

INDICE

Simulaciones moleculares para la optimización del tamaño de poro de carbones activados en adsorción de HAPs2

Nuevos avances en el uso de micro-ondas para la valorización hidrotermal de biomasa: reacciones de licuefacción, descomposición y fraccionamiento asistidas por micro-ondas8

Producción de gas de síntesis a partir de gasificación de biomasa de origen residual adecuado para la producción de biocombustibles sintéticos 14

Catalizadores basados en carbono y metales no nobles para aplicaciones energéticas.....20

Las ciencias como herramienta de inclusión y motivación educativa: INCLUCIENCIA...28

Editor Jefe:

M. Olga Guerrero Pérez
Universidad de Málaga

Editores:

Carolina Belver Coldeira
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

Fabián Suárez García
Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

Editorial

Editorial

Este número del Boletín del Grupo Español del Carbón (GEC) recoge varios trabajos de investigación que se están llevando a cabo en el Instituto de Carboquímica (ICB), centro que pertenece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y que está ubicado en Zaragoza. El ICB-CSIC se encuentra a la vanguardia europea en líneas de investigación relacionadas con la generación limpia de energía y combustibles (captura de CO₂, producción de H₂, valorización de biomasa y residuos, ...), con el desarrollo de materiales avanzados (catalizadores, electrocatalizadores, adsorbentes,...) para aplicaciones energéticas y medioambientales así como con el desarrollo de técnicas analíticas y sensores para la detección y separación de productos en mezclas complejas (productos derivados del petróleo, biocombustibles, muestras biológicas,...). En esta edición del Boletín se presentan 5 contribuciones que sirven como muestra de algunas de las actividades mencionadas anteriormente.

El número consiste en tres artículos científicos, una revisión bibliográfica y una reseña sobre un proyecto de divulgación. El primero de los artículos científicos presenta cómo las herramientas basadas en simulaciones moleculares permiten la optimización del tamaño de poro de carbones activados para la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los otros dos artículos están dedicados a la valorización sostenible de biomasa y residuos mediante diferentes procesos altamente innovadores, tales como la licuefacción, descomposición y fraccionamiento de biomasa asistidas por microondas, así como la gasificación indirecta de biomasa con vapor en presencia de un sorbente de CO₂. Ambas aproximaciones sirven como base para la producción de biocombustibles líquidos. El número se completa con una revisión bibliográfica sobre un tema de plena actualidad, el desarrollo de catalizadores basados

en carbono y metales no nobles para dispositivos electroquímicos con aplicaciones en energía, y la presentación de un proyecto de divulgación que tiene como objetivo la reducción del fracaso en el abandono escolar mediante la participación activa en actividades programadas de contenido científico.

Me gustaría despedirme de todos vosotros no sin antes agradecer al equipo editorial del Boletín por darnos la oportunidad de acercarnos a nuestros colegas del GEC algunas de las líneas de trabajo más recientes de nuestro centro; y por supuesto, agradecer también a los investigadores que han participado en la elaboración de los trabajos.

Dr. José Luis Pinilla Ibarz
Instituto de Carboquímica-CSIC

Molecular simulation tools to determine the optimal pore size of activated carbon for PAHs adsorption

Simulaciones moleculares para la optimización del tamaño de poro de carbones activados en adsorción de HAPs

M. V. Navarro*, J. M. López, T. García, R. Murillo

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

**Corresponding author e-mail: navarro@icb.csic.es*

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons are persistent pollutants with a great carcinogenic capacity. They are generated in combustion and pyrolysis processes of organic materials and their control in hot gases is very important. Previous experimental studies have shown that their adsorption in hydrophobous materials as activated carbons has demonstrated to be a valuable control technology, due to the non-polar character of these molecules. In this study, molecular simulation tools have been utilized to further study the adsorption of these polycyclic aromatic hydrocarbons in activated carbons. Phenanthrene and carbon slit pores of different sizes have been chosen as models of adsorbate molecule and activated carbon. In the conditions of release of these emissions at 150 °C and partial pressure around 2 Pa, the results have indicated that a pore size of 17 Å would maximize the pollutants retention.

Resumen

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son contaminantes persistentes con alta capacidad cancerígena. Se generan en procesos de combustión y pirólisis de materiales orgánicos por lo que controlar su emisión en gases calientes es de gran importancia. Estudios experimentales previos han demostrado que, debido a su carácter no polar, su adsorción en materiales hidrófobos como carbones activados es una tecnología de control prometedora. En este estudio se utilizan herramientas de simulación molecular para profundizar en el estudio de la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos en carbones activados. Se han elegido como modelos la molécula de fenantreno y el poro de carbono de rendija de distintos tamaños. En las condiciones de emisión de estos compuestos a 150 °C y una presión parcial próxima a 2 Pa, los resultados indican que un tamaño de poro de 17 Å maximizaría la retención de estos contaminantes.

1. Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son un grupo de moléculas orgánicas compuestas por múltiples anillos aromáticos formando diversas estructuras. Son sustancias persistentes y de difícil degradación en el medio ambiente, que pueden provocar cáncer, alteraciones fetales, etc ^[1] por lo que el estudio de su generación, proliferación y control es especialmente importante ^[2]. Se generan como productos secundarios durante procesos de combustión y pirólisis de materiales orgánicos

como madera, carbón, aceite o gasolina. Se pueden distinguir fuentes naturales de HAPs, como erupciones volcánicas y fuegos, y antropogénicas, incluyendo fuentes estacionarias o móviles. Según las características de cada fuente de emisión, la distribución de los distintos HAPs entre fases gas/partícula será distinta así como las tecnologías de control que se vayan a aplicar. Dat y Chang ^[3] han publicado recientemente una revisión de las características de las emisiones de HAPs a la atmósfera que dependen del material procesado, el tipo de reactor y de las condiciones de reacción. Así mismo describen distintas tecnologías de control y su eficiencia, tales como inyección de carbón activado, filtros de carbón activado, filtros catalíticos, filtro de bolsa, desulfuración seca y húmeda, precipitación electrostática, o reducción selectiva catalítica. Se puede concluir que si bien el control de las emisiones de los HAPs más pesados puede alcanzar altas eficiencias mediante el uso de tecnologías de control de materia particulada, estas tecnologías no permiten una alta eficiencia en el control de las emisiones de los HAPs más ligeros, ya que están presentes principalmente en la fase gaseosa. Dat y Chang ^[3] concluyen que es necesaria una combinación de distintas tecnologías para la eliminación efectiva de los HAPs con distinto número de anillos aromáticos, donde se hace de gran necesidad el desarrollo de tecnologías que permitan el control de los HAPs más ligeros, que son principalmente emitidos en fase gas.

