia de carbonatos y bicarbonatos recuperados de ceniza, seguido de la activación con levaduras, influencia las propiedades estructurales del CA y su capacidad de almacenamiento de energía?

1.4. Hipótesis

El pretratamiento de las hojas de la corona de piña con extracto acuoso de la ceniza de madera de Molle (*Schinus molle L.*) permite desnaturalizar la estructura de la celulosa haciéndola susceptible a la degradación por fermentación con levaduras de panificación. Esto propicia el desarrollo de estructuras porosas, lo que permite la síntesis de un carbón activo de elevada área superficial para el desarrollo de electrodos de supercapacitores con elevada capacitancia, conductividad, proporcionando una buena estabilidad de ciclado, flexibilidad y bajo costo.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Sintetizar carbón activado a partir de las hojas de la corona de la piña pretratadas con la ceniza de madera de árbol de Molle (*Schinus molle L.*) y activadas con levaduras de panificación para su aplicación como materiales de electrodos en supercapacitores.

1.5.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar el carbón activado a partir de las hojas de la corona la piña pretratadas y fermentadas con levaduras.
- ✓ Optimizar la temperatura de pretratamiento para las hojas de la corona de la piña usando el extracto acuoso de la ceniza de madera de Molle y determinar el pH adecuado para la fermentación con levaduras de panificación.
- ✓ Evaluar las propiedades y el rendimiento electroquímico para el almacenamiento de energía por voltamperometría cíclica (CV) y curvas de carga-descarga galvanostática (CGD).
- ✓ Caracterizar la morfología y estructura del carbón activado por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis de fisisorción de nitrógeno (BET) y difracción de rayos X (DRX).

Capítulo II: Fundamento teórico

2.1. Estado del arte

El desarrollo tecnológico de los últimos años ha llevado a un incremento en la demanda energética en la vida diaria a nivel mundial (Shen et al., 2019). En este sentido, las economías mundiales han recurrido al empleo de combustibles fósiles (Wang et al., 2020), agravando el problema ambiental (cambio climático). En consecuencia, se buscan alternativas para disminuir su uso, utilizando otras fuentes de energía. Entre ellas, las energías renovables (solar, eólica, etc.), se encuentran limitadas por las variaciones meteorológicas que cambian cada año; así mismo, su producción energética también está limitada por las infraestructuras necesarias para su implementación y por las unidades de almacenamiento para el uso de la energía eléctrica producida (Viviescas et al., 2019)

Para optimizar el uso de la energía que se produce de fuentes alternativas es necesario contar con dispositivos de almacenamiento que promuevan el desarrollo sostenible, por ejemplo, a través de la optimización de las cualidades de las baterías tradicionales. Tal es el caso del desarrollo de mejoras en las baterías de ion litio, que tienen un ciclo de vida corto a causa del envejecimiento por la pérdida de iones de litio y electrolitos al cargarlas a bajas temperaturas, y cuya carga rápida o sobrecarga afecta el tiempo de vida media (Han et al., 2019).

Hay que resaltar que los SC resultan atractivos para los investigadores por su alta densidad de potencia ($0,1 - 10 \text{ kW kg}^{-1}$), larga vida útil, rápida velocidad de carga/descarga, mejor adaptación a condiciones severas (-40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$) que las baterías de ion litio (-20 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$) y seguridad (Chu et al., 2021; Shen et al., 2019). Esto es debido a sus características electroquímicas, que dependen del tipo de material carbonoso y de los óxidos metálicos y polímeros conductores que se usan para mejorar sus propiedades e incrementar su rendimiento (Yusin & Bannov, 2017). Por tanto, el origen de los materiales carbonosos cobra importancia ya que son la base del diseño de los SC. Entonces, resulta necesario optimizar y mejorar las condiciones de síntesis del CA. Por ejemplo, cuando se usa KOH como agente activante para **residuos de té**, se obtiene un material con un área superficial de $1\,503,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el volumen de poro de $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una capacitancia específica de 168 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ en KOH 1 mol L^{-1} , con una buena estabilidad de ciclado (Quan et al., 2020). En relación a la **paja de trigo** se obtiene un área específica de $2\,115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que reporta una capacitancia específica de 294 F g^{-1} a 1 A

g^{-1} analizada en una solución de KOH 6 mol L^{-1} , con un porcentaje de retención de la capacitancia del 97,6 % luego de 5 000 ciclos (Du et al., 2019). Al preparar un CA a partir de **bambú** se ha reportado un material con un área total de $1\,273 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con una capacitancia específica de 143 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} en KOH 1 mol L^{-1} y un porcentaje de retención de 70 % después de 25 000 ciclos (Ajay & Dinesh, 2021).

Otros trabajos plantean usar agentes químicos menos contaminantes como el NaHCO_3 , KHCO_3 o NaCO_3 . Por ejemplo, se usan **hojas de *Albizia procera*** en combinación con NaHCO_3 en una relación 1:2 y la pirólisis se lleva a cabo a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, reportando un área específica superficial de $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una capacitancia de 231 F g^{-1} en H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} a 1 mA g^{-1} (Mohamedkhair et al., 2020). Otro ejemplo similar es el de las **hojas de *Syzygium cumini***, activado también con NaHCO_3 que reporta un área específica superficial de $1184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una capacitancia de 222 F g^{-1} en H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} a 1 A g^{-1} (Deb Nath et al., 2019). De forma similar, se usan las **hojas de *Convolvulus arvensis L.*** y NaHCO_3 para obtener un CA con un área específica de $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una capacitancia de 103 F g^{-1} a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ y un porcentaje de retención de la capacitancia del 94 – 97 % luego de 5 000 ciclos de carga y descarga (Ahmad et al., 2023). Otro material empleado son las **cáscaras de avellanas** activadas con KHCO_3 . En ese trabajo se estudia la concentración del agente activante, el tiempo de impregnación, la temperatura durante la pirólisis y el ultrasonido para la obtención de materiales grafénicos, con lo que se obtuvo que las mejores propiedades electroquímicas corresponden a la relación biomasa: activante 1:3, tratamiento térmico en atmósfera inerte a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y ultrasonido. Es un CA con un área superficial de $2\,545 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, una capacidad de $320,9 \text{ F g}^{-1}$ a $0,2 \text{ A g}^{-1}$ en Na_2SO_4 1 mol L^{-1} (Reddygunta et al., 2022).

En otro enfoque, las levaduras pueden ser usadas como biomasa tratándose como fuente de CA, a la vez que en la síntesis de nanotubos de carbón o como agente activador. Si se emplea la levadura como biomasa, se activa químicamente con KOH y se trata térmicamente, la respuesta electroquímica del material es de 330 F g^{-1} a un 1 A g^{-1} para un área de $1\,227 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y posee una estabilidad que se manifestó constante después de 1 000 ciclos de carga y descarga a 5 A g^{-1} (Sun et al., 2013).

Las levaduras se pueden usar como agente activador biológico que propicia la generación de poros como consecuencia de los procesos metabólicos, siendo una

alternativa al uso de agentes químicos. Las levaduras degradan los azúcares presentes en la biomasa a través de la fermentación, generando alcoholes y CO₂. Además, contienen heteroátomos que pueden depositarse en la estructura carbonosa dopando el material. Un ejemplo de esto es un estudio en el que se compara la capacitancia de electrodos formados por CA obtenido de la **cáscara de plátano**. Primero, se evalúa el CA de la cáscara de plátano que reporta un área BET total de 383 m² g⁻¹ y una capacitancia específica de 319 F g⁻¹ en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ y de 206 F g⁻¹ en KOH 6 mol L⁻¹. En el segundo caso, la cáscara de plátano se trata con levaduras, reportando un área BET de 1 084 m² g⁻¹ con una capacitancia de 476 F g⁻¹ a 0.1 A g⁻¹ en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ y de 384 F g⁻¹ a 0,2 A g⁻¹ en KOH 6 mol L⁻¹ (Lian et al., 2018).

De manera similar se podrían usar las levaduras para la activación de diferentes biomásas, tal es el caso de las **hojas de la corona de piña** (HCP), que ha sido reportada como precursor de CA en la generación de materiales adsorbentes, emplea KOH para el proceso de activación y generando un área máxima de 128,94 m² g⁻¹ (Astuti et al., 2019). En otro estudio, las HCP se utiliza como material activo en electrodos de SCs, llevando a cabo la activación dentro de un reactor hidrotérmal usando KOH, seguido de la pirólisis a 900 °C, generando un área total de 1 244 m² g⁻¹ y una capacitancia específica a partir de los estudios electroquímicos de 202 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ (Sodtipinta et al., 2017). Sin embargo, a pesar de que las HCP son abundantes, tienen alta disponibilidad y escaso o nulo precio comercial (Daochalermwong et al., 2020), no se puede aplicar la metodología propuesta por Lian et al. sobre la piel de plátano (que tiene un contenido superior al 50 % de carbohidratos fermentables), ya que las HCP se componen de α-celulosa (74,5 – 87,2 %), lignina (3,46 – 8,7 %) y hemicelulosa (12,3 – 20,4 %), composición que varía según el lugar de siembra y el tipo de piña. La celulosa tiene una estructura cristalina que forma cadenas lineales de glucosa estables gracias al enlace β-1,4 glucosídico, causando que la fermentación sea inviable porque las levaduras sólo pueden metabolizar azúcares simples o carbohidratos como el almidón, ordenados en forma helicoidal abierta que une débilmente glucosas mediante el enlace α-1,4 glucosídico (Daochalermwong et al., 2020; Zheng et al., 2022).

Este problema también se ve reflejado en el ámbito de la generación de biocombustibles que busca aprovechar la biomasa, ya que los compuestos lignocelulósicos se enfrentan al desafío de transformarse de materia prima a bioalcoholes,

pero el costo del pretratamiento, la hidrólisis química o enzimática, la fermentación y la viabilidad de los procesos, condicionan el rendimiento (Devi et al., 2021). Por lo tanto, el proceso tiene como punto clave el pretratamiento que degrada la estructura lignocelulósica, lo que aporta las condiciones para la hidrólisis y la fermentación por la exposición de monómeros como glucosa y/o estructuras fermentables (celulosa desnaturalizada) (Sheng et al., 2021).

El pretratamiento es usado en la industria para la generación de biocombustibles y se pueden emplear recursos físicos, químicos, biológicos, termales o una combinación de estos para propiciar la degradación del polímero a monómeros libres susceptibles a la fermentación biológica (Dahadha et al., 2017). Algunos retos a los que se enfrenta el pretratamiento son la disminución del uso de agentes químicos, que sea un proceso de bajo costo y que sea amigable con el medio ambiente (Xu et al., 2016). En base a estos objetivos, surge como antecedente el uso de un tratamiento del **pericarpio de los granos del maíz** llamado nixtamalización, que se practica en países como Perú, Ecuador, Bolivia, México y América Central (Bustamante Vásquez, 2019) y se basa en el uso de ceniza, cal o una mezcla de ambas (mezcla alcalina) para el pelado de los granos (Cando Molina & Ochoa Avilés, 2015), los cuales están constituidos principalmente por celulosa (87 %) hemicelulosa y lignina. Este procedimiento podría ser una alternativa para optimizar la fermentación, especialmente si se considera que las cenizas que se obtienen por la combustión incompleta de la madera del árbol de Molle es una mezcla alcalina que se compone de Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , V, Co, Ni, Fe, etc. (Obregón Cruz, 2018), que tradicionalmente es usada en la sierra del Perú para el pelado de los granos de maíz, trigo y cebada (Museo de Antropología, Arqueología, 2008).

De todo lo expuesto hasta este punto, en la Tabla 1 y Tabla 2 se resumen los estudios electroquímicos de los materiales que han sido estudiados en este documento y se usan para ejemplificar la importancia del desarrollo de nuevos materiales para electrodos de supercapacitores.

A partir de la información recopilada en la literatura, en el presente trabajo se desarrolló un carbón activado a partir de hojas de corona de piña como material activo para electrodos de supercapacitores, utilizando ceniza de madera de árbol de Molle como agente de pretratamiento, para, posteriormente, usar levaduras de panificación como agente activante.

Tabla 1

Condiciones de síntesis de CAs empleando diversos agentes activantes y sus características fisicoquímicas.

Biomasa	Agente activador	Temperatura de carbonización (°C)	Área superficial (m² g⁻¹)	Volumen de poro (cm³ g⁻¹)	Referencia
Residuos de té	KOH	700	1 503,2	0,33	(Quan et al., 2020)
Paja de trigo	KOH	800	2 115	0,88	(Du et al., 2019)
Bambú	KOH	800	1 273	0,61	(Ajay & Dinesh, 2021)
Hojas de <i>Albizia procera</i>	NHCO ₃	850	910		(Mohamedkhair et al., 2020)
Hojas de <i>Syzygium cumini</i>	NaHCO ₃	850	1 184	0,58	(Deb Nath et al., 2019)
Hojas de <i>Convolvulus arvensis L.</i>	NaHCO ₃		680	-	(Ahmad et al., 2023).
Cáscaras de avellanas	KHCO ₃	900	2 545	-	(Reddygunta et al., 2022)
Levadura	KOH	850	1 227	-	(Sun et al., 2013)
Cáscara de plátano	Levadura	900	1 084	0,20	(Lian et al., 2018)
HCP	KOH	800	1 681	0,26	(Sodtipinta et al., 2017)

Tabla 2*Propiedades electroquímicas reportados para diferentes tipos de biomasa.*

Biomasa	Capacitancia (F g⁻¹)	Densidad de corriente (A g⁻¹)	Retención de la capacitancia (%)	Número de ciclos	Electrolito	Referencia
Residuos de té	168	0,5	-	-	KOH 1 mol L ⁻¹	(Quan et al., 2020)
Paja de trigo	294	1	97,6	5 000	KOH 6 mol L ⁻¹	(Du et al., 2019)
Bambú	143	5 mV s ⁻¹	70	25 000	KOH 1 mol L ⁻¹	(Ajay & Dinesh, 2021)
Hojas de <i>Albizia procera</i>	231	1 mA g ⁻¹	-	-	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	(Mohamedkhair et al., 2020)
Hojas de <i>Syzygium cumini</i>	222	1 A g ⁻¹	-	-	H ₂ SO ₄ a 1 mol L ⁻¹	(Deb Nath et al., 2019)
Hojas de <i>Convolvulus arvensis L.</i>	103	0,5 A g ⁻¹	94 – 97 %	5000		(Ahmad et al., 2023)
Cáscaras de avellanas	320,9	0,2 A g ⁻¹	-	-	Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	(Reddygunta et al., 2022)
Levadura	330	1	Estable	1 000	-	(Sun et al., 2013)
Cáscara de plátano	384	0,2	94	10 000	KOH 6 mol L ⁻¹	(Lian et al., 2018)
HCP	202	5 mV s ⁻¹	Estable	10 000	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	(Sodtipinta et al., 2017)

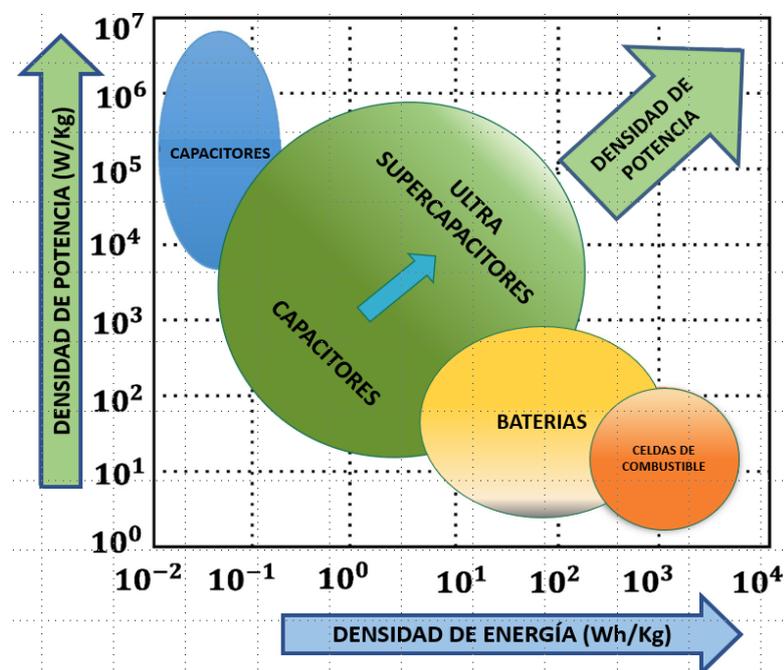
2.2. Marco Teórico

2.2.1. Supercapacitores

Los Sc son dispositivos de almacenamiento energético que pueden entregar la energía acumulada en un corto tiempo (Viswanathan & Viswanathan, 2017). El almacenamiento se produce por un fenómeno que ocurre en la superficie del material conductor, a través de interacciones electrostáticas entre los iones del electrolito con la superficie del electrodo. Además, los SC se consideran el eslabón intermedio entre los capacitores tradicionales y las baterías, tal como se aprecia en el diagrama de Ragone en la Figura 1 (Conder et al., 2019; Sarno, 2019; Scibioh & Viswanathan, 2020c). Esquemáticamente, en el diagrama de Ragone se pueden distinguir dos factores principales: la densidad de potencia, que se refiere a la rapidez con la que se carga el sistema; y la densidad de energía, que es la cantidad de energía que puede acumular (Rendale et al., 2022; Sarno, 2019).

Figura 1

Diagrama de Ragone para diferentes sistemas de almacenamiento de energía.



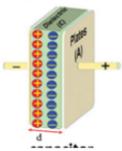
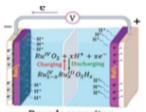
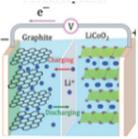
Fuente: Rendale et al. (2022)

Tanto los SC como las baterías son dispositivos que se utilizan para el almacenamiento de energía. Se pueden definir y diferenciar entre las baterías y los

supercapacitores centrándose en los procesos electroquímicos de almacenamiento de carga involucrados (Scibioh & Viswanathan, 2020d). Algunas de estas diferencias se esquematizan en la Figura 2, en la que se muestra que, por ejemplo, el rango de temperatura de trabajo de los SCs es más amplio que el de las baterías (-40 – 70 °C) y el de los capacitores tradicionales; también la estabilidad de ciclado y la densidad de potencia son superiores a las baterías; sin embargo, la densidad de potencia es una característica que se busca optimizar en los SCs para superar a las baterías (Chu et al., 2021).

Figura 2

Diferencia en el rendimiento de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía.

Dispositivos de almacenamiento de energía	Factores de performance			
	Densidad de energía $E = \frac{1}{2} CV^2$ (Wh Kg ⁻¹)	Densidad de potencia $P = E/t$ (kW Kg ⁻¹)	Estabilidad de ciclado	Temperatura de trabajo
 Capacitores	< 1	>>10	∞	-25~105 °C
 Supercapacitores	1~100	0,1~10	10 ⁴ ~10 ⁵	-40~70 °C
 Baterías	>100	0,01~1	500~2000	-20~60 °C

Fuente: Chu et al. (2021)

La diferencia entre los diferentes dispositivos de energía se explica según el mecanismo de almacenamiento de energía, que puede tener lugar mediante procesos faradaicos y no faradaicos.

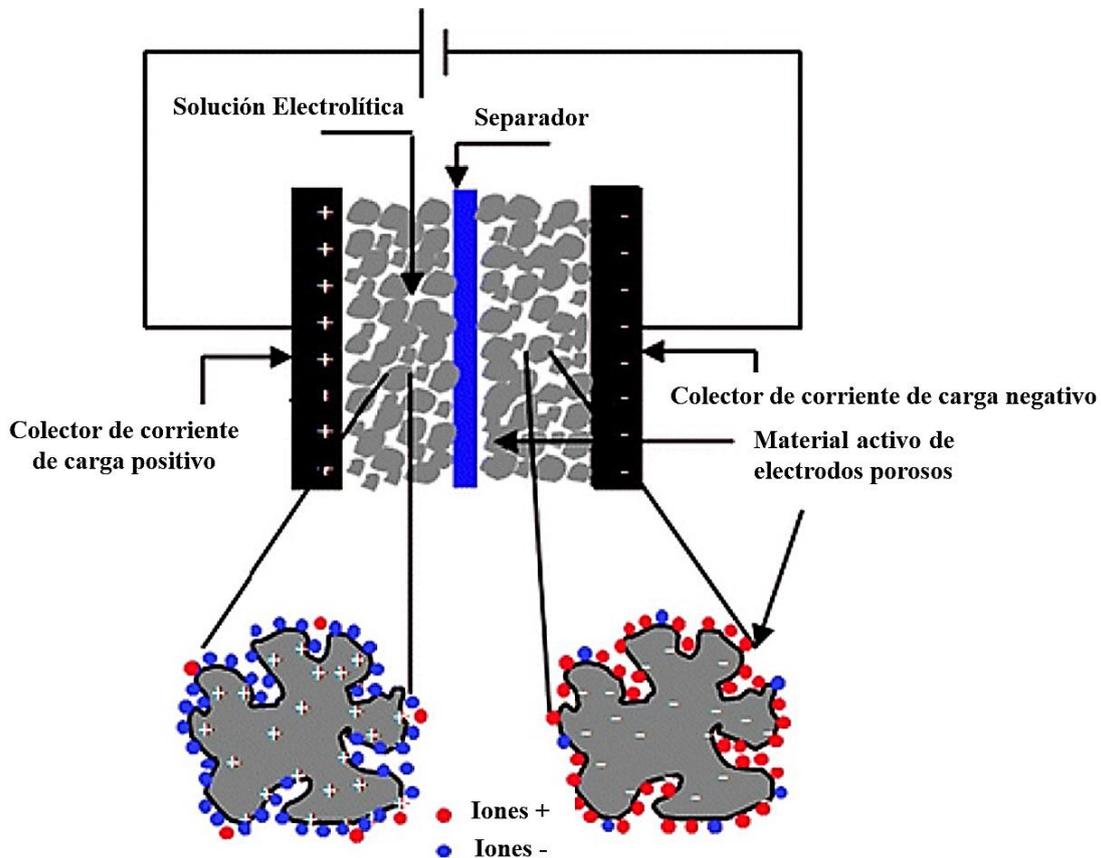
2.2.1.1. Procesos faradaicos y no faradaicos

En un proceso no faradaico el almacenamiento de carga se da sin transferencia de electrones y se lleva a cabo en la interfaz entre el electrodo y los iones del electrolito,

haciendo que los procesos de carga y descarga sean procesos electrostáticos (Scibioh & Viswanathan, 2020d). El mecanismo de almacenamiento se describe con el modelo de EDLC para capacitores. Un SC está formado por 2 colectores de corriente (electrodos), un separador, el material activo poroso y la solución portadora de iones. La representación esquemática de un capacitor de EDLC se observa en la Figura 3 (Zhou et al., 2018).

Figura 3

Representación esquemática de un capacitor de EDLC.

