

## Experiencia en el I. T. Tijuana sobre la valorización de biocarbón procedente de residuos lignocelulósicos a través de la construcción de capacitores electroquímicos

Juan Antonio Piña-Acosta<sup>a</sup>, Raul Alberto Gracia-Soto<sup>b</sup>, Jocelyne Guadalupe Esquivel-Bravo<sup>c</sup>, Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán<sup>b</sup> y Julio César Calva-Yáñez<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>TecNM/I. T. Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla 18881, Cd Industrial, CP 22430, Tijuana, México.

<sup>b</sup>TecNM/I. T. Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, Blvd. Alberto Limón Padilla 18881, Cd Industrial, CP 22430, Tijuana, México.

<sup>c</sup>TecNM/I. T. Tijuana, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Blvd. Alberto Limón Padilla 18881, Cd Industrial, CP 22430, Tijuana, México.

<sup>d</sup>CONAHCYT-TecNM/I. T. Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla 18881, Cd Industrial, CP 22430, Tijuana, México.

\*jccalva@conahcyt.mx

Juan Antonio Piña-Acosta <https://orcid.org/0000-0001-8697-193X>

Raúl Alberto Gracia-Soto <https://orcid.org/0009-0000-9424-7079>

Jocelyne Guadalupe Esquivel-Bravo <https://orcid.org/0009-0009-5462-121X>

Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán <https://orcid.org/0000-0001-7399-5529>

Julio César Calva-Yáñez <https://orcid.org/0000-0001-8032-5988>

Recibido 30 de septiembre 2024, Aceptado 15 de octubre 2024

### Resumen

Los productos agrícolas generan una gran cantidad de residuos sólidos, lo que impulsa el desarrollo de productos de valor agregado a partir de biomasa lignocelulósica residual, como biocombustibles, adsorbentes y fertilizantes, dentro del marco de la economía circular para reducir el daño ambiental. En este contexto, el biocarbón, un material carbonáceo poroso obtenido mediante carbonización o pirólisis de biomasa, se considera una opción sostenible para la fabricación de electrodos en capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), debido a su área superficial y volumen de poro amplio que mejoran el almacenamiento de energía. Este estudio se enfocó en la producción y activación química de biocarbón a partir de residuos de cáscara de papa (RCP), cáscara de zanahoria (RCZ) y residuos de café hidrodestilado (RCH), para investigar su rendimiento como material activo en EDLCs. Los resultados evidenciaron que el biocarbón activado con  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  presenta tiempos mayores de carga y descarga, mientras que el biocarbón activado con  $NaHCO_3$  ofrece una ventana de potencial más amplia, demostrando que la selección de agentes activadores y las metodologías de activación influyen significativamente en las propiedades electroquímicas y estructurales del biocarbón.

**Palabras clave:** Capacitor, biocarbón, residuos lignocelulósicos

### Abstract

Agricultural commodities generate a large amount of solid waste, driving the development of value-added products from residual lignocellulosic biomass, such as biofuels, adsorbents, and fertilizers, within the framework of a circular economy to reduce environmental harm. In this framework, biochar, a porous carbonaceous material obtained through biomass carbonization or pyrolysis, is considered a sustainable option for electrode fabrication in electrochemical double-layer capacitors (EDLCs) due to its high surface area and pore volume, which enhance energy storage. This study focused on the production and chemical activation of biochar from potato peel (RCP), carrot peel (RCZ), and hydro-distilled coffee waste (RCH) to investigate its performance as an active material in EDLCs. The results showed that biochar activated with  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  exhibited a longer charge-discharge cycle, meanwhile, biochar activated with  $NaHCO_3$  provided a wider potential window, proving that the selection of activator agents and activation methodologies significantly influence the electrochemical and structural properties of biochar.

**Keywords:** Capacitor, biochar, lignocellulosic waste

## 1. Introducción

Los productos agrícolas son uno de los bienes más comercializados del mundo, por lo que la elaboración de productos a partir de ellos conlleva una generación de residuos sólidos grande. Diversas investigaciones se han destinado en otorgar valor agregado a la biomasa lignocelulósica residual como como combustibles, fertilizantes o adsorbentes [1], a través de un enfoque de economía circular. La economía circular es una alternativa de producción que busca disminuir el daño medio ambiental, reduciendo la generación de desechos.