Estudios previos muestran que la adsorción sobre carbones activados es una tecnología prometedora para el tratamiento en caliente de HAPs en la fase gaseosa ^[2]. La adsorción de estas moléculas planas no polares en materiales hidrófobos se ha considerado de forma general un proceso físico reversible a bajas concentraciones, siendo las propiedades texturales (tamaño de poro y distribución de tamaño de poro) de los adsorbentes los parámetros más influyentes en el proceso, mientras que la química superficial de los sólidos tiene un papel menos relevante ^[2]. La adsorción y difusión de HAPs en sólidos porosos se ha estudiado mediante el ajuste de datos experimentales con modelos cinéticos, de equilibrio y termodinámicos ^[2, 4, 5]. Sin embargo, son más escasos los trabajos dedicados al estudio de la adsorción de HAPs en sólidos porosos aplicando herramientas de simulación molecular ^[6]. La simulación molecular es una herramienta que a partir de la descripción de los componentes del sistema, la descripción del proceso y de la aplicación puede proporcionar información sobre la caracterización de sólidos, la influencia de

distintas condiciones de proceso y la optimización de propiedades de los sólidos para su aplicación en procesos concretos. En este sentido, cabe destacar los resultados obtenidos para el modelado del proceso de adsorción de moléculas similares a los HAPs, tales como el benceno, xileno, en zeolitas y negro de carbón [7]. Si bien no existen trabajos donde se modele el proceso de adsorción de HAPs, sí que conviene mencionar que en este campo existen una serie de resultados previos de gran utilidad. Por un lado, se han realizado descripciones de carbones activados con distinta complejidad [8] y, por otro lado, se han estudiado propiedades en equilibrio líquido-vapor para HAPs [9,10,11]. En estos estudios se han desarrollado campos de fuerzas describiendo las moléculas y calculando los valores de los distintos parámetros que permiten reproducir el comportamiento de estos compuestos [10]. En base a estos estudios previos, la novedad de este trabajo radica en la aplicación de herramientas de simulación molecular para estudiar la adsorción de HAPs en carbones activados. Los resultados obtenidos se utilizarán en la optimización del tamaño de poro más adecuado para la adsorción de fenantreno en las condiciones de temperatura y concentración en las que se encuentra presentes en los gases de salida de chimenea de procesos de generación de energía.

2. Simulaciones moleculares

Para la simulación molecular se ha utilizado un algoritmo de Montecarlo con colectivo Grand Canonical que genera configuraciones mediante movimientos, adsorciones o desorciones de moléculas. Se han representado los poros de carbono de una forma simplificada como poros con una estructura geométrica en forma de rendija compuestos en ambos lados por tres láminas de grafeno. El tamaño de poro o anchura del poro se ha definido como la distancia entre las superficies de los átomos de carbono que forman las láminas de grafeno interiores de las paredes. Si bien el análisis y la predicción de la capacidad de adsorción en carbones activados específicos, necesitaría el uso de modelos más detallados, este modelo de poro de rendija simplificado sí sirve para realizar un estimación de la relación entre tamaño de poro y densidad de adsorbato [12]. Estos átomos de carbono

interactúan con las moléculas de adsorbato mediante el potencial de Steele 10-4-3 [13], siguiendo las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [14].

Para la descripción de las moléculas complejas de HAPs, se ha tomado como modelo el fenantreno y sus interacciones se describen mediante un campo de fuerzas compuesto por una serie de funciones y parámetros que definen la energía potencial y fuerzas del sistema de átomos o moléculas. La energía total de la molécula se describe por los tres términos de elongación o longitud de enlace, ángulo o amplitud del ángulo entre enlaces y torsión o ángulo diedro entre 4 átomos o centros de la molécula. Para la simulación de moléculas complejas existen campos de fuerzas de átomo-átomo [11] que describen cada uno de los átomos, pero también se han desarrollado campos de fuerzas agrupando átomos para simplificar la descripción de las moléculas como el de átomos unidos [10] que coloca el centro del grupo de átomos sobre el átomo principal o el de átomos unidos anisótropos (AUA) [9,15] que establece un nuevo centro para el grupo independiente de los centros de los átomos que lo conforman. En este trabajo se ha utilizado el campo de fuerzas de Átomos Unidos Anisótropos. Este modelo describe la molécula de fenantreno sin polarización, con enlaces rígidos, geometría plana, ciclos bencénicos con geometría hexagonal y dos centros distintos relacionados con los carbonos unidos a hidrógeno (ACH) y los unidos únicamente a C (AC). Este modelo supone interacciones según el potencial de Lennard-Jones con una distancia δ entre el centro de carbono y la posición del centro del grupo. Este campo de fuerzas se desarrolló utilizando las propiedades de referencia: presión de saturación, entalpía de vaporización y densidad de líquido que son relevantes en el proceso de adsorción en poros. La Tabla 1 recoge los valores de los parámetros de los potenciales utilizados, donde σ y ε son el diámetro y la profundidad del pozo de potencial para los centros, B es la distancia entre dos centros en la molécula asociados a la longitud de enlaces, Δ es la distancia intermolecular entre las láminas de grafeno y ρ_c es la densidad del sólido.

	ACH	AC	Carbono	Carbono-AC	Carbono-ACH
σ (Å)	3.246	3.246	3.4	3.323	3.323
ε/k_B (K)	89.42	37.72	28	50.04	32.50
δ (Å)	0.407	0			
B (Å)	1.8071	1.8071			
Δ (Å)			3.35		
ρ_c (Å ⁻³)			0.114		

Tabla 1. Localización de los centros del campo de fuerzas y parámetros del potencial intermolecular del modelo de molécula de fenantreno.

Table 1. Localization of force sites and parameters of the intermolecular potential of the phenanthrene molecule.

3. Resultados y discusión

El objetivo de este estudio es la retención de HAPs producidos durante procesos de generación de energía. Se quiere llevar a cabo esta retención antes de la chimenea, momento del proceso en el que se puede considerar que la corriente tiene una temperatura de 150 °C y los HAPs se encuentran

con una presión parcial total de 2 Pa [4]. Por lo tanto, después de optimizar distintos parámetros de la simulación como cut-off, número de pasos de equilibrio y tamaño de celda de simulación, se calcularon isotermas de adsorción a esta temperatura en poros de carbono de distinto tamaño y a presiones relativas de fenantreno entre 0 y 100 Pa.

