

Síntesis de sustratos 3D carbonosos a partir de melaza para su aplicación en dispositivos de
almacenamiento electroquímico de energía

Laura Katherine León Tarazona y Yefer Oswaldo Bueno Almeyda

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

Natalia Patricia Páez Sánchez

Ingeniera Metalúrgica

Juvencio Vazquez Samperio

Doctor en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia en los Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A nuestros amados padres.

Agradecimientos

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos a las personas que han sido fundamentales en el desarrollo de nuestro proyecto de grado:

A nuestra directora, la Dr. Elcy María Córdoba Tuta, estamos profundamente agradecidos por su inigualable orientación y apoyo. Sus amplios conocimientos y experiencia han sido invaluable para nosotros. Apreciamos enormemente la paciencia, comprensión y confianza que nos ha brindado a lo largo de este arduo proceso.

A nuestros codirectores, la Ing. Natalia Patricia Páez Sánchez y el Dr. Juvencio Vazquez Samperio, les agradecemos de corazón por sus valiosos comentarios, orientación y sugerencias. Sus aportes críticos han contribuido significativamente a mejorar nuestra tesis. Gracias por compartir con nosotros su conocimiento y experiencia, nos han inspirado a ser mejores investigadores y mejores personas.

A nuestros compañeros y profesores del grupo de investigación GIMAT, queremos expresar nuestra gratitud por su constante apoyo y compañerismo. Han sido un pilar fundamental en nuestra trayectoria académica y personal. En especial a la Ing. Edith Díaz, por su apoyo incondicional. Somos verdaderamente afortunados de haber compartido esta etapa de nuestras vidas con personas tan especiales como ustedes.

A nuestros mejores amigos, Álvaro Andrés Cano, María José López y Gabriela Durán, quienes de manera voluntaria y generosa nos acompañaron y apoyaron a lo largo de nuestra vida universitaria. Su presencia y ayuda han sido invaluable, han dejado una huella imborrable en nosotros.

A Juliana Adarme y Briam Villamizar, les agradecemos de todo corazón por su amor, compañía y apoyo incondicional durante este largo proceso. Su presencia nos ha dado fuerza y motivación en los momentos más desafiantes. Estamos eternamente agradecidos por su apoyo constante.

Finalmente, queremos expresar nuestro profundo agradecimiento a nuestros familiares. Su amor incondicional y apoyo inquebrantable han sido la base sólida que nos ha permitido llegar hasta este punto. Gracias por creer en nosotros y acompañarnos en cada paso del camino. Estamos enormemente agradecidos por todo lo que han hecho por nosotros.

Tabla de Contenido

Introducción	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo general.....	14
1.2 Objetivos específicos	14
2. Fundamentación Teórica.....	15
2.1 Carbón vítreo reticulado (CVR).....	15
2.2 Uso de desecho agroindustrial (melaza) en la síntesis del CVR.....	16
2.3 Uso de CVR en el almacenamiento electroquímico de energía.....	18
3. Metodología	20
3.1 Síntesis de espumas CVR a partir de resinas de sacarosa-melaza.	20
3.1.1 Caracterización fisicoquímica de la melaza.....	20
3.1.2 Preparación de resinas de sacarosa-melaza.....	20
3.1.3 Obtención de las espumas CVR.....	21
3.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica de las espumas CVR.....	21
3.2.1 Caracterización de propiedades morfológicas y químicas del CVR.....	22
3.2.2 Caracterización y evaluación del CVR como electrodos en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía.	22
3.3 Ensamblaje del dispositivo.	23
4. Resultados	24
4.1 Caracterización fisicoquímica de las resinas de sacarosa-melaza.	24
4.1.1 Análisis elemental CHNS	24

4.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	26
4.1.3 Refractometría Brix	28
4.1.4 Viscosidad.....	29
4.2 Caracterización de propiedades morfológicas y químicas del CVR.....	31
4.2.1 Microscopía óptica confocal (MOCF).....	31
4.2.2 Espectroscopia Raman	34
4.3 Caracterización electroquímica del CVR.....	36
4.3.1 Ensamblaje del dispositivo	39
5. Conclusiones	44
6. Recomendaciones	45
7. Referencias Bibliográficas	46
8. Apéndices.....	52

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Composición química aproximada de la melaza proveniente de caña panelera</i>	17
Tabla 2. <i>Análisis elemental CHNS de las resinas</i>	25
Tabla 3. <i>Resultados de refractometría Brix</i>	28
Tabla 4. <i>Comportamiento comparativo de la capacitancia volumétrica de algunos electrodos 3D para aplicación de supercapacitores en electrolitos acuosos</i>	43

Lista de Figuras

Figura 1. <i>Ensamblaje del dispositivo</i>	23
Figura 2. <i>FT-IR a diferentes tiempos de polimerización</i>	27
Figura 3. <i>Viscosidad de las resinas sacarosa-melaza</i>	30
Figura 4. <i>Micrografías ópticas confocales de los CVR a diferentes tiempos de polimerización</i> .	32
Figura 5. <i>Parámetros morfológicos de las espumas CVR sintetizadas</i>	33
Figura 6. <i>Espectroscopía Raman a diferentes tiempos de polimerización</i>	35
Figura 7. <i>Caracterización electroquímica de los CVR en medio ácido</i>	37
Figura 8. <i>Caracterización electroquímica de los CVR en diferentes medios</i>	38
Figura 9. <i>Caracterización electroquímica del supercapacitor</i>	41

Lista de Apéndices

Apéndice A. <i>Proceso de fabricación de CVR a partir del método de plantilla de sacrificio</i>	52
Apéndice B. <i>Espuma de sacrificio, impregnada, curada y carbonizada</i>	52
Apéndice C. <i>Resina 48h-100% Melaza (Solidificada)</i>	53
Apéndice D. <i>Parámetros morfológicos de las espumas CVR sintetizadas</i>	53
Apéndice E. <i>Relación de cargas vs. Velocidad de barrido</i>	54

Resumen

Título: Síntesis de sustratos 3D carbonosos a partir de melaza para su aplicación en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía *

Autor: Laura Katherine León Tarazona y Yefer Oswaldo Bueno Almeyda **

Palabras Clave: Almacenamiento de Energía, Melaza, Supercapacitores.

Descripción: La fabricación convencional de carbón vítreo reticulado (CVR) implica el uso de sustancias tóxicas como el fenol, formaldehído, furfurilo o resorcinol. En este trabajo de investigación, se propuso una estrategia fácil y de bajo costo para obtener el CVR con un enfoque sostenible a nivel ambiental al incorporar melaza, un residuo de la industria panelera. El objetivo de la presente contribución es mejorar las propiedades electroquímicas y la retención de energía a largo plazo de los supercapacitores sintetizados a partir de CVR, sin representar riesgos para el medio ambiente y la salud humana, evitando la contaminación del agua y la generación de gases tóxicos. Se evaluó el rendimiento de los CVR fabricados con la técnica de réplica por plantilla de sacrificio a diferentes tiempos de polimerización y porcentajes de melaza. Los resultados revelaron que un tiempo de polimerización de 24 horas y un contenido de melaza del 100% mostraron una mayor estabilidad electroquímica. Los CVR desarrollados se caracterizaron mediante técnicas, como microscopía óptica confocal, SEM, FT-IR y Raman. Finalmente, se ensambló el supercapacitor simétrico empleando el CVR seleccionado como electrodo positivo y negativo, y se le realizaron pruebas electroquímicas como voltamperometría cíclica, curvas de carga y descarga galvanostática y espectroscopía de impedancia electroquímica para evaluar el comportamiento del dispositivo. El dispositivo registró capacidades volumétricas de 334.89, 211.74, 163.72, 137.77, 110.41 y 84.89 mF/cm³ a 5, 10, 15, 20, 30 y 50 mV/s dentro de una ventaja de voltaje de 1.0 V posicionándolo como una opción en aplicaciones de almacenamiento de energía duraderas y sostenibles. Estos hallazgos abren nuevas perspectivas en el desarrollo de materiales y tecnologías para el almacenamiento de energía.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirectores: Natalia Patricia Páez Sánchez. Ingeniera Metalúrgica. Juvencio Vazquez Samperio. Doctor en Tecnología Avanzada

Abstract

Title: Synthesis of 3D carbonaceous substrates from molasses for application in electrochemical energy storage devices*

Author(s): Laura Katherine León Tarazona y Yefer Oswaldo Bueno Almeyda**

Key Words: Molasses, Supercapacitors, Energy Storage.

Description: The conventional manufacture of reticulated vitreous carbon (CVR) involves the use of toxic substances such as phenol, formaldehyde, furfuryl or resorcinol. In this research work, an easy and low-cost strategy was proposed to obtain the CVR with an environmentally sustainable approach by incorporating molasses, a residue from the sugar industry. The objective of this contribution is to improve the electrochemical properties and long-term energy retention of sintered supercapacitors from CVR, without representing risks to the environment and human health, avoiding water pollution and gas generation. The performance of the CVRs manufactured with the replication technique by sacrificial template at different polymerization times and molasses percentages was evaluated. The results revealed that a polymerization time of 24 hours and a molasses content of 100% showed a higher electrochemical stability. The CVRs developed were characterized by techniques such as confocal optical microscopy, SEM, FT-IR and Raman. Finally, the symmetrical supercapacitor was assembled using the selected CVR as positive and negative electrode, and electrochemical tests such as cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge curves, and electrochemical impedance spectroscopy were performed to evaluate the behavior of the device. The device registered volumetric capacities of 334.89, 211.74, 163.72, 137.77, 110.41, and 84.89 mF/cm³ at 5, 10, 15, 20, 30, and 50 mV/s within a 1.0 V voltage lead positioning it as an option in applications durable and sustainable energy storage. These findings open new perspectives in the development of materials and technologies for energy storage.

* Degree Work

** Faculty of Physical Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisers: PhD. Elcy María Córdoba Tuta, Eng. Natalia Patricia Páez Sánchez, Dr. Juvencio Vazquez Samperio

Introducción

La melaza es un residuo generado durante el proceso de cristalización final del azúcar en la industria panelera, está compuesta principalmente por glucosa, fructosa, sacarosa y agua. Se estima que, por cada tonelada de caña de azúcar procesada, se generan entre 30 y 40 kilogramos de melaza, lo que representa una cantidad considerable de este recurso. Es importante destacar que, en el pasado, debido a la falta de métodos eficientes para su reutilización, la melaza solía ser desechada sin ningún tipo de aprovechamiento, siendo arrojada al mar. Esta práctica indiscriminada generaba graves consecuencias ambientales, como la desoxigenación del agua y el deterioro del ecosistema marino (Maddison & Fuller, 2019).

No obstante, en la actualidad se ha logrado encontrar un uso principal y significativo para este residuo. Se ha descubierto que la melaza puede ser aprovechada como un complemento nutricional altamente beneficioso para el ganado bovino, brindando una fuente adicional de nutrientes esenciales como carbohidratos, minerales y vitaminas para su alimentación y salud (Mordenti et al., 2021).

Con el objetivo de incrementar el valor añadido de la melaza, se planteó la posibilidad de obtener sustratos de carbón vítreo reticulado (CVR) a partir de este residuo. El CVR es un material carbonoso de estructura hexagonal en forma de panal, que presenta propiedades que lo hacen adecuado como sustrato para la fabricación de electrodos empleados en dispositivos (estacionarios) de almacenamiento electroquímico de energía. Su alta porosidad, área superficial, conductividad eléctrica, conductividad térmica y baja densidad pueden ser ajustadas y controladas durante el proceso de síntesis del material, lo que lo convierte en una opción prometedora para aplicaciones específicas en el campo de la energía (Walsh et al., 2016). Esta

estrategia de aprovechamiento de la melaza para la obtención de CVR no solo permite darle un nuevo uso a este residuo, sino que también contribuye a la generación de materiales carbonosos con características técnicas optimizadas y a la vez sostenibles desde el punto de vista ambiental.

Investigaciones previas han demostrado que el CVR obtenido a partir de azúcar refinada (sacarosa) mediante el método de réplica con plantilla de sacrificio dopado con heteroátomos de nitrógeno presenta capacidades volumétricas de 3.57, 3.20, 2.25, 1.45, 0.63 F/cm³ a 5, 10, 20, 40, 80 mV/s respectivamente (Vazquez-Samperio et al., 2020). En este contexto, la melaza, al contener entre un 35% y un 50% de azúcares en su composición, surge como una alternativa prometedora para la obtención de CVR (Lagos Burbano & Castro Rincón, 2019). Sin embargo, es importante comprender cómo los componentes de la melaza afectan al material resultante para optimizar el proceso de síntesis y garantizar el rendimiento deseado. Por lo tanto, es necesario realizar un análisis de la melaza y sus componentes adicionales para determinar su compatibilidad y sus efectos en las propiedades del CVR, con el objetivo de maximizar su potencial como material para el almacenamiento de energía electroquímica (Palmonari et al., 2020).