El biocarbón un material carbonáceo poroso obtenido a partir de la conversión de biomasa residual mediante un tratamiento termoquímico de carbonización o pirólisis [2], es considerado un material amigable con el medio ambiente, no tóxico, y de bajo costo de producción. Las propiedades estructurales del biocarbón, se encuentran estrechamente relacionadas con la composición de la biomasa residual y las condiciones del tratamiento termoquímico, por lo tanto, la adecuada selección de las condiciones de activación química y de tratamiento térmico pueden conducir a la generación de biomateriales con alta área superficial y volumen de poro amplio, las propiedades fisicoquímicas previamente mencionadas son factores importantes a considerar en el almacenamiento electroquímico de energía.



**Figura 1.** Capacitor con base en tinta de biocarbón activado.

Los capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC) se clasifican de acuerdo con material activo que conforma sus electrodos y la metodología de elaboración, así podemos identificar a i) EDLC electrolíticos de carbono de doble capa [3], ii) EDLC no electrolíticos de carbono de doble capa [4], iii) EDLC acuosos de óxido de doble capa con capacitancia redox [5], y iv) EDLC de polímeros conductores [6]. En años recientes, el biocarbón procedente de biomasa

lignocelulósica ha sido utilizado en diversas investigaciones para el desarrollo de capacitores debido a sus características estructurales que permiten almacenar y liberar energía rápidamente [7]. Los capacitores de biomasa lignocelulósica del tipo EDLC, almacenan energía a través de la acumulación de iones en la interfaz del material mesoporoso [8]. Los materiales carbonáceos como grafito y carbón activado han sido ampliamente usados para la construcción de electrodos para capacitores, no obstante, es una tecnología relativamente costosa y con una huella de carbono alta.

El biocarbón puro presenta propiedades estructurales limitadas en cuanto al área superficial y volumen de poro. No obstante, la estructura porosa tridimensional del biocarbón puede ser mejorada empleando una activación química, mediante el uso de sales metálicas [9] como carbonatos y cloruros de sodio, potasio, calcio, manganeso y zinc que destacan por su bajo costo [10].

El presente trabajo se plantea la síntesis de biocarbón activado a partir de biomasa residual de cáscara de papa (RCP), cáscara de zanahoria (RCZ) y residuos de café hidrodestilado (RCH), como material activo en la construcción de capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC). El efecto de la naturaleza de la biomasa lignocelulósica residual, el tipo tratamiento termoquímico y el agente químico activador, sobre la estructura del biocarbón activado obtenido serán estudiados.

## 2. Parte Experimental

RCP y RCZ fueron recolectados y secados en un horno eléctrico de convección forzada a 50 °C durante 72 h. RCP y RCZ secos fueron triturados con ayuda de un mortero para su almacenaje y procesamiento posterior. La activación química de RCP y RCZ se llevó a cabo mezclando  $\text{NaHCO}_3$  en relación 1:1 en masa, respectivamente. Subsecuentemente, las mezclas fueron colocadas en cápsulas de porcelana y tratadas vía carbonización en una mufla a 500 °C durante 3.5 h. El biocarbón activado de RCP (BCP-Na) y el biocarbón activado RCZ (BCZ-Na) obtenido, se dejó en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las muestras de BCP-Na y BCZ-Na fueron pulverizadas y lavadas con una solución de HCl 0.1 M con el fin de lixiviar impurezas. Una vez secas, las muestras fueron almacenadas para análisis futuros.

RCH de la variedad arábica, fueron recolectados y secados en un horno eléctrico de convección gravitacional a 150 °C durante 24 h. RCH secos fueron activados químicamente mediante una metodología de impregnación con sales minerales. RCH se mezclaron con una solución 3M de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Emsure Merck, 99% de pureza) en relación 1:1 en masa respecto a la biomasa residual. La impregnación se llevó a cabo con agitación constante por 24 h a temperatura ambiente.