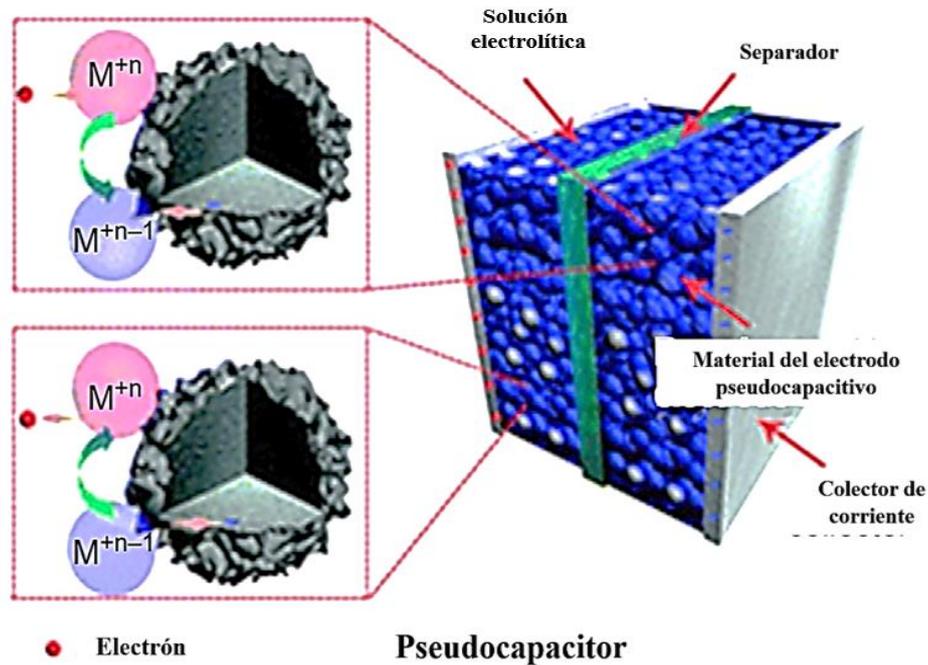


Fuente: Zhou et al. (2018)

Los procesos faradaicos están asociados al modelo de carga – descarga de las baterías, en el que los electrodos se consideran materiales electroactivos, debido a que se produce una transferencia de electrones entre los iones del electrolito y los electrodos, teniendo como efecto un cambio en el estado de oxidación de sus componentes (óxidos metálicos) (Scibioh & Viswanathan, 2020d). Estructuralmente, los dispositivos de almacenamiento de carga del tipo faradaico tienen un diseño estructural similar a los pseudocapacitores (ver Figura 4) (Zhou et al., 2018).

Figura 4

Representación esquemática de un pseudocapacitor.



Fuente: Zhou et al. (2018)

2.2.1.2. Fundamento del almacenamiento de carga en la superficie de los materiales activos

Si se considera un voltaje V que se aplica en la superficie de un material, las cargas electrostáticas se ubican estáticamente, impregnan el dieléctrico (un material no conductor o poco conductor) y se manifiesta un incremento de la energía. En un caso ideal, la capacitancia C , que es la capacidad de acumulación de carga, se obtiene a partir de V y de la carga almacenada Q , como resultado de la relación entre Q y V (ecuación 1).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Si los materiales usados son placas paralelas ubicadas en un sistema de vacío, se puede considerar que:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

Donde ϵ es la permitividad, que tiene un valor de $9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, A es el área capacitiva y d

es la distancia entre los electrodos que se mantienen constante. Por lo tanto, el almacenamiento de energía (E) se define a través de energía y la potencia de la siguiente manera:

$$E = \int_0^Q V dQ = \int_0^Q \frac{Q}{C} dQ = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

Aplicando diferenciales a la ecuación 3, se puede calcular la potencia p:

$$dE = \frac{1}{2} dQV = \frac{1}{2} IdtV; p = \frac{dE}{dt} = \frac{1}{2} IV \quad (4)$$

Según la ley de Ohm: $V = R_S I$, siendo R_S la resistencia:

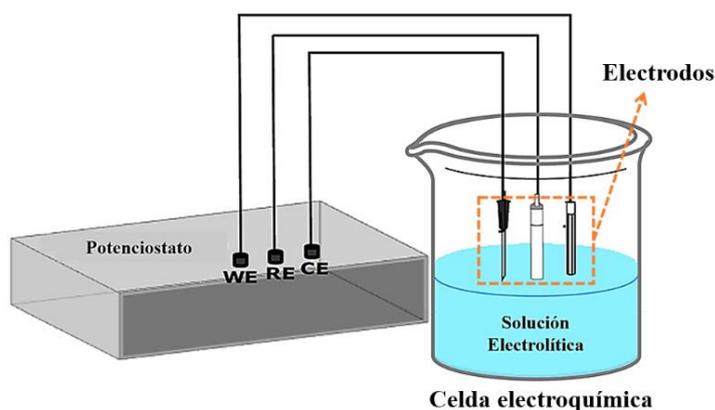
$$p = \frac{1}{2} R_S I^2 = \frac{1}{2} \frac{V^2}{R_S} \quad (5)$$

Esta ecuación 5 se usa para el estudio electroquímico de los supercapacitores en un sistema de tres electrodos. La configuración de una celda de tres electrodos se esquematiza en la Figura 5, en la que se puede diferenciar el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (RE), el contraelectrodo (CE) y una solución electrolítica (que puede ser acuosa u orgánica), que se ubican dentro de una celda electroquímica y se conectan a un potencióstato (Brousse et al., 2017; Sarno, 2019).

Las propiedades electroquímicas de los supercapacitores se estudian por voltamperometría cíclica (CV) para el cálculo de la capacitancia, la carga y la descarga galvanostática, para el estudio de la estabilidad de ciclado y la determinación del tiempo de vida media; y por espectroscopía de impedancia electroquímica para el estudio de la resistencia del material frente al electrolito que permite la elaboración de un circuito equivalente. Estas técnicas se describen a continuación.

Figura 5

Configuración esquemática de una celda de tres electrodos.



Fuente: Sarno (2019).

2.2.2. Voltamperometría cíclica (CV) - Capacitancia

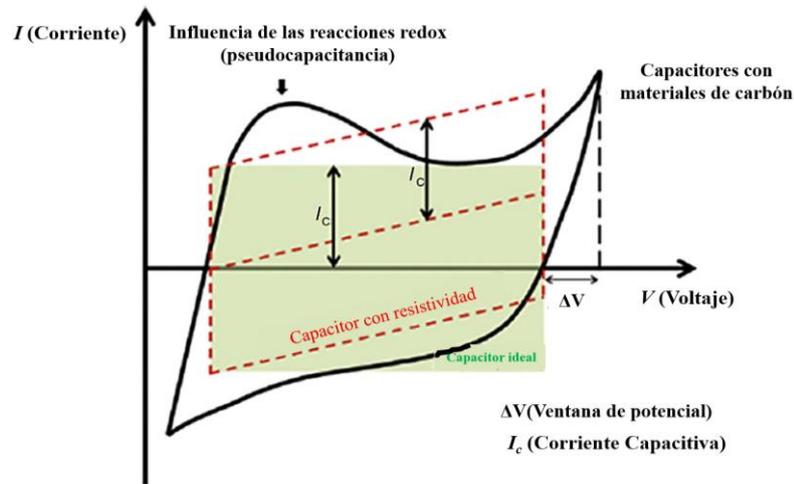
La CV es la técnica más utilizada para el análisis electroquímico por su precisión; además, permite desarrollar estimaciones cuantitativas y semicuantitativas mediante el análisis cinético, ya que durante su aplicación se pueden modificar parámetros como la velocidad de barrido y la ventana de potencial.

En el análisis por CV se varía periódicamente el potencial eléctrico entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo en un sistema de tres electrodos, manteniendo la velocidad de barrido constante dando como respuesta una variación en la corriente, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 6. Bajo esta configuración, la carga total aplicada se acumula en la superficie del material del electrodo de trabajo, de tal manera que si se integra la corriente aplicada en función del tiempo (carga total) y se divide entre el rango de cambio de potencial o ventana de potencial y la velocidad de barrido, se puede estimar el valor de la capacitancia (Scibioh & Viswanathan, 2020c).

Sin embargo, los supercapacitores ideales no existen, ya que en la práctica sufren desviaciones de la forma rectangular esperada que pueden ser ocasionadas por reacciones redox, por la degradación del electrolito, por la oxidación de los electrodos o porque se trate de un material resistivo (Scibioh & Viswanathan, 2020c).

Figura 6

Perfil de una CV para materiales ideales y materiales pseudocapacitivos.



Fuente: Scibioh y Viswanathan (2020c)

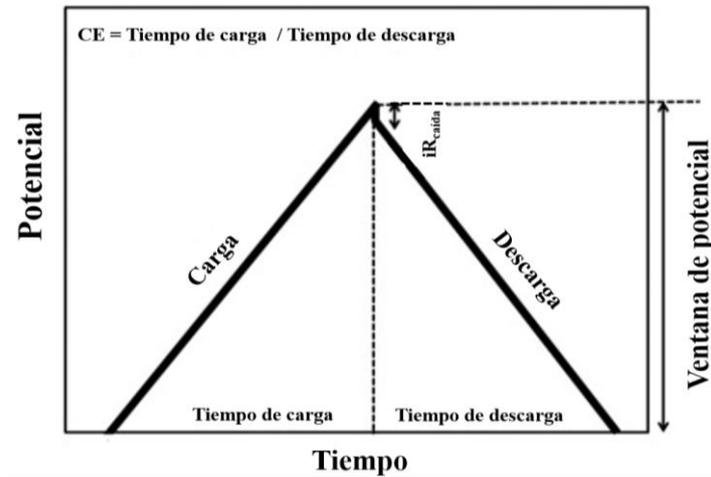
2.2.3. Carga/descarga galvanostática (CGD) – Ciclo de vida

El ciclo de vida corresponde a un proceso de carga y descarga completo. En el caso de los supercapacitores, estos son muy estables y la pérdida de potencia entre cada ciclo es casi nula (Sarno, 2019; Zhou et al., 2018). La CGD es un método en que se aplica una corriente constante y se obtiene como respuesta una variación del voltaje en un tiempo determinado. En base a estos datos se puede hallar la capacitancia, la resistencia y la estabilidad de ciclado (ciclo de vida) (Scibioh & Viswanathan, 2020a).

La representación de la curva de CGD comprende tres regiones características (ver Figura 7): la región que corresponde al tiempo de carga, la zona representada por la caída de voltaje (iR) como consecuencia de la resistencia interna propia del material y, por último, la zona que comprende el tiempo de descarga (Jha & Subramaniam, 2022).

Figura 7

Perfil de la curva de CGD.



Fuente: Jha & Subramaniam (2022)

2.2.4. Materiales de los SC

Los mecanismos de almacenamiento de energía están determinados por los materiales con los que se elaboran los dispositivos de los SC. Estos son materiales carbonosos, óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos, y polímeros conductores (Sarno, 2019).

2.2.5. Materiales carbonosos

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) describe al carbono como el sexto elemento de la tabla periódica. Cuando las estructuras están compuestas en su totalidad por este elemento en estado sólido se usa el término “carbón” para diversos tipos de materiales (*Carbon*, 2020). Se usa el término “carbón activado” para referirse a un material poroso que ha sido tratado con un agente químico antes, durante o después de un proceso de carbonización, con el fin de incrementar la porosidad y mejorar sus propiedades adsorbentes (*Activated Carbon*, 2020).

Los materiales de carbono para supercapacitores necesitan unas determinadas características morfológicas: elevada área superficial, alta conductividad, que el proceso de síntesis sea amigable con el medio ambiente, bajo costo, y que sean abundantes y/o fáciles de sintetizar (por procesos ambientalmente sostenibles). Algunos de estos materiales tienen propiedades específicas según el arreglo dimensional y la fuente de preparación. Por

ejemplo, el grafeno es un material bidimensional con una alta conductividad y capacitancia volumétrica moderada, tiene un costo de preparación moderado, frente al carbón activado que posee una estructura tridimensional, de conductividad moderada, con una capacitancia volumétrica alta y con bajo costo de producción. Tanto el grafeno como el carbón activado se pueden comparar con otros materiales como se recoge en la Tabla 3 (Sarno, 2019).

Tabla 3

Estructuras de materiales de carbono utilizados en SC de EDLC.

Material	Cebolla de carbón	Nanotubos de carbón	Grafeno	Carbón activado	Carbón derivado de carburos	Carbón con plantilla
Dimensionalidad	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductividad	Alto	Alto	Alto	Bajo	Moderado	Bajo
Capacitancia volumétrica	Bajo	Bajo	Moderado	Alto	Alto	Bajo
Costo	Alto	Alto	Moderado	Bajo	Moderado	Alto
Estructura						

Nota. Datos tomados del capítulo del libro de diferentes estructuras de carbón. Fuente: Sarno (2019)

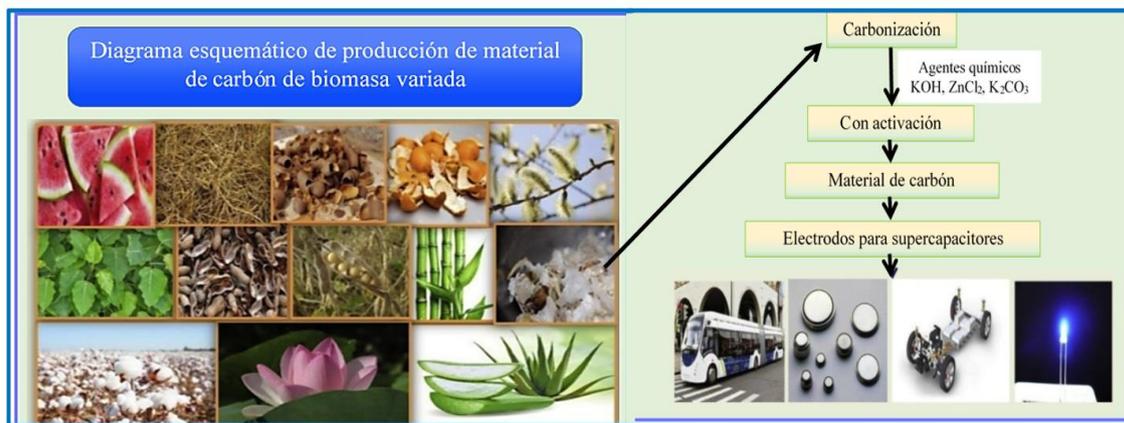
Así mismo, los materiales carbonosos suelen combinar en sus estructuras diferentes tamaños de poro, que pueden ser microporos (< 2 nm), mesoporos (2 – 50 nm) y macroporos (> 50 nm), que tienen una influencia directa en la capacitancia. Además, con la introducción de heteroátomos (N, O, S y B), se pueden mejorar las propiedades electroquímicas (Sarno, 2019). Este tipo de estructuras se pueden hallar de manera natural en la biomasa, que es todo “material producido por el crecimiento de microorganismos, plantas o animales” (Biomass, 2020). La síntesis de CA que parte de la biomasa comienza con la carbonización en atmósfera de nitrógeno o argón (pirólisis) en presencia de un agente activador generando un material carbonoso (Shanmuga Priya et al., 2020), tal como se ilustra en la Figura 8.

La biomasa de origen vegetal está compuesta por estructuras lignocelulósicas, que se componen de hemicelulosa, celulosa y lignina. Sus definiciones son las siguientes:

a) Lignocelulosa: es una estructura formada por una mezcla de monómeros estructurales, por ejemplo, glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa (Runquist et al., 2010). Los monómeros de la lignocelulosa se agrupan en los biopolímeros de celulosa, lignina y hemicelulosa (Figura 9). Además, es una fuente rica en carbón que se origina en desechos de la agricultura y ganadería (Shrivastava & Sharma, 2022).

Figura 8

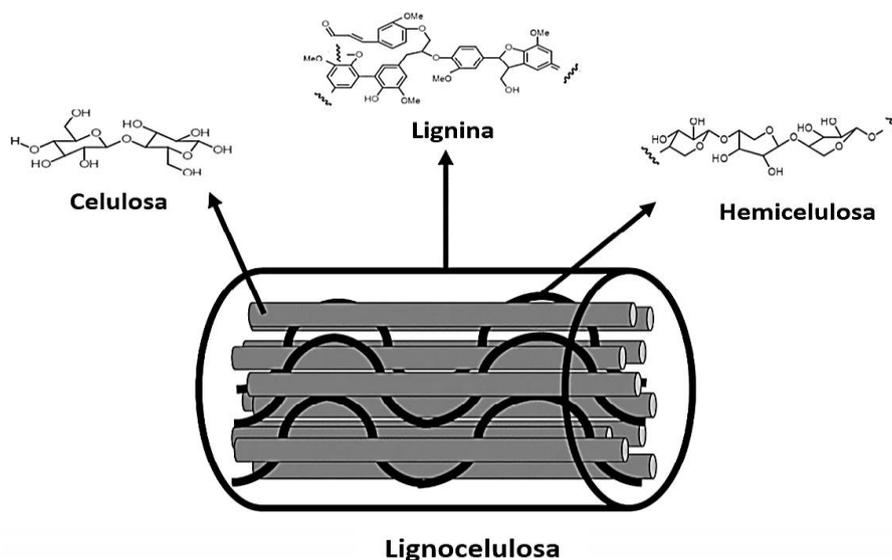
Diagrama esquemático de la producción de carbón activado derivado de biomasa.



Fuente: Shanmuga Priya et al. (2020)

Figura 9

Componentes estructurales de la lignocelulosa.

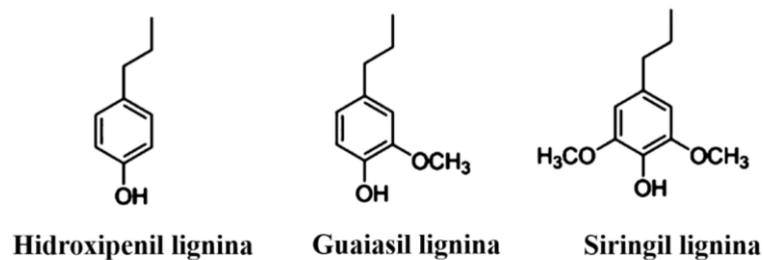


Fuente: Dahadha et al. (2017)

- b) Celulosa: es un polisacárido que se encuentra en mayor porcentaje en la pared celular de células vegetales (Shrivastava & Sharma, 2022). Se caracteriza por ser insoluble en agua y en muchos solventes orgánicos; sin embargo, la solubilidad se incrementa con la temperatura, a pH extremadamente ácido o alcalino, y es soluble en líquidos iónicos (Dahadha et al., 2017).
- c) Hemicelulosa: es un conjunto de heteropolímeros con estructuras amorfas, aleatorias y ramificadas que varían según la fuente vegetal (Dahadha et al., 2017). Estos compuestos pueden ser hexosas, pentosas, grupos acetilo y ácido urónico (Shrivastava & Sharma, 2022). La hemicelulosa es soluble en agua a temperaturas entre 150 – 180 °C (Dahadha et al., 2017).
- d) Lignina: es un polímero tridimensional con una base de fenol-propano, que se compone por tres monolignoles: el p-cumarílico (siringil lignina), el coniferilo (guaiasil lignina) y el sinapilo (hidroxil-fenil lignina). Además, cuenta con tres unidades de ésteres y enlaces C–C (Sheng et al., 2021). A nivel estructural es una fuente para el soporte mecánico dentro de la pared celular de la planta y actúa como pegamento que une la celulosa y la hemicelulosa. La lignina es resistente a la degradación biológica y solo es soluble en agua a temperaturas superiores a 180 °C y variando el pH, según la configuración estructural que la compone (Dahadha et al., 2017; Shrivastava & Sharma, 2022). En la Figura 10 se muestran las estructuras principales de la lignina.

Figura 10

Estructura de los monolignoles principales de la lignina.



Fuente: Xu et al. (2016).

2.2.6. Definiciones adicionales

2.2.6.1. *Agente activante químico*

Es un compuesto químico con características alcalinas o ácidas, que se mezcla con el precursor (biomasa) propiciando la generación de poros que se traducen en una alta área superficial (Scibioh & Viswanathan, 2020a). Por ejemplo, el $ZnCl_2$ remueve las moléculas de agua de la arquitectura lignocelulósica (deshidratante) propiciando la formación de meso y microporos. Un ejemplo más de este tipo de mecanismo es el $NaHCO_3$, que genera macro, meso y microporos por la evolución de CO_2 a 200 °C durante su descomposición (Mohamedkhair et al., 2020).

2.2.6.2. *Agente activante biológico*

Este agente está formado por microorganismos (levaduras y/o bacterias) que, a través de procesos metabólicos, degradan los componentes de la biomasa, teniendo como efecto el incremento del área superficial. Sin embargo, la activación biológica requiere de un pretratamiento químico, físico, biológico o térmico para degradar la lignocelulosa (Brandon Emme, Youngsville; Don Higgins, 2009).

2.2.6.3. *Fermentación*

La fermentación alcohólica es la más reconocida, se define como “una bioreacción que permite degradar azúcares en alcohol y dióxido de carbono” y se representa según la ecuación 6 (Vázquez, H.J, & Dacosta, 2007).



Otra definición sostiene de manera general que “la fermentación es la descomposición de sustancias orgánicas de origen vegetal o animal, preferentemente los carbohidratos o sus derivados, por medio de bacterias, levaduras y mohos con producción de energía, teniendo 3 tipos de fermentación: aeróbicas, oxidantes y anaeróbicas” (Vázquez, H.J, & Dacosta, 2007).

2.2.6.4. Levadura

Se trata de células estructuradas con una pared celular de tres capas que protege las organelas citoplasmáticas y el núcleo, y le otorga una resistencia a los cambios de temperatura y de pH. Las levaduras son usadas en la generación de múltiples productos, desde biocombustibles y productos alimenticios (Russell & Stewart, 2022; Specht, 2022), hasta celdas de combustible microbianas (Shrivastava & Sharma, 2022). Una de las cepas que se usa en la elaboración del pan son las levaduras *Saccharomyces cerevisiae*.

La *Saccharomyces cerevisiae* es una levadura que forma colonias de color crema, blancas y húmedas en mosto de agar, y tienen formas circulares u ovaladas de un tamaño de 4 a 14 micras de longitud por 3 – 7 micras de grosor. Son capaces de fermentar glucosa, galactosa, sacarosa, maltosa y rafinosa. No utiliza nitratos y tolera pH 3,5 – 4,0 (Bustamante Vásquez, 2019). Una peculiaridad de este tipo de levaduras es que no son capaces de fermentar pentosas; sin embargo, hay otros tipos de levaduras como *Candida sp.* *Pichia sp.* o *Pachysolen sp.* que si pueden fermentar azúcares de cinco átomos de C. Además, en la actualidad también se están desarrollando levaduras modificadas genéticamente para que puedan degradar xilosa y glucosa (*Pichia stipitis* BCC15191) (Shrivastava & Sharma, 2022).

2.2.6.5. Pretratamiento

Es un proceso que se usa en la degradación de compuestos lignocelulósicos con el fin de tener mejor biodisponibilidad de compuestos fermentables para microorganismos y/o enzimas obteniendo, por ejemplo, alcoholes, biocombustibles, etc. (Brandon Emme, Youngsville; Don Higgins, 2009; Dahadha et al., 2017). En conjunto, el pretratamiento busca la reducción del contenido de lignina y hemicelulosa, la reducción de la cristalinidad de la celulosa, la disminución del grado de polimerización y el aumento de la superficie accesible (Dahadha et al., 2017). Por ello, el pretratamiento puede ser de carácter físico, mecánico (Preethi et al., 2021), termal, biológico, químico (Sheng et al., 2021), o la combinación de estos.