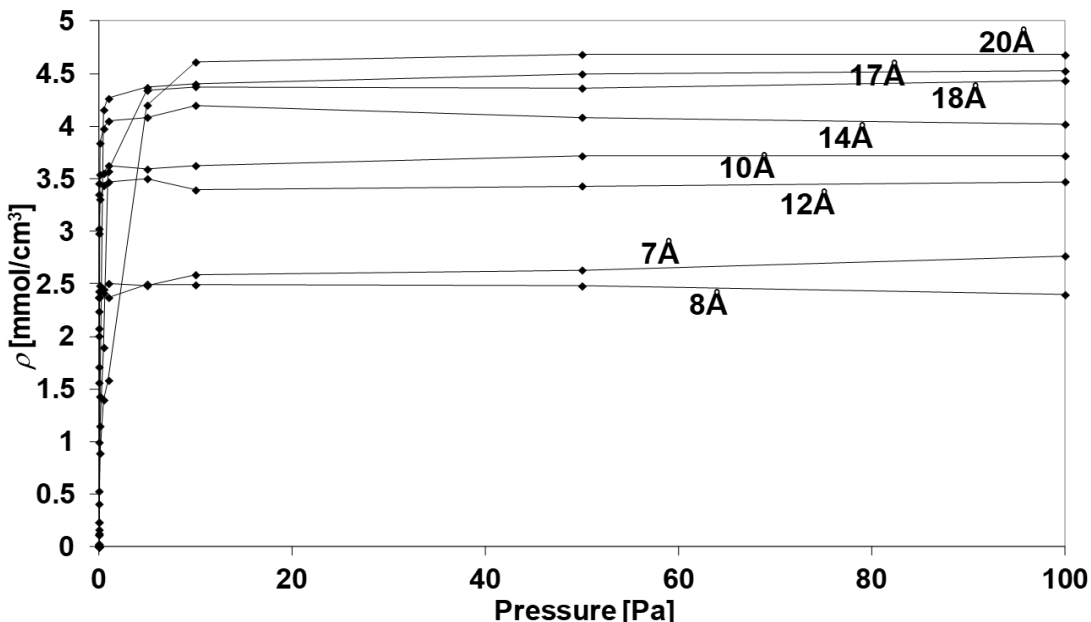


Figura 1. Isotermas de adsorción calculadas a 150 °C para poros de rendija de carbono de tamaño entre 7 y 20 Å.
 Figure 1. Adsorption isotherms a 15 °C for carbon slit pores with size between 7 and 20 Å.

En la figura 1, donde se recogen las isotermas calculadas a 150 °C, se observa la variación de la densidad de adsorbato dependiendo de la presión para poros de distinto tamaño entre 7 y 20 Å. Esta propiedad representa la variación de la capacidad de adsorción teórica de estos poros. La apertura de poro de 7 Å es la menor que permite observar adsorción de fenantreno, mientras que la de 20 Å es la que marca el máximo del rango de microporos. Estas isotermas son de tipo I según la clasificación de la IUPAC [16] ya que estamos observando el llenado de un solo microporo. La capacidad de adsorción máxima está determinada por el volumen de poro accesible a las moléculas de adsorbato [16]. En todos los casos se observa que la presión relativa de fenantreno necesaria para llenar los poros depende de su tamaño y está en todos los casos por debajo de 10 Pa. En algunas isotermas se observan fluctuaciones de la densidad de adsorbato con la presión parcial de fenantreno. Este efecto en los cálculos es debido al reducido número de moléculas

en el depósito de adsorbato y se podría reducir aumentando el tamaño de la celda de simulación para mejorar los valores estadísticos. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumentaría exponencialmente. Cuando se observan aumentos significativos en la densidad de moléculas con la presión, esto se debe a las fuertes interacciones adsorbato-adsorbato que existen entre las moléculas y que favorecen la adsorción una vez se han completado las láminas paralelas a las paredes de los poros [17]. Se puede observar un aumento general en la densidad de fenantreno con el tamaño de poro aunque no es lineal. Por ejemplo, la densidad de fenantreno en el interior del poro de 10 Å es mayor que la del poro de 12 Å. Esto se debe a que, como las moléculas se disponen fundamentalmente en capas paralelas a las paredes, se producen diferencias significativas en la densidad de las moléculas empaquetadas cuando existe la posibilidad de introducir una capa más de adsorbato.

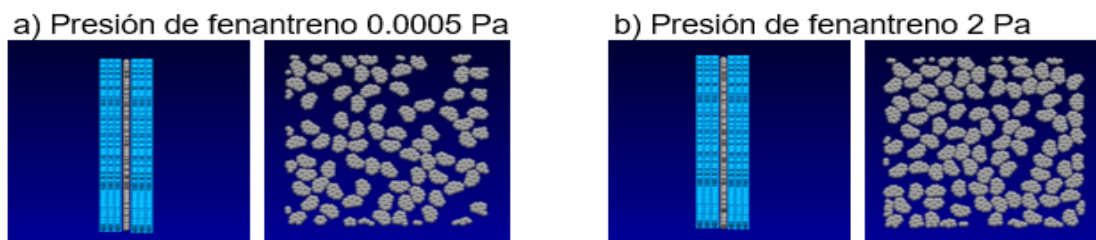


Figura 2. Posibles configuraciones de las moléculas de fenantreno en un poro de 7 Å calculadas para 0.0005 Pa y 2 pa.
 Figure 2. Possible configurations of phenantherene molecules in a pore size of 7 Å at 0.0005 Pa and 2 Pa.

El potencial uso de estas simulaciones moleculares no es solo predecir las isotermas de adsorción sino también calcular posibles configuraciones de las moléculas adsorbidas. En la figura 2 se observa la representación de posibles configuraciones de moléculas de adsorbato en los poros en dos vistas, lateral y frontal, a dos presiones relativas diferentes, 0.0005 Pa y 2 Pa. Respecto al poro de 7 Å de separación entre paredes de carbono, a la menor presión representada, se observa el llenado parcial del espacio, en la vista frontal, mediante una monocapa de moléculas. A la mayor presión parcial de fenantreno estudiada de 2 Pa, el llenado del espacio es muy alto, muy similar al máximo alcanzado en el intervalo de presiones estudiadas. La densidad de moléculas calculada para este poro a presiones de 0.0005, 2 y 100 Pa es 1.85, 2.50 y 2.77 mmol/m³ respectivamente. Las moléculas se observan planas, como se han descrito en el modelo de simulación de las moléculas de adsorbato. También se observan moléculas incompletas debido a que la simulación se realiza en una celda finita que se repite en las tres dimensiones del espacio con condiciones de frontera periódicas.

En la figura 3.a se recoge una configuración representativa del llenado del poro de 17 Å de tamaño, a la presión de 0.0005 Pa observándose una sola molécula en el interior del poro. Esto es debido a que el solapamiento de la energía potencial de las paredes es muy bajo, menor que en el caso del poro de 7 Å. Cuando aumenta la presión de adsorbato, las moléculas en el interior del poro tienden a adherirse a la parte interior de la pared de carbono del poro. Este hecho se debe al efecto de pared que supone la pared como el área con mayor fuerza de atracción para las moléculas de adsorbato. De esta forma se forma una monocapa sobre la superficie que se puede observar en la Figura 3.b. La formación de las siguientes capas de fenantreno está dirigida fundamentalmente por fuerzas de Van der Waals. Suit et al. [6] observaron en sus simulaciones de adsorción de HAPs en sílices teniendo en cuenta cargas electrostáticas que las fuerzas electrostáticas eran despreciables para las moléculas de fenantreno, especialmente para poros menores de 20 Å.