RCH impregnados fueron recuperados utilizando un filtro de celulosa No. 4 y secados a 150 °C durante 24 h. Las muestras secas de RCH impregnadas fueron tratadas termoquímicamente vía pirólisis en un horno eléctrico tubular Lindberg/Blue M (Thermo Scientific), utilizando gas N<sub>2</sub> (Infra, 99.99% pureza) como gas de acarreamiento. La reacción de pirólisis se llevó a cabo a

empleando con una película elástica de polietileno de baja densidad (LDPE) las dos caras recubiertas con la tinta sinterizada de biocarbón activado, entre una membrana de polipropileno (PP) impregnada con electrolito de KOH 1M (Figura 1).

### 3. Resultados y discusión

La morfología de los biocarbones obtenidos se determinó por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 2 se muestran las micrografías SEM de biocarbón activado, donde se pueden apreciar las diferencias en cuanto a la porosidad y tamaño de partícula. El BCP-Na (Figura 2a-b) presenta estructuras con poros visiblemente amplios y superficies lisas, mientras que el BCZ-Na (Figura 2c-d) y BCC-Mg (Figura 2e-f) muestran el desarrollo de microestructuras heterogéneas depositadas en la superficie. Esto puede atribuirse a la naturaleza de la biomasa lignocelulósica en combinación con los agentes activadores que promueven el ensamble de arreglos inorgánicos en la matriz del biocarbón.

Para determinar la relación entre la cantidad de carbono amorfo y grafitico que componen los biocarbones preparados, se realizó un análisis por medio de espectroscopía Raman, identificando la relación entre la intensidad de las bandas D (desorden) y G (orden) de los materiales ( $I_D/I_G$ ), en la Figura 3, se observa que los materiales obtenidos aun cuando las condiciones de síntesis difieren en atmósfera y tiempo de reacción presentan relaciones de intensidades bastante similares, obteniendo valores de 0.902 para la muestra BCZ-Na, 0.931 para la muestra BCP-Na y 0.945 para la muestra BCC-Mg, el ancho y la intensidad del pico de la banda G también puede ser correlacionado a la microporosidad de las estructuras, debido a que un diámetro de poro muy pequeño, los bordes de estos, también puede percibirse como un arreglo desordenado de la estructura durante la medición.

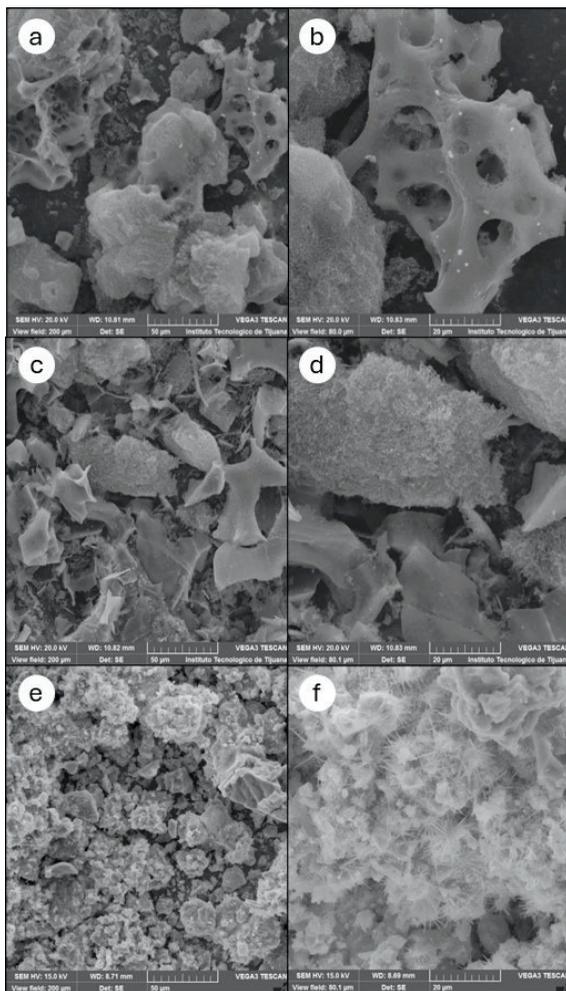


Figura 2. Micrografías SEM de BCP-Na (a-b), BCZ-Na (c-d) y BCC-Mg (e-f).