- a) Pretratamiento físico: se usa para disminuir el tamaño de partícula y la cristalinidad, además es un paso que se suele aplicar previamente al tratamiento químico, térmico o biológico, que se suele llevar a cabo en molinos y morteros. Entre sus ventajas está

que no hay pérdida de masa molecular (grupos carbonilos), ni subproductos que actúen como inhibidores en tratamientos posteriores (Sheng et al., 2021).

- b) Pretratamiento mecánico: es similar al pretratamiento físico, pero se diferencia en la potencia que se aplica por medio de ultrasonido. Por ello, en esta técnica hay cambios físicos y químicos por las burbujas de cavitación que afectan a la estructura desde dentro rompiendo la celulosa y la hemicelulosa (Preethi et al., 2021).
- c) Pretratamiento termal: es un proceso en el que se aplican temperaturas altas de hasta 260 °C según el tipo de biomasa, por lo que se realiza habitualmente en autoclave usando agua. Sin embargo, las altas temperaturas patrocinan la formación de compuestos fenólicos y derivados de furano que pueden inhibir la actividad de microorganismos fermentadores (Dahadha et al., 2017).
- d) Pretratamiento biológico: es un método de bajo costo, pero es un proceso lento porque depende del metabolismo de los microorganismos (Preethi et al., 2021). Actualmente se han modificado genéticamente algunos microorganismos que son capaces de fermentar y de realizar la hidrólisis enzimática que permite la obtención de bioalcoholes (Preethi et al., 2021).
- e) Pretratamiento químico: es el tratamiento de materiales lignocelulósicos a pH alcalino o ácido, o también se utilizan solventes orgánicos, oxidantes y líquidos iónicos (Wani et al., 2023) para facilitar la separación de la celulosa, la lignina y la hemicelulosa (Preethi et al., 2021; Wani et al., 2023)

En particular, el pretratamiento alcalino consiste en la adición de un agente químico como, por ejemplo, KOH, H₂O₂, NH₃OH, etc., aplicando una temperatura determinada, que tendrá como resultado diferentes rendimientos en los procesos posteriores (fermentación). El tratamiento básico ofrece la ventaja de que al término del proceso el medio no necesita ser neutralizado y no hay formación de pseudolignina, como sí ocurre en medio ácido (Brandon Emme, Youngsville; Don Higgins, 2009; Dahadha et al., 2017).

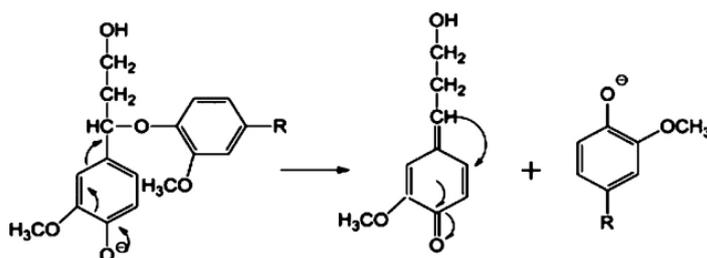
El pretratamiento alcalino tiene como consecuencia un incremento de la porosidad de los sustratos presentes. Por ejemplo, el KOH genera hinchazón e incremento de la

superficie interna, reduce la polimerización y cristalinidad de la celulosa y la hemicelulosa, y rompe los enlaces de la lignina favoreciendo la reorganización de las estructuras. Durante el pretratamiento ocurren las siguientes reacciones:

- La reacción se inicia con la desprotonación del grupo fenólico, que promueve la ruptura del enlace éster que une la lignina y la hemicelulosa, tal como se muestra en la Figura 11 (Sheng et al., 2021).

Figura 11

Mecanismo de reacción de la ruptura del enlace éster entre la lignina y la hemicelulosa.



Fuente: Xu et al. (2016)

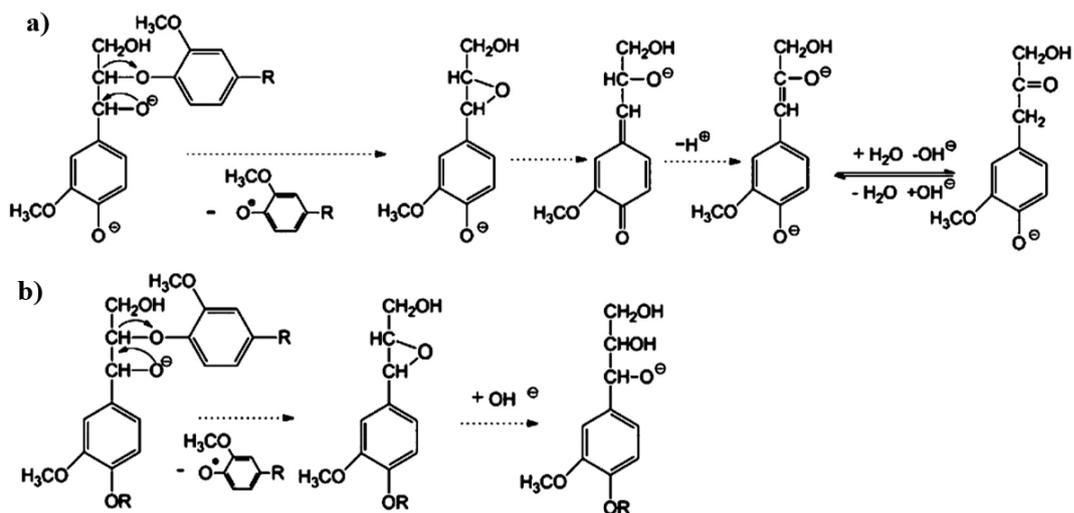
- Durante la formación de intermediarios se produce la adición, eliminación y transferencia de electrones. Adicionalmente, se sabe que es más fácil romper el enlace éter α -arílico de tipo fenólico que el del tipo no fenólico, como consecuencia del ataque nucleofílico en el C $_{\alpha}$ que forma un compuesto epoxi que permite la eliminación del grupo β -arílico en el tipo fenol. El grupo epoxi se rompe fácilmente formando un enlace estable con el C $_{\beta}$ (Figura 12a), mientras que si el mecanismo se desarrolla sobre el enlace éter α -arílico sin grupo fenólico, la ruptura del enlace solo es posible si está presente el grupo α -OH fácil de ionizar en condiciones alcalinas y el oxígeno se pueda unir al C $_{\beta}$ (Figura 12b) (Sheng et al., 2021; Xu et al., 2016).

- Reacción de pelado de la celulosa: es la etapa final del pretratamiento. La reacción se puede dar en medio alcalino, ácido y neutro; sin embargo, es más frecuente en medio básico. El mecanismo que ocurre permite el paso del azúcar terminal no reductor a reductor, mediante la reacción tautomérica que reorganiza la estructura (reordenamiento de Lobry de Bruyn Alberda van Ekenstein), dando productos intermediarios inestables que pueden sufrir reacciones de oxidación y reducción de los grupos aldehídos sin presencia del H $_{\alpha}$ (reacción de Cannizzaro) o reordenamientos del ácido benzoico. El resultado es la generación del ácido

isocarínico o el ácido 2,5-dihidroxipentanoico y unidades de glucosa (ver Figura 13). Esta reacción se da entre 120 – 130 °C (Xu et al., 2016).

Figura 12

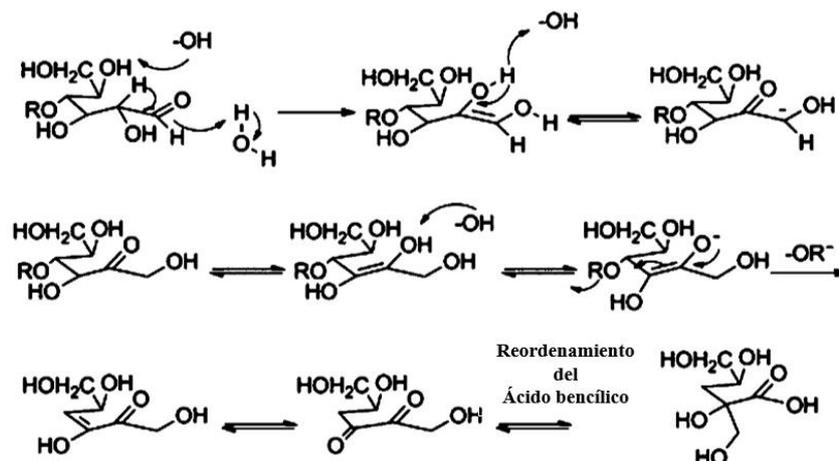
Ruptura del enlace éster de β-arilo del a) tipo fenólico y b) no fenólico.



Fuente: Xu et al. (2016)

Figura 13

Reacción de pelado de la celulosa.



Fuente: Xu et al. (2016)

2.2.6.6. Ceniza

Según la Real Academia Española (RAE), la ceniza es un “polvo de color gris claro que queda después de una combustión completa y está formado, generalmente, por sales alcalinas y alcalinotérreas, sílice y óxidos metálicos” (Real Academia Española, 2021). Según la IUPAC la ceniza es “el residuo sólido que queda después de la combustión de un combustible como el carbón. La ceniza se compone principalmente de materia mineral tratada térmicamente, pero también puede contener algunos productos de la combustión incompleta del combustible” (Ash in Atmospheric Chemistry, 2014). Específicamente, la ceniza de madera de árbol de Molle está compuesta por Al_2O_3 , SiO_3 , P_2O_5 , SO_2 , ClO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , CuO , ZnO , SrO , ZrO_2 y La_2O_3 , lo que hace de esta ceniza una mezcla alcalina (Obregón Cruz, 2018).

Capítulo III: Parte experimental

3.1. Materiales y reactivos

Hidróxido de potasio (KOH), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) de grado QP se obtuvieron de Merck; Nafion 5 wt % y alcohol isopropílico QP de Sigma Aldrich; y la levadura de panificación (*Saccharomyces cerevisiae*) de la marca Instaferm®.

3.2. Metodología

La preparación de los CA para los electrodos de supercapacitores se realizó en tres pasos:

- i. Pretratamiento de la muestra.
 - ii. Activación por fermentación con levaduras de panificación.
 - iii. Pirólisis en atmósfera inerte.
- ✓ Luego de la síntesis se realizó la caracterización electroquímica por CV y proceso de CGD en celda de tres electrodos. También se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis de fisisorción de nitrógeno (BET) y difracción de rayos X (DRX).

3.2.1. Síntesis de los CA a partir de HCP

En este trabajo se usaron hojas de la corona de piña Golden (*Ananas comosus*) que fueron recolectadas en el mercado de Caquetá en la ciudad de Lima. El siguiente paso fue sumergir las HCP en una solución de hipoclorito de sodio al 1 % v/v para su desinfección y se dejaron en remojo por 10 min. Pasado este tiempo, se enjuagaron con abundante agua destilada y se dejaron secar a 60 °C durante 72 h en la estufa. Posteriormente, las HCP secas fueron pulverizadas durante 12 h a 48 rpm utilizando un molino de bolas vertical BIOBASE modelo Ball Mill BKBM-V2S.

El pretratamiento se realizó usando de forma comparativa NaHCO_3 y ceniza de madera del árbol de Molle. Para ello, primero se determinó por titulación volumétrica la concentración de CO_3^{2-} por g de ceniza (ver **Anexo I**), calculando de este modo la cantidad de ceniza requerida para obtener una disolución con una concentración de $0,238 \text{ mol L}^{-1}$ de CO_3^{2-} que se denominó agua de ceniza.

Inmediatamente después, se pesaron 30 g de HCP y se le añadieron 150 mL del agua de ceniza $0,238 \text{ mol L}^{-1}$. Esta mezcla se agitó durante 10 min a temperatura ambiente y se llevó a tratamiento hidrotermal por 2 h a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Culinado el tiempo de pretratamiento, se filtró para retirar el exceso de líquido; luego, la muestra resultante se dividió en tres partes iguales que se diferenciaron con las letras A, S y L, y se realizaron los siguientes procesos adicionales:

- ✓ A: se sometió a tratamiento térmico luego de ser secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.
- ✓ S: se colocó en un Kitasato.
- ✓ L: se lavó con abundante agua ultrapura para la remoción de la lignina y neutralización de la muestra, para luego ser colocada en un Kitasato.

Además, el proceso de pretratamiento se realizó siguiendo los mismos pasos anteriormente descritos sustituyendo el agua de ceniza $0,238 \text{ mol L}^{-1}$ por agua ultrapura para la preparación del blanco y por la disolución de NaHCO_3 $0,238 \text{ mol L}^{-1}$. Otra variación que se aplicó al pretratamiento fue un cambio en la temperatura, incrementándola a 125 y a 150 $^\circ\text{C}$, repitiendo el esquema aplicado para $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

A las muestras resultantes de los procesos de S y L se les añadió 1 g de levadura de panificación y 100 mL de agua ultrapura. La fermentación se realizó en un medio anaeróbico en un sistema cerrado a una temperatura de $37 \text{ }^\circ\text{C}$, armado como se muestra en la Figura 14, manteniendo una agitación constante a 150 rpm por 3 h. Adicionalmente, se midió el pH de la solución antes y después de la fermentación. El fermento que se obtuvo se colocó en placas Petri y se secó en una estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

Para la síntesis del CA se procedió con la pirólisis a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h en un horno tubular Nabertherm, utilizando una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo flujo constante de argón.

Una vez preparado el CA, se lavó con abundante agua ultrapura hasta pH neutro y se secó a 60 °C durante 36 h. Posteriormente, se realizaron los análisis fisicoquímicos y electroquímicos para determinar las propiedades, diferenciando cada CA como material activo de electrodos para supercapacitores. Los carbones obtenidos se codificaron según el esquema de la Figura 15, en el que se distinguen 3 componentes, el primero está relacionado con el agente de pretratamiento, el segundo con la temperatura de pretratamiento y el tercero es el paso previo a la fermentación.

Figura 14

Sistema de fermentación.

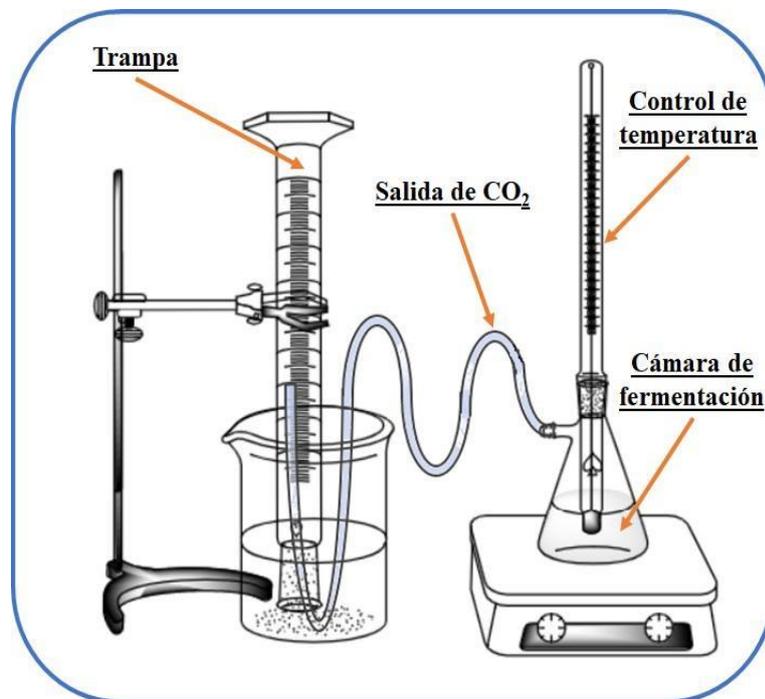
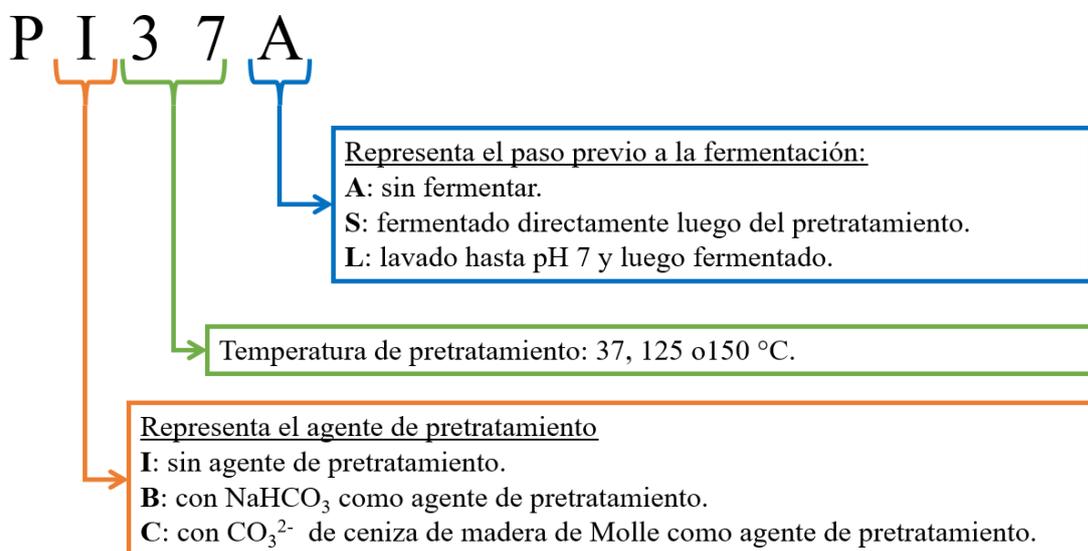


Figura 15

Descripción esquemática del código empleado para nombrar los materiales carbonosos sintetizados.



3.2.2. Caracterizaciones electroquímicas

El análisis electroquímico se realizó a partir de la preparación de una tinta (Baena-Moncada et al., 2019). El carbón sintetizado se pulverizó manualmente utilizando un mortero de ágata. Se pesaron ~25 mg de CA que se mezclaron con ~8 mg de carbón Vulcan y se adicionaron 500 μL de alcohol isopropílico y 35 μL de Nafion. La mezcla se sonicó durante 60 min, luego se tomó una alícuota de 20 μL de la tinta obtenida y se depositó sobre una lámina de grafito a la que previamente se le marco una circunferencia de 5 mm de diámetro, y se dejó secar a temperatura ambiente. La masa del CA que se depositó se determinó pesando la lámina antes y después de depositar la tinta.

Las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato – galvanostato Autolab PGSTAT30 en una configuración de tres electrodos, usando como contraelectrodo una lámina de grafito de 1 cm^2 y como electrodo de trabajo el anteriormente descrito. Las primeras mediciones electroquímicas se realizaron usando H_2SO_4 1 mol L^{-1} como electrolito y se llevaron a cabo las CV a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 100, 150 y 200 mV s^{-1}) en un rango de potencial de 0 – 0,8 V frente a un electrodo de referencia de Ag / AgCl (KCl 3,5 mol L^{-1}). La capacitancia específica (CS) se obtuvo mediante la ecuación 7 (Mohamedkhair et al., 2020).

$$C_s = \frac{\int i dV}{2mv \Delta V} \quad (7)$$

Donde C_s es la capacitancia específica en $F g^{-1}$, $\int i dV$ es el área total de la curva, m es la masa del carbón que recubre el electrodo de trabajo en g, ΔV es el rango de potencial (0,8 V) y v es la velocidad de barrido aplicada en $V s^{-1}$.

Los carbones activados con mayor capacitancia también fueron analizados en Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} en un rango de potencial de -0,1 – 0,7 V, usando como electrodo de referencia Ag/AgCl; y en medio básico con KOH 1 mol L^{-1} en un rango de 0,1 – 0,9 V empleando un electrodo de referencia de hidrógeno. Estas medidas, se realizaron a diferentes velocidades barrido entre 5 y 200 $mV s^{-1}$.

Estos carbones también se analizaron por curvas de CGD a varias densidades de corriente (0,5; 1; 2; 5 y 6 $A g^{-1}$), siendo el rango de potencial de 0,1 – 0,9 V y la solución electrolítica KOH 1 mol L^{-1} usando un electrodo de referencia de hidrógeno. La capacitancia específica se obtuvo utilizando la ecuación 8, en la que densidad de energía (E) y la densidad de potencia (P) se calculan con las ecuaciones 9 y 10, respectivamente, además ΔV_{CGD} y Δt_{CGD} corresponden al perfil de las curvas de CGD (Mohamedkhair et al., 2020).

$$C_{CGD} = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (8)$$

$$E \left(\frac{Wh}{kg} \right) = \frac{1}{2} \times \frac{C_{CGD} \Delta V_{CGD}^2}{3600} \quad (9)$$

$$P \left(\frac{W}{kg} \right) = 3600 \times \frac{E}{\Delta t_{CGD}} \quad (10)$$

3.2.3. Caracterizaciones fisicoquímicas

3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Se utilizó esta técnica para observar y establecer las diferencias morfológicas de la superficie y la composición elemental de las muestras de CA con mayores capacitancias. Las imágenes se obtuvieron como resultado del producto de electrones secundarios de

energía de 20 a 50 eV asociados a la incidencia del haz de luz que genera electrones dispersados inelásticamente. Por otro lado, los electrones retrodifundidos (10 – 30 eV), permitieron obtener imágenes de las zonas profundas de distintos puntos de las muestras. Las medidas fueron realizadas a un voltaje de 10 – 20 kV con aumentos entre 100 – 20 000 veces. Así mismo, la emisión de rayos X por la muestra hace posible estimar la composición elemental relativa, ya que la producción de un fotón como resultado de la deslocalización un electrón externo por causa de la incidencia de los rayos X, se traduce una cantidad de energía característica para cada elemento que compone la muestra (Bazan Aguilar, 2019).

El equipo utilizado para el SEM SU8230 Hitachi acoplado a un analizador Quantax flatQUAD EDX.

3.2.3.2. Espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR)

El rango del espectro realizado fue de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, con resolución 4 cm^{-1} y acumulación de 140 barridos por muestra. El FTIR se usó por ser una técnica rápida, de alta potencia para la detección, y alta precisión en la medida de la frecuencia de las vibraciones de tensión de los grupos funcionales de la superficie del material (M. J. Ahmed et al., 2017). Se analizaron los materiales con mayor capacitancia.

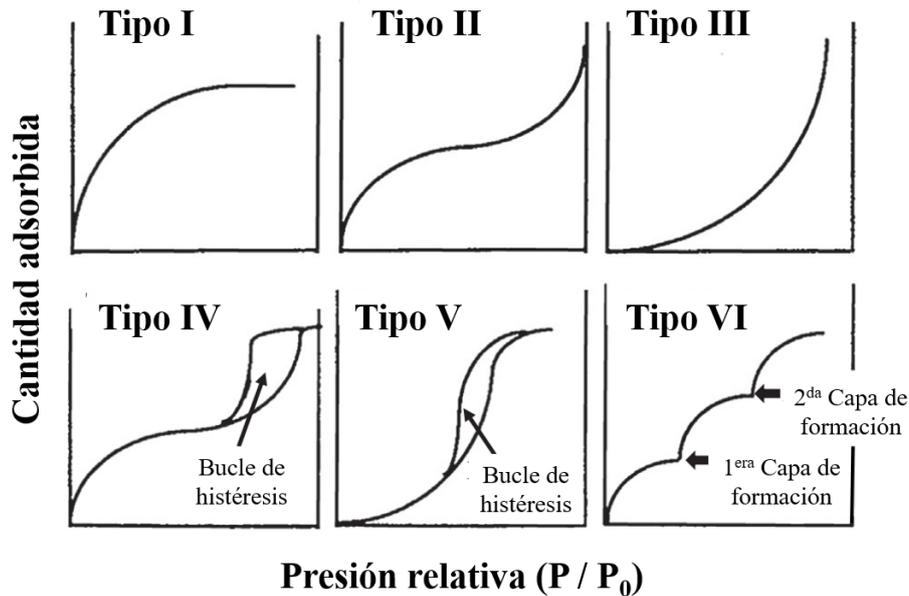
Las medidas fueron realizadas por transmisión con una pastilla de KBr:CA (10:1), usando un equipo de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, Shimadzu modelo IR-Prestige 2.