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Desarrollar sustratos tridimensionales carbonosos a partir de melaza para su aplicación en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía.

1.2 Objetivos específicos

Sintetizar espumas de CVR a partir de melaza mediante la técnica de réplica con plantilla de sacrificio.

Evaluar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de las espumas de CVR obtenidas a partir de melaza.

Caracterizar y evaluar mediante técnicas electroquímicas la capacidad de los sustratos desarrollados para almacenar electroquímicamente iones alcalinos en medio acuoso.

2. Fundamentación Teórica

2.1 Carbón vítreo reticulado (CVR)

La espuma de CVR es un material poroso obtenido generalmente mediante la carbonización de una plantilla de poliuretano (PU) impregnada por resinas precursoras. Esta plantilla posee una estructura hexagonal o similar a un panal, compuesta por poros interconectados a través de ligamentos conocidos como bordes de meseta. Dicha configuración genera una red continua que proporciona un área superficial favorable en diversas aplicaciones, tales como el almacenamiento electroquímico de energía, la remoción de colorantes, los termoaislantes, la fabricación de sensores, la electrosíntesis y las vías de ingeniería de tejido óseo (Acuña et al., 2020; Bagal et al., 2022; da Silva et al., 2020).

Los procesos de síntesis convencionales de estos materiales emplean sustancias tóxicas como fenol, formaldehído, furfurilo y resorcinol (Balach et al., 2013). No obstante, en estudios previos se ha investigado el uso de sacarosa como precursor para la obtención de CVR, logrando rendimientos que oscilan entre el 20% y el 35% dependiendo de los parámetros de síntesis. El método de fabricación de réplica por plantilla de sacrificio consiste en impregnar una espuma polimérica con resina de sacarosa y luego carbonizarla (Terán Acuña, 2018). Estos avances en la síntesis del CVR ofrecen una alternativa prometedora al uso de sustancias tóxicas, esencial para garantizar una producción más segura y respetuosa con el medio ambiente.

El proceso de obtención de las espumas CVR a partir de azúcar refinada comienza induciendo la hidrólisis de la sacarosa mediante la adición de ácidos fuertes, como el ácido nítrico (2×10^{-2}). Como resultado de esta reacción, se genera una mezcla equimolecular de glucosa y fructosa. Estos monosacáridos, a su vez, son fácilmente oxidados, dando lugar a ácidos

carboxílicos como el ácido sacárico ($C_6H_{10}O_8$), ácido glucónico ($C_6H_{12}O_7$), ácido glicólico ($C_2H_4O_3$) y ácido tartárico ($C_4H_6O_6$). Tanto los grupos carbonilos presentes en los ácidos formados, como los hidroxilos permiten la polimerización y la reticulación de los sacáridos. Estos procesos conducen a la formación de la resina precursora, que es fundamental en la posterior producción de las espumas de CVR (Terán Acuña, 2018).

2.2 Uso de desecho agroindustrial (melaza) en la síntesis del CVR

La melaza es un subproducto que se obtiene como resultado final en el proceso de elaboración de azúcar refinado. El proceso de obtención de la melaza comienza con el corte de la caña de azúcar, la cual es desmenuzada para facilitar la extracción del jugo en los molinos. Este jugo es posteriormente bombeado a los clarificadores para neutralizar su acidez. A continuación, el jugo clarificado es enviado a un evaporador con el objetivo de alcanzar la ebullición a temperaturas más bajas. Después de este paso, se lleva a cabo la cristalización en un tanque de vacío, donde el jarabe resultante de las cristalizaciones previas se evapora hasta alcanzar su punto de saturación de azúcar. La mezcla resultante de cristales y jarabe se conoce como "Templa". Finalmente, la templa se vierte sobre un centrifugador con el fin de separar los cristales de azúcar de la mezcla líquida, obteniendo la melaza (Ospina & Palacios, 1994).

La composición química de la melaza ofrece un notable potencial como alternativa viable para reemplazar el azúcar refinado en la producción de carbón vítreo reticulado. Este subproducto de la industria panelera se caracteriza por presentar un contenido significativo de azúcares en su composición química, que oscila entre un 35% y un 50% como se registra en la Tabla 1. Esta concentración de azúcares resulta especialmente relevante, ya que constituye una fuente valiosa de materia prima para la síntesis de carbón vítreo reticulado.

Tabla 1*Composición química aproximada de la melaza proveniente de caña panelera.*

Componente	Composición (%)
Agua	20
Sacarosa	35
Glucosa	7
Levulosa	9
Otras sustancias reductoras	3
Otros carbohidratos	4.1
Cenizas	12
Compuestos nitrogenados	4.5
Compuestos no nitrogenados	5
Ceras, esteroides y esterofosfolípidos	0.4

Nota. Tomado de (Vega Baudrit et al., 2008)

La utilización de la melaza como sustituto del azúcar refinado en la fabricación de CVR puede ofrecer numerosas ventajas, entre las cuales se destacan su disponibilidad abundante y su menor impacto ambiental en comparación con el azúcar refinado convencional. Asimismo, la composición química de la melaza, rica en azúcares, permite obtener un CVR con propiedades deseables en términos de porosidad, densidad y conductividad eléctrica, factores esenciales para su aplicación en diversas áreas, como el almacenamiento de energía electroquímica.

La composición química de la melaza revela la presencia de compuestos nitrogenados (ver Tabla 1). Estos compuestos pueden desempeñar un papel relevante en la utilización de la melaza como sustituto de la sacarosa en la producción de espumas de CVR. Se ha demostrado que las especies hetero atómicas, como flúor, boro y nitrógeno, contribuyen a mejorar la hidrofiliidad, la conductividad eléctrica y los procesos redox, incrementando la capacidad de almacenamiento electroquímico de iones alcalinos del CVR (Vazquez-Samperio et al., 2021).

Además, la melaza posee propiedades fisicoquímicas similares a las de la resina de sacarosa empleada en la fabricación del CVR. Se ha determinado experimentalmente que la

densidad de la melaza es de 1.3 g/cm^3 (Condo Barreros & Cusco Cando, 2023). Sin embargo, es importante destacar que la densidad de la melaza puede variar entre 1.3 y 1.5 g/cm^3 , dependiendo de la concentración de azúcares en grados Brix ($^{\circ}\text{Bx}$), una unidad de medida utilizada para cuantificar la concentración de azúcares en soluciones acuosas. Se ha reportado que una muestra de melaza obtuvo un valor de $79.3 \text{ }^{\circ}\text{Bx}$ mediante la técnica del índice de refracción (Vega Baudrit et al., 2008) señalando que este valor puede verse afectado por el tiempo de fermentación de la melaza, así mismo, una muestra de azúcar obtuvo un valor $99.9 \text{ }^{\circ}\text{Bx}$ (Romero Agreda et al., 2010). Estas características de la melaza están estrechamente relacionadas con la progresión de las reacciones de hidrólisis y polimerización de los azúcares, lo que la convierte en una opción viable como sustituto de la resina precursora en la producción de CVR (Swan & Karalazos, 1990).

2.3 Uso de CVR en el almacenamiento electroquímico de energía

Las espumas de CVR han sido ampliamente reconocidas como una alternativa eficiente y prometedora como sustrato para la fabricación de electrodos para dispositivos volumétricos de almacenamiento electroquímico de energía (Vazquez-Samperio et al., 2020). En particular, las espumas de CVR exhiben una baja resistividad eléctrica de aproximadamente $40 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, lo cual contribuye a una eficiente transferencia de carga eléctrica y favorece un rendimiento óptimo en dispositivos de almacenamiento electroquímico (Sarmiento et al., 2009). Además, su elevado volumen de poros abiertos, que se sitúa entre el 96 y el 98 %, proporciona una estructura altamente porosa y permeable que facilita la difusión rápida de iones y moléculas, mejorando así la capacidad de almacenamiento y la eficiencia de los electrodos (Sarmiento et al., 2009).

En una investigación previa, al recubrir la superficie del CVR con partículas de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF), se mejoró su estabilidad cíclica y su capacidad específica

de almacenamiento de iones de sodio (Na^+), obteniendo una capacidad de 816 mC/cm^3 a 0.25 mA/cm^3 . Además, se observó que el 36% (296 mC/cm^3) de su capacidad inicial se mantiene incluso a una densidad de corriente de 5 mA/cm^3 . De esta manera, se supera la falta de conductividad del CoHCF y se logra mejorar significativamente el rendimiento de almacenamiento de energía del CVR (Calixto-Lozada et al., 2021).

Adicionalmente, se ha demostrado que la obtención de espumas de CVR dopadas con heteroátomos de nitrógeno (N), flúor (F) y boro (B), mejora notablemente las propiedades electroquímicas del CVR, incrementando el área superficial disponible para el almacenamiento de energía. Es importante resaltar que el dopaje con nitrógeno presenta ventajas significativas en términos de conductividad eléctrica, hidrofiliidad, sitios activos y capacidad de almacenamiento de carga mediante pseudocapacitancia, en comparación con los otros dopantes (Vazquez-Samperio et al., 2021). La presencia de N-grafítico en el CVR-N mejora la capacidad de transferencia de electrones y la conductividad eléctrica, el N-piridínico potencia la actividad catalítica y el N-pirrólico aumenta la capacidad de almacenamiento de energía. Además, el CVR-N exhibe el valor más alto de capacitancia, manteniendo hasta un 84 % de su capacitancia inicial después de 10.000 ciclos con una densidad de corriente de 35 mA/cm^3 (Vazquez-Samperio et al., 2021).

En el marco de esta investigación, se utilizaron resinas de sacarosa y melaza como precursores carbonosos y se planteó como hipótesis que los componentes nitrogenados presentes en la composición de la melaza, tal como se detalla en la tabla 1, desempeñan el papel de agentes dopantes en las espumas CVR.

3. Metodología

Con el propósito de evaluar las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los CVR elaborados a partir de sacarosa-melaza, se realizaron 3 etapas experimentales.

3.1 Síntesis de espumas CVR a partir de resinas de sacarosa-melaza.

En este proyecto de investigación se usó melaza de caña de azúcar donada por la fábrica Valle de San Luis, en el Valle de San José – Santander, Colombia. Fue empleada sin filtrar y sin refrigerar, empleándose con aproximadamente seis meses de fermentación.

3.1.1 Caracterización fisicoquímica de la melaza.

Se realizó el análisis Carbono-Hidrógeno-Nitrógeno-Azufre (CHNS) utilizando el equipo Elemental vario EL CUBE, con el objetivo de determinar su composición elemental. Además, se llevaron a cabo análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un espectrofotómetro CARY 630 en un rango de longitud de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , con el propósito de evaluar los enlaces y grupos funcionales presentes en la melaza; así mismo se utilizó la técnica de refractometría Brix con un refractómetro de bolsillo Pocket Refractometer PAL-BX/RI(E) para determinar la concentración de azúcares presentes en la melaza y por último, se realizó un ensayo de viscosidad haciendo uso de un viscosímetro rotacional Brookfield DV-II+ Pro.

3.1.2 Preparación de resinas de sacarosa-melaza.

Para establecer un punto de comparación, se utilizó una resina de sacarosa desarrollada previamente a partir de una solución de azúcar común proveniente de INCAUCA S.A.S. Esta resina se preparó partiendo de una solución acuosa con concentración de 2×10^{-3} N de HNO_3 (Merck, 65%) y una concentración de azúcar de 0.4 g/mL (Acuña et al., 2020). A partir de esta

resina de referencia, se prepararon resinas adicionales compuestas de sacarosa-melaza con diferentes proporciones (%) en volumen de melaza para 0, 10, 25, 50, 75 y 100% melaza.

Las diferentes mezclas de sacarosa-melaza se llevaron a una estufa [MEMMERT UM400], manteniendo una temperatura constante de 70 °C. Se eligieron intervalos de polimerización de 12, 24 y 48 horas. Una vez finalizado el proceso de polimerización, cada resina fue diluida utilizando 3 mL de agua desionizada. Esta etapa de dilución se llevó a cabo con el objetivo de facilitar la impregnación y preparar las muestras para posteriores análisis y evaluaciones.

3.1.3 Obtención de las espumas CVR.

Las espumas CVR se obtuvieron mediante el método de réplica por plantilla de sacrificio, empleando espumas comerciales de poliuretano de 25 poros por pulgada (PPI), cortadas con sección transversal cuadrada de 1 cm x 1 cm y 4 cm de largo. Las espumas de sacrificio se impregnaron con las resinas de sacarosa-melaza por el método de inmersión, luego se extruyeron con rodillos para remover el exceso de resina; seguidamente, las espumas impregnadas con las resinas se llevaron a un horno tipo mufla [DENTSPLY Vulcan 3-550 PD] en donde se realizó el curado a 250 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min y un tiempo de sostenimiento de 1 h. Finalmente, las espumas curadas se carbonizaron en un horno tubular [Carbolite Gero TZF 15/450] a temperatura de 1000 °C en atmósfera inerte de nitrógeno (flujo de 0.80 L/min N₂), con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y 1 h de sostenimiento.

