

“Supercapacitores sustentables utilizando residuos de la industria regional”

Balmaceda, Victoria ^a; Ponce, Federico ^{b,c}; Jerez, Florencia ^{b,c}; Mamani, Arminda ^{a,c}; Bavio, Marcela ^{b,c}

^aInstituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNSJ, San Juan Argentina

^bINTELYMEC. CIFICEN (CONICET-UNCPBA-CICPBA-), Olavarría, Buenos Aires, Argentina

^cConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, San Juan, Argentina

mamani@unsj.edu.ar

Resumen

El aprovechamiento de residuos lignocelulósicos de la agroindustria ofrece una oportunidad para desarrollar productos y tecnologías innovadoras que contribuyan a la sostenibilidad ambiental y al desarrollo económico. La provincia de San Juan es un polo agroindustrial relevante especialmente en industrias como la olivícola, vitivinícola y, recientemente, la del cannabis medicinal. Por otro lado, el crecimiento de tecnologías que requieren energía eléctrica ha incrementado el interés por los dispositivos de almacenamiento, tales como los supercapacitores. Los materiales activos más comúnmente usados como electrodos de supercapacitores son materiales basados en carbono debido a sus varias formas estructurales, su simplicidad de síntesis y por la posibilidad de modificar la porosidad y la funcionalidad de su superficie. La incorporación de moléculas activas en el carbón es una de las alternativas utilizadas para mejorar la performance de los supercapacitores. El objetivo de este trabajo es evaluar la performance de carbones activados obtenidos a partir de residuos de la agroindustria regional (poda de olivo, alperujo y Cannabis medicinal), dopados con melamina y urea, como electrodos de supercapacitores. Los carbones fueron dopados y activados químicamente en una relación 0.5/2/1 de g de dopante/g de KOH/ g de precursor. Luego estos carbones fueron caracterizados electroquímicamente dando capacidades de almacenamiento entre 49 F/g y 149,35 F/g. Estos valores son comparables con materiales utilizados en el ensamblado de supercapacitores comerciales

Palabras clave: supercapacitores, carbón activado, urea, melamina, residuos agroindustriales.

INTRODUCCIÓN

Debido a las excelentes propiedades fisicoquímicas, los materiales de carbono porosos son versátiles y tienen un gran rango de aplicaciones como catalizadores o soportes de catalizadores, como adsorbentes de gases contaminantes, como materiales de electrodos, entre otros. La utilización de biomasa residual para su obtención es una vía ecológica, barata y que ofrece beneficios socio- económicos y ambientales. Si bien la conversión termoquímica de biomasa residual suele generar buenas características texturales tiene sus limitaciones debido a la diversidad de estructura molecular de cada residuo [1]. Una de las estrategias para mejorar esas limitaciones consiste en introducir heteroátomos. Alguno de ellos, como el Nitrógeno (N), Azufre (S), Boro (B) y Fósforo (P), promueven propiedades electrónicas de átomos de carbono vecinos debido a su electronegatividad y además forman grupos funcionales en la superficie lo que produce una mejora sinérgica en la capacidad de

almacenamiento de carga. Ya se ha demostrado que estos dopajes mejoran la actividad catalítica, electroquímica y de adsorción del biocarbón de biomasa residual [2]. Sin embargo, esta práctica también aumenta los costos y la complejidad operativa en su preparación. Por lo tanto, encontrar fuentes de carbono adecuadas y rutas de síntesis simples son claves para poder utilizar biomasa residual de manera sostenible.

Argentina tiene como base de su economía la producción de alimentos agropecuarios y es uno de los principales pilares de exportación. La zona árida ocupa un 75% del territorio nacional, y tiene como actividad agrícola la cosecha de la vid y el olivo.

En el año 2017 se aprobó la ley nacional N° 27.350 que regula el uso de derivados cannábicos con fines medicinales y terapéuticos, ampliando la cantidad de grupos de investigación sobre el desarrollo terapéutico de *Cannabis sativa* L. En San Juan mediante la

coordinación de la empresa del Estado CANME, han comenzado sus actividades 5 empresas.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la performance de carbones activados obtenidos a partir de residuos de la agroindustria regional (poda de olivo, alperujo y Cannabis medicinal), dopados con melamina y urea, como electrodos de supercapacitores.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este trabajo, el alperujo (A) fue proporcionado por la empresa "EL MISTOL S.A", las ramas de la poda del olivo (P) (*Olea europea* L.) fueron variedad Manzanilla de la cosecha 2023 y los residuos de *cannabis* (C) provistos por CANME. El análisis próximo se llevó a cabo con la aplicación de las normas ASTM D 4442-92, ASTM D 1102-84 y ASTM E 872-82.

Los residuos fueron carbonizados a 500°C en un horno de acero inoxidable en ausencia de oxígeno con calefacción eléctrica durante dos horas. Luego fueron dopados con urea y melamina, en ambos casos se impregnaron con KOH y después se deshidrataron a 130°C por 1 día. La relación fue 0.5/2/1 de g de dopante/g de KOH/g de residuo carbonizado. Los carbonizados dopados e impregnados y deshidratados se transfirieron a reactores de acero inoxidable, y se llevaron a la temperatura de activación de 850°C en ausencia de oxígeno por 60 minutos. Los carbones dopados con urea fueron identificados como Au, Pu y Cu; dopados con melamina Am, Pm y Cm.