500 °C, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min y con un tiempo de residencia de 1 h. El biocarbón activado de RCH (BCC-Mg) fue almacenado en un ambiente seco para su futura valorización.

Tres tintas con base en BCP-Na, BCZ-Na y BCC-Mg, fueron preparadas mezclando cada biocarbón activado (80% p/p), negro de carbón (10% p/p), PVDF (10% p/p) y N-metil-2-pirrolidona (NMP) en un mortero de ágata durante 30 min. Primeramente, los electrodos de trabajo de titanio fueron recubiertos por una cara con la tinta de biocarbón. Posteriormente fueron sinterizados y por gravimetría se determinó la masa de la película del material activo. Los capacitores se construyeron,

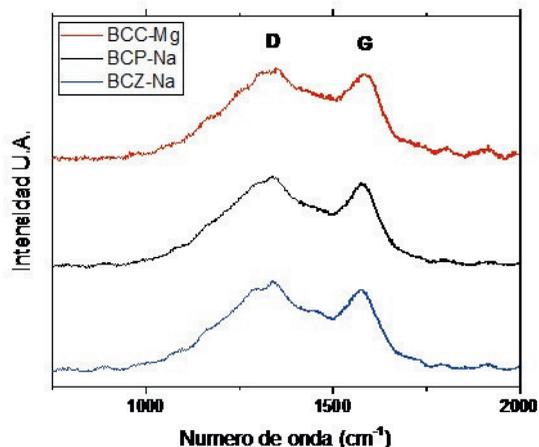
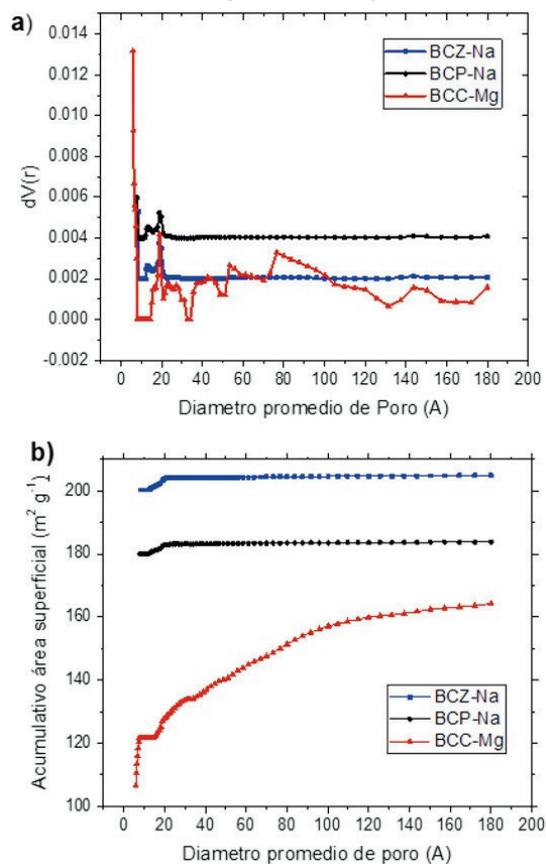


Figura 3. Espectros Raman (laser He-Ne, 632.8 nm) de los biocarbones sintetizados

Los parámetros estructurales del biocarbón activado se determinaron por experimentos de fisiorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Las muestras de BCP-Na, BCZ-Na y BCC-Mg fueron desgasificadas a 300 °C durante 4 h con ciclos de helio y vacío previo al análisis de superficie y porosidad (Quantachrome Instruments, autosorb iQ series, Anton Paar). En la **Figura 4** se observan los gráficos distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado, donde se evidencia la presencia la ultra-microporosidad de los biocarbones obtenidos, a partir del análisis de los gráficos es posible determinar la presencia de ultra-micropososidad en todas las muestras, En las muestras BCZ-Na y BCP-Na se observa una distribución estrecha de poro, en el rango de 1 – 2 nm, mientras que en la muestra BCC-Mg, también se observa la presencia de mesoporos (7- 15 nm), el gráfico del acumulativo de área superficial permite observar que en el caso de los materiales obtenidos por carbonización el casi la totalidad del área superficial se encuentra contenida en los microporos, mientras que la distribución de área en la muestra BCC-Mg es más homogénea.