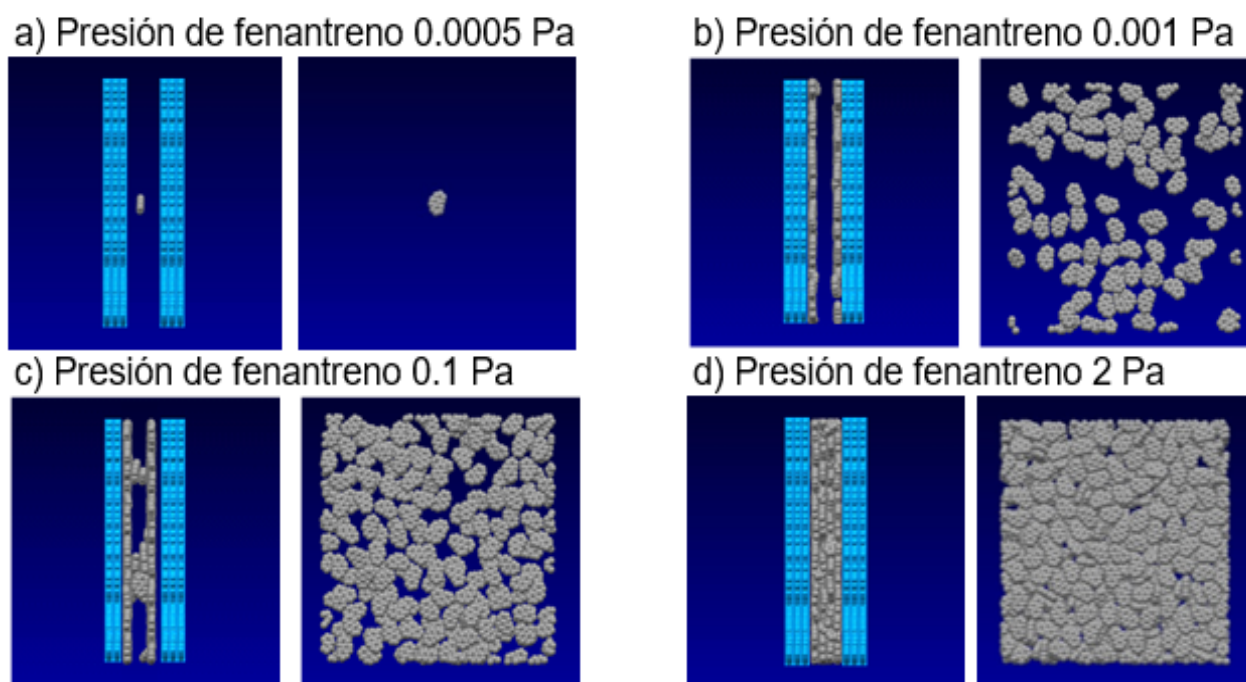


Figura 3. Posibles configuraciones de las moléculas de fenantreno en un poro de 17 Å calculadas para 0.0005 Pa, 0.001 Pa, 0.1 Pa y 2 Pa.

Figure 3. Possible configurations of phenanthrene molecules in a pore size of 17 Å at 0.0005 Pa, 0.001 Pa, 0.1 Pa and 2 Pa.

Es interesante observar en la figura 3 la orientación de las moléculas en el interior del poro. En todas las configuraciones presentadas la mayoría de las moléculas se disponen paralelas a las paredes del poro debido a que, a bajas cargas de adsorbato, ésta es la posición energéticamente más favorable [18]. Este comportamiento difiere del de los líquidos cuyas moléculas no presentarían una orientación preferencial [18]. Conforme aumenta la presión en el depósito de adsorbato hasta 2 Pa, los criterios de equilibrio permiten el llenado del poro prácticamente

completo, con una densidad de fenantreno alta debida a un empaquetamiento de moléculas formando aproximadamente 4 capas. La densidad de moléculas calculada para este poro a presiones de 0.0005, 0.001, 0.1, 2 y 100 Pa es 0.01, 0.02, 1.43, 4.43 y 4.46 mmol/m³ respectivamente, por lo tanto, la densidad de fenantreno de este poro es baja inicialmente y aumenta con la presión relativa para alcanzar un máximo alrededor de 2 Pa.

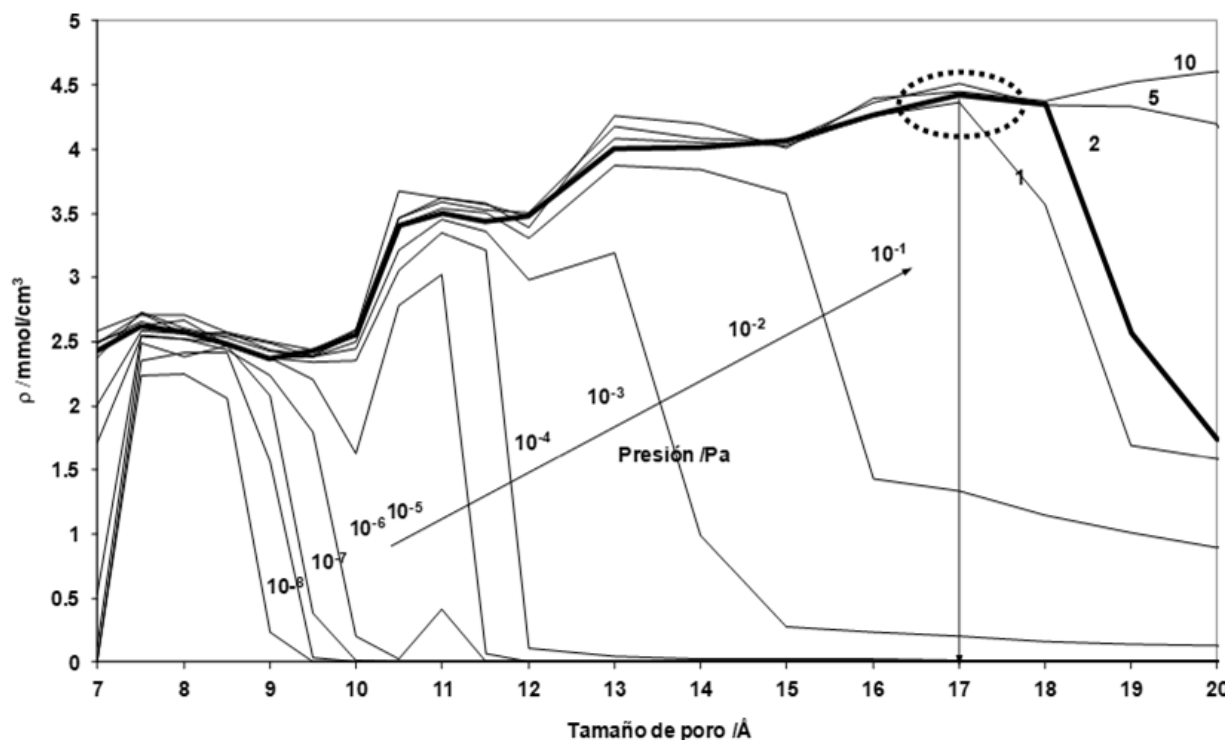


Figura 4. Densidad de fenantreno en el interior del poro dependiendo de su tamaño y de la presión parcial de fenantreno. La temperatura de adsorción son 150 °C.

Figure 4. Phenanthrene density in pores depending on the size and phenanthrene partial pressure. Adsorption temperature 150 °C.