3.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica de las espumas CVR.

Se llevó a cabo una caracterización de las espumas CVR, que incluyó análisis de su morfología superficial, propiedades químicas y electroquímicas. El objetivo fue investigar el efecto de la melaza como precursor en la fabricación de CVR 3D y determinar su influencia en las características del material.

3.2.1 Caracterización de propiedades morfológicas y químicas del CVR.

Las espumas de CVR fueron sometidas a una caracterización para evaluar su morfología superficial y composición elemental. Para analizar la morfología, se utilizó microscopía óptica confocal [Hirox KH-7700], lo cual permitió examinar la estructura y distribución de los poros en las espumas. Finalmente, se realizó el análisis químico con la técnica de espectroscopía Raman utilizando un equipo Thermo Scientific con un láser de longitud de onda de 532 nm. Estos análisis proporcionaron información sobre la composición elemental de las espumas CVR y la presencia de grupos funcionales característicos.

3.2.2 Caracterización y evaluación del CVR como electrodos en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía.

Previo a las pruebas electroquímicas, se implementó un proceso de activación química que consistió en sumergir las muestras en tres baños de ultrasonido durante 30 minutos c/u. En la primera etapa, se empleó acetona (C_3H_6O) como solvente de limpieza para eliminar cualquier residuo o contaminante superficial. En la segunda etapa, se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M para activar la superficie del CVR y mejorar su capacidad de interacción con los electrolitos. Finalmente, en la tercera etapa, se repitió la inmersión en acetona (C_3H_6O) para remover cualquier residuo del ácido sulfúrico y garantizar una superficie limpia. Este proceso de activación química fue realizado con el objetivo de optimizar la hidrofiliidad, disminuyendo la tensión superficial entre el sustrato y el electrolito, lo que provoca una mayor afinidad por el electrolito permitiendo una mejor interacción entre ambos. Esto facilita la transferencia de iones y mejora la eficiencia de las reacciones electroquímicas.

La evaluación electroquímica se realizó utilizando un potencióstato-galvanostato AutoLab PGSTAT204 empleando una celda convencional de tres electrodos, en la cual la

espuma CVR se utilizó como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl) y una barra de grafito como contraelectrodo.

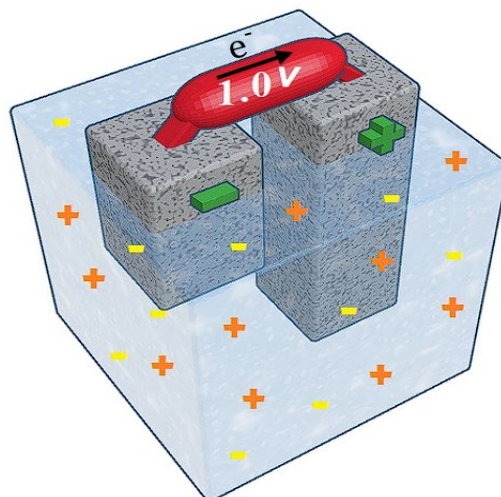
Se utilizó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica para caracterizar las espumas CVR y evaluar su desempeño en distintos electrolitos acuosos, como ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M, hidróxido de sodio (NaOH) 1 M y sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1 M.

3.3 Ensamblaje del dispositivo.

El CVR se utilizó como electrodo positivo (ánodo) y electrodo negativo (cátodo) en el ensamblaje del dispositivo (Figura 1), con el fin de optimizar y aprovechar toda la capacidad de almacenamiento. Se hicieron pruebas con dos ventanas de potencial, de (-1 , 0.1) y de (-0.1 , 1) evaluadas a 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mV/s, luego, se calculó el área bajo la curva que en este caso es la carga y se determinó la parte positiva y negativa para establecer la relación de cargas, finalmente se graficó la relación de cargas vs las velocidades de barrido, en donde se obtuvo que la espuma utilizada como cátodo debía ser una octava parte del tamaño de la espuma utilizada como ánodo para no sobredimensionar el dispositivo.

Figura 1.

Ensamblaje del dispositivo.



El supercapacitor fue sometido a pruebas electroquímicas para evaluar su desempeño. Estas pruebas incluyeron técnicas como voltamperometría cíclica y ensayos de carga y descarga galvanostática, que permitieron medir la capacidad de carga y descarga del dispositivo en un rango de potencial de 0 V a 1.8 V. Se realizaron 1000 ciclos de carga y descarga galvanostática (GCD) a una densidad de corriente de 3 mA/cm³ para evaluar la retención de la capacidad inicial del electrodo en el electrolito.

Finalmente, se implementó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) empleando perturbaciones de voltaje alterno (AC) sinusoidal de ±10 mV en un rango de frecuencias entre 100 kHz a 10 MHz (Vazquez-Samperio et al., 2021), con el fin de determinar la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia del dispositivo

4. Resultados

Esta investigación permitió estudiar las propiedades de las espumas CVR y su relación con la composición y el tiempo de polimerización de la resina sacarosa-melaza. Se observaron cambios significativos en las características finales de las espumas a medida que se modificaban estos parámetros. Es importante aclarar que la resina de 48 h - 100% Melaza no estuvo disponible para los análisis, ya que se solidificaba y hacía imposible la impregnación de la espuma.

4.1 Caracterización fisicoquímica de las resinas de sacarosa-melaza.

4.1.1 Análisis elemental CHNS

El análisis CHNS es especialmente útil para caracterizar las resinas del CVR, ya que proporciona información sobre la cantidad de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre

(S) presentes en las resinas. Estos elementos influyen en las propiedades y el desempeño de las resinas para la sinterización del CVR. Se analizaron dos resinas (ver Tabla 2), aquellas compuestas sólo de melaza (24h - 100% Melaza) o sólo de sacarosa (48h - 0% Melaza). Los tiempos requeridos para la polimerización de estas resinas fueron diferentes, 24 y 48 h, respectivamente, dado que, por su proceso de obtención, la melaza es realmente una resina parcialmente polimerizada. Adicionalmente, se analizó la melaza pura con el fin de evaluar posibles cambios composicionales durante la etapa de polimerización.

Tabla 2.

Análisis elemental CHNS de las resinas.

Resina	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
Melaza Fermentada	19.093	6.028	0.893	0.086
24h - 100% Melaza	14.925	6.589	0.805	0.099
48h - 0% Melaza	35.793	9.179	0.003	0.010

Nota. La resina 24h – 0% Melaza no es lo suficientemente viscosa para realizar este ensayo.

Los resultados presentados en la Tabla 2 evidencian una gran diferencia en el contenido de carbono entre las resinas de sacarosa (35.793%) y de melaza (14.925%), lo cual se relaciona con el menor contenido de azúcares en la melaza fermentada, cuyo contenido de carbono es de 19.093%. Con estos resultados es de esperarse un menor rendimiento de la resina de melaza, que de la de sacarosa, durante la etapa de carbonización de los electrodos CVR. Otra diferencia importante es el alto contenido de nitrógeno en la melaza y la resina obtenida a partir de ella, 0.893% y 0.805%, respectivamente, a diferencia de lo observado para la resina de sacarosa, cuyo contenido de nitrógeno es muy bajo (0.003%). Este resultado permite predecir el dopaje con nitrógeno de los electrodos carbonosos obtenidos a partir de las resinas con melaza, lo cual debería tener un efecto favorable en la respuesta electroquímica de los electrodos de CVR (Vazquez-Samperio et al., 2021). Así mismo, la resina de melaza tiene un contenido de azufre

casi 10 veces mayor que la de sacarosa, en una investigación previa tal heteroátomo, ha sido utilizado como dopante en espumas de carbono ensambladas en un condensador para almacenamiento de iones de sodio mejorando el resultado electroquímico (Payá et al., 2023) Por tanto, el contenido de azufre en la melaza podría también tener algún efecto positivo en la respuesta electroquímica del CVR obtenido a partir de melaza.

4.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Se realizaron análisis FT-IR a todas las resinas expuestas a 12, 24 y 48 horas de polimerización, con el fin de determinar los enlaces químicos y grupos funcionales presentes. Los espectros de las resinas se presentan en la Figura 2, donde se observaron bandas en diferentes frecuencias que se correlacionan con los modos de vibración de las moléculas presentes en las muestras.

Se identificó la banda 3250 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{OH})$ (Max & Chapados, 2001). También está relacionada con la presencia de NQ que indica la existencia de grupos funcionales que contienen nitrógeno como los enlaces C-N y N-H (Vinoth et al., 2015). Además, se observó la banda 2920 cm^{-1} característica de vibraciones de flexión o estiramiento C-H de los grupos CH_3 y/o CH_2 presentes en los compuestos orgánicos (Max & Chapados, 2001).

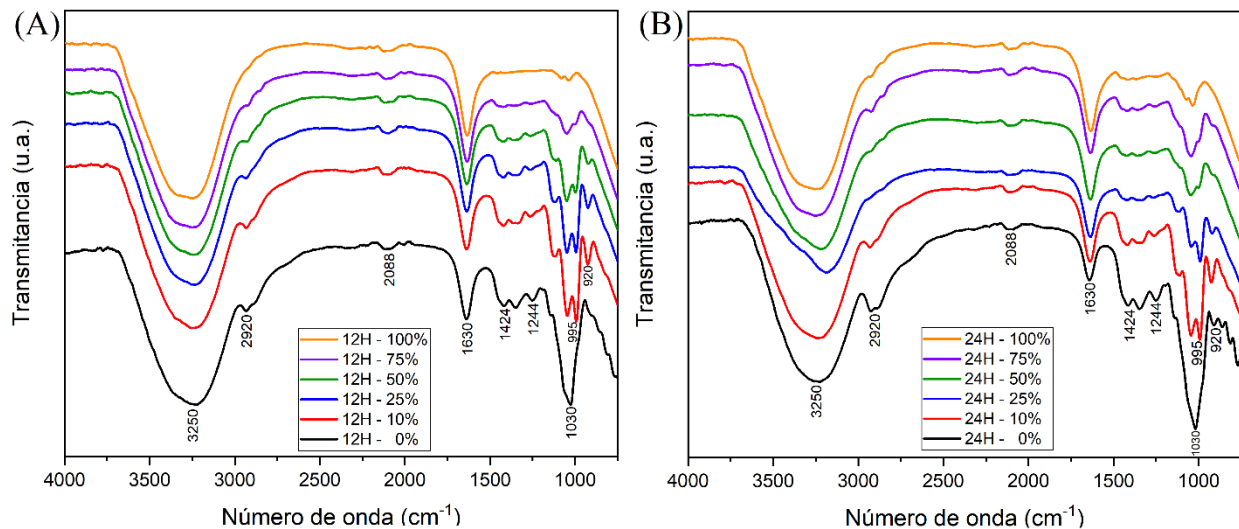
Se determinó la banda 2088 cm^{-1} correspondiente a la presencia de agua y grupos OH (Max & Chapados, 2001) y 1630 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de flexión $\nu(\text{HOH})$ (Max & Chapados, 2001). Además, las bandas comunes 1424 y 1244 cm^{-1} características de los carbohidratos presentes en las resinas, como glucosa y fructosa que se atribuyen a los enlaces O-C-H, C-C-H y C-O-H (Vazquez-Samperio et al., 2020). Se identificaron las bandas 1030 y 995 cm^{-1} asignadas al estiramiento del enlace C-O y enlaces N-N (Shrestha & Maharjan, 2013).

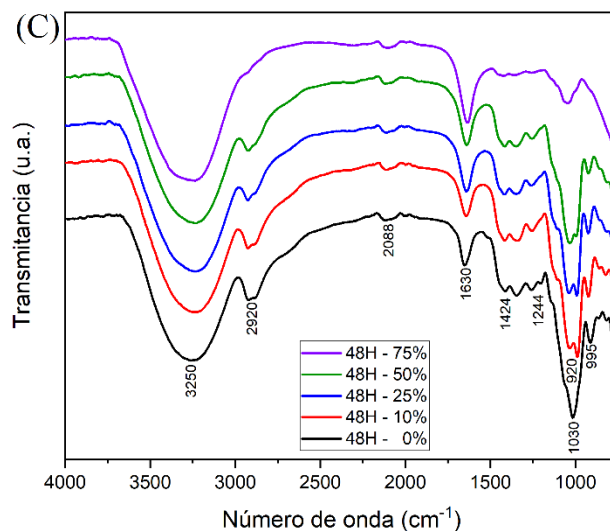
Finalmente, la banda 920 cm^{-1} característica del estiramiento de los enlaces C-H comunes en los azúcares (Xu, 2015).

La Figura 2 muestra diferencias significativas entre los espectros FT-IR analizados, indicando que las resinas a base de sacarosa-melaza se modifican debido al tiempo de polimerización y la incorporación de melaza.