**Figura 4.** a) Distribución de diámetro de poro, b) Acumulativo de área superficial de los biocarbones obtenidos

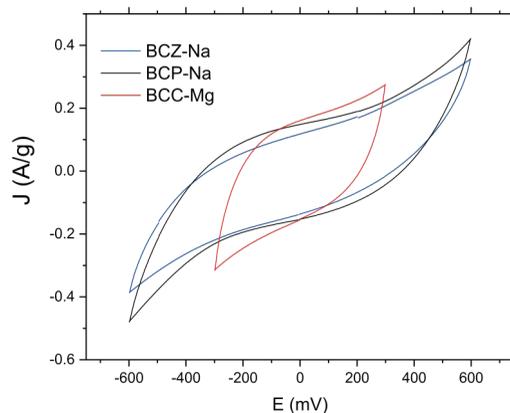
**Tabla 1** se presentan los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio estimados por el modelo BET y NLDFT. El BCC-Mg es el

biocarbón activado que muestra las propiedades estructurales más sobresalientes.

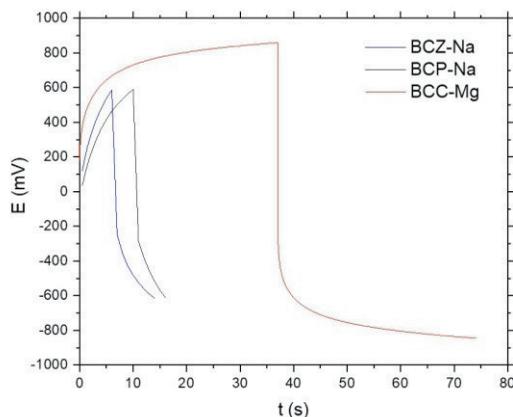
**Tabla 1.** Parámetros estructurales de BCP-Na, BCZ-Na y BCC-Mg.

Biocarbón activado	Modelo BET	Modelo NLDFT	
	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
BCP-Na	183.82	0.094	1.6
BCZ-Na	204.89	0.107	1.6
BCC-Mg	147.27	0.329	14.6

Para la caracterización electroquímica de los EDCL, la ventana de potencial de los capacitores fue analizada mediante una voltamperometría cíclica (**Figura 5**) en donde se puede observar que los biocarbones activados con NaHCO<sub>3</sub> presentan ventanas de trabajo más amplias (-600 a 600 mV) en comparación a los construidos con biocarbón activado con MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (-300 a 300 mV).



**Figura 5.** Voltamperometría cíclica de EDLC construidos con base en biocarbón activado.



**Figura 6.** Cronopotenciometría de EDLC construidos con base en biocarbón activado a una densidad de corriente 0.2 A/g.

En la **Figura 6** se muestra el estudio del tiempo de carga y descarga de cada uno de los capacitores con una densidad de corriente constante de 0.2 A/g. El BCC-Mg presentó tiempos de carga y descarga mayores que BCP-Na y BCZ-Na, con ayuda de la ecuación siguiente:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

Donde C es capacitancia específica (F/g), I es corriente (A), t es tiempo (s), m es masa (g) y V es voltaje (V).

Los valores obtenidos de la cronopotenciometría se condensan en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Valores obtenidos por análisis de curvas de Cronopotenciometría.