En la figura 1 se observa que los poros de 17, 18 y 20 Å, aunque presentan una densidad de fenantreno mayor que los poros de menor tamaño, ésta se alcanza a presiones mayores. Por otro lado, se observa que el poro de 7 Å ha alcanzado una densidad próxima a la máxima para 2 Pa, mientras que en el caso del poro de 20 Å se necesita una presión relativa de fenantreno próxima a 10 Pa. Por lo que, para estudiar el tamaño de poro óptimo para una aplicación con una presión parcial concreta, se van a reorganizar los datos disponibles en una gráfica de la densidad de adsorbato dependiendo del tamaño de poro y su presión parcial. En la figura 4 se recoge la nueva disposición de los resultados. Se observa que cuando la presión de adsorbato es baja, sólo se equilibran moléculas en el interior de los poros estrechos, ya que se produce un mayor solapamiento de los potenciales de energía de las paredes. Para concentraciones menores de 10^{-8} Pa de Fenantreno, solo habrá adsorción en poros entre 7 y 8 Å. Cuando se aumenta la presión relativa del adsorbato hasta 0.1 Pa, el intervalo de tamaño de poros aptos para su aplicación aumenta, siendo máxima la densidad de fenantreno en el interior de poros de 13 Å de tamaño. Además, el incremento en la densidad de moléculas dentro de los poros no es constante con el incremento del tamaño debido a las diferencias significativas que aparecen en la densidad de las moléculas empaquetadas cuando existe la posibilidad de introducir una capa más de adsorbato, como se explicó previamente.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede estudiar el tamaño de poro que maximiza la densidad de adsorbato en su interior en condiciones específicas. Concretamente, en la figura 4 se

puede observar que para nuestra aplicación a una temperatura de 150 °C y una presión parcial de 2 Pa, hay un máximo de densidad de fenantreno para el poro de 17 Å. Por lo tanto, un carbón activado óptimo para la retención de HAPs en gases de chimenea debería tener un tamaño principal de poro de 17 Å, aproximadamente. Este resultado está en línea con trabajos experimentales previos que señalan que los carbones con mejor comportamiento para la reducción de emisiones de HAPs, de una corriente de salida de un reactor de combustión de carbón de lecho fluidizado, son aquellos que presentan un gran desarrollo de la microporosidad. Los carbones activados estudiados con microporosidad estrecha y un diámetro principal de poro próximo al tamaño de la molécula de fenantreno (diámetro cinético 7 Å) presentaron baja capacidad de adsorción [4, 19], mientras que los que mostraron mayor capacidad de adsorción tenían un tamaño principal de poro de aproximadamente 14 Å, que es aproximadamente 2 veces el diámetro cinético molecular [20].

Este es un estudio inicial que permite entender mejor los procesos de adsorción de HAPs en poros de carbones activados más allá de la resolución de los instrumentos analíticos y realizar cálculos aproximados de tamaño de poro óptimo en distintas condiciones de presión y temperatura. No obstante, este estudio se podría completar en trabajos futuros teniendo en cuenta descripciones más detalladas del sólido carbonoso con distribución de tamaños de poro o introduciendo imperfecciones en la estructura. Además, las moléculas de adsorbato se podrían describir con cierta flexibilidad y carga electrostática o realizar cálculos para evaluar de forma detallada la capacidad de adsorción de los poros.

También por otra parte, teniendo en cuenta la aplicación del proceso de adsorción, se podría completar el estudio teniendo en cuenta mezclas de distintos HAPs, así como la presencia de otras moléculas producto de la combustión como vapor de agua o CO₂.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la adsorción de fenantreno en carbones activos como tecnología de control de HAPs producidos en procesos de combustión para generación de energía. Para ello se han realizado cálculos de simulación molecular de fenantreno como molécula modelo de HAPs en poros modelo de carbono en estructura de rendija. Los resultados de simulación molecular han permitido estudiar la adsorción de fenantreno formando una monocapa inicial y sucesivas capas paralelas hacia el centro del poro. También han permitido establecer los tamaños de poro favorables para la adsorción de fenantreno para una temperatura determinada y dependiendo de la presión de adsorbato. Todos los resultados obtenidos han permitido establecer un tamaño principal de poro de 17 Å como el óptimo para maximizar el rendimiento del carbón activado en las condiciones del proceso de adsorción de una corriente a 150 °C y con una concentración total de HAPs próxima a 2 Pa.

5. Agradecimientos

Agradecimientos a la Universidad de Edimburgo por facilitar el acceso a sus instalaciones de computación y al Prof. Nigel Seaton que me dio la oportunidad de introducirme en el mundo de la simulación molecular.

6. Bibliografía

[1] <http://www.prtr-es.es/Hidrocarburos-Aromaticos-Policiclicos-HAP,15659,11,2007.html>

[2] Li Z, Liu Y, Yang X, Xing Y, Tsai C-J, Meng M, Yang RT, Performance of mesoporous silicas and carbon in adsorptive removal of phenanthrene as a typical gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017; 239: 9-18.

[3] Dat N-D, Chang MB, Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies, *Sci. Total Environ.* 2017; 609: 682-693.

[4] Murillo R, García T, Aylón E, Callén MS, Navarro MV, López JM, Mastral AM. Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling, *Carbon* 2004; 42: 2009-2017.

[5] Li Z, Liu Y, Yang X, Xing Y, Yang Q, Yang RT, Adsorption thermodynamics and desorption properties of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons on mesoporous adsorbents. *Adsorption* 2017; 23:361-371.

[6] Sui H, Li L, Zhu X, Chen D, Wu G. Modeling the adsorption of PAH mixture in silica nanopores by molecular dynamic simulation combined with machine learning. *Chemosphere* 2016; 144: 1950-1959.

[7] Takashi A, Yang RT, New Adsorbents for Purification: Selective Removal of Aromatics, *AIChE J* 2002; 48(7): 1457-1468.

[8] Bahamon D, Vega LF, Pharmaceutical Removal from Water Effluents by Adsorption on Activated Carbons: A Monte Carlo Simulation Study, *Langmuir* 2017; 33: 11146-11155.

[9] Ahunday MG, Perez-Pellitero J, Contreras-Camacho RO, Teuler JM, Ungerer P, Mackie AD, Lachet V. Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. III. Polyaromatic and Naphthoenaromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109: 2970-2976.

[10] Wick CD, Martin MG, Siepmann JI, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes, *J. Phys. Chem. B* 2000; 104: 8008-8016.

[11] Rai N, Siepmann JI, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 10. Explicit-Hydrogen Description of Substituted Benzenes and Polycyclic Aromatic Compounds *J. Phys. Chem. B* 2013; 117: 273-288.

[12] Zhou H, Xie J, Liu B, Ban S, Molecular simulation of methane adsorption in activated carbon: the impact of pore structure and surface chemistry, *Molecular Simulation*, 2016; 42(9): 776-782.

[13] W.A. Steele. The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press; 1974.

[14] Navarro MV, Seaton NA, Mastral AM, Murillo R, Analysis of the evolution of the pore size distribution and the pore network connectivity of a porous carbon during activation, *Carbon* 2006; 44: 2281-2288.

[15] Contreras-Camacho RO, Ungerer P, boutin A, Mackie AD, Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 1. Benzene, *J. Phys. Chem. B* 2004; 108: 14109-14114.

[16] Aing KSW, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem* 1982; 34(11): 2201-2218.

[17] Wongkoblap A, Junpirom S, Do DD, Adsorption of Lennard-Jones fluids in carbon slit pores of finite length. A computer simulation study. *Adsorption Science & Technol.* 2005; 23: 1-18.