3.2.3.3. Análisis de adsorción – desorción de nitrógeno

Esta técnica se emplea para diferenciar una gran variedad de tamaños de poro desde 0,1 a 10 nm. Las mediciones son de carácter cuantitativo sobre los poros que son accesibles para el gas adsorbente (N_2 o CO_2), y permite determinar el área superficial, el volumen de los poros y la distribución del tamaño de los poros. En general, los materiales carbonosos se estudian utilizando N_2 a 77 K o CO_2 a 273 K (Nishi & Inagaki, 2016; Sen & Chatteraj, 2021). La información resultante se representa en isothermas de adsorción – desorción de un gas que se pueden clasificar según su forma en 6 tipos como se muestra en la Figura 16.

Figura 16

Isoterma de adsorción – desorción de nitrógeno para sólidos.



Fuente: Nishi y Inagaki (2016).

El Tipo I es una isoterma típica que está asociada a sólidos microporosos. El Tipo II muestra la adsorción de una monocapa seguida de la adsorción multicapa con un incremento de la presión parcial del adsorbato (P/P_0). El Tipo III y el Tipo V se caracterizan por una débil interacción gas – sólido, que tiene el efecto que a baja P/P_0 , la cantidad de gas adsorbido es pequeña, pero una vez se produce la adsorción de una molécula se genera una adsorción en cadena. El Tipo IV es típico para los carbones jerarquizados mesoporosos, con una marcada histéresis entre la curva de adsorción y la de desorción. El Tipo VI es una isoterma escalonado que representa una superficie uniforme en la que la adsorción es capa por capa (Nishi & Inagaki, 2016).

El modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) permite representar la adsorción del adsorbato sobre la superficie adsorbente por la formación de multicapas. Gráficamente describe el equilibrio entre el proceso de adsorción – desorción del adsorbato; matemáticamente se tiene (Bazan Aguilar, 2019):

$$\frac{N_a}{N_m} = \frac{c_p}{(p-p_0) \left[1 + (c_p - 1) \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (11)$$

Donde $\frac{N_a}{N_m}$ es el grado de recubrimiento que depende de P/P_0 ; C es una constante termodinámica de tipo Arrhenius que está dada por la ecuación 12, en la que q^a es la entalpía de adsorción, q^l es la entalpía de licuefacción, R es la constante de los gases ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en $^\circ\text{K}$ (Bazan Aguilar, 2019).

$$C \propto e^{\frac{(q^a - q^l)}{RT}} \quad (12)$$

Al ordenar la ecuación 11, se tiene la ecuación 13, que permite graficar $\left(\frac{p}{p_0 - p}\right) \left(\frac{1}{N_a}\right)$ vs. $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ para obtener una representación lineal con la que se puede calcular el área superficial (SSA), el volumen total (V_T) y el radio promedio del poro (r_p) (Bazan Aguilar, 2019).

$$\left(\frac{p}{p_0 - p}\right) \left(\frac{1}{N_a}\right) = \frac{1}{N_m C} + \frac{C-1}{N_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (13)$$

$$SSA = \frac{N_m N_0}{wM} A_{N_2} \quad (14)$$

$$V_T = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (15)$$

$$r_P = \frac{2V_T}{SSA} \quad (16)$$

Donde:

- N_m es la masa de adsorbato que ocupa la primera monocapa.
- N_0 es el número de Avogadro ($6,0221 \times 10^{23}$ moléculas de N_2).
- M es la masa molecular del adsorbato.
- A_{N_2} es el área de la sección transversal de una molécula de N_2 e igual a $16,2 \text{ \AA}^2$.
- W es la masa del adsorbente en estudio.
- P_a es la presión ambiental.
- V_{ads} es el volumen de gas adsorbido.
- V_m es el volumen molar del adsorbato líquido ($N_2 = 34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics® Gemini™ modelo 2365. La presión de saturación de N_2 aplicada fue de $758,05 \text{ mmHg}$, con el fin de describir la topología porosa de los CAs con mayor capacitancia.

3.2.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es una técnica que se utiliza para estudiar la cristalinidad de diversos materiales sólidos, proporcionando información de la fase cristalina y los planos de orientación que permiten estimar parámetros estructurales usando un ángulo de escaneo de 2θ que comprende el rango de $5^\circ - 100^\circ$.

Los datos que se registraron en los espectros de DRX se tratan con la ecuación de Scherrer para determinar los parámetros microcristalinos, como son la distancia interplanar (d_{hkl}) que sigue la ley de Bragg (ecuación 17), así como el tamaño ($L_{a,Raman}$) y espesor (L_c) de la cristalita según las ecuaciones 18 y 19 para estructuras gráficas.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda_l}{2 \cdot \text{sen}\theta_{hkl}} \quad (17)$$

$$L_c = \frac{0,9\lambda_l}{\beta_{002} \cdot \text{cos}\theta_{002}} \quad (18)$$

$$L_{a,DRX} = \frac{1,84\lambda_l}{\beta_{100} \cdot \text{cos}\theta_{100}} \quad (19)$$

Donde:

- Θ es el ángulo de Bragg.
- N es el orden de reflexión.
- λ_l es la longitud de onda incidente de los rayos X ($1,5418 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$).
- β es la amplitud de pico o FWHM.
- K es la constante de Scherrer, puede tomar el valor de 0,9 para estructuras gráficas perfectas y 1,84 para estructuras carbonosas desordenadas.

Los carbones que se analizaron corresponden a los de mayor capacitancia y al LV que corresponde al blanco a fin de evaluar las diferencias estructurales. El rango de escaneo fue de $5 - 80^\circ$.

3.2.3.5. Espectroscopía Raman

Las medidas fueron hechas en geometría de retrodispersión a temperatura ambiente a partir de un espectrómetro Raman Innovative Photonic Solutions – IPS modelo Wasatch Photonics *ultra-high performance*, con un haz de láser de 532 nm o energía del láser (E_L) equivalente a $\sim 2,33 \text{ eV}$ y un sistema óptico para distinguir las longitudes de onda adsorbidas.

Todas las mediciones se obtuvieron utilizando un *spot-size* de láser de 1 μm a una potencia de 200 mW.

En base a los resultados de Raman, se calculó la relación de la intensidad de la banda D (I_D) y de la banda G (I_G) en función a la ecuación 20 con los datos que se obtienen de la deconvolución del espectro Raman (ver Anexo 4 y 5) (Härmas et al., 2021), donde A_D^S , A_D , A_G^S , A_G y $A_{D'}$ son el área de las bandas que se obtienen en la deconvolución. Además del tamaño de cristalita del carbón ($L_{a,Raman}$) usando la ecuación 21 (Ribeiro-Soares et al., 2015) y la distancia entre defectos (L_D) con la ecuación 22 (Li et al., 2023).

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{\sum A_D}{\sum A_G} \approx \frac{\sum A_D}{\sum A_G + A_{D'}} = \frac{A_D^S + A_D}{A_G^S + A_G + A_{D'}} \quad (20)$$

$$L_{a,Raman} = \frac{490}{E_L^4} \times \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (21)$$

$$L_D^2 = \frac{4,3 \times 10^3}{E_L^4} \times \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (22)$$

Capítulo IV: Resultados y discusión de resultados

4.1. Síntesis del carbón activado

La fermentación requiere de condiciones específicas según el tipo de levadura. En este trabajo se utilizaron levaduras de panificación termotolerantes del género *Saccharomyces cerevisiae*, siendo la temperatura óptima en la que degrada azúcares simples entre 20 – 40 °C (Brandon Emme, Youngsville; Don Higgins, 2009; Câmara & Sant’Ana, 2021). Además, otro aspecto determinante en el desarrollo de la fermentación es el cambio del pH (5 – 7) (Brandon Emme, Youngsville; Don Higgins, 2009). Pero también la presencia de lignina puede disminuir la eficiencia de las levaduras en el momento de degradar la celulosa tras el pretratamiento, ya que la lignina inhibe las enzimas que permiten la fermentación (X. Li & Zheng, 2017; Sheng et al., 2021). En base a los antecedentes, las condiciones empleadas para el modelo de activación que se plasma en el desarrollo experimental comparan el CA resultante variando la temperatura de pretratamiento y la adición de agentes alcalinizantes (CO_3^{2-}) para la remoción de la lignina, dando como resultado un total de 27 carbones con propiedades electroquímicas que se estudian en este manuscrito.

Dentro de los procesos metabólicos desarrollados por las levaduras durante la fermentación está la tasa de multiplicación o reproducción, que requiere de oxígeno para producir lípidos que son esenciales para preservar la permeabilidad de la membrana celular, otorgándoles la resistencia contra el choque osmótico y la toxicidad de los alcoholes que se producen, además de la formación de ácido acético, que también es un producto de la fermentación de la glucosa (Specht, 2022). Por otro lado, parte del CO_2 que se produce en la fermentación se solubiliza en la solución. En consecuencia, el ácido acético y el CO_2 tienen el efecto de modificar el pH después de la fermentación; por ello, es un parámetro que se controla antes y después de este proceso.

En general, en la Tabla 4 se observa que el pH de partida para HCP es 4, luego al añadir el NaHCO_3 o los carbonatos extraídos de la ceniza el pH inicial varía entre 9 y 11; después del pretratamiento el pH tiene una variación entre 10 y 11, debido a las reacciones que se producen entre los carbonatos y la lignina, la hemicelulosa y la celulosa; y,

finalmente, después de la fermentación ocurre una disminución observando valores entre 4 y 7.

Tabla 4

Resultados de las mediciones del pH en solución acuosa para el seguimiento de la fermentación con levaduras de panificación.

Muestra	pH			
	Inicial	DP	DF ₁	DF ₂
Pi	4	-	-	-
LV	5	-	-	-
PI37A	4	10	-	-
PI37S	11	10	9	7
PI37L	11	7*	6	5
PB37A	9	10	-	-
PB37S	9	11	10	6
PB37L	9	7*	6	5
PC37A	9	10	-	-
PC37S	9	11	10	6
PC37L	9	7*	6	5
PI125A	4	10	-	-
PI225S	11	10	9	7
PI125L	11	7*	6	4
PB125A	10	10	-	-
PB125S	10	11	10	5
PB125L	9	7*	6	5
PC125A	10	10	-	-
PC125S	9	11	10	4
PC125L	9	7*	6	4

PI150A	4	10	-	-
PI150S	10	10	9	5
PI150L	9	7*	6	5
PB150A	9	10	-	-
PB150S	9	11	10	4
PB150L	9	7*	6	5
PC150A	9	10	-	-
PC150S	9	11	10	4
PC150L	9	7*	6	5

Donde:

- **DP:** después del pretratamiento.
- **DF₁:** antes de la fermentación.
- **DF₂:** después de la fermentación
- * muestra lavada hasta pH 7.

4.2. Caracterización electroquímica

4.2.1. Voltamperometría cíclica (CV)

Con el objetivo de discriminar cuales son los mejores materiales carbonosos sintetizados, se parte del análisis de CV. En la Figura 17, 19 y las figuras del Anexo II (Figuras 29 y 30), se observan perfiles que describen curvas con forma cuasirectangular que corresponden con el mecanismo de EDLC. Otro aspecto para destacar es la variación de la capacitancia específica con las velocidades de barrido aplicadas en el análisis (de 5 a 200 mV s⁻¹). A 200 mV s⁻¹ el voltamperograma muestra forma de hoja con mayor área respecto a las demás velocidades de barrido. Esto se debe a que a velocidades de barrido elevadas los iones del electrolito se mueven rápidamente por las altas corrientes, ocasionando un proceso de EDLC inadecuado causado por la resistencia interna asociada a la porosidad del material; mientras que, conforme va disminuyendo la velocidad de barrido, la corriente que utiliza el sistema se va reduciendo lo que promueve una mejor polarización en la superficie del

electrodo, esto se refleja en una forma cuasirectangular más uniforme (Dubey et al., 2022; Hamsan et al., 2020; Maji et al., 2021). Este fenómeno se aprecia en la Figura 17 y en la Figura 29 del Anexo II.

Además, con la disminución de la velocidad de barrido se pueden distinguir en los CV los picos que corresponden a los procesos pseudocapacitivos (reacción redox de la quinona / hidroquinona que se recoge en la Figura 18) que se producen dentro de la ventana de potencial comprendida entre 0,3 – 0,4 V (Maji et al., 2021; L. Zhang et al., 2019). El cambio en el perfil del voltamperograma producto de esta reacción se observa con mayor notoriedad a la velocidad de 5 mV s⁻¹ en las Figura 19 y en la Figura 30 del Anexo II.

Figura 17

CV en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ a) LV, b) Pi y c) PC150S realizada a diferentes velocidades de barrido.

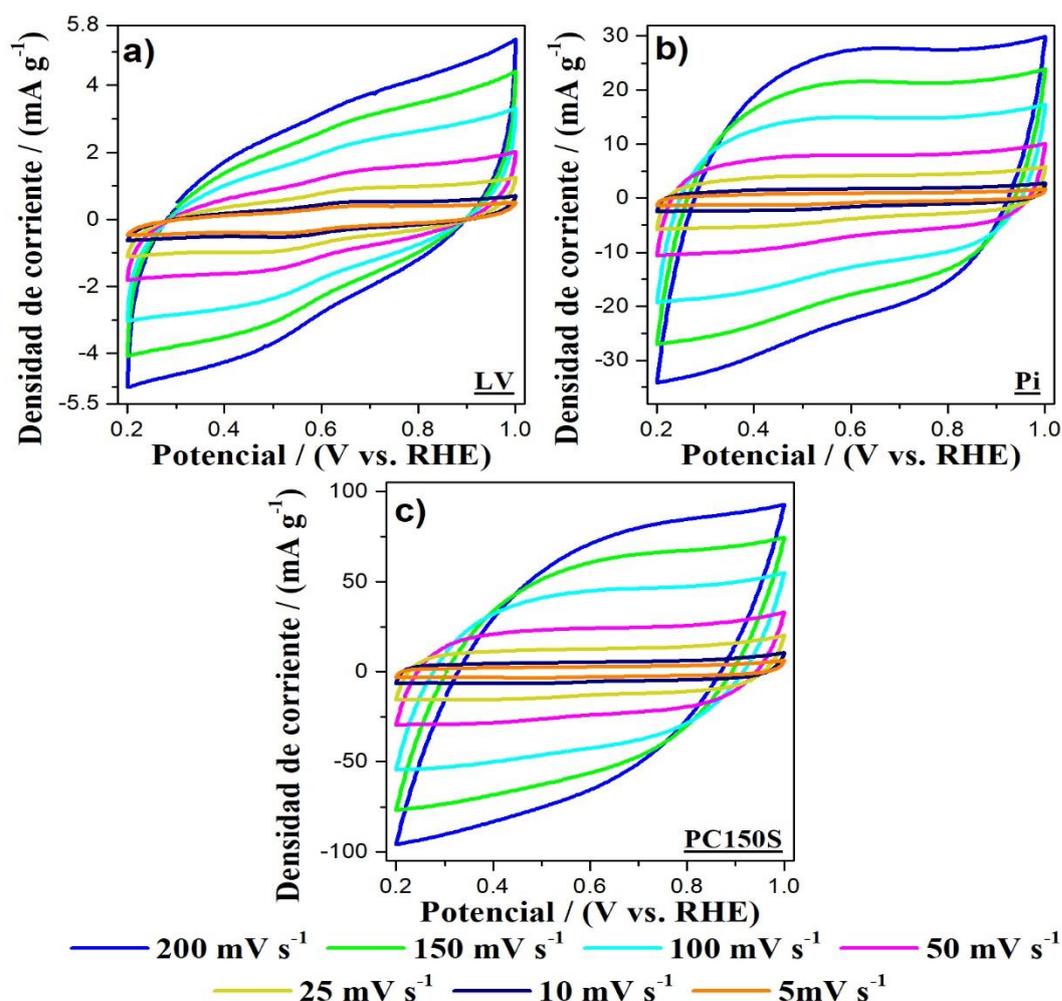
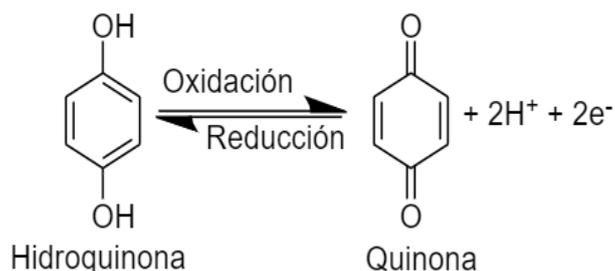


Figura 18

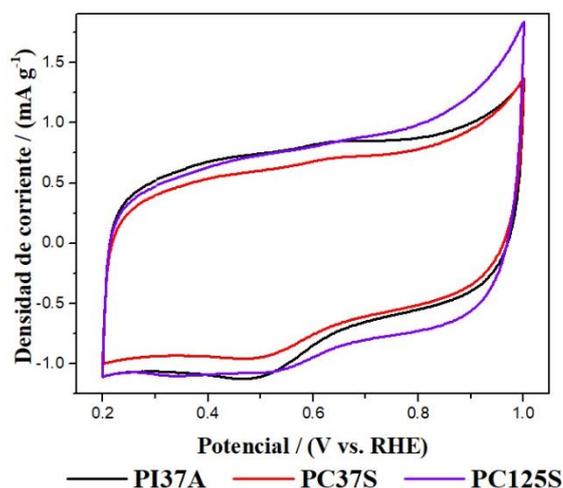
Representación de la reacción redox de la quinona / hidroquinona.



Fuente: Chen et al. (2022).

Figura 19

Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ el CA.



Por otro lado, la Cs de los diferentes materiales se analizó en 3 bloques según la temperatura de pretratamiento a 37, 125 y 150 °C. Estas medidas se llevaron a cabo inicialmente en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ y se resumen en la Tabla 5. Los cálculos de capacitancia se realizaron en base a los voltamperogramas representados en las Figuras 17 y 19, y en las Figuras 29 y 30 del Anexo II, en base a la ecuación 7 en la que matemáticamente se establece que la velocidad de barrido es inversamente proporcional a la CS, por lo que en la Tabla 5 y en la Figura 20 se observa un incremento de la capacitancia cuando disminuye la velocidad.

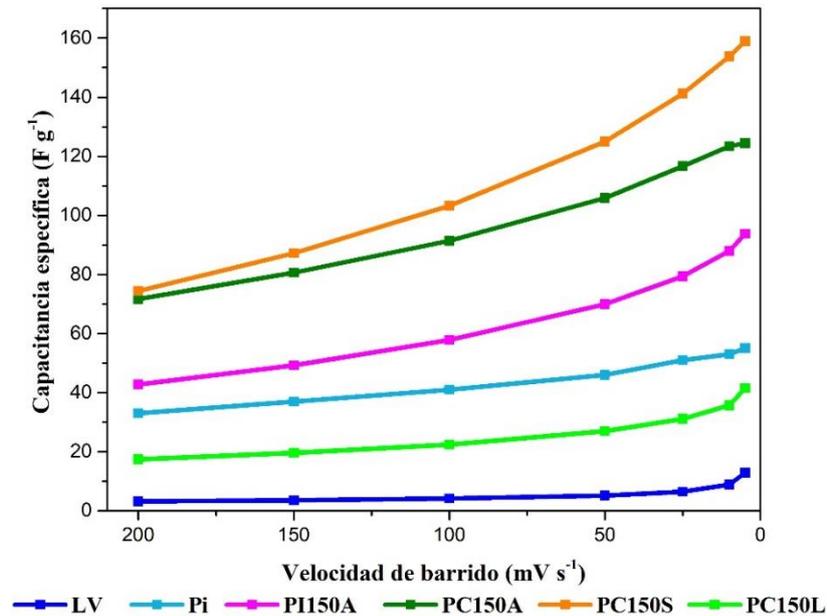
En la Tabla 5 se distinguen 3 bloques en los que las Cs oscilan entre 14 y 159 F g⁻¹. El primer bloque corresponde a la temperatura de pretratamiento de 37 °C, siendo las capacitancias más elevadas para los carbones que fueron pretratados y fermentados

directamente sin remoción de lignina; mientras que, al incrementar la temperatura de pretratamiento a 125 y 150 °C para las muestras codificadas como PI125 y PI150 y sus variantes, la C_s sufre un incremento excepto las que corresponden a las condiciones de la variación S, en la que pasa lo contrario. En el caso de las muestras PB125, PB150, PC125 y PC150, se observa un incremento notable en la C_s cuando se incrementa la temperatura, excepto en la PC150L. Sin embargo, cuando se analiza la variación de A, S y L a una misma temperatura, en el caso de PB125 y PB150 la C_s disminuye con la incorporación de la fermentación en los subcasos S y L. Por último, las muestras PC presentan la misma tendencia a las tres temperaturas de tratamiento, siendo las C_s más elevadas las de PC37S, PC125S y PC150S con valores de 83, 120 y 159 $F g^{-1}$, respectivamente. También se destaca que hay un incremento de C_s entre Pi (55 $F g^{-1}$) y PC150S en un 289 %.

En base a estos resultados, se eligieron para el análisis fisicoquímico los CA sintetizados a 150 °C con mayor capacitancia en PC y a sus variantes correspondientes dentro del grupo PI y PB, a fin de diferenciarlos morfológicamente y explicar el comportamiento electroquímico, además de analizar el efecto del pH del medio realizando estudios en medio neutro (Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) y en medio básico (KOH 1 mol L^{-1}). También, se efectuó el estudio de CGD en medio básico (KOH 1 mol L^{-1}) a las muestras Pi, LV, PC150A y PC150S que se corresponden al blanco y a los carbones con mayor C_s , con el fin de complementar los estudios electroquímicos.

Figura 20

Representación de la CS en $F g^{-1}$ vs. velocidad de barrido para los CA en $H_2SO_4 1 mol L^{-1}$.



El valor de la capacitancia específica depende del tamaño y carga de los iones en la solución electrolítica, lo que influye en la movilidad en la interfaz electrodo/electrolito cuando se aplica una diferencia de potencial (Dubey et al., 2022). Típicamente, las capacitancias de EDLC en pH neutro son menores respecto al análisis en medio ácido o básico, debido a que están asociadas a las densidades de carga bajas de los iones. Otro aspecto es la estabilidad del electrolito que se usa, ya que las características del catión pueden alterar la estabilidad de la ventana de potencial por la fuerza de solvatación que se ordena como $Li^+ > Na^+ > K^+$. Por otra parte, el anión tendrá un efecto sobre la superficie del CA: los cloruros (Cl^-) son altamente corrosivos; los nitratos (NO_3^-) pueden oxidar la superficie; los percloratos (ClO_4^-), por su naturaleza oxidante, limitan la ventana de potencial; y, finalmente, los sulfatos (SO_4^{2-}) son la opción más estable y tienen una alta conductividad iónica (Pan et al., 2020; Virya & Lian, 2021).