En particular, se puede observar que la banda 920 cm^{-1} presenta una disminución consecuencia del aumento del porcentaje de melaza ya que disminuye el contenido de azúcares. El espectro presenta una disminución en las bandas 995 y 1030 cm^{-1} debido a la eliminación de los enlaces C-O. Además, se aprecia que en las bandas 1244 y 1424 cm^{-1} hay una disminución de glucosa y fructosa, y por último, la banda 2920 cm^{-1} disminuye por el rompimiento de los enlaces C-H.

Figura 2.
FT-IR a diferentes tiempos de polimerización.





Nota. Espectros FT-IR de resinas polimerizadas A) 12 horas, B) 24 horas, C) 48 horas.

4.1.3 Refractometría Brix

Para este análisis, se seleccionaron tres resinas de interés (24h – 75% Melaza, 24h – 100% Melaza y 48h – 75% Melaza) partiendo de las pruebas preliminares de voltamperometría cíclica realizadas a los CVR sintetizados con las diferentes proporciones de melaza y tiempos de polimerización. Adicionalmente, se analizaron dos resinas con 0% Melaza a 24 y 48 horas, siendo los blancos de estudio de comparación. En la Tabla 3, se muestra el porcentaje de azúcares de las cinco resinas seleccionadas medidas con un refractómetro Brix. Para su comparación, también se presentan los análisis correspondientes a la melaza fresca y la melaza fermentada, esta última fue la utilizada para la preparación de las resinas.

Tabla 3.

Resultados de refractometría Brix

Resinas	% Azúcares
24H – 75% Melaza	32.6
24H – 100% Melaza	11
48H – 75% Melaza	16.5
24H - 0% Melaza	74.6
48H - 0% Melaza	78.3
Melaza Fresca	32.4
Melaza Fermentada	3.9

Los resultados presentados en la Tabla 3 evidencian grandes diferencias en el contenido de azúcares en las muestras. En primer lugar, se observa que el contenido de azúcares en las resinas de sólo sacarosa (74.6% y 78.3%, para 24 y 48 h de polimerización respectivamente) es más del doble del contenido en la melaza fresca (32.4%). Por otro lado, es evidente que la fermentación de la melaza disminuye en gran medida tal contenido de azúcares (3.9%), lo cual se relaciona con el hecho de que durante la fermentación de la melaza (en ausencia de oxígeno) los azúcares presentes son convertidos por las levaduras, u otros microorganismos, en productos finales como el alcohol etílico (C_2H_6O) y el dióxido de carbono (CO_2) (Hernández Contreras et al., 2022).

Por lo anterior, en las resinas mixtas de sacarosa-melaza, a medida que aumenta el porcentaje de melaza disminuye el porcentaje de azúcares. Para la sacarosa, al aumentar el tiempo de 24 a 48 horas ocurre un ligero aumento del contenido de azúcares, debido a la evaporación del agua que concentra los azúcares. Para la melaza, hay un gran aumento en el contenido de azúcares de 3.9 a 11% en las primeras 24 horas de polimerización. Por otro lado, en la resina de 48 h - 75% melaza hay una notable disminución del 50% en el contenido de azúcares, respecto a la resina de 24h – 75% melaza debido a que un tiempo de polimerización más largo aumenta la viscosidad, conduciendo a la formación de enlaces cruzados adicionales y una mayor rigidez de la resina, ya que la cantidad de azúcar es relativamente baja y una polimerización más corta puede ser suficiente para lograr una resina con las propiedades deseadas.

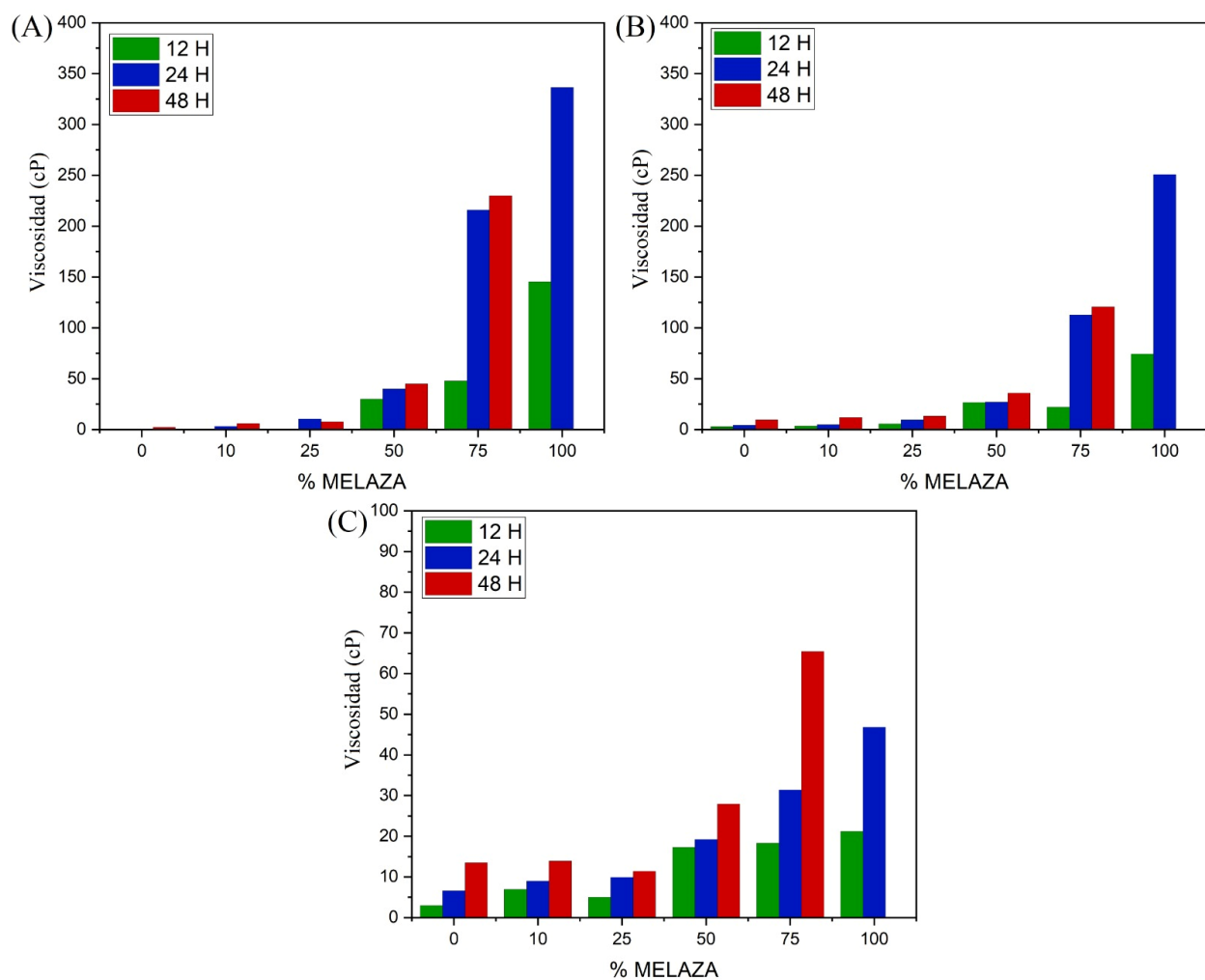
4.1.4 Viscosidad

La viscosidad dinámica de las resinas sacarosa-melaza se midió en centipoises (cP) utilizando la aguja No. 62 del equipo Brookfield. Para asegurar condiciones consistentes, todas las

mediciones se realizaron diluyendo las resinas con 3 mL de agua desionizada, las mediciones se realizaron a una temperatura de aproximadamente 30°C a 20, 50 y 100 revoluciones por minuto (RPM). Este enfoque garantizó una comparación precisa de las viscosidades entre las diferentes muestras de resina, como se observa en la Figura 3.

Figura 3.

Viscosidad de las resinas sacarosa-melaza.



Nota. Viscosidad dinámica de las resinas sacarosa-melaza A) 20 RPM, B) 50 RPM, C) 100 RPM.

La viscosidad dinámica de las resinas de sacarosa-melaza es afectada por varios factores, como la concentración de melaza, la temperatura y el tiempo de polimerización. Se observa que, al aumentar las RPM la viscosidad disminuye demostrando que las resinas se comportan como

un fluido no newtoniano ya que su viscosidad varía con la velocidad de corte o la fuerza aplicada, además, a medida que se incrementa la concentración de melaza y el tiempo de polimerización de la resina, la viscosidad aumenta. Esto se debe a que la melaza es un líquido espeso y pegajoso, lo cual incrementa la resistencia al flujo de la resina (Nevena Mišljenović et al., 2013).

El aumento de la viscosidad se relaciona con la evaporación de agua y los procesos de polimerización en donde las moléculas de la resina se unen entre sí para formar cadenas más largas y entrelazadas, ya que la resina de sacarosa en presencia de ácidos fuertes se hidroliza en una mezcla equimolar de glucosa y fructosa, las cuales a su vez se oxidan fácilmente formando ácidos carboxílicos. Posibilitando la polimerización y la reticulación de los sacáridos lo que conlleva a una mayor viscosidad del material, ya que las moléculas tienen más dificultad para moverse unas respecto a otras (Böhme et al., 2005).

Se puede inferir que la resina de 24 horas al tener una viscosidad media podría penetrar más fácilmente en los poros de la espuma que la resina con tiempos de polimerización mayores, asegurando una impregnación uniforme de la plantilla polimérica, lo que se traduce en mayor resistencia a la manipulación de las espumas CVR, lo cual es imprescindible para su uso como supercapacitor.

4.2 Caracterización de propiedades morfológicas y químicas del CVR.

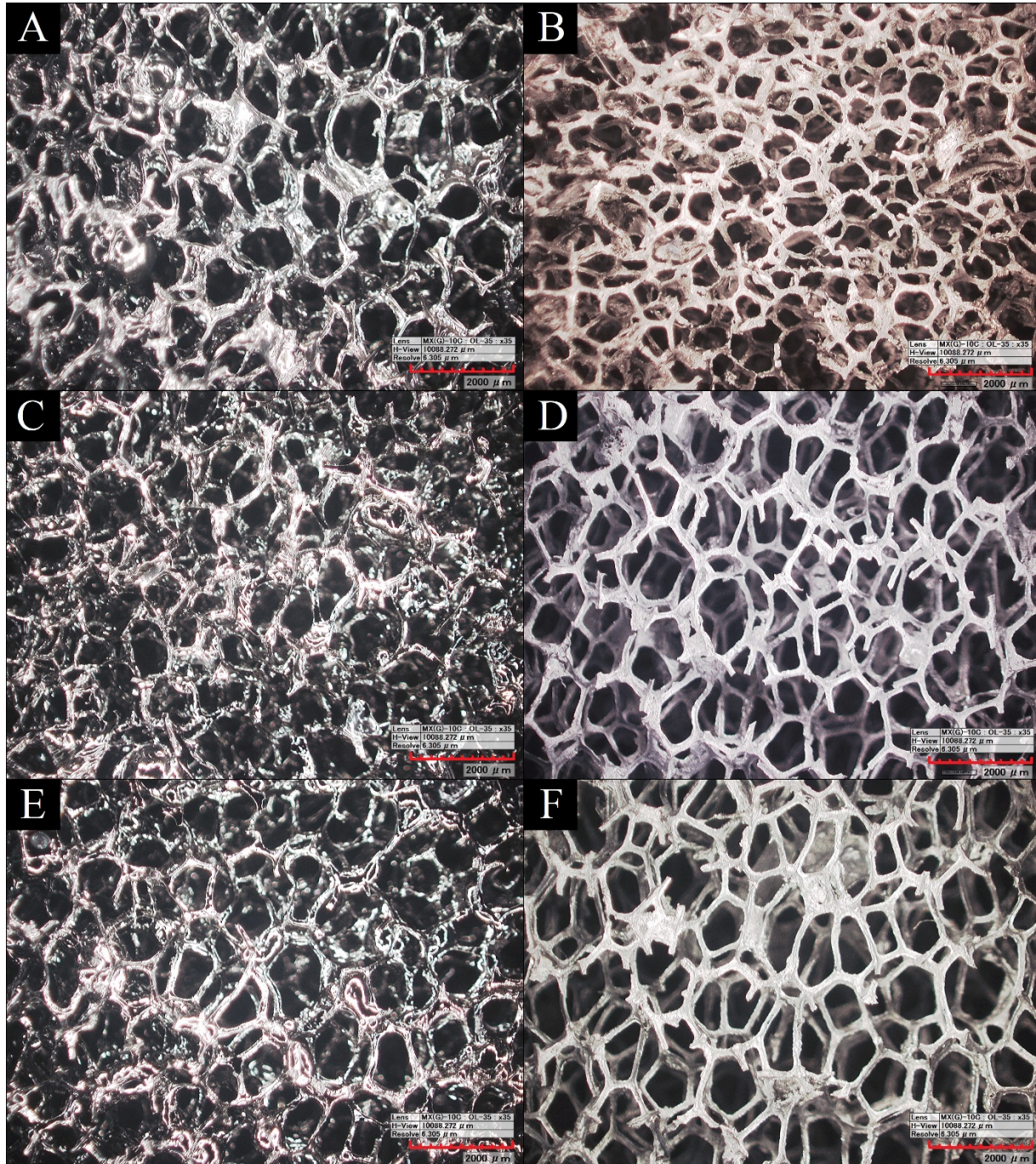
4.2.1 Microscopía óptica confocal (MOCF)

La Figura 4 presenta algunas de las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica confocal a 35x. Estas micrografías corresponden a las espumas CVR sintetizadas a partir de resinas con diferentes tiempos de polimerización. Se muestra el CVR de resina con 0% de melaza (A) y el CVR de resina con 100% de melaza (B), con un tiempo de polimerización de 12 horas, el CVR

de resina con 0% de melaza (C) y el CVR de resina con 100% de melaza (D) con un tiempo de polimerización de 24 horas. Por último, el CVR de resina con 0% de melaza (E) y el CVR de resina con 75% de melaza (F), polimerizadas durante 48 horas.