[18] Klomkliang N, Do DD, Nicholson D, Tangsathikulchai C, Wongkoblap A, Multilayer adsorption of benzene on graphitised thermal carbon black—The importance of quadrupole and explicit hydrogen in the potential model, *Chem. Eng. Sci.* 2012; 69: 472-482.

[19] Mastral AM, García T, Callén MS, Navarro MV, Galban J, Assesment of Phenanthrene Removal from Hot Gas by Porous Carbons, *Energy Fuels* 2001; 15(1): 1-7.

[20] Mastral AM, García T, Murillo R, Callén MS, López JM, Navarro MV, Development of Efficient Adsorbent Materials for PAH Cleaning from AFBC Hot Gas, *Energy & Fuels* 2004; 18: 202-208.

New insights into the use of microwave technology for the hydrothermal valorisation of biomass: Microwave-assisted liquefaction, decomposition and fractionation reactions

Nuevos avances en el uso de micro-ondas para la valorización hidrotermal de biomasa: Reacciones de licuefacción, descomposición y fraccionamiento asistidas por micro-ondas

Javier Remón a,b*, Vitaliy L. Budarin a, Avtar S. Matharu a, James H. Clark a*

a. Green Chemistry Centre of Excellence, University of York, Department of Chemistry, Heslington, York, YO10 5DD, UK

b. Instituto de Carboquímica, CSIC. C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018 - Zaragoza, Spain (Present address)

* Corresponding authors: jremon@icb.csic.es (J. Remón); james.clark@york.ac.uk (J. H. Clark)

Abstract

Microwave heating represents a potentially faster and more efficient and selective technology for the hydrothermal treatment of biomass in comparison to conventional heating based technologies. Specifically, microwave heating allows not only achieving a better process control, but also lower temperatures to be used. Furthermore, as water is highly effective in microwave energy absorption, the combination of hydrothermal conditions together with microwave assisted heating offers an interesting new technology for the design and development of novel hydrothermal processes. Herein, this work summarises some recent advances achieved at the Green Chemistry Centre of Excellence, Chemistry Department, University of York (UK) (<https://www.york.ac.uk/chemistry/research/green/research/publications/>), regarding the use of microwave technology for the valorisation of biomass under hydrothermal conditions, including microwave-assisted hydrothermal liquefaction (MA-HTL), decomposition (MA-HTD) and fractionation (MA-F). These processes are very timely and the work conducted represents a step-change in biomass pre-processing technologies, helping the development of novel routes for biomass valorisation.

Resumen

El calentamiento asistido por micro-ondas se considera una tecnología más rápida, eficiente y selectiva en comparación con otras técnicas de calentamiento convencionales para el tratamiento hidrotermal de biomasa. Específicamente, esta tecnología permite tanto lograr un mejor control del proceso, como el uso de menores temperaturas. Además, como el agua utilizada como disolvente en estos procesos es muy eficiente absorbiendo la energía emitida por las micro-ondas, la combinación de condiciones hidrotermales junto con un calentamiento asistido por micro-ondas, resulta en una alternativa novedosa y muy interesante para el diseño y desarrollo de nuevos procesos hidrotermales. En este contexto, el presente artículo resume algunos de los avances más recientes desarrollados en el Green Chemistry Centre of Excellence, del Departamento de Química de la Universidad de York (Reino Unido), ([https://](https://www.york.ac.uk/chemistry/research/green/research/publications/)

www.york.ac.uk/chemistry/research/green/research/publications/) sobre el uso de la tecnología de calentamiento por micro-ondas para la valorización hidrotermal de biomasa, incluyendo procesos de licuefacción, descomposición y fraccionamiento. Estas reacciones son de gran interés en la industria química y representan una contribución sustancial en el desarrollo de nuevos procesos para el pre-tratamiento de la biomasa, contribuyendo sustancialmente al desarrollo de nuevas rutas para la valorización sostenible de biomasa y residuos.

1. Introduction

The on-going movement to move from the existing petroleum-based society towards a renewable and sustainable bio-economy has led researches to explore the use of alternative feedstocks and develop novel and environmentally friendly processes for the production of bio-fuels and chemicals. With this in mind, lignocellulosic biomass has attracted increasing attention as a potential carbon-neutral raw material, while hydrothermal processes have gained extensive attention for the transformation of biomass into bio-fuels, valuable bio-chemicals and bio-materials^[1]. In particular, over the past few years, extensive work has been conducted addressing fuel and chemicals production using hydrothermal processes conducted using liquid hot compressed water at subcritical conditions; i.e. moderate temperatures (150-400 °C) and medium-to-high pressures (5-250 bar)^[2]. This work provides useful information about the effects of operating conditions and catalyst performance on several valorisation routes conducted at hydrothermal conditions, such as hydrolysis, liquefaction, solvolysis, fractionation and decomposition reactions.

However, new insights must be gained into the development of more sustainable valorisation strategies and new reactor designs and configurations for the expansion and development of these hydrothermal routes. In particular, the importance of process design, control and energy efficiency in the early stage technology development is highlighted as critical to the economic and environmental viability of these processes. Given this, the use of microwave heating to conduct hydrothermal

technologies to replace conventional heating during the valorisation of biomass [3-11]. Specifically, microwave heating is based on the high frequency rotation of polar molecules, which produces a quicker and higher heating of the species with high polarity [3, 4, 6-10]. This is very important for hydrothermal reactions, as the water used as the solvent is highly effective in microwave energy absorption. As a result, the combination of hydrothermal conditions together with microwave assisted heating has proven to be a very useful technology to achieve a selective and controllable biomass valorisation. It must also be borne in mind that cellulose, hemicellulose and lignin have different polarities, which allows the preferential solubilisation/fractionation of these structural biomass components if the conditions (temperature, pressure, time, catalyst) are carefully and smartly selected. [12, 13]; thus helping to the development of several bio-refinery concepts around microwave-assisted reactions [12, 14, 15].

Given this background, this work summarises some recent insights gained at the Green Chemistry Centre of Excellence, Chemistry Department, University of York (UK) into the use of microwave-assisted hydrothermal reactions for biomass valorisation. This includes microwave-assisted hydrothermal liquefaction (MA-HTL) of pine and spruce biomass, microwave-assisted hydrothermal decomposition (MA-HTD) of glycerol and microwave-assisted fractionation (MA-F) of rapeseed meal [12, 14, 15]. These processes are very timely and the work conducted represents a step-change in biomass pre-processing technologies, helping the development of novel routes for biomass valorisation.