Tabla 5

Cs calculada por CV del CA sintetizado de los materiales pretratados a 37, 125 y 150 °C evaluados a diferentes velocidades de barrido en H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

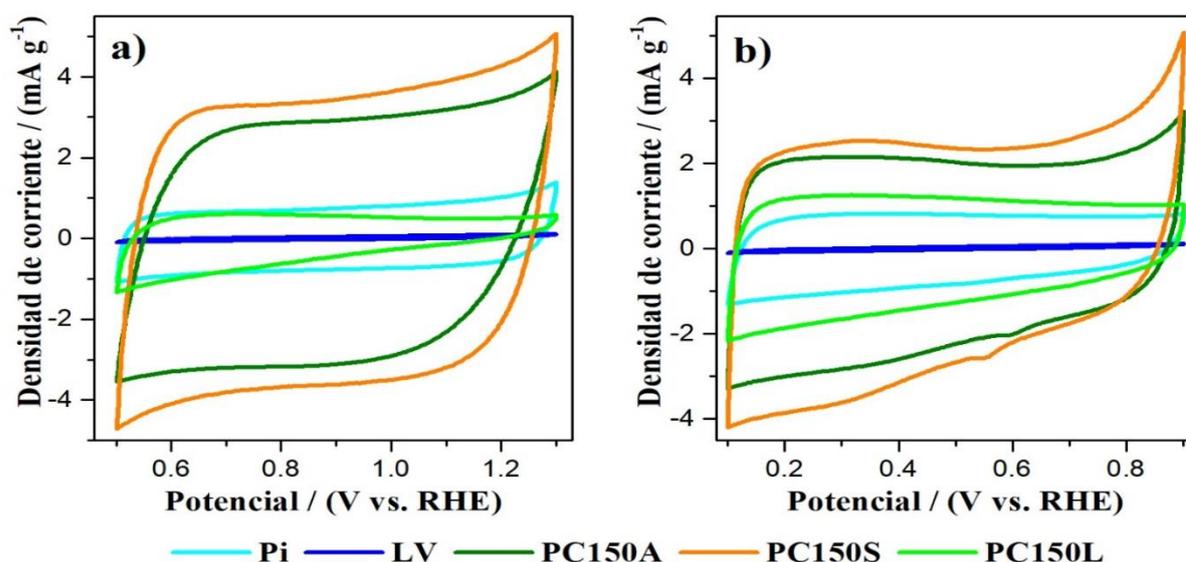
Velocidad de barrido (mV s ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)										
	37 °C										
	Pi	LV	PI37A	PI37S	PI37L	PB37A	PB37S	PB37L	PC37A	PC37S	PC37L
200	33	3,2	36,0	21,0	3,8	31,0	37,0	3,6	47,0	32,0	3,4
150	37	3,5	40,0	23,0	4,2	34,0	41,0	4,0	52,0	37,0	3,7
100	41	4,2	46,0	27,0	4,9	37,0	46,0	4,6	58,0	37,7	4,2
50	46	5,1	53,0	33,0	6,6	41,0	53,0	6,1	66,0	57,3	5,5
25	51	6,4	59,0	40,0	9,0	44,1	58,0	8,0	71,1	67,0	7,3
10	53	9,0	62,0	48,0	13,1	44,7	59,8	11,4	72,0	76,0	10,0
5	55	13,0	65,0	60,0	19,0	45,2	59,1	16,7	69,0	83,0	14,0
	125 °C										
	PI125A	PI125S	PI125L	PB125A	PB125S	PB125L	PC125A	PC125S	PC125L		
200		37,0	24,0	20,0	44,0	25,0	18,0	61,0	54,0	54,0	
150		39,0	26,0	22,0	47,0	27,0	19,0	67,0	64,0	63,0	
100		43,0	28,0	25,0	50,0	30,0	20,0	73,0	76,0	74,0	
50		48,0	31,0	31,0	56,0	35,0	23,0	82,0	93,0	89,0	
25		51,0	34,0	38,0	60,0	40,0	26,0	89,0	106,0	99,0	
10		53,0	35,0	47,0	61,0	45,0	30,0	94,0	116,0	106,0	
5		61,0	41,0	68,0	63,0	50,0	39,0	98,0	120,0	107,0	

	150 °C								
	PI150A	PI150S	PI150L	PB150A	PB150S	PB150L	PC150A	PC150S	PC150L
200	43,0	22,0	20,0	31,0	32,0	14,0	72,0	74,0	17,0
150	49,0	24,0	22,0	38,0	37,0	16,0	81,0	87,0	20,0
100	58,0	28,0	15,0	47,0	44,0	18,0	91,0	103,0	22,0
50	70,0	34,0	30,0	60,0	53,0	22,0	106,0	125,0	27,0
25	79,0	39,0	39,0	69,0	61,0	26,0	117,0	141,0	31,0
10	88,0	43,0	57,0	79,0	66,0	29,0	123,0	154,0	36,0
5	94,0	48,0	90,0	86,0	69,0	33,0	124,0	159,0	42,0

Por lo expuesto, el electrolito seleccionado ha sido el Na_2SO_4 para el medio neutro. Los voltamperogramas en este medio se representan en la Figura 21a. Se observa el perfil cuasirectangular que evidencia el mecanismo de almacenamiento EDLC, junto al desplazamiento de 0,3 V de la ventana de potencial hacia potenciales positivos que estaría asociado a la presencia del catión Na^+ respecto a la ventana de potencial en medio ácido (Figura 19). De la misma forma se justifica el desplazamiento de 0,1 V hacia potenciales negativos respecto al medio ácido, que se observa cuando se utiliza KOH como electrolito (ver Figura 21b), ya que el catión K^+ tiene menor fuerza de solvatación que el Na^+ .

Figura 21

CV a 5 mV s^{-1} en a) medio neutro (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) y b) medio básico (KOH 1 mol L^{-1}).



En la Tabla 6 se reportan las Cs para las muestras LV, PC150A, PC150S y PC150L en medio neutro y alcalino. Se observa, en general, que la Cs aumenta cuando la velocidad de barrido disminuye, como se puede ver en la Figura 22a en medio neutro y Figura 22b en medio alcalino. Además, la Cs de la muestra LV en medio neutro es 6 veces menor respecto al medio alcalino y 4 veces menor para la muestra PC150L cuando la velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . Sin embargo, la Cs de PC150A en medio alcalino es 20 unidades mayor que en medio neutro y PC150S tiene una capacitancia máxima de 135 y 108 F g^{-1} en medio alcalino y neutro, respectivamente cuando el análisis se realizó a 5 mV s^{-1} . Por otra parte, la Cs luego del pretratamiento a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y la fermentación se incrementa para PC150S respecto a Pi en un 293 % en medio básico analizado a 5 mV s^{-1} (ver Tabla 6).

La disminución de la Cs cuando se usan electrolitos diferentes se debe a que el tamaño de los iones en la solución afecta a la difusión de los iones en las estructuras porosas del CA. Por ejemplo, si se compara el tamaño de los cationes de los electrolitos (H_2SO_4 , Na_2SO_4 y KOH), se tiene que el radio iónico sigue el orden $\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, y por ello, la CS en medio neutro (Na_2SO_4) y medio básico (KOH) es de esperar que sea menor que en el medio ácido (H_2SO_4). Por otra parte, el tamaño de los aniones sigue el orden $\text{OH}^- < \text{SO}_4^- < \text{HSO}_4^-$, por lo que, en esta consideración la Cs es mayor en medio básico respecto al medio neutro. Será la combinación de ambos efectos la que permite explicar los resultados obtenidos.

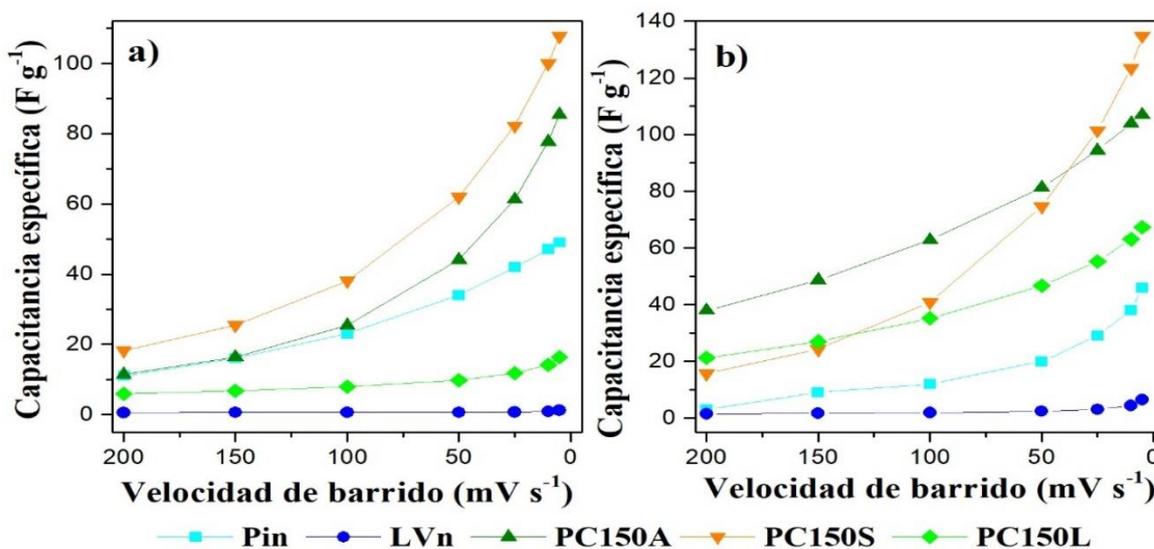
Tabla 6

Cs de Pi, LV, PC150A, PC150L y PC150S evaluados a diferentes velocidades de barrido en Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ y KOH 1 mol L⁻¹.

Velocidad de barrido (mV s ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)									
	Medio neutro (Na_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹)					Medio alcalino (KOH 1 mol L ⁻¹)				
	Pi	LV	PC150A	PC150S	PC150L	Pi	LV	PC150A	PC150S	PC150L
200	11	0,60	11,5	18,0	6,0	3	1,5	38,0	16,0	21,0
150	16	0,62	16,0	25,0	7,0	9	1,7	49,0	24,0	27,0
100	23	0,65	25,0	38,0	8,0	12	1,9	63,0	41,0	35,0
50	34	0,68	44,0	62,0	10,0	20	2,4	81,0	75,0	47,0
25	42	0,73	61,0	82,0	12,0	29	3,0	94,0	102,0	55,0
10	47	0,90	78,0	100,0	14,0	38	4,0	104,0	124,0	63,0
5	49	1,30	86,0	108,0	16,0	46	7,0	107,0	135,0	67,0

Figura 22

CS en $F g^{-1}$ calculada a diferentes velocidades de barrido en a) medio neutro (Na_2SO_4 $0,5 mol L^{-1}$) y b) medio básico (KOH $1 mol L^{-1}$).



4.2.2. Curvas de carga y descarga (CGD)

En base a la CGD para un sistema de 3 electrodos, los perfiles prácticamente triangulares que se observan en la Figura 23 son indicativos del mecanismo de almacenamiento de EDLC. Además, en las curvas de descarga no se aprecia una caída marcada de potencial iR , lo que indica una baja resistencia de los CA. La capacitancia (C_{CGD}), se calculó utilizando la ecuación 8, mientras que E y P se calcularon utilizando las ecuaciones 9 y 10, respectivamente. Los valores obtenidos para los materiales seleccionados se recogen en la Tabla 7.

En la Tabla 7 se observa que la C_{CGD} de la muestra LV es de $11 F g^{-1}$, siendo menor respecto a Pi, PC150A y PC150S, y esta última es capaz de almacenar casi 3 veces más energía que Pi y 14 veces más que LV. También los valores de P reflejan una capacidad de entregar energías similares.

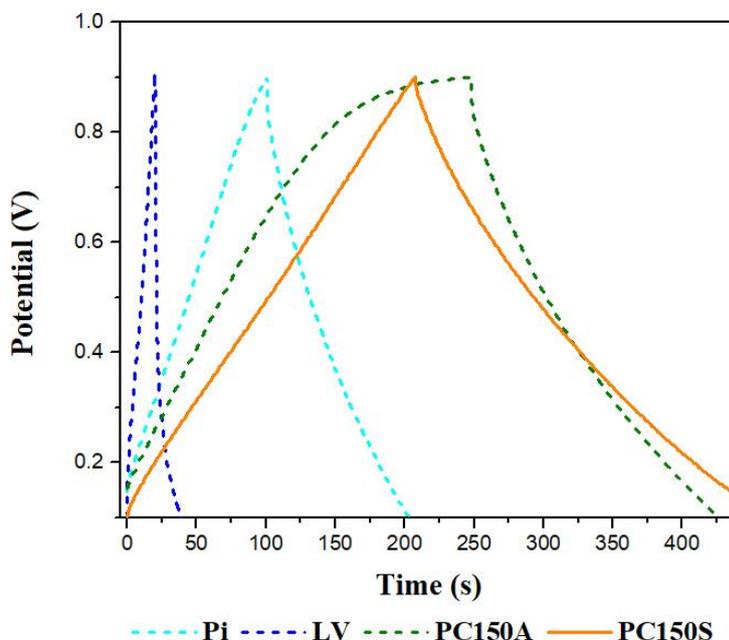
Tabla 7

Cálculo de la capacitancia (C_{CGD}), la densidad de energía (E) y la densidad de potencia (P) a partir de las curvas de CGD en medio básico ($KOH\ 1\ mol\ L^{-1}$) a $0,5\ A\ g^{-1}$.

CA	Δt	C_{CGD}	$E\ (mWh\ kg^{-1})$	$P\ (mW\ kg^{-1})$
Pi	102	64	5,6	198
LV	18	11	1,0	202
PC150A	75	47	4,1	197
PC150S	256	160	14,2	200

Figura 23

Curvas de carga y descarga a $0,5\ A$ en medio básico ($KOH\ 1\ mol\ L^{-1}$) para Pi, LV, PC150A y PC150S.



4.3. Caracterización fisicoquímica

4.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)

El estudio de la morfología de los carbones sintetizados se realizó mediante SEM – EDX como se muestra en la Figura 24 a diferentes escalas. Los carbones analizados exhiben diferencias notables en cuanto a su superficie, por ejemplo, se observa que cuando las HCP son sometidas a la carbonización se genera Pi. Este material muestra una superficie lisa (ver Figura 24a), que se parece al CA que se obtiene de las levaduras (ver Figura 24b) que

también muestra una superficie sin casi defectos. De manera similar ocurre para HCP tratada térmicamente por 2 h a 150 °C sin ningún agente alcalinizante, que corresponde a PI150A en la Figura 24c. Sin embargo, la incorporación de carbonatos en el pretratamiento promueve la formación de poros durante la pirólisis, consecuencia de la reacción expresada en la ecuación 23, en la que el C reacciona con X_2CO_3 y $XHCO_3$ ($X = Na$ o K) a 900 °C (Mohamedkhair et al., 2020; Zhai et al., 2022).



Esta reacción explica por qué con el incremento de la temperatura se produce la eliminación de C, lo que patrocina la creación de poros dentro del CA (Zhai et al., 2022). Por ello, en las micrografías de la muestra PC150A (Figuras 24e y 24f), se aprecia la aparición marcada de poros en la superficie. En adición, al incorporar la fermentación al proceso de activación, se producen alcohol y CO_2 que facilitan la formación de poros durante la carbonización (Lian et al., 2018). Por ello, en las Figuras 24g y 24h que pertenecen a PC150S, se percibe un incremento en la porosidad.

Los resultados de la composición elemental por EDX que se reportan son el promedio de los 5 puntos analizados que se resumen en la Tabla 8. cabe destacar que las levaduras son una biomasa rica en heteroátomos (N y O). Después de la pirólisis, el material resultante tiene un porcentaje elemental de N menor al 5 %, mientras que en los demás CA este porcentaje es de ~ 0 . El comportamiento es diferente en el caso del O: el porcentaje de O para las muestras Pi, LV y PI150A es similar (9, 11 y 13 %, respectivamente) y se aprecia un incremento en las muestras PC150. Este aparente aumento puede deberse a los cambios estructurales que ocurren durante las reacciones del pretratamiento con agua de ceniza, que se comporta como agente alcalino en la adición de los carbonatos, ya que el incremento en la riqueza elemental del O es similar en las muestras PC150A y PC150S.

Figura 24

Imágenes SEM de a) Pi, b) LV; c), d) PII50A; e), f) PC150A y g), h) PC150S.

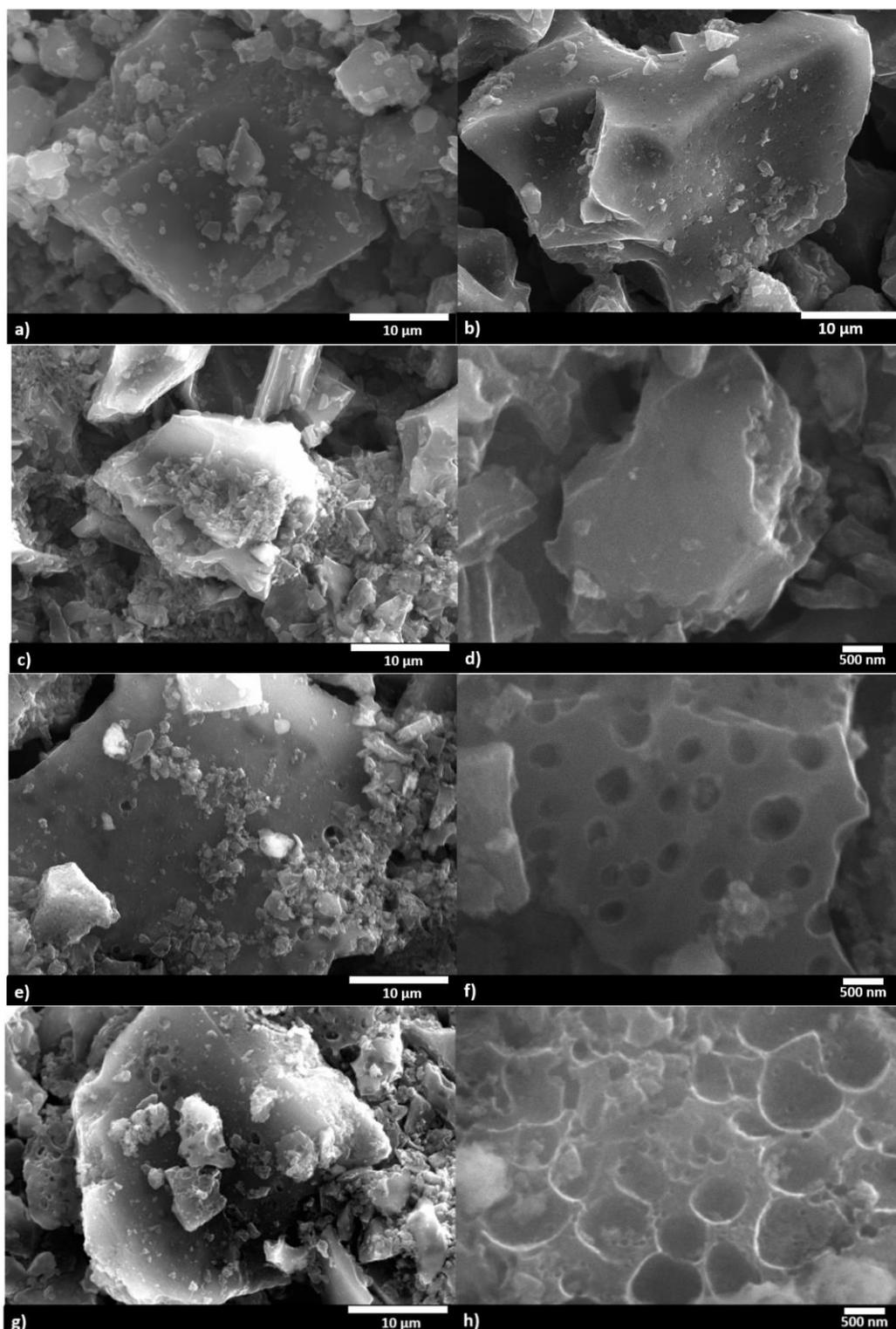


Tabla 8*Análisis de EDX de LV, PI150A, PC150A y PC150S.*

Elemento	Pi (%w/t)	LV (%w/t)	PI150A (%w/t)	PC150A (%w/t)	PC150S (%w/t)
C	77,6 ± 4,02	75,3 ± 1,25	83,9 ± 2,71	83,5 ± 1,95	84,4 ± 0,68
N	2,0 ± 0,38	3,3 ± 0,72	0,2 ± 0,26	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,00
O	9,4 ± 3,28	11,4 ± 0,68	13,1 ± 1,56	16,4 ± 1,96	15,4 ± 0,67
Na	0,1 ± 0,15	0,7 ± 0,19	0,1 ± 0,03	0,1 ± 0,02	0,1 ± 0,03
K	10,9 ± 5,00	9,3 ± 1,29	0,7 ± 0,18	0,1 ± 0,02	0,1 ± 0,03

4.3.2. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR)

Los espectros de la Figura 25 corresponden a las muestras Pi, LV, PI150A, PC150A y PC150S. En ellos se observa la presencia de la banda en $3\,439\text{ cm}^{-1}$ asociada al modo de vibración de estiramiento del grupo O–H / N–H (X. Zhang et al., 2020). Por otra parte, la señal ubicada en $1\,634\text{ cm}^{-1}$ puede corresponder a la presencia de enlaces conjugados aromáticos C=C (Om Prakash et al., 2020) pero también a grupos C=N o C=O (Mohamedkhair et al., 2020). La asignación de las bandas asociadas a enlaces compuestos por C, O, N e H son muy difíciles de diferenciar por la técnica de FTIR, ya que, de acuerdo con la información citada por Kumar et al. (2013) y el estudio de materiales de óxido de grafeno dopados con N (Mohamedkhair et al., 2020), tiene lugar una superposición de bandas. Aun así, en la Tabla 9 se recoge una asignación tentativa de las señales observadas. Las muestras que se analizaron fueron las del bloque PC150 en sus tres variaciones y PI150A para verificar si se produjeron cambios por la incorporación de la ceniza.

Figura 25

Espectros FTIR de Pi, LV, PI150A, PC150A y PC150S.