Figura 4.

Micrografías ópticas confocales de los CVR a diferentes tiempos de polimerización.

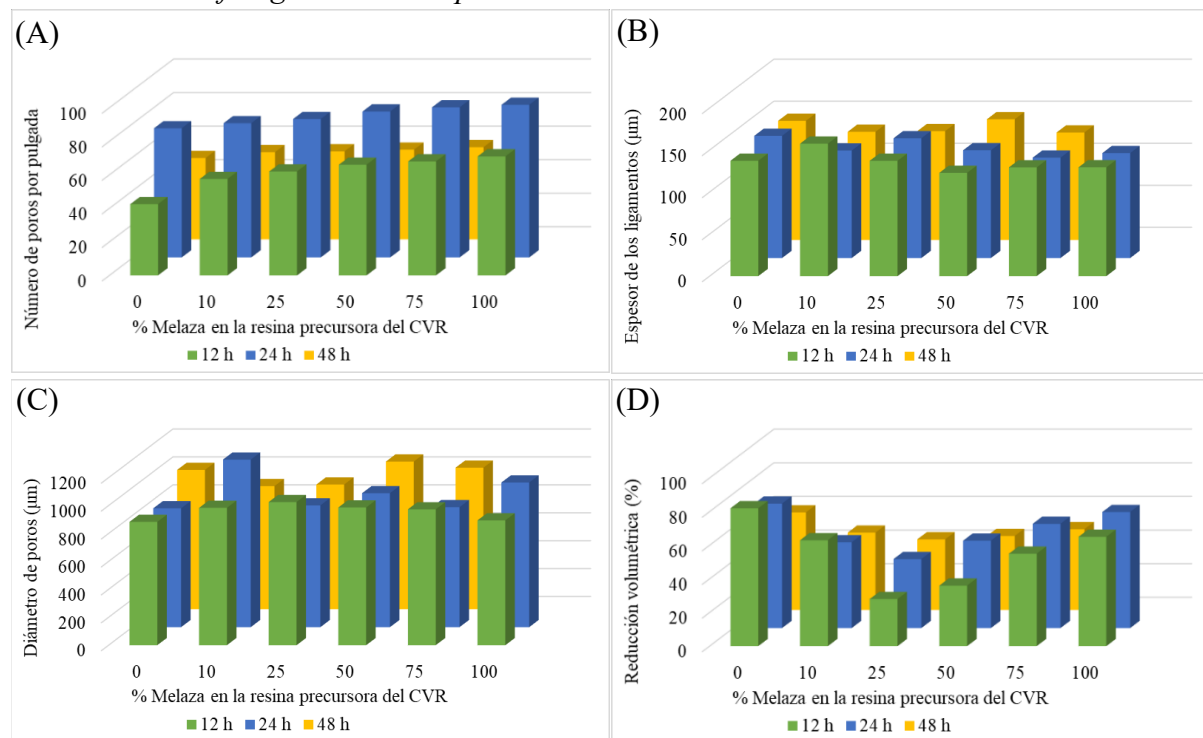


Nota. Vista transversal a 35x A) 12 horas - 0% melaza, B) 12 horas - 100% melaza, C) 24 horas - 0% melaza, D) 24 horas - 100% melaza, E) 48 horas - 0% melaza, D) 48 horas - 75% melaza.

En la Figura 5 se comparan los parámetros morfológicos de los carbones 3D desarrollados. De manera general se observa que, a mayor concentración de melaza en la resina, se incrementa el número de poros por pulgada y el diámetro los mismos, por efecto de la disminución del espesor de los ligamentos. A partir de estos hallazgos se evidencia que la presencia de melaza en la resina precursora de las espumas CVR, aumenta el grado de porosidad de estas últimas. Estos poros aumentan el área de contacto con el electrolito, permitiendo una mejor difusión de los iones en el material, lo que facilita el transporte de carga eléctrica y contribuye a un mejor rendimiento electroquímico.

Figura 5.

Parámetros morfológicos de las espumas CVR sintetizadas.



Nota. A) Número de poros, B) Espesor de ligamentos, C) Diámetro de poros y D) Reducción volumétrica de las espumas CVR.

4.2.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva ampliamente utilizada para analizar el grado de grafitización de materiales carbonosos. Esta técnica permite evaluar el desorden en la estructura del carbono mediante la observación de la forma, intensidad y posición de los picos en el espectro Raman. Se evidenció cómo la concentración de melaza y el tiempo de polimerización influyen en el proceso de grafitización del CVR.

Los espectros Raman de las espumas CVR se muestran en la Figura 6. En estos espectros, se observa la presencia de dos bandas importantes: la banda G, localizada alrededor de 1650 cm^{-1} y la banda D, localizada alrededor de 1350 cm^{-1} . La banda G, conocida como banda del grafito, corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces de carbono tipo sp^2 . Su intensidad y forma proporciona información sobre la extensión en la que se repite una determinada estructura dentro de un cristal de grafito. Por otro lado, la banda D está relacionada con la presencia de defectos en la estructura carbonosa, como heteroátomos de sustitución en el plano y vacancias (Terán Acuña, 2018). Esta última señal generalmente disminuye con el ordenamiento de los planos aromático durante el proceso de grafitización (Monika Šipová et al., 2012)

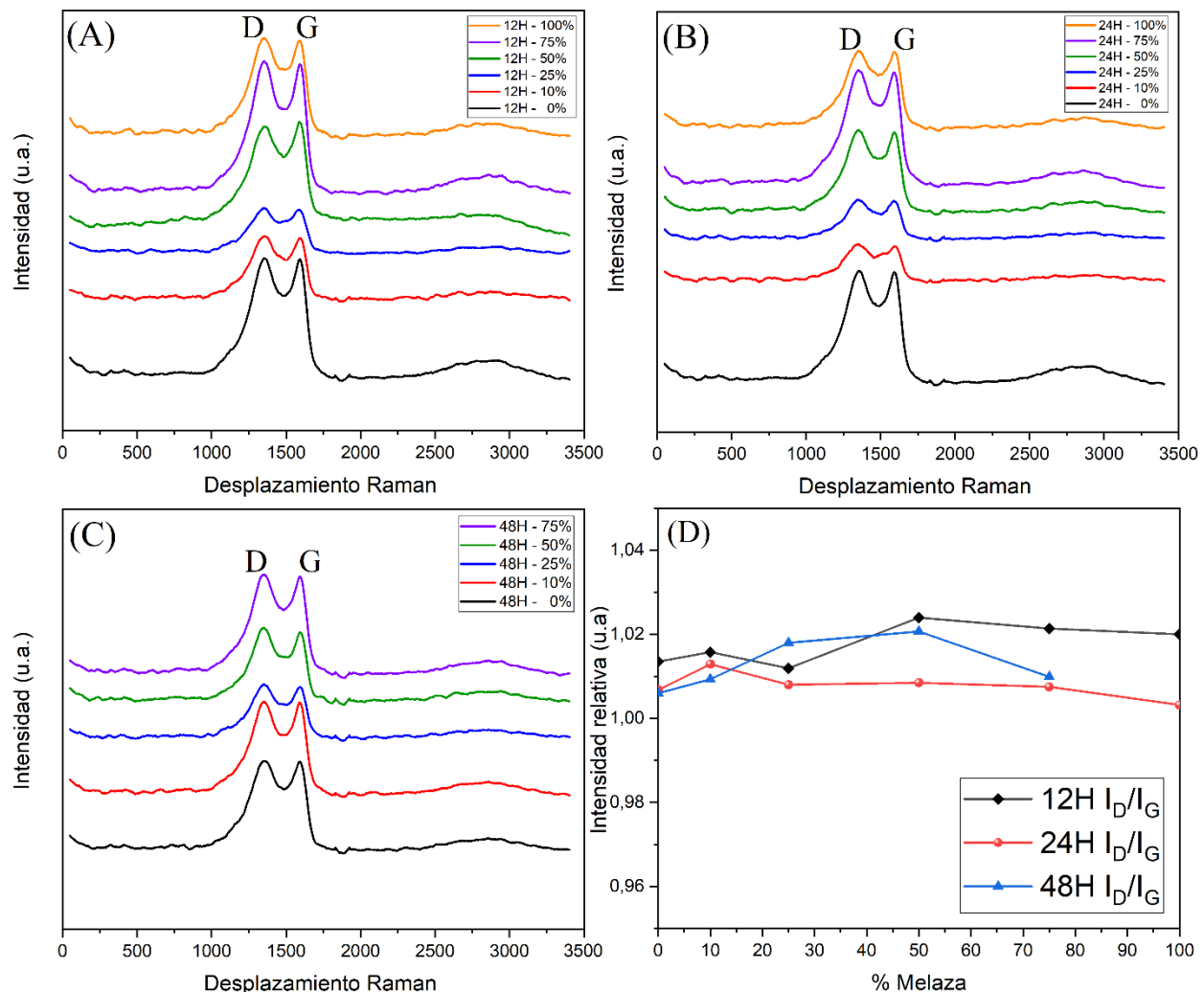
Se observa que las bandas D y G disminuyen su intensidad y se estrechan con el aumento del porcentaje de melaza. Investigaciones previas han asociado directamente la evolución de estas bandas con el grado de ordenamiento de materiales de carbono, a través del cálculo de sus relaciones de área, intensidad y anchura media relativas (Baldan et al., 2007).

Adicionalmente se obtuvieron las relaciones de las intensidades relativas de las bandas D y G (I_D/I_G), las cuales sirven como un indicador del desorden en la estructura carbonosa. A partir de los espectros obtenidos, en la Figura 6D se observa un incremento en la relación de intensidades hasta aproximadamente el 50% de melaza, es posible que esto ocurra por un bajo

contenido de heteroátomos y un mayor grado de apilamiento de los planos laminares. Sin embargo, a partir del 50% de melaza, se observa una disminución ya que es posible que el contenido de heteroátomos aumente con el porcentaje de melaza (Terán Acuña, 2018). Además, se observa que el valor de estas relaciones es ligeramente superior a 1, lo que indica un incremento en la amorficidad de los sustratos sintetizados con las resinas de sacarosa-melaza, debido a que la melaza es un líquido viscoso que favorece la formación de estructuras amorfas en el material final (Monika Šipová et al., 2012).

Figura 6.

Espectroscopia Raman a diferentes tiempos de polimerización.



Nota. Espectros Raman A) 12 horas, B) 24 horas y, C) 48 horas de polimerización a diferentes porcentajes de melaza, D) Intensidades relativas bandas D Y G

4.3 Caracterización electroquímica del CVR

Para esta parte de la investigación se descartaron las espumas CVR sintetizadas a partir de resinas con tiempo de polimerización de 12 horas, teniendo en cuenta su baja resistencia mecánica evidenciada cualitativamente al presionarlas manualmente; la gran fragilidad de estas espumas dificultaría la realización de los ensayos electroquímicos de manera adecuada.