2. Experimental

2.1 Microwave-assisted hydrothermal reactors

Two different microwave units were used for the different hydrothermal processes described in this work [12, 14, 15]. A Milestone Synthwave microwave reactor was used to conduct the MA-HTL and MA-HTD reactions for the valorisation of pine/spruce biomass and glycerol, respectively, in the presence of a co-precipitated Ni-Co/Al-Mg catalyst, while a CEM Discover II microwave facility was used to conduct the MA-F of rapeseed meal. The Milestone Synth-Wave microwave consists of a 1L water-cooled high-grade stainless steel reactor completely PTFE coated, which allows running elevated temperature and pressure (up to 300 °C and 199 bar, respectively) reactions. A magnetron connected through a waveguide to the bottom of the pressure vessel generates the microwave radiation needed to heat up the reactants. The pressure vessel is made of special stainless steel and is closed with a clamping device. The internal temperature is monitored and controlled by means of a thermo-well protected NiCr temperature sensor placed inside the reactor. The total internal pressure achieved inside the reactor is monitored by a pressure sensor. Before the experiment the reactor was filled with the required amount of N₂ at room temperature to achieve the desired pressure at reaction conditions using an internal calibration. The CEM Discover II (www.cem.com) microwave facility has a circular design of the waveguide, which focuses the microwave energy towards the reaction vessel; thus creating a highly uniform field of microwave energy in the centre of the cavity where the reaction vessel rests. This configuration provides consistent heating and the ability to rapidly heat up to the temperature of the experiment.

Pine/Spruce biomass		Rapeseed meal	
Proximate analysis (wt.%)		Proximate analysis (wt.%)	
Moisture	6.78 ±0.58	Moisture	7.26
Ash	1.37±0.01	Ash	1.31
Volatiles	58.4±0.57	Volatiles	45.09
Fixed carbon	17.07±1.08	Fixed carbon	32.04
Fibre analysis (wt.%)		Fibre analysis (wt.%)	
Cellulose	62.42	Cellulose	12.41±0.33
Hemicellulose	27.01	Hemicellulose	7.16±0.26
Lignin	9.20	Lignin	32.39±2.47
Protein	0	Protein	39.47±1.17
Elemental analysis (wt.%)		Elemental analysis (wt.%)	
C	47.75±0.24	C	41.54±0.19
H	6.20±0.05	H	6.29±0.17
N	0	N	6.32±0.19
O*	46.05±0.35	O*	45.86±0.17
HHV (MJ/kg)	19.21±0.15	HHV (MJ/kg)	17.07±0.29

*Oxygen was calculated by difference

Table 1. Proximate, fibre and elemental analyses and calorific value of pine/spruce biomass and rapeseed meal.

Tabla 1. Análisis inmediato, elemental estructural y poder calorífico de la biomasa de pino/haya y de la harina de colza.

2.2 Feedstocks characterisation

Croda International (Widnes, UK) provided the rapeseed meal used for the microwave-assisted hydrothermal experiments. The biomass used for the microwave-assisted hydrothermal liquefaction work consists of a palletised mixture of pine and spruce wood. The most important physicochemical properties of these materials are listed in Table 1. Proximate analyses were performed according to standard methods (ISO-589-1981 for moisture, ISO-1171-1976 for ash and ISO-5623-1974 for volatiles). Glycerol was purchased from Sigma Aldrich. A 30 wt.% glycerol/water solution, representing a typical glycerol concentration in a biodiesel production by-product stream, was used for the MA-HTD experiments.

3. Results and discussion

3.1 Microwave-assisted hydrothermal liquefaction of pine/spruce biomass

Microwave-assisted hydrothermal liquefaction (MA-HTL) was used for the valorisation of a mixture of pine and spruce biomass, examining the effects of the temperature (150-250 °C), pressure (50-120 bar), time (0-2 h) and catalyst amount (Ni-Co/Al-Mg; 0-0.25 g catalyst/g biomass) [14]. The experimental results revealed that the combination of hydrothermal conditions coupled with microwave heating resulted into a very promising route for the production of a bio-oil with suitable physicochemical fuel properties. The operating conditions exerted a significant influence on the process; the overall biomass conversion and the yields to gas and bio-oil varied by 13-77%, 7-67% and 1-29%, respectively. The bio-oil produced

consisted of a complex mixture of esters (0-30%), aldehydes (4-69%), ketones (0-35%), alcohols (0-14%), phenols (0-83%), acids (0-28%), cyclic compounds (0-38%), acetates (0-11%), ethers (0-27%) and furans (0-12%). The proportions of C, H and O in the liquid shifted by 2-70 wt.%, 4-11 wt.% and 27-87 wt.%, which varied the Higher Heating Value (HHV) between 4 and 28 MJ/kg.

Optimum conditions were sought for the production of liquid biofuels and platform chemicals considering three different scenarios. The first and the second optimisations were directed towards the production of a liquid bio-fuel. In particular, the first was aimed at maximising the bio-oil yield and HHV, while the second also includes the minimisation of the relative amount of carboxylic acids in the bio-oil. The third comprises the production of a bio-oil containing a high amount of phenolic compounds to be used as a starting material to produce a wide spread range of chemicals as well as green and sustainable fuel additives to improve the oxidation stability of other liquid bio-fuels. Figure 1 summarises the results obtained during the optimisation of the process. The three optima were found at high temperature (250 °C) and long reaction time (112-116 min) employing a large amount of catalyst (0.17-0.25 g catalyst/g biomass). A good compromise between bio-oil yield (27%) and HHV (20 MJ/kg) (Opt. 1) took place at medium pressure (80 bar). Increasing the pressure up to 120 bar helps minimise the relative amount of carboxylic acids (Opt. 2) in the bio-oil (2%) maintaining a relatively high bio-oil yield (25%) and HHV (19 MJ/kg). The maximum production of phenolic compounds (Opt. 3) occurred at 98 bar.