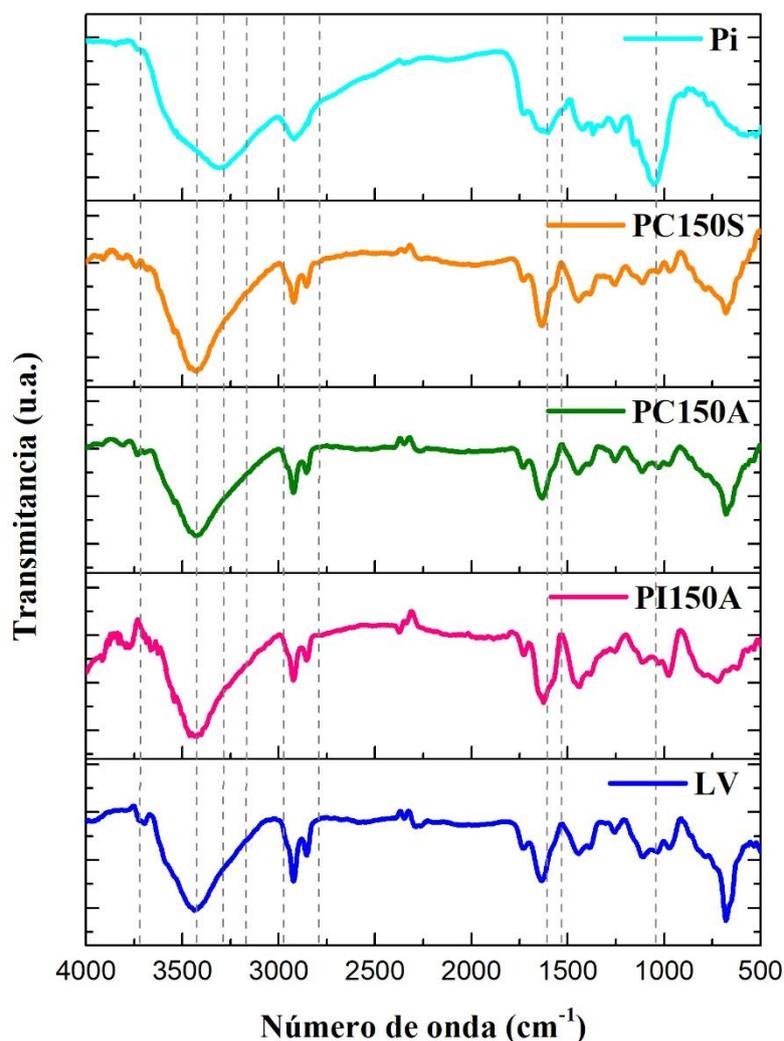


Tabla 9

Asignación de los grupos funcionales presentes en los espectros FTIR de los CA.

CA	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcionales	Número de onda (cm ⁻¹)	Referencia
Pi	657	O=C-N-H	650 - 900	-
LV	966	C - O	850 - 1300	(Mohamedkhair et al., 2020)
PI150A	1034	C - O	850 - 1300	(Mohamedkhair et al., 2020)
PC150A		C - N	1080 - 1360	
PC150S	1108	C - N / C - O	1200 - 1025	(Mohamedkhair et al., 2020)
PC150L	1634	C=O	1500 - 1750	(Om Prakash et al., 2020)
		C=C _(conjugados) o C=N	1500 - 1850	(Mohamedkhair et al., 2020)
	1726	C=C _(conjugados) o C=N	1500 - 1850	(Mohamedkhair et al., 2020)
	2848	C-H	2800 - 3000	(Mohamedkhair et al., 2020)
	2924	C-H	2800 - 3000	
	3439	O-H / N-H	3000 - 3500	(X. Zhang et al., 2020)

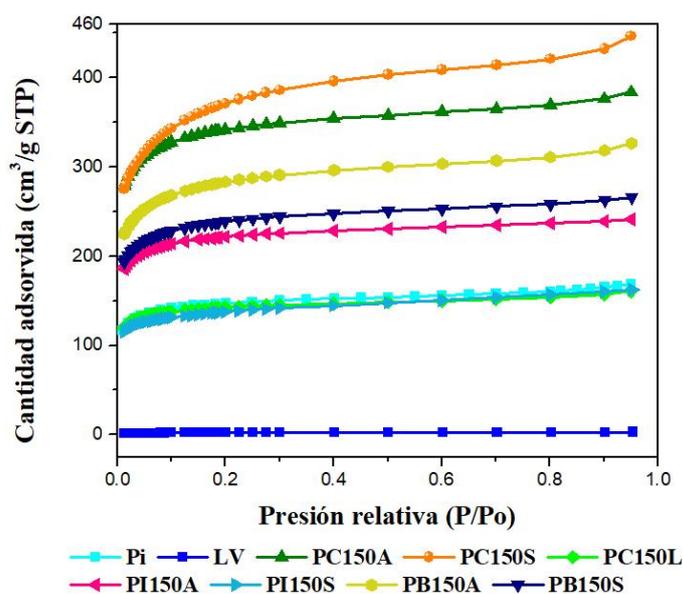
4.3.3. Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

El análisis de adsorción de nitrógeno es un análisis rápido que permite determinar el área superficial y la distribución esquemática de los poros dada por la presión relativa (P/P_0), que comprende de 0,8 – 1,0 para la macroporosidad (Mohamedkhair et al., 2020), la mesoporosidad se ubica en el intervalo 0,4 – 0,8 (M. Li et al., 2019; Lü et al., 2014) y los valores de presión relativa en 0,1 se asocian con la microporosidad (Nguyen et al., 2021). Para los SCs se plantea que la distribución de poros juega un rol importante en las propiedades electroquímicas, dado que en la literatura se sustenta que los macroporos funcionan como amortiguadores de iones, los mesoporos se consideran vías de baja resistencia y, por último, los microporos proporcionarían almacenamiento de alta energía (Zhai et al., 2022).

En base a lo visto en las micrografías SEM, se sabe que los CAs son materiales con estructura porosa. Por lo que, al realizar el análisis BET, fue posible discriminar el tipo de porosidad y el porcentaje que ocupa está en la superficie. Además, también fue posible determinar el área superficial. En la Figura 26 se observa una mayor distribución de puntos en el eje x (P/P_0) entre 0 y 0,2, que se traduce en que se trata de materiales ricos en microporos. Esta distribución se asocia al llenado rápido con el gas por la alta energía de adsorción que se corresponde a un tipo de isoterma Tipo I para todos los carbones analizados del bloque de pretratamiento de 150 °C.

Figura 26

Perfil de las isotermas de adsorción de nitrógeno (BET).



En base a los datos proporcionados por las isotermas se puede determinar el diámetro y volumen del poro, el SSA total y el SSA de los microporos de los materiales de partida y las variantes que se obtuvieron. En la Tabla 10 se reporta que el SSA para la muestra Pi que son de $501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de la que el 76 % corresponde a microporos con un volumen de $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Mientras que para LV es de $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que está compuesta por el 8 % de microporos con un volumen de $0,38 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ que concuerda con los valores de CS encontrados.

Por otra parte, el área superficial para las muestras PC150A y PC150S, que son los CAs con los valores de CSs más altos, es de 1 079 y 1 176 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de microporo (V_{micro}) de 0,4 y 0,32 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, la muestra PC150A tiene un 73 % de microporos vs el 53 % que tiene PC150S, explicando así que esta última tenga mayor CS.

Por el contrario, al comparar el área superficial de PI150A y PB150A respecto a PI150S y PC150S, hay una disminución en SSA y V_{micro} , además que el porcentaje de microporos ocupa alrededor del 70 %, con lo que se sustentan los valores de CS en cada caso.

Tabla 10

Comparación entre los valores del análisis de la superficie BET.

Muestras	SSA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	SSA _{micro} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V _{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V _{meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	% de microporos (SSA _{micro} / SSA _{total})
Pi	501	383	0,26	0,17	0,09	2,1	76
LV	9,2	0,8	$4,6 \times 10^{-3}$	$0,38 \times 10^{-3}$	$4,22 \times 10^{-3}$	2,0	8
PC150A	1 079	782,5	0,59	0,40	0,19	2,2	73
PC150S	1 176	625,8	0,69	0,32	0,37	2,3	53
PC150L	448	350,5	0,25	0,18	0,07	2,2	78
PI150A	697	535,8	0,37	0,27	0,10	2,1	77
PI150S	437	306	0,25	0,16	0,09	2,2	70
PB150A	902	594,5	0,50	0,30	0,20	2,2	66
PB150S	755	538,2	0,41	0,27	0,14	2,1	71

4.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad de los materiales se puede establecer por DRX. En la Figura 27 se muestran los difractogramas para las muestras LV, PC150A, PC150S y PC150L en el rango de 2θ de $5^\circ - 80^\circ$. Los picos representativos para estructuras gráficas están dados por los planos cristalográficos de d_{002} que ocupa la posición $\sim 24^\circ$ y d_{100} a $\sim 44^\circ$ (Taslim et al., 2022; J. Wang et al., 2022). La presencia del pico en 31° en el difractograma del material LV con mayor intensidad respecto a PC150A, PC150S y PC150, puede corresponderse a residuos presentes de X_2CO_3 (Taslim et al., 2022) que están en mayor cantidad en este material, como lo demuestra el contenido de K en la Tabla 8.

Se sabe que el tamaño y espesor de cristalita (L_a y L_c , respectivamente) tienen una relación inversa respecto al SSA (Taslim et al., 2022). Por lo que, en base a la información encontrada para los parámetros de red determinado por DRX (Tabla 11), se podría esperar que, si L_c y L_a son más grandes en un material, el valor de SSA será menor. Sin embargo, según esto PC150A y PC150L deberían tener un área superficial mayor respecto a PC150S, y no es así. Esto puede deberse a la cantidad de microporos de los dos primeros materiales ($\sim 70\%$) que es superior a la del PC150S que tiene una microporosidad del $\sim 50\%$, proyectándose este valor en una mayor SSA, lo que a su vez explicaría por qué tiene una mayor capacitancia.

Figura 27

Difractogramas de LV, PC150A, PC150S y PC150L.

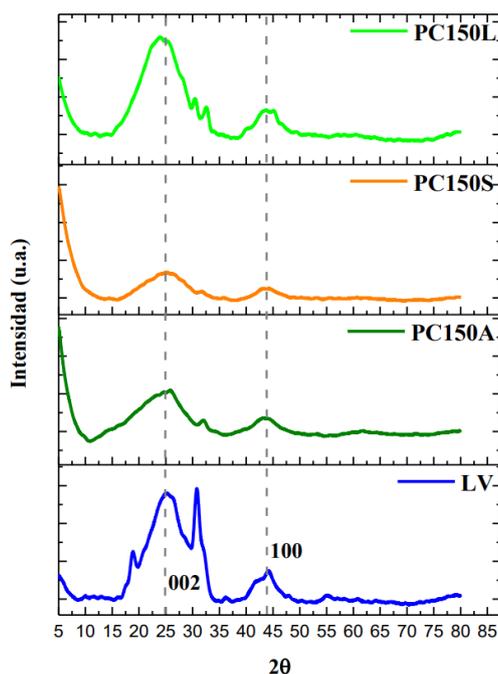


Tabla 11

Parámetros de red determinado por DRX para los difractogramas de los CA.

	2θ (°)		β (rad)		d ₀₀₂ (nm)	d ₁₀₀ (nm)	Lc (nm)	La (nm)
	(002)	(100)	(002)	(100)				
LV	25,1	43,6	0,134	0,080	0,36	0,2	1,06	3,82
PC150A	24,2	43,5	0,171	0,093	0,37	0,2	0,83	3,28
PC150S	24,9	44,0	0,153	0,084	0,36	0,2	0,93	3,64
PC150L	24,2	44,1	0,162	0,093	0,37	0,2	0,88	3,29

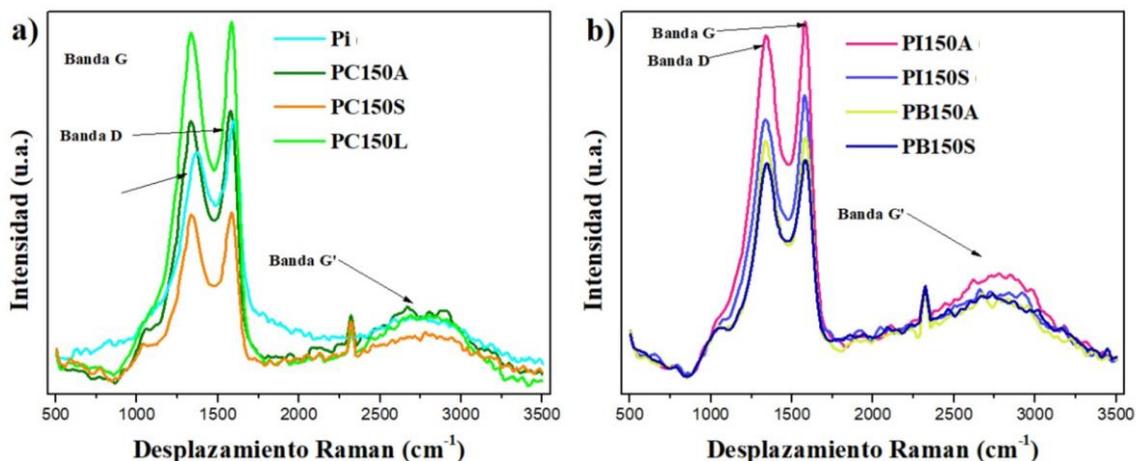
4.3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica convencional para los estudios de estructuras de carbono por la sensibilidad que presenta al medir el grado de desorden estructural asociado a los movimientos de doble resonancia de carbonos terminales con hibridación sp^3 y sp^2 , que está representado por la banda D a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$; y la banda G asignada al desplazamiento en el plano de los carbonos enlazados a las formas hexagonales y la forma de red gráfica con hibridación sp^2 presente a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (Mohamedkhair et al., 2020). Otra banda que suele presentarse en los espectros Raman de materiales carbonosos es la banda G' a $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$, que aparece con frecuencia en el grafeno sin defectos y depende del número de capas de las redes gráficas.

La relación entre la intensidad de la banda D y G (I_D/I_G) es un parámetro comúnmente utilizado como indicativo del grado de desorden de la estructura carbonosa. Por ejemplo, un valor típico para el carbón gráfico es $I_D/I_G \sim 0,78$ (Jawhari et al., 1995) que representa estructuras ordenadas. Por lo tanto, el incremento de este parámetro refleja el incremento en el desorden estructural por la cantidad de defectos. Los valores de la relación de I_D/I_G para los CAs correspondientes a una temperatura de pretratamiento de 150 °C están recogidos en la Tabla 12 y que se calcularon mediante los datos obtenidos por el análisis de deconvolución de los espectros (ver Anexo 4 y 5) de las Figuras 28a y 28b.

Figura 28

Espectros Raman de las muestras sintetizadas utilizando una temperatura de pretratamiento de 150 °C obtenidos con un láser de 532 nm.



Los datos de la Tabla 12 indican que estos carbones presentan un grado de desorden bastante mayor (aproximadamente un 125 %) respecto al reportado para el carbón grafitico. Los valores del tamaño de cristalita y la distancia entre defectos. Cabría destacar que el material Pi es el que presenta un valor más bajo de I_D/I_G (menor desorden); mientras que el grado de desorden es similar en los CA de PI150A, PI150S, PB150S y PC150L. Estos valores están relacionados con el tamaño de cristalita, lo que da como resultado un mayor tamaño para el Pi (16 nm) y seguido de otros materiales como PC150L, PI150S y PB150A (11 nm). En cuanto a la distancia entre defectos, Pi y PC150S son los que presentan el mayor y menor valor respectivamente, pero por otra parte son las muestras con menor y mayor SSA, respectivamente, lo que permite afirmar que el número de defectos en la red gráfica es independiente del tamaño de cristalita y de la porosidad del material.

Tabla 12

Parámetros calculados para I_D/I_G .

Muestra	Banda D (cm ⁻¹)	$I_D(\sum A_D)$ (u.a.)	Banda G (cm ⁻¹)	$I_G(\sum A_G)$ (u.a.)	Banda G' (cm ⁻¹)	I_D/I_G ($\pm 0,1$)	L_a nm	L_D nm
Pi	1 370	83734	1 605	84823	2 759	0,98	16,8	12
PC150A	1 340	122716	1 582	71157	2 792	1,72	9,6	9
PC150S	1 344	71918	1 584	42194	2 800	1,70	9,8	9
PC150L	1 342	63635	1 585	42393	2 779	1,50	11,1	10
PI150A	1 346	111460	1 586	68399	2 789	1,63	10,2	9
PI150S	1 342	74590	1 580	47706	2 804	1,56	10,6	10
PB150A	1 341	65162	1 585	45425	2 770	1,43	11,6	10
PB150S	1 344	60727	1 589	37913	2 779	1,60	10,3	10

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron con éxito carbones activados a partir de las hojas de la corona de la piña (*Ananas comosus*) utilizando un esquema de síntesis que combina los CO_3^{2-} recuperados de ceniza de madera de Molle (*Schinus molle L.*) como agente de pretratamiento y la fermentación con levaduras de panificación. Se observó que el área superficial alcanza un valor máximo cuando se incrementa la temperatura de pretratamiento respondiendo así a la pregunta de investigación, alcanzando así para el mejor de los materiales (PC150S) un área de $1177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un volumen de microporo de $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una superficie con una riqueza del 52 % de microporos. Este material muestra una capacitancia específica de 159 F g^{-1} a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} en H_2SO_4 1 mol L^{-1} y de 182 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ en KOH 1 mol L^{-1} , con una densidad de energía de $14,2 \text{ mWh kg}^{-1}$ y una densidad de potencia de 200 mW kg^{-1} en un sistema de tres electrodos. Además, los análisis fisicoquímicos complementarios realizados con las técnicas de SEM-EDX, FTIR, DRX y Raman, confirmaron la estructura amorfa y porosa de los materiales carbonosos. Los resultados de FTIR y EDX confirman la presencia de O en la superficie del material que se asocia con los procesos redox de las quinonas observados en la CV. Por lo tanto, el proceso de síntesis de carbón activado desarrollado se puede clasificar como un esquema de síntesis verde que permite la obtención de un CA poroso con buenas propiedades electroquímicas.

Recomendaciones

Se propone evaluar la capacidad de la ceniza como agente de pretratamiento incrementando la temperatura hasta 200 °C, además de que el tiempo de pretratamiento puede ampliarse.

Se propone evaluar el efecto de la temperatura de la pirolisis a valores inferiores de 900 °C para la obtención de carbones activos, a fin de que se puedan obtener materiales con diferentes características estructurales.

Se propone evaluar la ceniza como agente activante al incrementar la concentración de bicarbonatos y carbonatos disueltos en el agua de ceniza para sintetizar carbones activos, al mismo tiempo que se pueda aplicar a otras biomásas.

Se propone recuperar el alcohol que se forma durante la fermentación para cuantificar, caracterizar y evaluar posibles aplicaciones.

Se propone evaluar la estabilidad de los PC150A y PC150S en celda de 3 electrodos mediante análisis de curva de carga-descarga.

Se propone evaluar la capacitancia y estabilidad de los PC150A y PC150S en celda de 2 electrodos mediante análisis de voltamperometría cíclica, curva de carga/descarga e impedancia electroquímica.

Referencias

- Activated carbon. (2020). In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00090>
- Ahmad, T., Murtaza, Shah, S. S., Khan, S., Khan, A. A., Ullah, N., Oyama, M., & Aziz, M. A. (2023). Preparation and electrochemical performance of *Convolvulus arvensis*-derived activated carbon for symmetric supercapacitors. *Materials Science and Engineering: B*, 292, 116430. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116430>
- Ajay, K. M., & Dinesh, M. N. (2021). Performance studies of bamboo based nano activated carbon electrode material for supercapacitor applications. *Materials Today: Proceedings*, 46, 4510–4514. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.691>
- Arun, J., Sasipraba, T., Gopinath, K. P., Priyadharsini, P., Nachiappan, S., Nirmala, N., Dawn, S. ., Thuy Lan Chi, N., & Pugazhendhi, A. (2022). Influence of biomass and nanoadditives in dark fermentation for enriched bio-hydrogen production: A detailed mechanistic review on pathway and commercialization challenges. *Fuel*, 327, 125112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125112>
- Ash in atmospheric chemistry. (2014). In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00467>
- Astuti, W., Sulistyaningsih, T., Kusumastuti, E., Thomas, G. Y. R. S., & Kusnadi, R. Y. (2019). Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal. *Bioresource Technology*, 287, 121426. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121426>
- Baena-Moncada, A. M., Bazan-Aguilar, A., Pastor, E., & Planes, G. Á. (2019). Methanol conversion efficiency to CO₂ on PtRu nanoparticles supported catalysts, a DEMS study. *Journal of Power Sources*, 437, 226915. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226915>
- Bashid, H. A. A., Lim, H. N., Hafiz, S. M., Andou, Y., Altarawneh, M., Jiang, Z. T., & Huang, N. M. (2018). Modification of Carbon-Based Electroactive Materials for Supercapacitor Applications. In *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications* (pp. 393–413). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813574-7.00016-2>

- Bazan-Aguilar, A., Ponce-Vargas, M., Caycho, C. L., La Rosa-Toro, A., & Baena-Moncada, A. M. (2020). Highly Porous Reduced Graphene Oxide-Coated Carbonized Cotton Fibers as Supercapacitor Electrodes. *ACS Omega*, 5(50), 32149–32159. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02370>
- Bazan Aguilar, A. Y. J. (2019). Preparación de electrocatalizadores de Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con óxido de grafeno reducido para la generación de hidrógeno [Universidad Nacional de Ingeniería - UNI]. http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/20.500.14076/21299/1/bazan_ay.pdf
- Bi, Z., Kong, Q., Cao, Y., Sun, G., Su, F., Wei, X., Li, X., Ahmad, A., Xie, L., & Chen, C.-M. (2019). Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(27), 16028–16045. <https://doi.org/10.1039/C9TA04436A>
- Biomass. (2020). In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.B00660>
- Blal, M., Benatallah, A., NeÇaibia, A., Lachtar, S., Sahouane, N., & Belasri, A. (2019). Contribution and investigation to compare model parameters of (PEMFC), comprehensive review of fuel cell models and their degradation. *Energy*, 168, 182–199. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.11.095>
- Brandon Emme, Youngsville; Don Higgins, F. (2009). *Methods for Producing Charcoal and Uses Thereof* (Patent No. US 2011 0212487A1).
- Brousse, T., Crosnier, O., Bélanger, D., & Long, J. W. (2017). Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Devices. *Metal Oxides in Supercapacitors*, 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810464-4.00001-2>
- Bustamante Vásquez, A. (2019). Influencia de la temperatura de fermentación en las características fisicoquímicas de la chicha de jora, evaluados en dos variedades de germinados de maíz (zea mayz l.), Inia 603 y Marginal 28. [Universidad Nacional de Cajamarca]. [https://repositorio.unc.edu.pe/bitstream/handle/unc/3150/influencia de la temperatura de fermentación en las características fisicoquímicas de la chicha d.pdf?sequence=1&isallowed=y](https://repositorio.unc.edu.pe/bitstream/handle/unc/3150/influencia%20de%20la%20temperatura%20de%20fermentaci%C3%B3n%20en%20las%20caracter%C3%ADsticas%20fisicoqu%C3%ADmicas%20de%20la%20chicha%20d.pdf?sequence=1&isallowed=y)
- Câmara, A. A., & Sant’Ana, A. S. (2021). Advances in yeast preservation: physiological aspects for cell perpetuation. *Current Opinion in Food Science*, 38, 62–70.