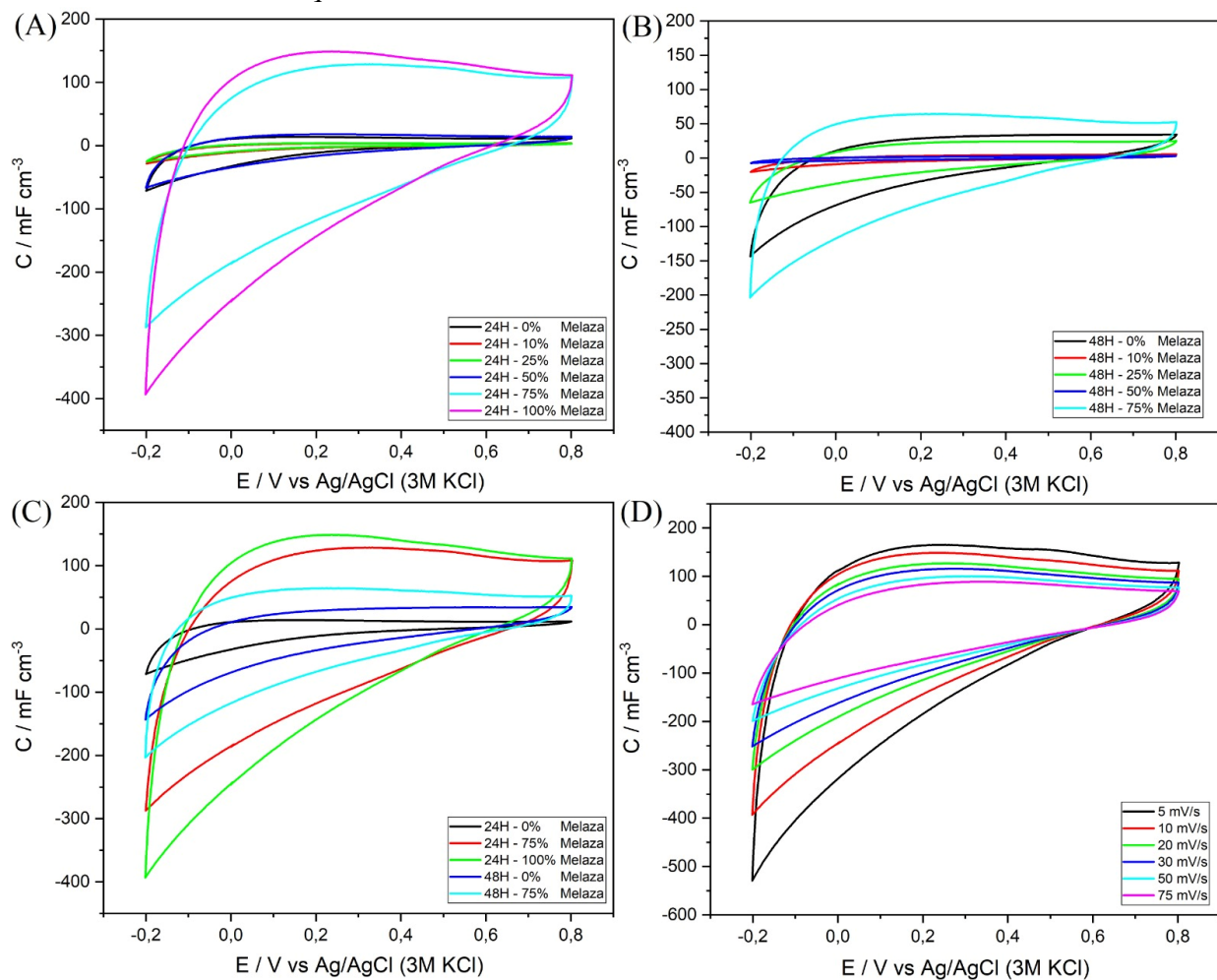
Se estableció la ventana de trabajo desde -0.2 hasta 0.8 V utilizando la técnica de voltamperometría cíclica (CV) mediante el uso de un CVR "blanco", el cual fue preparado con un tiempo de polimerización de 48 horas y sin contenido de melaza. Esta ventana de trabajo se utilizó en las siguientes pruebas de CV, permitiendo realizar mediciones y análisis en ese rango de potencial específico.

Posteriormente, se realizaron pruebas de CV en medio ácido (H_2SO_4 1M) como se observa en la Figura 7, tomando como referencia estudios previos realizados (Vazquez-Samperio et al., 2021). Se evaluaron los CVR con tiempos de polimerización de 24 y 48 horas a 10 mV/s (Figura 7 A y B) en diferentes porcentajes de melaza y se evidencia que los CVR sintetizados a 24 horas presentan mayor capacitancia (148 mF/cm^3) con respecto a los CVR sintetizados a 48 horas (63 mF/cm^3). Con base en los resultados obtenidos, se compararon los CVR que mostraron un mejor desempeño en términos de capacitancia a 10 mV/s (Figura 7C) con 148, 127 y 64 mF/cm^3 para las resinas de 24 h – 100% Melaza, 24 h – 75% Melaza y 48 h – 75% Melaza, respecto a los CVR “blanco” de 24 y 48 h – 0% Melaza con 33 y 14 mF/cm^3 respectivamente. Con estos resultados, se seleccionó el CVR de resina con un tiempo de polimerización de 24 horas y un contenido de melaza del 100%, puesto que mostró la mayor capacitancia (148 mF/cm^3)

a 10 mV/s) respecto a los demás CVR evaluados. Con el fin de evaluar la retención de carga en la Figura 7D se comparan los voltamperogramas cíclicos, obtenidos a velocidades de barrido de 5, 10, 20, 30, 50 y 75 mV/s evidenciándose que a 5 mV/s se obtuvo la mayor capacitancia de 165 mF/cm³.

Estas pruebas electroquímicas permitieron evaluar los CVR y se seleccionaron los candidatos con los mejores resultados de capacitancia (24 h – 75% Melaza, 24 h – 100% Melaza y 48 h – 75% Melaza) para los posteriores análisis.

Figura 7.
Caracterización electroquímica de los CVR en medio ácido.



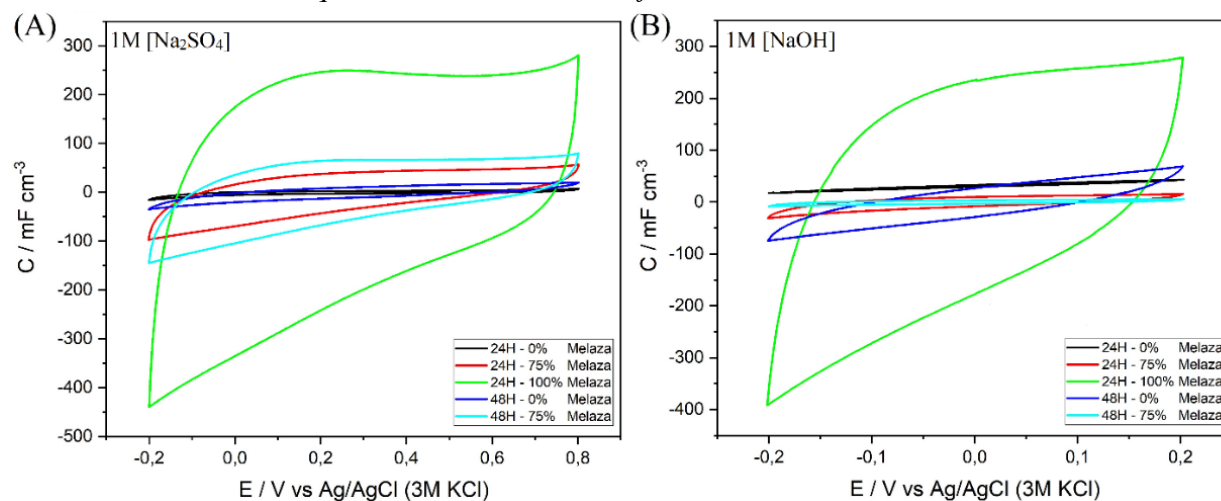
Nota. Voltamperometría cíclica de los CVR A) 24 horas a 10 mV / s, B) 48 horas a 10 mV / s, C) Mejores CVR obtenidos 10 mV / s, D) 24 horas – 100% melaza de 5 a 75 mV / s.

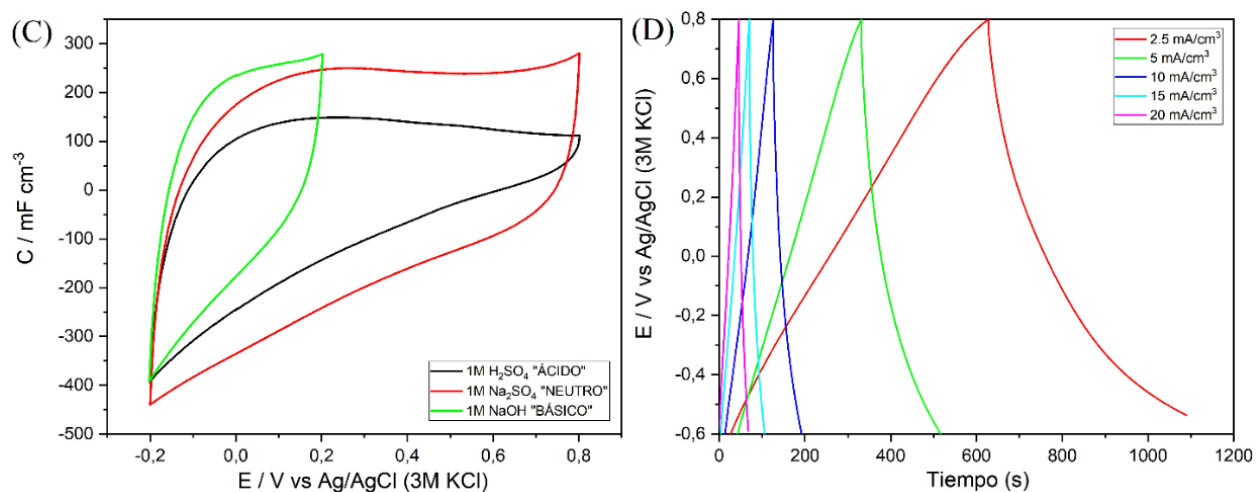
A los CVR que mostraron los mejores resultados previamente, se les realizó la misma prueba en medio neutro (Na_2SO_4 1M) y en medio básico (NaOH 1M), como se ilustra en las Figura 8A y B; esto con el fin de evaluar el medio más idóneo para este tipo de CVR. Se observa que el CVR de resina con tiempo de polimerización de 24 horas y una composición de 100% de melaza presentó los mejores resultados de capacitancia en los tres medios. En la Figura 8C, se compara los voltamperogramas cíclicos para dicho CVR en los tres medios, contribuyéndose que se obtienen mejores resultados en el electrolito Na_2SO_4 1M debido a que proporciona una buena conductividad iónica en el medio facilitando el transporte de iones entre los electrodos.

Luego, se llevó a cabo la prueba GCD en el CVR seleccionado (Figura 8D), utilizando densidades de corriente de 2.5, 5, 10, 15 y 20 mA/cm^3 obteniendo capacitancias de 11739.54, 3892.26, 2307.65, 2011.95, 1905.80 mF/cm^3 , respectivamente.

Figura 8.

Caracterización electroquímica de los CVR en diferentes medios.





Nota. Caracterización electroquímica de los CVR A) CV a 10 mV/s en medio neutro, B) CV a 10 mV/s en medio básico, C) CV del CVR 24 horas – 100% melaza en diferentes medios a 10 mV/s, D) GCD de 2.5 a 20 mA / cm³ del CVR 24 horas – 100% melaza en medio neutro.

4.3.1 Ensamblaje del dispositivo

Se seleccionó el CVR con un tiempo de polimerización de 24 horas y un contenido de melaza del 100%. Tal como se aprecia en la Figura 9A se realizaron pruebas de CV, con ventanas de potencial desde -1 hasta 0.1 V y desde -0.1 hasta 1 V para optimizar y aprovechar la capacidad de almacenamiento de los CVR, con el fin de no sobredimensionar el dispositivo. Posteriormente, se ensambló el dispositivo con un volumen sumergido de 2.75 cm³, y como se aprecia en la Figura 9B se estableció una ventana de trabajo de 0 a 1.8 voltios y se realizaron pruebas de CV a velocidades de 5 a 50 mV/s evidenciándose una capacitancia de 334 mF/cm³ a 5 mV/s.