Biocarbón activado	Capacitancia específica (F/g)	Tiempo de carga (s)
BCZ-Na	4.34	6
BCP-Na	4.92	10
BCC-MgO	17.00	23

#### 4. Conclusiones

Este estudio evidencia el potencial de la biomasa residual agrícola, como cáscaras de papa, zanahoria y residuos de café, para la producción de biocarbón activado y su aplicación en dispositivos de almacenamiento energético, alineado con el enfoque de economía circular. Los análisis estructurales muestran que el biocarbón activado con MgCl<sub>2</sub> (BCC-Mg) posee una mayor área superficial y volumen de poro en comparación con los biocarbones activados con NaHCO<sub>3</sub> (BCP-Na y BCZ-

Na). Estas propiedades favorecen la eficiencia del BCC-Mg en el almacenamiento y liberación de energía, lo cual indica que la combinación de biomasa lignocelulósica y el agente activador es determinante para optimizar las características del biocarbón.

Desde el punto de vista electroquímico, el BCC-Mg destacó por presentar tiempos de carga y descarga superiores bajo la misma densidad de corriente, indicando un valor mayor de capacitancia específica, esto se atribuye a una mayor área superficial donde los iones de potasio pueden ser adsorbidos. Por otra parte, los biocarbones activados con NaHCO<sub>3</sub> exhibieron una ventana de potencial más amplia, sin embargo, al tener una porosidad muy estrecha, el área disponible para la adsorción de los iones resulta muy limitada. Esto resalta la importancia del tipo de activación química sobre las propiedades de almacenamiento de los materiales, mostrando que el biocarbón activado puede ser una alternativa prometedora, de costo bajo y ambientalmente amigable, frente a materiales carbonáceos convencionales para aplicaciones de capacitores electroquímicos de doble capa. Estos resultados subrayan la relevancia de la biomasa residual como recurso sostenible en el desarrollo de tecnologías de almacenamiento energético.

#### 5. Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por su apoyo en esta investigación.

#### 6. Referencias

- [1] Li, J., He, F., Shen, X., Hu, D., Huang, Q. (2020). Pyrolyzed fabrication of N/P co-doped biochars from (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-pretreated coffee shells and appraisalment for remediating Cr (VI) contaminants. *Bioresource Technology*, 315, 123840. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123840>
- [2] Cheng, F., Li, X. (2018). Preparation and Application of Biochar-Bases catalysts for Biofuel Production. *Catalysts*, 8, 346. <https://doi.org/10.3390/catal8090346>
- [3] Cao, J., Luo, J., Wang, P., Wang, X., & Weng, W. (2020). Biomass-based porous carbon beehive prepared in molten KOH for capacitors. *Materials Technology*, 35, 522-528. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1699270>
- [4] Chen, G. Z. (2021). Linear and non-linear pseudocapacitances with or without diffusion control. *Progress in Natural Science: Materials International*, 31(6), 792-800. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.10.011>
- [5] Bhaumik, A., Haque, A., Taufique, M. F. N., Karnati, P., Patel, R., Nath, M., & Ghosh, K. (2017). Reduced

graphene oxide thin films with very large charge carrier mobility using pulsed laser deposition. *Journal of Material Science and Engineering*, 6(4), 1-11. DOI:10.4172/2169-0022.1000364

[6] Kocaeren, A. A., Bahçeci, D. Ş., Kızılkaya, B., & Doğan, F. (2024). Electrochemical polymer synthesis using thiophene and pyrrole/carbazole: Their electrochemical behaviours and capacitor performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 967, 118486. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118486>

[7] Ding, Y., Wang, T., Dong, D., Zhang, Y. (2020). Using Biochar and Coal as the Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Frontiers in Energy Research*, 7, 159. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00159>

[8] Sun, J., Jayakumar, A., Díaz-Maroto, C. G., Moreno, I., Feroso, J., Mašek, O. (2024). The role of feedstock and activation process on supercapacitor performance of lignocellulosic biochar. *Biomass and Bioenergy*, 184, 107180. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107180>

[9] Shin, H., Tiwari, D., Kim, D-J. (2020). Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101484. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101484>

[10] Premchand, P., Demichelis, F., Galletti, C., Chiamonti, D., Bensaid, S., Antunes, E., & Fino, D. (2024). Enhancing biochar production: A technical analysis of the combined influence of chemical activation (KOH and NaOH) and pyrolysis atmospheres (N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) on yields and properties of rice husk-derived biochar. *Journal of Environmental Management*, 370, 123034. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123034>