<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.10.019>

- Cando Molina, M. J., & Ochoa Avilés, M. C. (2015). “Caracterización del proceso tradicional del pelado de maíz con ceniza a ser utilizado como estrategia de detoxificación de aflatoxinas y fumonisinas. caso de estudio: Nabón – Ecuador”. [Universidad de Cuenca]. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/29634/1/TESIS.pdf>
- Carbon*. (2020). IUPAC Compendium of Chemical Terminology; IUPAC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.C00821>
- Chu, X., Meng, F., Deng, T., & Zhang, W. (2021). Metal organic framework derived porous carbon materials excel as an excellent platform for high-performance packaged supercapacitors. *Nanoscale*, 13(11), 5570–5593. <https://doi.org/10.1039/D1NR00160D>
- Conder, J., Fic, K., & Matei Ghimbeu, C. (2019). Supercapacitors (electrochemical capacitors). *Char and Carbon Materials Derived from Biomass*, 383–427. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814893-8.00010-9>
- Dahadha, S., Amin, Z., Bazayar Lakeh, A. A., & Elbeshbishy, E. (2017). Evaluation of Different Pretreatment Processes of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biomethane Production. *Energy & Fuels*, 31(10), 10335–10347. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02045>
- Daochalermwong, A., Chanka, N., Songsrirote, K., Dittanet, P., Niamnuy, C., & Seubsai, A. (2020). Removal of Heavy Metal Ions Using Modified Celluloses Prepared from Pineapple Leaf Fiber. *ACS Omega*, 5(10), 5285–5296. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04326>
- Deb Nath, N. C., Shah, S. S., Qasem, M. A. A., Zahir, M. H., & Aziz, M. A. (2019). Defective Carbon Nanosheets Derived from Syzygium cumini Leaves for Electrochemical Energy-Storage. *ChemistrySelect*, 4(31), 9079–9083. <https://doi.org/10.1002/slct.201900891>
- Devi, A., Singh, A., Bajar, S., Pant, D., & Din, Z. U. (2021). Ethanol from lignocellulosic biomass: An in-depth analysis of pre-treatment methods, fermentation approaches and detoxification processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105798. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105798>

- Dsoke, S., Pfeifer, K., & Zhao, Z. (2021). *The role of nanomaterials for supercapacitors and hybrid devices* (pp. 99–136). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821434-3.00001-6>
- Du, W., Zhang, Z., Du, L., Fan, X., Shen, Z., Ren, X., Zhao, Y., Wei, C., & Wei, S. (2019). Designing synthesis of porous biomass carbon from wheat straw and the functionalizing application in flexible, all-solid-state supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 797, 1031–1040. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.05.207>
- Dubey, P., Shrivastav, V., Gupta, B., Hołdyński, M., Nogala, W., & Sundriyal, S. (2022). Diffusion and surface charge studies of waste cow dung derived highly porous carbon as a facile electrode for solid-state supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, 130, 109529. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109529>
- Bazan Aguilar, A. Y. J. (2019). *PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE Ni y NiCo SOPORTADOS EN FIBRAS DE CARBÓN MODIFICADAS CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO* [Universidad Nacional de Ingeniería - UNI]. http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/20.500.14076/21299/1/bazan_ay.pdf
- Dyjak, S., Kiciński, W., Norek, M., Dyjak, M., & Cudziło, S. (2019). Carbide-derived carbon obtained via bromination of titanium carbide: Comparative analysis with chlorination and hydrogen storage studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 273, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.037>
- Gajda, I., Greenman, J., & Ieropoulos, I. A. (2018). Recent advancements in real-world microbial fuel cell applications. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 78–83. <https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2018.09.006>
- Gopalakrishnan, A., & Badhulika, S. (2020). Effect of self-doped heteroatoms on the performance of biomass-derived carbon for supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 480, 228830. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228830>
- Hamsan, M. H., B. Aziz, S., Nofal, M. M., Brza, M. A., Abdulwahid, R. T., Hadi, J. M., Karim, W. O., & Kadir, M. F. Z. (2020). Characteristics of EDLC device fabricated from plasticized chitosan: MgCl₂ based polymer electrolyte. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10635–10646. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.096>

- Han, X., Lu, L., Zheng, Y., Feng, X., Li, Z., Li, J., & Ouyang, M. (2019). A review on the key issues of the lithium-ion battery degradation among the whole life cycle. *ETransportation, 1*, 100005. <https://doi.org/10.1016/J.ETRAN.2019.100005>
- Härmas, R., Palm, R., Kurig, H., Puusepp, L., Pfaff, T., Romann, T., Aruväli, J., Tallo, I., Thomberg, T., Jänes, A., & Lust, E. (2021). Carbide-Derived Carbons: WAXS and Raman Spectra for Detailed Structural Analysis. *C, 7*(1), 29. <https://doi.org/10.3390/c7010029>
- Hbilate, Z., Naimi, Y., & Takky, D. (2019). Modelling operation of proton exchange membrane fuel cells - A brief review of current status. *Materials Today: Proceedings, 13*, 889–898. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.04.053>
- Hu, Z., Xu, L., Li, J., Xu, X., Song, Z., Ouyang, M., & Du, X. (2019). The uniformity and consistency analysis of a fuel cell stack with multipoint voltage-monitoring method. *Energy Procedia, 158*, 2118–2125. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2019.01.486>
- Jager, H. I., Griffiths, N. A., Hansen, C. H., King, A. W., Matson, P. G., Singh, D., & Pilla, R. M. (2022). Getting lost tracking the carbon footprint of hydropower. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 162*, 112408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112408>
- Jawhari, T., Roid, A., & Casado, J. (1995). Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon, 33*(11), 1561–1565. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-V](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V)
- Jha, M. K., & Subramaniam, C. (2022). Characterization of microsupercapacitors. In *Microsupercapacitors* (pp. 117–162). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102888-9.00002-1>
- Jiang, C., Yakaboylu, G. A., Yumak, T., Zondlo, J. W., Sabolsky, E. M., & Wang, J. (2020). Activated carbons prepared by indirect and direct CO₂ activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes. *Renewable Energy, 155*, 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.111>
- Jiang, Z., Rahman Mahmud, A., Maneengam, A., Nassani, A. A., Haffar, M., & The Cong, P. (2022). Non linear effect of Biomass, fossil fuels and renewable energy usage on the economic Growth: Managing sustainable development through energy sector. *Fuel, 326*, 124943. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124943>

- Li, M., Xiao, H., Zhang, T., Li, Q., & Zhao, Y. (2019). Activated Carbon Fiber Derived from Sisal with Large Specific Surface Area for High-Performance Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(5), 4716–4723. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04607>
- Li, X., & Zheng, Y. (2017). Lignin-enzyme interaction: Mechanism, mitigation approach, modeling, and research prospects. *Biotechnology Advances*, 35(4), 466–489. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.03.010>
- Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress in Materials Science*, 135, 101089. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>
- Lian, Y., Ni, M., Zhou, L., Chen, R., & Yang, W. (2018). Synthesis of Biomass-Derived Carbon Induced by Cellular Respiration in Yeast for Supercapacitor Applications. *Chemistry – A European Journal*, 24(68), 18068–18074. <https://doi.org/10.1002/chem.201803836>
- Lin, R.-H., Xi, X.-N., Wang, P.-N., Wu, B.-D., & Tian, S.-M. (2019). Review on hydrogen fuel cell condition monitoring and prediction methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11), 5488–5498. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.09.085>
- Los principales países productores de piña del mundo.* (2021). Atlas Big.
- Lü, Y., Zhan, W., He, Y., Wang, Y., Kong, X., Kuang, Q., Xie, Z., & Zheng, L. (2014). MOF-Templated Synthesis of Porous Co₃O₄ Concave Nanocubes with High Specific Surface Area and Their Gas Sensing Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(6), 4186–4195. <https://doi.org/10.1021/am405858v>
- Maji, S., Chaudhary, R., Shrestha, R. G., Shrestha, R. L., Demir, B., Searles, D. J., Hill, J. P., Yamauchi, Y., Ariga, K., & Shrestha, L. K. (2021). High-Performance Supercapacitor Materials Based on Hierarchically Porous Carbons Derived from *Artocarpus heterophyllus* Seed. *ACS Applied Energy Materials*, 4(11), 12257–12266. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02051>
- Massing, J., van der Schoot, N., Kähler, C. J., & Cierpka, C. (2019). A fast start up system for microfluidic direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(48), 26517–26529. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.08.107>

- Me, M. F. H., & Bakar, M. H. A. (2019). Tubular ceramic performance as separator for microbial fuel cell: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.08.115>
- Mecánica, I., Jaramillo, N., Hoyos, D., & Santa, J. F. (2016). *Composites with pineapple-leaf fibers manufactured by layered compression molding* *Compuestos de fibra de hoja de piña fabricados mediante moldeo por compresión por capas*. 18(2), 151–162.
- Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego. (2021). <https://www.gob.pe/institucion/midagri/noticias/486036-produccion-de-principales-frutas-y-verduras-en-2020-sumo-mas-de-s-8-mil-millones-generando-mas-ingresos-a-la-agricultura-familiar>. 2021-06-02.
- Modgil, S., Dwivedi, Y. K., Rana, N. P., Gupta, S., & Kamble, S. (2022). Has Covid-19 accelerated opportunities for digital entrepreneurship? An Indian perspective. *Technological Forecasting and Social Change*, 175, 121415. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2021.121415>
- Mohamedkhair, A. K., Aziz, M. A., Shah, S. S., Shaikh, M. N., Jamil, A. K., Qasem, M. A. A., Buliyaminu, I. A., & Yamani, Z. H. (2020). Effect of an activating agent on the physicochemical properties and supercapacitor performance of naturally nitrogen-enriched carbon derived from Albizia procera leaves. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(7), 6161–6173. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.017>
- Museo de Antropología, Arqueología, e H. del P. (2008). *Molle - Schinus molle*. <https://animalesyplantasdeperu.blogspot.com/2008/11/molle-schinus-molle.html>
- Nguyen, T. T., Rahmatika, A. M., Miyauchi, M., Cao, K. L. A., & Ogi, T. (2021). Synthesis of High Specific Surface Area Macroporous Pectin Particles by Template-Assisted Spray Drying. *Langmuir*, 37(14), 4256–4266. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00232>
- Nishi, Y., & Inagaki, M. (2016). Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization. In *Materials Science and Engineering of Carbon* (pp. 227–247). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00011-8>
- Obregón Cruz, A. R. (2018). *Resistencia a la Compresión de Ladrillo de Concreto, Sustituyendo un 15 % al Cemento, por Arcilla en un 10% y Cenizas de Hoja de Schinus (MOLLE) en un 5%* [Universidad San Pedro]. http://repositorio.usanpedro.edu.pe/bitstream/handle/USANPEDRO/8042/Tesis_598

- Om Prakash, M., Raghavendra, G., Ojha, S., & Panchal, M. (2020). Characterization of porous activated carbon prepared from arhar stalks by single step chemical activation method. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.370>
- Pan, Q., Gong, D., & Tang, Y. (2020). Recent progress and perspective on electrolytes for sodium/potassium-based devices. *Energy Storage Materials*, *31*, 328–343. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.025>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *157*(1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Prado, K. S., & Spinacé, M. A. S. (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. *International Journal of Biological Macromolecules*, *122*, 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.187>
- Pavlenko, V., Khosravi H, S., Żółtowska, S., Haruna, A. B., Zahid, M., Mansurov, Z., Supiyeva, Z., Galal, A., Ozoemena, K. I., Abbas, Q., & Jesionowski, T. (2022). A comprehensive review of template-assisted porous carbons: Modern preparation methods and advanced applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *149*, 100682. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100682>
- Preethi, M., G., Kumar, G., Karthikeyan, O. P., Varjani, S., & J., R. B. (2021). Lignocellulosic biomass as an optimistic feedstock for the production of biofuels as valuable energy source: Techno-economic analysis, Environmental Impact Analysis, Breakthrough and Perspectives. *Environmental Technology & Innovation*, *24*, 102080. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102080>
- Quan, C., Jia, X., & Gao, N. (2020). Nitrogen-doping activated biomass carbon from tea seed shell for CO₂ capture and supercapacitor. *International Journal of Energy Research*, *44*(2), 1218–1232. <https://doi.org/10.1002/er.5017>
- Real Academia Española. (2021). *Ceniza*. <https://dle.rae.es/ceniza>
- Reddygunta, K. K. R., Callander, A., Šiller, L., Faulds, K., Berlouis, L., & Ivaturi, A. (2022). Sono-exfoliated graphene-like activated carbon from hazelnut shells for flexible supercapacitors. *International Journal of Energy Research*, *46*(12), 16512–

16537. <https://doi.org/10.1002/er.8314>
- Rendale, S. S., Bhat, T. S., & Patil, P. S. (2022). MnCo₂O₄ nanomaterials based electrodes for supercapacitors. *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 109945. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109945>
- Ribeiro-Soares, J., Oliveros, M. E., Garin, C., David, M. V., Martins, L. G. P., Almeida, C. A., Martins-Ferreira, E. H., Takai, K., Enoki, T., Magalhães-Paniago, R., Malachias, A., Jorio, A., Archanjo, B. S., Achete, C. A., & Cançado, L. G. (2015). Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon*, 95, 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.020>
- Rothenberg, G. (2023). A realistic look at CO₂ emissions, climate change and the role of sustainable chemistry. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, 100012. <https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100012>
- Runquist, D., Parachin, N. S., & Hahn-Hägerdal, B. (2010). Challenges in co-fermentation of lignocellulose-derived sugars using baker's yeast. In *Bioalcohol Production* (pp. 224–245). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845699611.3.224>
- Russell, I., & Stewart, G. G. (2022). Distilling yeast and fermentation. In *Whisky and Other Spirits* (pp. 213–236). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822076-4.00030-9>
- Sarno, M. (2019). Nanotechnology in energy storage: the supercapacitors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 179, 431–458. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64337-7.00022-7>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020a). Characterization methods for supercapacitors. In *Materials for Supercapacitor Applications* (pp. 315–372). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2.00005-6>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020b). Electrode materials for supercapacitors. In *Materials for Supercapacitor Applications* (pp. 35–204). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2.00003-2>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020c). Electrolyte materials for supercapacitors. In *Materials for Supercapacitor Applications* (pp. 205–314). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2.00004-4>
- Scibioh, M. A., & Viswanathan, B. (2020d). Supercapacitor: an introduction. In *Materials*

for Supercapacitor Applications (pp. 1–13). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819858-2.00001-9>

Sen, K., & Chatteraj, S. (2021). A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study. In *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management* (pp. 93–125). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00005-1>

Shanmuga Priya, M., Divya, P., & Rajalakshmi, R. (2020). A review status on characterization and electrochemical behaviour of biomass derived carbon materials for energy storage supercapacitors. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *16*, 100243. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100243>

Sharma, M., Rani, S., Pathak, D. K., Bhatia, R., Kumar, R., & Sameera, I. (2021). Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon*, *184*, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.014>

Shen, J., Wang, Q., Zhang, K., Wang, S., Li, L., Dong, S., Zhao, S., Chen, J., Sun, R., Wang, Y., Jian, Z., & Zhang, W. (2019). Flexible carbon cloth based solid-state supercapacitor from hierarchical holothurian-morphological NiCo₂O₄@NiMoO₄/PANI. *Electrochimica Acta*, *320*, 134578. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134578>

Sheng, Y., Lam, S. S., Wu, Y., Ge, S., Wu, J., Cai, L., Huang, Z., Le, Q. Van, Sonne, C., & Xia, C. (2021). Enzymatic conversion of pretreated lignocellulosic biomass: A review on influence of structural changes of lignin. *Bioresource Technology*, *324*, 124631. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124631>

Shrivastava, A., & Sharma, R. K. (2022). Lignocellulosic biomass based microbial fuel cells: Performance and applications. *Journal of Cleaner Production*, *361*, 132269. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132269>

Slate, A. J., Whitehead, K. A., Brownson, D. A. C., & Banks, C. E. (2019). Microbial fuel cells: An overview of current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *101*, 60–81. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.09.044>

Sodtipinta, J., Ieosakulrat, C., Poonyayant, N., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., Amornsakchai, T., & Pakawatpanurut, P. (2017). Interconnected open-channel carbon nanosheets derived from pineapple leaf fiber as a sustainable active material for

- supercapacitors. *Industrial Crops and Products*, 104, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.015>
- Specht, G. (2022). Improving yeast and fermentation management. In *Managing Wine Quality* (pp. 43–75). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102065-4.00007-9>
- Suárez, L., & Centeno, T. A. (2020). Unravelling the volumetric performance of activated carbons from biomass wastes in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 448, 227413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227413>
- Sun, H., He, W., Zong, C., & Lu, L. (2013). Template-Free Synthesis of Renewable Macroporous Carbon via Yeast Cells for High-Performance Supercapacitor Electrode Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(6), 2261–2268. <https://doi.org/10.1021/am400206r>
- Vázquez, H.J., & Dacosta, O. (2007). Fermentación alcohólica: Una opción para la producción de energía renovable a partir de desechos agrícolas. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 8(4), 249–259. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432007000400004&lng=es&tlng=es.
- Virya, A., & Lian, K. (2021). A review of neutral pH polymer electrolytes for electrochemical capacitors: Transitioning from liquid to solid devices. *Materials Reports: Energy*, 1(1), 100005. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2020.12.002>
- Viswanathan, B., & Viswanathan, B. (2017). Supercapacitors. *Energy Sources*, 315–328. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00013-7>
- Viviescas, C., Lima, L., Diuana, F. A., Vasquez, E., Ludovique, C., Silva, G. N., Huback, V., Magalar, L., Szklo, A., Lucena, A. F. P., Schaeffer, R., & Paredes, J. R. (2019). Contribution of Variable Renewable Energy to increase energy security in Latin America: Complementarity and climate change impacts on wind and solar resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113, 109232. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.06.039>
- Wang, J., Zhang, X., Li, Z., Ma, Y., & Ma, L. (2020). Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 451, 227794. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227794>
- Wani, A. K., Rahayu, F., Fauziah, L., & Suhara, C. (2023). Advances in safe processing of

- sugarcane and bagasse for the generation of biofuels and bioactive compounds. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, 100549. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100549>
- Xu, H., Li, B., & Mu, X. (2016). Review of Alkali-Based Pretreatment To Enhance Enzymatic Saccharification for Lignocellulosic Biomass Conversion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(32), 8691–8705. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01907>
- Yusin, S. I., & Bannov, A. G. (2017). Synthesis of composite electrodes for supercapacitors based on carbon materials and the metal oxide/metal hydroxide system. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(3), 475–482. <https://doi.org/10.1134/S2070205117030261>
- Zhai, Z., Zhang, L., Du, T., Ren, B., Xu, Y., Wang, S., Miao, J., & Liu, Z. (2022). A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials & Design*, 221, 111017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>
- Zhang, C., Zhai, H., Cao, L., Li, X., Cheng, F., Peng, L., Tong, K., Meng, J., Yang, L., & Wang, X. (2022). Understanding the complexity of existing fossil fuel power plant decarbonization. *IScience*, 25(8), 104758. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104758>
- Zhang, G., Guan, T., Wang, N., Wu, J., Wang, J., Qiao, J., & Li, K. (2020). Small mesopore engineering of pitch-based porous carbons toward enhanced supercapacitor performance. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125818. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125818>
- Zhang, L., Shen, X., Ai, K., Cui, X., Wang, H., & Zheng, W. (2019). sp² C-Dominant O-Doped Hierarchical Porous Carbon for Supercapacitor Electrodes. *ACS Applied Energy Materials*, 2(10), 7009–7018. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.9b00661>
- Zhang, X., Lu, Q., Liu, H., Li, K., & Wei, M. (2020). Nature-inspired design of NiS/carbon microspheres for high-performance hybrid supercapacitors. *Applied Surface Science*, 528, 146976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146976>
- Zheng, Y., Li, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Wang, D., Wang, P., Wong, A. C. Y., Hsieh, Y. S. Y., & Wang, D. (2022). Recent Advances in Bioutilization of Marine Macroalgae Carbohydrates: Degradation, Metabolism, and Fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(5), 1438–1453. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c07267>

Zhou, L., Li, C., Liu, X., Zhu, Y., Wu, Y., & van Ree, T. (2018). Metal oxides in supercapacitors. In *Metal Oxides in Energy Technologies* (pp. 169–203). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811167-3.00007-9>

Anexo 1

Titulación volumétrica del agua de ceniza con HCl 0,05 mol L⁻¹, utilizando fenolftaleína y naranja de metilo como soluciones indicadoras.

a) Estandarización de reactivos

Se preparó una disolución de NaOH 0,05 mol L⁻¹ y se estandarizó utilizando 0,1101 g de ftalato ácido de potasio disuelto en 20 mL de agua ultrapura; se añadieron 2 gotas del indicador fenolftaleína y se procedió a la valoración hasta que se observó el viraje de color, de incoloro a un rosa tenue. El ensayo se replicó 3 veces determinando que el volumen promedio de gasto fue de 10,20 mL, lo que da como resultado que la concentración del NaOH es de 0,0529 mol L⁻¹. Inmediatamente después de estandarizar la disolución de NaOH, se utilizó para estandarizar la solución de HCl 0,05 mol L⁻¹.

La estandarización de HCl 0,05 mol L⁻¹ se realizó tomando una alícuota de 10 mL de NaOH 0,0529 mol L⁻¹, se le añadieron 2 gotas de fenolftaleína y después se tituló hasta que se produjo el cambio de incoloro al rosa pálido. El volumen de gasto promedio determinado es de 7,90 mL, por lo tanto, la concentración de HCl es de 0,0669 mol L⁻¹.

b) Análisis de la concentración de HCO₃⁻ y CO₃²⁻ por g de ceniza

Se inició pesando 5 g de ceniza de madera de árbol de Molle. En un matraz se añadieron la ceniza y 20 mL de agua ultrapura. Luego se llevó la mezcla a ebullición por 10 min, se cubrió el matraz con una luna de reloj, para dejarlo enfriar. Una vez frío se filtró. La solución que se obtuvo se denominó agua de ceniza. El agua de ceniza se transfirió a un matraz y se le adicionó agua ultrapura para completar un volumen de 20 mL; a continuación, se le adicionaron 2 gotas de fenolftaleína y se valoró hasta que el color rosa pasó a incoloro, se anotó este primer volumen de gasto que corresponde a la concentración de CO₃²⁻. Enseguida, a la misma muestra se le añadieron 2 gotas de naranja de metilo y se continuó la titulación con HCl hasta el viraje de amarillo a anaranjado, este segundo volumen de gasto corresponde a la concentración de HCO₃⁻.

Las reacciones que se producen durante la titulación de HCO_3^- y CO_3^{2-} se plasman a continuación:



En la Tabla 13 se reportan los volúmenes de gasto obtenidos en la titulación del agua de ceniza. En base a estos resultados se estimó que la concentración total CO_3^{2-} es de $0,0284 \text{ mol L}^{-1}$ por cada 5 g de ceniza de madera del árbol de Molle.