A continuación, se llevó a cabo la prueba GCD (Figura 9C) con rangos de corriente de 0.5, 1, 1.5, 3 y 5 mA/cm³ obteniéndose capacitancias de 104.36, 74.88, 60.81, 42.84 y 31.89 mF/cm³ respectivamente, lo que quiere decir que, el sistema es capaz de retener y almacenar una mayor cantidad de carga eléctrica (0.5 mA/cm³ retiene el 69.44% de la capacidad en

comparación a 5 mA/cm³). Esta capacidad de retener mayor carga a bajas corrientes es beneficiosa, ya que significa que el sistema puede almacenar una mayor cantidad de energía eléctrica y liberarla de manera más lenta durante la descarga. Estas capacitancias se hallaron durante la descarga mediante la siguiente fórmula:

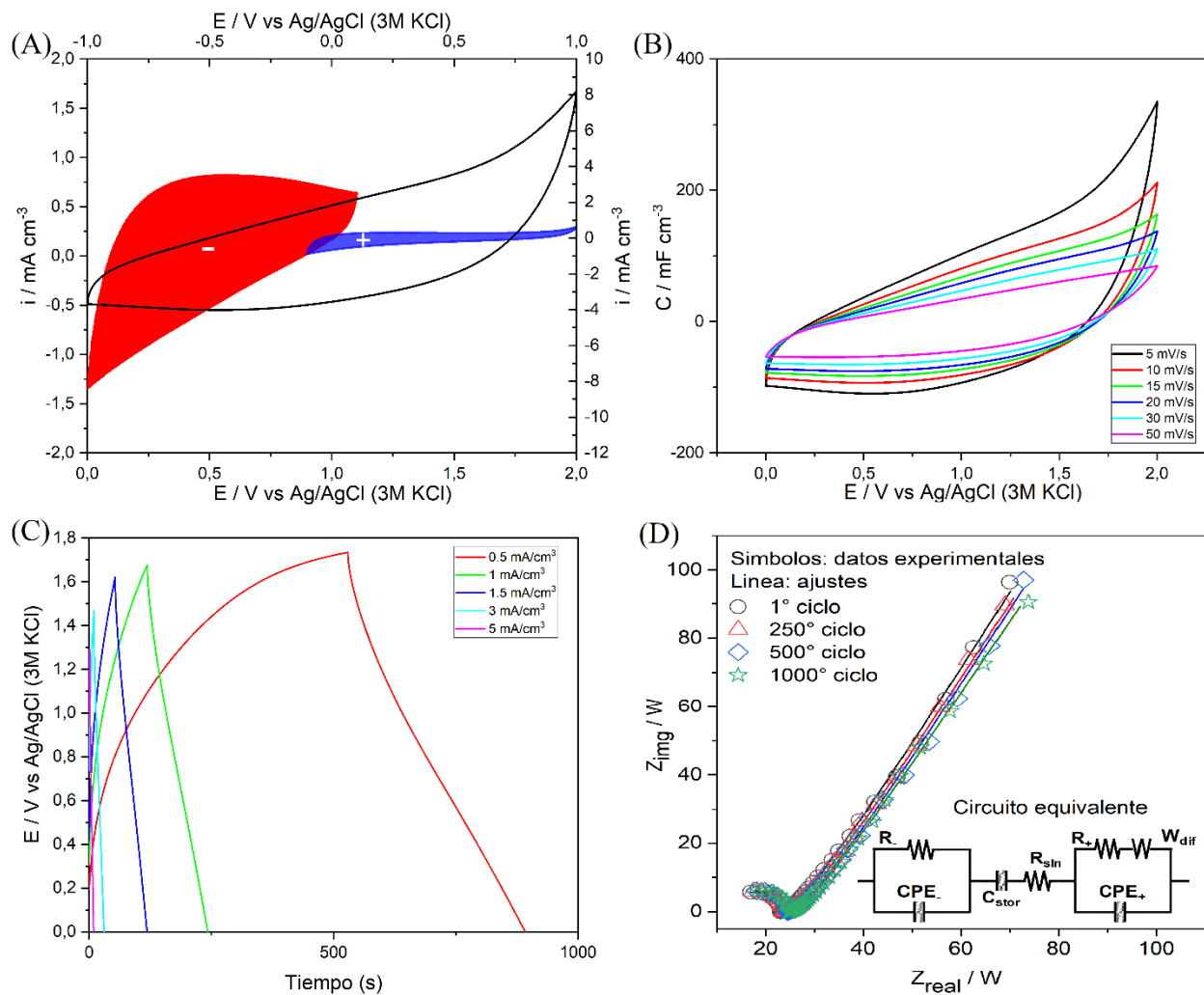
$$C = \frac{i * t_d}{\Delta E}$$

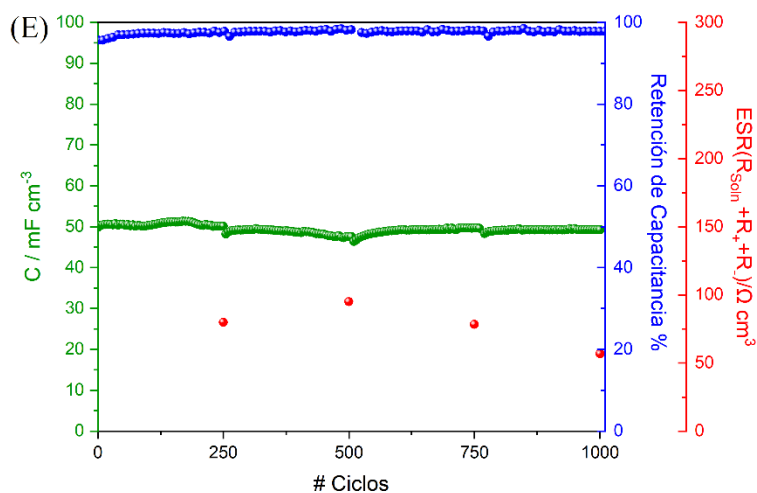
En donde, i es la densidad de corriente utilizada, t_d es el tiempo de descarga y ΔE es el potencial utilizado. Luego, se realizaron 1000 ciclos de carga y descarga galvanostática a 3 mA/cm³, y en cada intervalo de 250 ciclos se realizó una prueba EIS para estudiar la respuesta del supercapacitor.

El espectro de impedancias se compone de una parte real (resistencia) y una parte imaginaria (reactancia), como se observa en la Figura 9D los gráficos de Nyquist registraron impedancias similares en las cuatro etapas y se ajustaron con el circuito equivalente. Además, se observa que la capacitancia del dispositivo en los 1000 ciclos a 3 mA/cm³ se mantuvo constante en aproximadamente 50 mF/cm³, adicionalmente, se observó un alto nivel de retención de capacidad, entre el 95 y el 97%, lo que indica que el CVR es capaz de almacenar y liberar energía de manera efectiva durante múltiples ciclos de carga y descarga (Figura 9E). Por otro lado, se evidencia un bajo valor de la resistencia equivalente en serie (ESR) en el supercapacitor, lo cual maximiza su capacidad de almacenamiento de energía y su eficiencia, ya que el ESR representa las pérdidas de energía asociadas al flujo de corriente en el sistema y la estabilidad del material.

Estos resultados son especialmente relevantes en aplicaciones de almacenamiento de energía, donde se busca maximizar la cantidad de energía disponible y minimizar las pérdidas durante los períodos de almacenamiento y uso del supercapacitor.

Figura 9.
Caracterización electroquímica del supercapacitor.





Nota. Caracterización electroquímica del dispositivo A) CV a 5 mV / s, B) CV de 5 a 50 mV / s, C) GCD de 0.5 a 5 mA / cm³, D) Espectro de Nyquist y circuito equivalente, E) Retención de capacidad, capacitancia del dispositivo y ESR vs número de ciclo.

El CVR 24h – 100% Melaza demostró un mejor comportamiento electroquímico en comparación con los CVR fabricados únicamente con sacarosa. Se observó una mayor capacidad de retención de carga eléctrica, con un valor de 334 mF/cm³ a 5 mV/s, en comparación con los CVR de 24 y 48 horas obtenidos solo con sacarosa, que presentaron capacidades de 10 y 27 mF/cm³ a 5 mV/s, respectivamente. Además, la incorporación de melaza como resina precursora resultó en mejoras en la capacidad del CVR para almacenar y liberar energía de manera más eficiente. Esto indica una mayor resistencia a cambios y degradación durante el proceso de carga y descarga. Estos hallazgos destacan el potencial de la melaza como un componente beneficioso en la fabricación de CVR, mejorando su rendimiento electroquímico y su capacidad de retención de energía.

Finalmente, la Tabla 4 presenta un resumen de los valores de capacitancia y estabilidad de diversos electrodos 3D reportados en la literatura. Es importante destacar que los valores de retención obtenidos en este trabajo se encuentran en el rango de los valores reportados para otras

estructuras y CVR modificados, a pesar de que el CVR desarrollado a partir de melaza no ha sido sometido a dopajes o recubrimientos adicionales.

Tabla 4.

Comportamiento comparativo de la capacitancia volumétrica de algunos electrodos 3D para aplicación de supercapacitores en electrolitos acuosos.

Electrodo	Capacidad (mF / cm)	Electrolito	% Retención de capacitancia / Número de ciclos	Referencia
CVR/CNT	40	1M KCl	-	(Aldalbahi et al., 2018)
CVR/Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	105	0.5M Na ₂ SO ₄	58 (40 mV/s)/10 000	(Liu & Kim, 2014)
CVR - N	3570	1M H ₂ SO ₄	84 (35 mV/s)/10 000	(Vazquez-Samperio et al., 2021)
CVR - Melaza	334.89	1M Na ₂ SO ₄	98 (50 mV/s)/1000	Este trabajo

5. Conclusiones

La melaza se presenta como un componente altamente prometedor en la fabricación de resinas para la sinterización del CVR. Su inclusión en la matriz de resina conlleva beneficios significativos al lograr espumas con propiedades mejoradas, como una mayor estabilidad electroquímica y una destacada capacidad de retención. Esta integración de la melaza en la resina ofrece nuevas posibilidades para mejorar el rendimiento y la eficiencia de los CVR en aplicaciones de almacenamiento de energía.

Se determinó que un tiempo de polimerización de 24 horas es el más apropiado para las resinas de melaza, ya que permite una adecuada descomposición de los azúcares presentes y la obtención de las propiedades deseadas. En contraste, un tiempo de polimerización más prolongado puede resultar innecesario y conlleva un mayor riesgo de degradación estructural en la resina.

Los análisis elementales demostraron la presencia significativa de nitrógeno en la composición de las resinas de melaza, lo cual desempeña un papel fundamental en la estabilidad y el rendimiento electroquímico de las espumas CVR. La incorporación de nitrógeno en la matriz de resina contribuye a mejorar la conductividad eléctrica, la capacidad de retención y la eficiencia en la carga y descarga de energía. Este hallazgo resalta la importancia del nitrógeno como agente dopante en la optimización de las propiedades electroquímicas de los CVR obtenidos a partir de resinas de melaza y utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía.

Los resultados electroquímicos del dispositivo, como la curva de carga/descarga galvanostática y el espectro de impedancia electroquímica, demostraron que el CVR seleccionado (24 horas de polimerización y 100% de melaza) exhibió una alta retención de capacidad (334 mF/cm^3 a 5 mV/s), lo que demuestra su capacidad para retener una cantidad significativa de energía almacenada y liberarla de manera controlada durante múltiples ciclos de carga y descarga. Estos resultados son alentadores y confirman el potencial del CVR como una solución efectiva en aplicaciones de almacenamiento de energía duraderas y sostenibles.

6. Recomendaciones

Se recomienda llevar a cabo un estudio de mayor profundidad con relación a la etapa de polimerización de las resinas de sacarosa, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la síntesis de los CVR para la aplicación de interés.

Se recomienda realizar la prueba de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), con el fin de determinar la especiación del nitrógeno presente en los CVR sintetizados a partir de las resinas de melaza.

Se recomienda realizar microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de observar la superficie y la textura del CVR sintetizado a partir de resina de melaza.

7. Referencias Bibliográficas

- Acuña, N. T., Güiza-Argüello, V., & Córdoba-Tuta, E. (2020). Reticulated vitreous carbon foams from sucrose: Promising materials for bone tissue engineering applications. *Macromolecular Research*, 28(10), 888-895. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8128-7>
- Aldalbahi, A., Rahaman, M., Almoigli, M., Meriey, A. Y., & Alharbi, K. N. (2018). Improvement in electrode performance of novel SWCNT loaded three-dimensional porous RVC composite electrodes by electrochemical deposition method. *Nanomaterials*, 8(1), 19. <https://doi.org/10.3390/nano8010019>
- Bagal, R., Bahir, M., Lenka, N., & Patro, T. U. (2022). Polymer derived porous carbon foam and its application in bone tissue engineering: A review. *International Journal of Polymeric Materials, ahead-of-print*(ahead-of-print), 1-16. <https://doi.org/10.1080/00914037.2022.2066669>
- Balach, J. M., Cotella, N., Bruno, M., Corti, H. R., Miras, M., Barbero, C., Tamborini, L., Soldera, F., Acevedo, D. F., & Mücklich, F. (2013). Estudio y caracterización del carbón vítreo poroso nanoestructurado. *Revista Iberoamericana De Ingenieria Mecánica*, 17(1), 17. <https://search.proquest.com/docview/1663356724>
- Baldan, M. R., Almeida, E. C., Azevedo, A. F., Gonçalves, E. S., Rezende, M. C., & Ferreira, N. G. (2007). Raman validity for crystallite size L a determination on reticulated vitreous

carbon with different graphitization index. *Applied Surface Science*, 254(2), 600-603.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.038>

Böhme, K., Einicke, W., & Klepel, O. (2005). Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose—the way from the silica pore filling to the carbon material. *Carbon (New York)*, 43(9), 1918-1925. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.043>

Calixto-Lozada, O., Vazquez-Samperio, J., Córdoba-Tuta, E., Reguera, E., & Acevedo-Peña, P. (2021). Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt precursors on reticulated vitreous carbon foams for na-ion electrochemical storage. *Solid State Sciences*, 116, 106603.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106603>

Condo Barreros, I. A., & Cusco Cando, L. A. (2023). *Influencia de la melaza de caña de azúcar en la permeabilidad de muestras de suelo arenoso de una subrasante*

da Silva, R. S. R., Oishi, S. S., Botelho, E. C., & Ferreira, N. G. (2020). Carbon foam composites based on expanded graphite for electrochemical application. *Diamond and Related Materials*, 103, 107730. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107730>