Los carbones activados fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción de nitrógeno, utilizando un ASAP 2000 – Micromeritics. La superficie específica se calculó a partir del modelo de Brunauer-Emmet y Teller (A_{BET}).

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, y se utilizó una estación electroquímica VersaStat 3 con FRA de impedancia. Se aplicaron medidas galvanostáticas de carga-descarga (GCD) para la determinación de capacitancia específica (C_s). Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de hidrógeno, un contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo. Este último fue preparado mediante la dispersión de los CAs y negro de carbono en alcohol isopropílico y nafion 117®,

formando una tinta que fue depositada sobre un electrodo de carbono vítreo.

RESULTADOS

La **Tabla 1** muestra los resultados de la caracterización proximal de los residuos utilizados en este estudio. En la **Tabla 2** se detallan los valores de A_{BET} , la capacidad de almacenamiento de energía y el contenido de nitrógeno de los CAs obtenidos.

Tabla 1. Análisis próximo de los residuos lignocelulósicos.

% p/p	A	P	C
Humedad	73.23	6.65	5.75
Cenizas	11.42	3.29	12.45
M. volátil	7.08	77.05	70.86
C.F	8.27	13.01	10.94

Tabla 2. Características texturales, químicas y electroquímicas de los carbones.

	Cu	Cm	Pu	Pm	Au	Am
A_{BET} (m ² /g)	1031	1402	787	985	902	1126
C_s (F/g)	143	101	107	152	86	50
N1s (% At.)	8.3	6.5	7.8	5.1	4.8	3.2

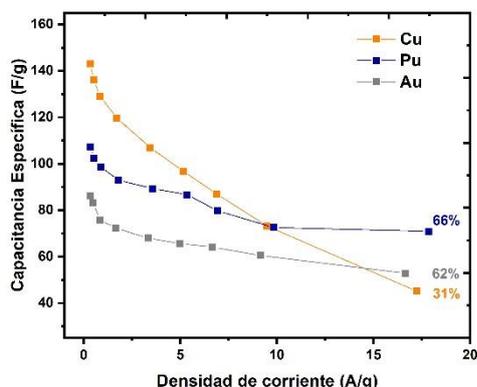


Figura 1. Variación de capacitancia específica con densidad de corriente de CAs con urea.

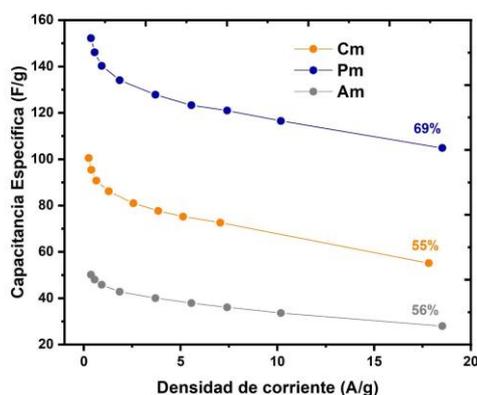


Figura 2. Variación de capacitancia específica con densidad de corriente de CAs con melamina.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El dopaje con urea y melamina promovió diferentes resultados tanto en el desarrollo poroso, capacidad de almacenamiento de energía y contenido de nitrógeno de los carbones activados. Los carbones Cu y Cm mostraron valores altos de N1s y buena capacitancia específica, lo que puede indicar que el dopaje con nitrógeno usando urea o melamina es beneficioso para este tipo de residuo. En el caso del residuo de poda, el dopaje con melamina fue más efectivo para mejorar su performance electroquímica, mientras que para los

carbones de alperujo el dopaje no fue beneficioso para ambos dopantes usados. Como se muestra en las **Figuras 1 y 2**, Cu tiene la menor retención de la capacitancia específica a diferentes densidades de corriente, lo que podría asociarse a la irreversibilidad de la reacción redox debido al más alto % At. de N1s. El carbón Pu obtuvo la mayor retención de capacitancia, esto podría estar relacionado a su mayor desarrollo poroso (A_{BET}). En el caso de los carbones Cm, Pm, Au y Am se observa una tendencia similar en la retención de Cs, al aumentar la densidad de corriente la capacitancia específica disminuye debido a la incapacidad de los microporos para almacenar energía.

En conclusión, este estudio demuestra que el uso de urea o melamina es un método sencillo y factible para preparar carbón activado dopado con nitrógeno.

La superficie específica, el volumen total de poros, el contenido de nitrógeno y las propiedades electroquímicas pueden ajustarse modificando parámetros en la obtención y en la elección del residuo precursor. Los CAs preparados tienen propiedades versátiles para poder usarlos como material activo en supercapacitores de alto rendimiento. En futuras investigaciones se podría evaluar el comportamiento de carbones con nitrógeno para la catálisis, adsorción entre otras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Satpal Singh Sekhon, Jin-Soo Park. Biomass-derived N-doped porous carbon nanosheets for energy technologies. *Chemical Engineering Journal*. 425 (2021) 129017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129017>.
- [2] Liyuan Qin, Yang Wu, Zhiwei Hou, Shihui Zhang, Enchen Jiang. Synthesis of heteroatom and metallic compound self-co-doped porous carbon derived from swine manure for supercapacitor electrodes and lead ion adsorbents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 102 (2021) 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.038>.