Tabla 13

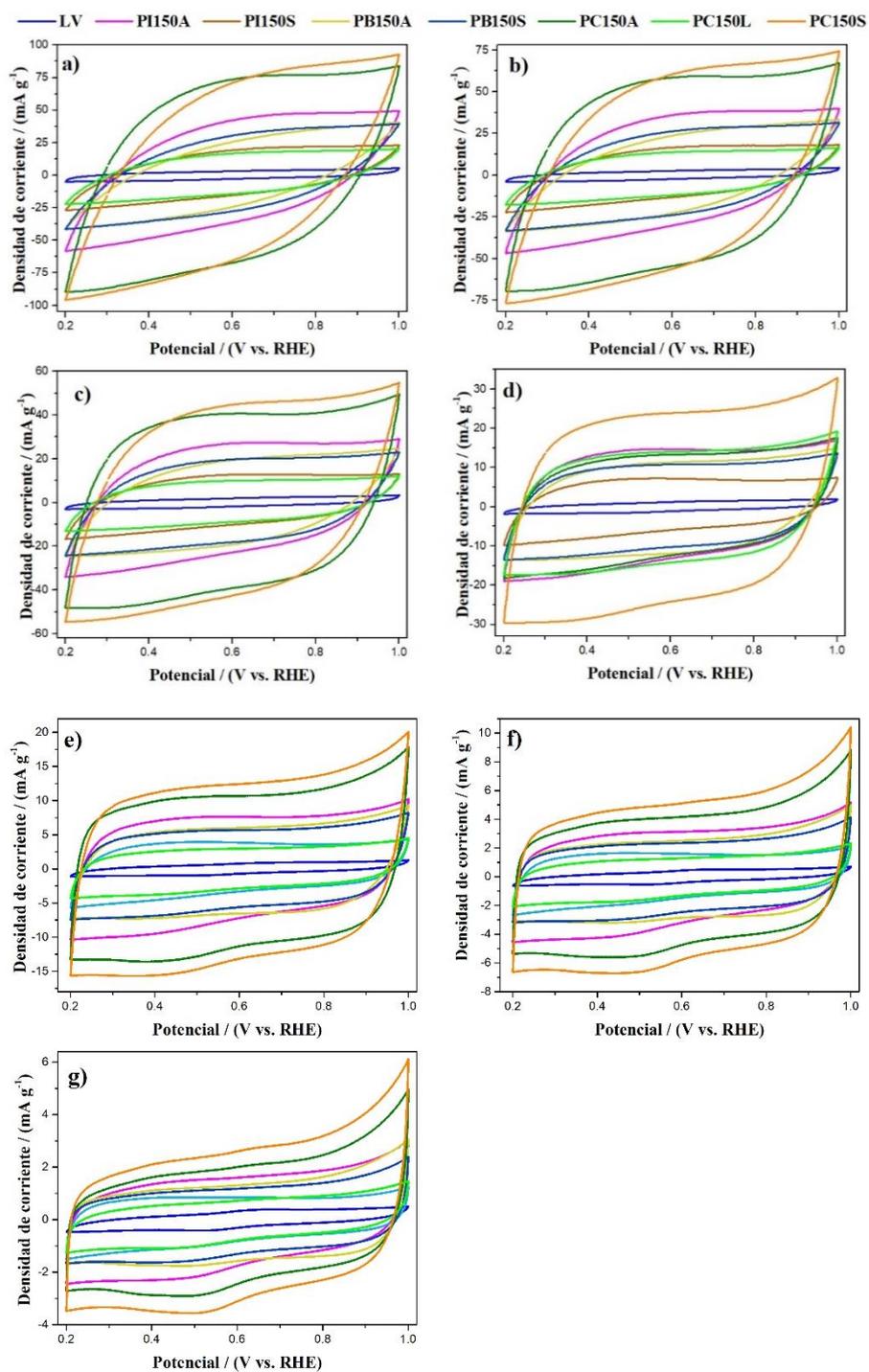
Volúmenes de gasto para el análisis del agua de ceniza valorada con HCl $0,0669 \text{ mol L}^{-1}$.

Número	1 ^{er}	2 ^{do}	[HCO_3^-] (mol L^{-1})	[CO_3^{2-}] (mol L^{-1})	Conc. total (mol L^{-1})
	Volumen de gasto (mL)	Volumen de gasto (mL)			
Bk	0,05	0,05	0	0	-
1	4,30	4,25	0,0144	0,0142	0,0286
2	4,20	4,30	0,0140	0,0144	0,0284
3	4,20	4,25	0,0140	0,0142	0,0282
Promedio					0,0284

Anexo 2

Figura 29

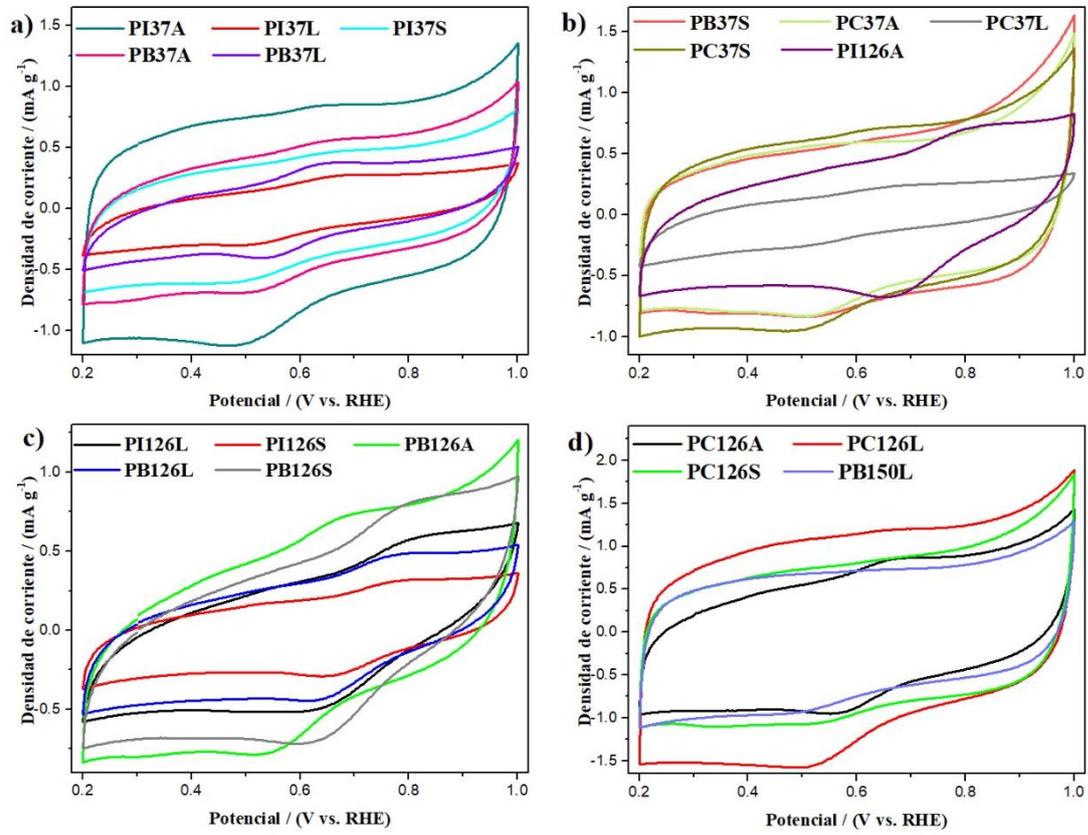
CV en H_2SO_4 1 mol L^{-1} a) 200 mV s^{-1} b) 150 mV s^{-1} c) 100 mV s^{-1} d) 50 mV s^{-1} e) 25 mV s^{-1} f) 10 mV s^{-1} y g) 5 mV s^{-1} de los CA.



Anexo 3

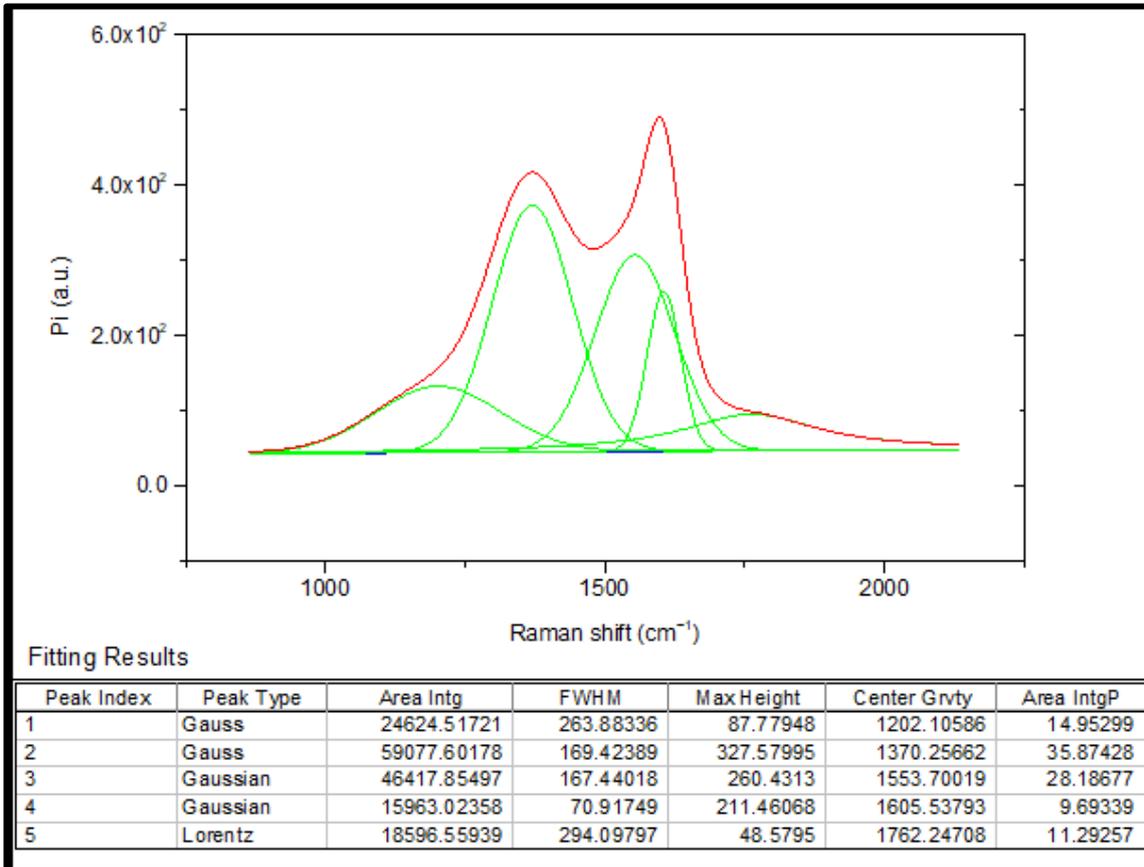
Figura 30

CV en H_2SO_4 1 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} de los CA.



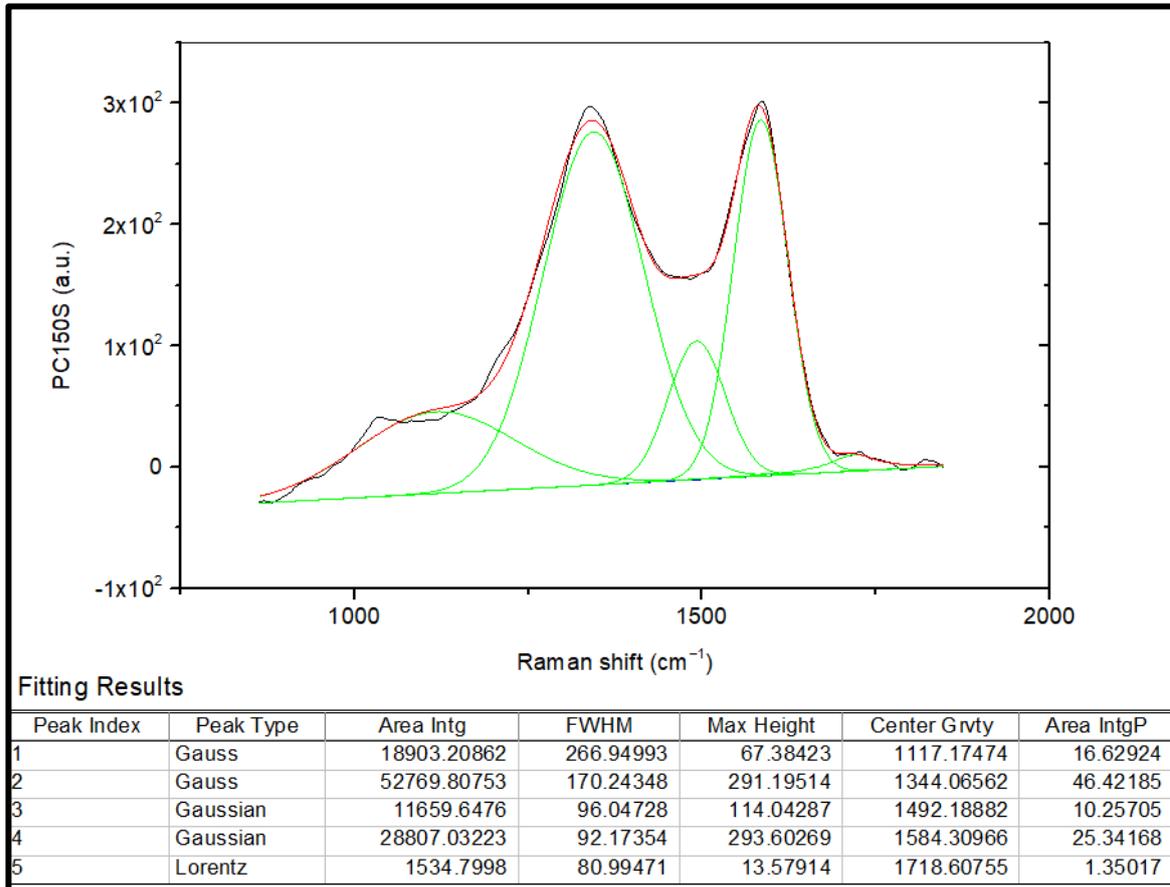
Anexo 4

Análisis de deconvolución del espectro Raman para Pi



Anexo 5

Análisis de deconvolución del espectro Raman para PC150S



Anexo 6

 PERÚ Presidencia del Consejo de Ministros		INDECOPI	INVENTOR	CARGO
S-356-VR1-DITT-23 SITUJ1 0151427-2023 DIRECCIÓN DE INVENCIÓNES Y NUEVAS TECNOLOGÍAS Calle de la Prosa N° 104, San Borja, Lima 01, Perú Telf: 51-1-2247800 Web: www.indecopi.gob.pe		(21) N° de Solicitud:		
(22) Fecha de Ingreso:		FOLIOS <u>31</u> COPIAS <u>—</u>		
IDENTIFICACIÓN DE LA SOLICITUD				
(12) MODALIDAD <input checked="" type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION <input type="checkbox"/> MODELO DE UTILIDAD				
TIPO DE SOLICITUD <input type="checkbox"/> DIVISIONAL N° SOLICITUD DE ORIGEN:				
PUBLICACIÓN DE LA SOLICITUD				
<input type="checkbox"/> SOLICITO QUE CONCLUIDO EL EXAMEN DE FORMA, SE REALICE LA PUBLICACION ANTICIPADA DE LA SOLICITUD				
Solo llenar en caso de Entrada en Fase Nacional PCT				
PCT ENTRADA FASE NACIONAL <input type="checkbox"/> CAPITULO I <input type="checkbox"/> CAPITULO II				
(86) N° SOLICITUD INTERNACIONAL PCT:			FECHA: / /	
(87) N° PUBLICACIÓN INTERNACIONAL PCT:			FECHA: / /	
(54) TÍTULO O DENOMINACIÓN				
MÉTODO DE OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DEL POLVO DE LAS HOJAS DE LA CORONA DE PIÑA (Ananas comosus) MEDIANTE UN PRETRATAMIENTO MIXTO HIDROTHERMAL Y UN PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN DE UN MATERIAL DE ELECTRODO PARA SUPERCAPACITORES				
(71) SOLICITANTE				
APELLIDOS, NOMBRES / RAZÓN SOCIAL UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA				PAIS DE RESIDENCIA PERU
TIPO DE DOCUMENTO DE IDENTIDAD <input type="checkbox"/> DNI <input type="checkbox"/> CARNET DE EXTRANJERIA		N° DOC. DE IDENTIDAD	N° DE RUC 20169004359	SEXO <input checked="" type="checkbox"/> M <input type="checkbox"/> F
EL SOLICITANTE TAMBIÉN ES INVENTOR <input type="checkbox"/> SÍ <input checked="" type="checkbox"/> NO		DIRECCIÓN (Calle, Av., Jr.) Av. Túpac Amaru N° 210, Dirección de Innovación y Transferencia Tecnológica - DITT, Edificio D1 - 2do. PISO; Rimac; Lima; Lima.		
TAMAÑO DE LA EMPRESA <input checked="" type="checkbox"/> MICRO <input type="checkbox"/> PEQUEÑA <input type="checkbox"/> GRANDE	REGIÓN LIMA	PROVINCIA LIMA	DISTRITO RIMAC	
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO ditt.patentes@uni.edu.pe		TELEFONO(S) FIJO(S)	TELEFONO(S) MÓVIL(ES) 965851365	
(72) INVENTOR				
APELLIDOS, NOMBRES LA ROSA TORO GÓMEZ, ADOLFO				PAIS DE RESIDENCIA PERU
TIPO DE DOCUMENTO DE IDENTIDAD <input checked="" type="checkbox"/> DNI <input type="checkbox"/> CARNET DE EXTRANJERIA		N° DOC. DE IDENTIDAD 28314878	SEXO <input checked="" type="checkbox"/> M <input type="checkbox"/> F	
DIRECCIÓN (Calle, Av., Jr.) Av. Túpac Amaru N° 210				
REGIÓN LIMA	PROVINCIA LIMA	DISTRITO RIMAC		
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO		TELEFONO(S) FIJO(S)	TELEFONO(S) MÓVIL(ES) 983511601	
OTROS SOLICITANTES Y/O INVENTORES				

(72) INVENTOR

APELLIDOS, NOMBRES BAENA MONCADA, ANGÉLICA MARIA			PAIS DE RESIDENCIA PERÚ
TIPO DE DOCUMENTO DE IDENTIDAD	N° DOC. DE IDENTIDAD	N° DE RUC	PAIS DE NACIONALIDAD
DNI <input checked="" type="radio"/> CARNET DE EXTRANJERÍA	001246758		COLOMBIA
DIRECCIÓN (Calle, Av., Jr.) AV. TÚPAC AMARU N° 210			
REGION	PROVINCIA	DISTRITO	
LIMA	LIMA	RIMAC	
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO		TELÉFONO(S) FIJOS	TELÉFONO(S) MÓVILES
			955136208

(72) INVENTOR

APELLIDOS, NOMBRES MONJE LÓPEZ, IVONNE ELIANA			PAIS DE RESIDENCIA PERÚ
TIPO DE DOCUMENTO DE IDENTIDAD	N° DOC. DE IDENTIDAD	N° DE RUC	PAIS DE NACIONALIDAD
DNI <input checked="" type="radio"/> CARNET DE EXTRANJERÍA	004434582		COLOMBIA
DIRECCIÓN (Calle, Av., Jr.) AV. TÚPAC AMARU N° 210			
REGION	PROVINCIA	DISTRITO	
LIMA	LIMA	RIMAC	
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO		TELÉFONO(S) FIJOS	TELÉFONO(S) MÓVILES
			901417800

(72) INVENTOR

APELLIDOS, NOMBRES ALVIAR SUAREZ, MARTHA ISABEL			PAIS DE RESIDENCIA PERÚ
TIPO DE DOCUMENTO DE IDENTIDAD	N° DOC. DE IDENTIDAD	N° DE RUC	PAIS DE NACIONALIDAD
<input checked="" type="radio"/> DNI CARNET DE EXTRANJERÍA	70021023		PERÚ
DIRECCIÓN (Calle, Av., Jr.) AV. TÚPAC AMARU N° 210			
REGION	PROVINCIA	DISTRITO	
LIMA	LIMA	RIMAC	
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO		TELÉFONO(S) FIJOS	TELÉFONO(S) MÓVILES
			942358812

(72) INVENTOR

APELLIDOS, NOMBRES MUEDAS TAÍPE, GOLFER			PAIS DE RESIDENCIA PERÚ
TIPO DE DOCUMENTO DE IDENTIDAD	N° DOC. DE IDENTIDAD	N° DE RUC	PAIS DE NACIONALIDAD
<input checked="" type="radio"/> DNI CARNET DE EXTRANJERÍA	10604949		PERÚ
DIRECCIÓN (Calle, Av., Jr.) AV. TÚPAC AMARU N° 210			
REGION	PROVINCIA	DISTRITO	
LIMA	LIMA	RIMAC	

Anexo 7



L A P L A T A

CERTIFICADO DE PARTICIPACIÓN

Certificamos que,
Martha I. Alviar Suarez, Gabriel A. Planes, Angélica M. Baena Moncada
han presentado el trabajo titulado
"DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES BASADOS EN CARBÓN BIODERIVADO DE HOJAS DE CORONA DE PIÑA ACTIVADO CON LEVADURA"
en el XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (XXII CAFQI), celebrado en forma virtual los días 19, 21, 23, 27 y 29 de abril de 2021



Ing. Liliانا M. Gassa Dr. Claudio D. Borsarelli
Presidente del Comité Organizador Presidente de la aaiFQ

Anexo 8



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ARAGÓN

Otorga la presente constancia a la:

Bach. Martha Isabel Alviar Suárez

Por su destacada participación como investigador con el tema **“Electrodos para supercapacitores basados en carbón activado obtenido por fermentación con levaduras de hojas de corona de piña”**, en el marco del:

**XIV Congreso Internacional
Multidisciplinario de Investigación**

Organizado por la Secretaría Académica del Programa de Investigación
del 26 al 28 de octubre del 2021.

“Por mi raza hablará el espíritu”
Nezahualcóyotl, Estado de México, octubre 2021


M. en I. Fernando Macedo Chagolla
Director de la FES Aragón


Dr. José Paulo Mejorada Mota
Secretario Académico del
Programa de Investigación

Anexo 9



CONSTANCIA

Los abajo firmantes dejan constancia que el trabajo de investigación:

“Síntesis ecoamigable de carbón activado para su uso como electrodos en supercapacitores: pretratamiento y fermentación de las hojas de la corona de la piña”

Cuyo autor es:

Martha Isabel Alviar Suarez

fue presentado en MODALIDAD ORAL durante el XXX Congreso Peruano de Química - XXX Congreso Italo Latinoamericano de Etnomedicina “Dra Olga Lock de Ugaz” del 16 al 20 de octubre de 2023 en Lima-Perú.

Se expide la presente CONSTANCIA a solicitud del interesado para los fines que considere pertinentes.

Lima, 20 de octubre de 2023


Dra. Ana C. Valderrama Negrón
Presidente
XXX Congreso Peruano de Química
XXX Congreso Italo-Latinoamericano de
Etnomedicina
“Dra. Olga Lock de Ugaz”




Prof. Dr. Luca Rastelli
Secretario General Fundación
SILAE

Anexo 10

ELENA PASTOR TEJERA, CATEDRÁTICA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

INFORMA

Que la estudiante Martha Isabel Alviar Suárez, con número de pasaporte 119193686, procedente de la Universidad Nacional de Ingeniería (Perú), ha realizado una estancia de investigación entre el 30 de junio y el 28 de octubre de 2022 en el Grupo de Ciencias de Superficies y Electrocatálisis, perteneciente al Departamento de Química de la Universidad de La Laguna, del que soy investigadora principal. Esta estancia se enmarca en el proyecto "Desarrollo de supercapacitores para el almacenamiento de energía proveniente de celdas de combustible microbianas. Aplicaciones potenciales en dispositivos portátiles y luminaria led en zonas rurales (401-FONDECYT-2019)".

La Laguna, 5.11.22

Prof. Elena Pastor