Hernández Contreras, C. N., Purihuaman Guerrero, R. J., Hernández Oré, J. E., & Gamboa Alarcón, P. W. (2022). Producción de etanol a partir de melaza de caña de azúcar y diferentes cepas de levadura. *Revista Ciencia y tecnología*, 18(3), 65.
doi:10.17268/rev.cyt.2022.03.06

- Lagos Burbano, E., & Castro Rincón, E. (2019). Caña de azúcar y subproductos de la agroindustria azucarera en la alimentación de rumiantes. *Agronomía Mesoamericana*, 30(3), 917-934. <https://doi.org/10.15517/am.v30i3.34668>
- Liu, Y., & Kim, D. Y. (2014). Enhancement of capacitance by electrochemical oxidation of nanodiamond derived carbon nano-onions. *Electrochimica Acta*, 139, 82-87. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.040>
- Maddison, K., & Fuller, R. (2019). *Molasses: Forms, production and uses*
- Max, J., & Chapados, C. (2001). Sucrose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory*, 105(47), 10681-10688. <https://doi.org/10.1021/jp012809j>
- Monika Šipová, JAROSLAVA SVÍTILOVÁ, ZDENĚK CHLUP, MARTIN ČERNÝ, ZUZANA WEISHAUPTOVÁ, TOMÁŠ SUCHÝ, VLADIMÍR MACHOVIČ, ZBYNĚK SUCHARDA, & MARGIT ŽALOUDKOVÁ. (2012). Relation between mechanical properties and pyrolysis temperature of phenol formaldehyde resin for gas separation membranes. *Ceramics (Praha)*, 56(1), 40-49. <https://doaj.org/article/1c052123a28f4ca2a20b72a04cd054c1>
- Mordenti, A. L., Giaretta, E., Campidonico, L., Parazza, P., & Formigoni, A. (2021). A review regarding the use of molasses in animal nutrition. *Animals (Basel)*, 11(1), 115. <https://doi.org/10.3390/ani11010115>

Nevena Mišljenović, Reidar Barfod Schüller, Elling-Olav Rukke, & Carlos Salas Bringas.

(2013). *Rheological characterization of liquid raw materials for solid biofuel production*

. ANNUAL TRANSACTIONS OF THE NORDIC RHEOLOGY SOCIETY.

Ospina, A., & Palacios, M. (1994). Efecto del cultivo de levaduras sobre la carga orgánica de los efluentes de SUCROMILES S.A.

Palmonari, A., Cavallini, D., Sniffen, C. J., Fernandes, L., Holder, P., Fagioli, L., Fusaro, I.,

Biagi, G., Formigoni, A., & Mammi, L. (2020). Short communication: Characterization of molasses chemical composition. *Journal of Dairy Science*, 103(7), 6244-6249.

<https://doi.org/10.3168/jds.2019-17644>

Payá, S., Díez, N., & Sevilla, M. (2023). Biomass-derived carbon sponges for use as sodium-ion capacitor electrodes. *Sustainable Energy & Fuels*, 7(1), 2378-2389.

<https://doi.org/10.1039/d3se00273j>

Romero Agreda, B., Gímler, G., Wilson, A., Lázaro, R., De Capacidad, I., Para, P., El, O., De, T., & Químico, I. (2010). *El proceso de elaboración de azúcar de caña*

Sarmiento, E., Ribeiro, M., Cerqueira, M., & Gomes, N. (2009). *Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície*

Shrestha, S., & Maharjan, S. (2013). Synthesis and characterization of copper complex of salicylaldehyde benzoyl hydrazone. *Journal of Nepal Chemical Society*, 29, 11-17.

<https://doi.org/10.3126/jncs.v29i0.9231>

Swan, H., & Karalazos, A. (1990). Las melazas y sus derivados . *Revista Tecnologica Geplacea*, 19(España 78-82p)

Terán Acuña, N. (2018). *Desarrollo de andamios de carbón vítreo reticulado de celda poliédrica a partir de sacarosa para aplicaciones en ingeniería de tejido óseo natalia terán acuña universidad industrial de santander facultad de ingenierías fisicoquímicas escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales maestría en ingeniería de materiales*

Vazquez-Samperio, J., Acevedo-peña, P., Guzmán-vargas, A., Reguera, E. E., & Cordoba-tuta, E. (2021). *Incorporation of heteroatoms into reticulated vitreous carbon foams derived from sucrose to improve its energy storage performance*. Hindawi Limited.

<https://doi.org/10.1002/er.6193>

Vazquez-Samperio, J., Acevedo-Peña, P., Guzmán-Vargas, A., Reguera, E., & Córdoba-Tuta, E. (2020). Sucrose-based reticulated vitreous carbon foams and their modification with nickel hexacyanoferrate for energy storage applications. *Diamond and Related Materials*, 109, 108084. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108084>

Vega Baudrit, J., Delgado Montero, K., Sibaja Ballesteros, M., Alvarado Aguilar, P., & Barrientos Ramírez, S. (2008). *Empleo de melaza de caña de azúcar para la obtención y caracterización de poliuretanos potencialmente biodegradables*. I España: Revista

Iberoamericana de Polímeros. Retrieved from

https://explore.openaire.eu/search/publication?articleId=dedup_wf_001::0058bd3c43d43f3662d9515ec38828ef

Vinoth, V., Wu, J. J., Asiri, A. M., & Anandan, S. (2015). Simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using silicate network interlinked gold nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 210, 731-741.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.040>

Walsh, F. C., Arenas, L. F., Ponce de León, C., Reade, G. W., Whyte, I., & Mellor, B. G. (2016).

The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure, properties and applications. *Electrochimica Acta*, 215, 566-591.

<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.08.103>

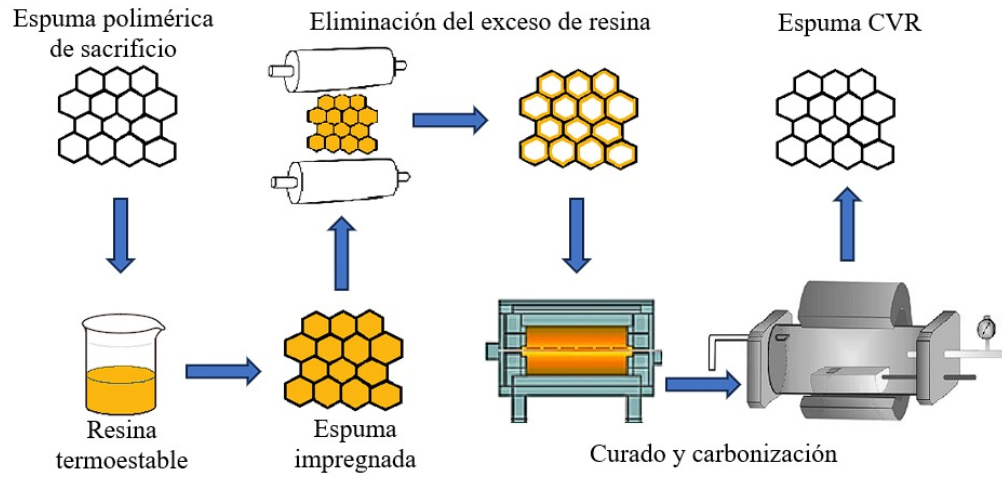
Xu, C. (2015). Classification and identification of TCM by macro-interpretation based on FT-IR combined with 2DCOS-IR. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 4(2), 139-158.

<https://doi.org/10.3233/BSI-150112>

8. Apéndices

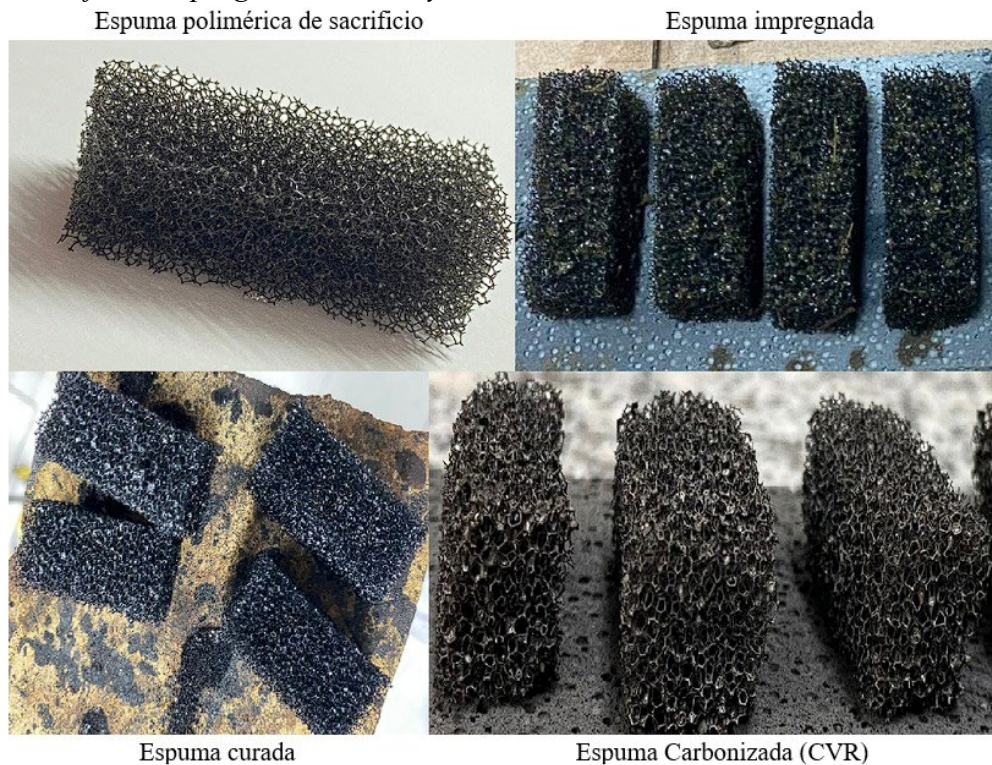
Apéndice A.

Proceso de fabricación de CVR a partir del método de plantilla de sacrificio.



Apéndice B.

Espuma de sacrificio, impregnada, curada y carbonizada.



Apéndice C.*Resina 48h-100% Melaza (Solidificada)***Apéndice D.***Parámetros morfológicos de las espumas CVR sintetizadas.*

CVR	Número de poros por pulgada (PPI)	Espesor de los Ligamentos (μm)	Diámetro de poros (μm)	Reducción volumétrica*
12H - 0% Melaza	42,5 \pm 3,53	137,21 \pm 15,40	883,36 \pm 252,65	82% \pm 4,30
12H - 10% Melaza	57,5 \pm 17,6	157,59 \pm 31,77	983,72 \pm 276,68	63% \pm 11,97
12H - 25% Melaza	62 \pm 11,31	137,21 \pm 21,75	1025,39 \pm 362,26	28% \pm 31,25
12H - 50% Melaza	66 \pm 0	122,83 \pm 29,71	986,65 \pm 252,55	36% \pm 9,86
12H - 75% Melaza	68 \pm 2,82	129,39 \pm 18,64	973,10 \pm 340,46	55% \pm 9,32
12H - 100% Melaza	71 \pm 24,0	129,46 \pm 21,39	894,21 \pm 376,46	65% \pm 5,35
24H - 0% Melaza	77 \pm 18,3	145,37 \pm 30,67	851,56 \pm 283,55	74% \pm 3,42
24H - 10% Melaza	80 \pm 0	127,88 \pm 26,90	1332,72 \pm 406,09	51% \pm 3,12
24H - 25% Melaza	82,5 \pm 2,21	142,44 \pm 12,93	872,46 \pm 197,64	41% \pm 4,24
24H - 50% Melaza	87 \pm 4,24	128,23 \pm 15,80	959,80 \pm 413,80	52% \pm 2,84
24H - 75% Melaza	89,5 \pm 2,12	119,43 \pm 21,00	859,85 \pm 132,45	62% \pm 5,13
24H - 100% Melaza	91 \pm 0	124,87 \pm 16,73	1036,14 \pm 340,83	69% \pm 6,60
48H - 0% Melaza	48,5 \pm 0,70	141,73 \pm 18,32	997,31 \pm 278,86	58% \pm 8,72

48H - 10% Melaza	$52 \pm 5,56$	$128,66 \pm 23,71$	$881,68 \pm 281,27$	$46\% \pm 3,80$
48H - 25% Melaza	$52,5 \pm 3,53$	$129,44 \pm 11,68$	$892,57 \pm 170,09$	$42\% \pm 6,07$
48H - 50% Melaza	$53,5 \pm 13,4$	$143,57 \pm 21,24$	$1057,16 \pm 276,58$	$44\% \pm 5,51$
48H - 75% Melaza	$55 \pm 21,21$	$127,78 \pm 19,23$	$1013,01 \pm 237,20$	$48\% \pm 11,63$

Nota. Número de poros, espesor de ligamentos, diámetro de poros y reducción volumétrica de las espumas CVR. * Cambio de volumen durante la carbonización de los CVR.

Apéndice E.

Relación de cargas vs. Velocidad de barrido