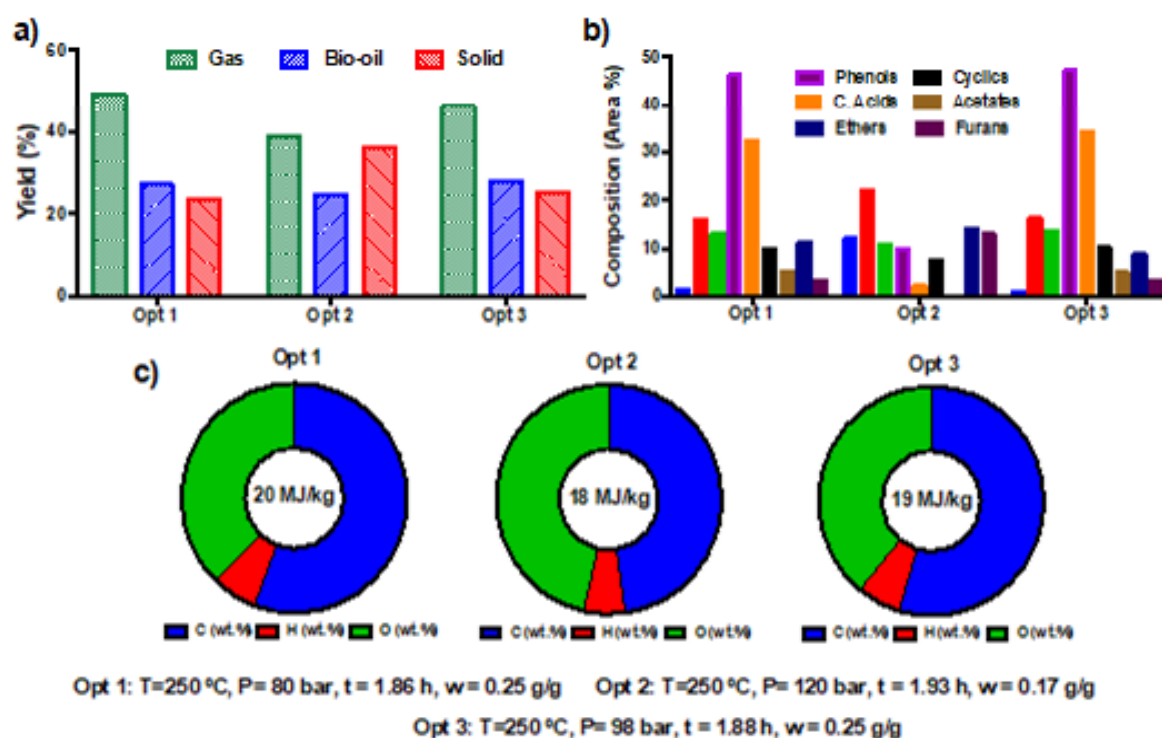


Figure 1. Optimum conditions: a) Product distribution, b) bio-oil chemical analysis and c) bio-oil elemental analysis and HHV.

Figura 1. Condiciones óptimas: a) Distribución de productos, b) análisis químico del bio-oil y c) análisis elemental y PCS del bio-oil.

In addition, an energetic assessment was conducted. At optimum conditions the total electric energy required for running the microwave reaction is 0.164 kWh (0.59 MJ), which corresponds to 59 MJ/kg of biomass. The theoretical total energy required to heat up the feedstock (biomass and water) is around 0.47 MJ, which gives a microwave energy efficiency of around 80%. The energy efficiency for bio-oil production was estimated as the output energy, including the calorific value of the bio-oil and the energy that can be recovered from water cooling (from 250 °C to 40 °C, 0.44 MJ), divided by the total microwave energy (input energy). Energy efficiencies between 82% (opt 2) and 84% (Op 1 and 3) were achieved at optimum conditions. Therefore, our results revealed that this microwave-assisted hydrothermal process allowed converting biomass into a high-energy, phenol-rich bio-oil at much lower temperatures (250 °C) than those commonly used during hydrothermal liquefaction (300-350 °C) [1, 2, 16-19]. Hence, this emerging technology represents a step-change in the future energy and chemical production, helping to the development of novel and more energy efficient routes for biomass valorisation.

3.2 Microwave-assisted hydrothermal decomposition of glycerol

Glycerol upgrading has recently been highlighted as a potentially critical aspect of the economic and environmental viability of future biodiesel-based bio-refineries. For the first time, we developed a microwave-assisted hydrothermal decomposition (MA-HTD) process for its transformation into value-added chemicals. We thoroughly examined the effects of the temperature (150-250 °C), pressure (50-120 bar), reaction time (0-2 h) and catalyst mass (5-15 wt.%; Ni-Co/Al-Mg) using of a 30 wt.% glycerol solution [15]. This process turned out to be a

very promising alternative for glycerol valorisation. In particular, the global glycerol conversion and the carbon converted to gas and liquid products varied by 5-54%, 0-21% and 3-42%, respectively. The parametric study conducted revealed that increasing the temperature, reaction time and/or catalyst amount increased glycerol decomposition due to the positive kinetic effects that these variables have on the process. Very interestingly, we also found that the pressure exerted two counteracting effects: a positive kinetic effect and a thermodynamic inhibitory influence; this latter being accounted for by the lower dielectric loss factor of water at high pressures. The liquid phase was made up of monohydric (10-62 wt.%) and polyhydric (0-46 wt.%) alcohols, carboxylic acids (0-9 wt.%) and C3-ketones (0-80 wt.%).

Our process was optimised for the selective production of different liquid products. The first scenario comprised the maximisation of the production of valuable liquids without considering their selectivity. For the other three optimisations, the liquid production was maximised, but also it was the selectivity towards some liquid products, including the production of C3-ketones, polyhydric and monohydric alcohols (Figure 2). The highest glycerol conversion along with the highest selectivity towards liquid products (X gly and CC liq) was achieved using an elevated temperature and a large catalyst amount for a long reaction time at relatively high pressure. This maximises the glycerol conversion and minimises the formation of gases. To maximise the proportion of C3-ketones (Opt. 2), it is necessary to use a medium temperature, low pressure and few catalyst mass for a long reaction time. Optimum conditions for the production of polyhydric alcohols (Opt. 3) were high temperature and catalyst/glycerol ratio together with a medium catalyst mass and a relatively long reaction time.

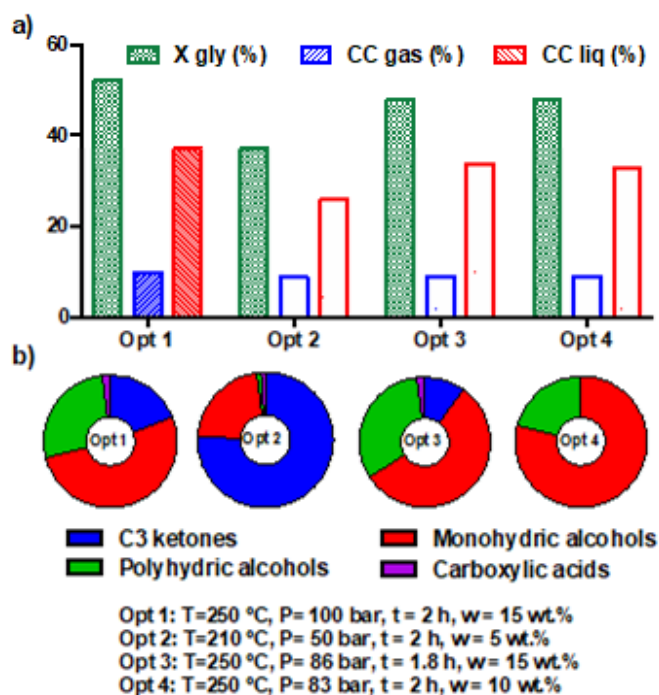


Figure 2. Optimum conditions: a) Product distribution: glycerol conversion, CC gas and CC liq and b) Liquid product distribution (wt. %).

Figura 2. Condiciones óptimas: a) Distribución de productos: conversión de glicerina, CC gas y CC liq y b) Distribución de productos del líquido.

The maximisation of monohydric alcohols implies the use of conditions for the temperature and pressure where the formation of liquid products is highly favoured combined with large catalyst amounts to favour the extension of the reactions in the liquid phase towards end products, along with a moderate reaction time to minimise their subsequent transformation into small oxygenated and gases. The highest proportion of monohydric alcohols in the liquid (Opt. 4) was achieved at high temperature, long reaction time and using medium both pressure and catalyst quantity. This implies a decrease in the catalyst amount together with a small increase in reaction time in comparison with optimum conditions for the production of polyhydric alcohols to shift the reaction towards the production of liquid end products without a further decomposition to gases. These results represent a step-change in the development of novel processes for the valorisation of glycerol as putting the effort into process control could pay off in terms of getting the maximum value from glycerol by-products and make a major contribution to rendering the entire biodiesel biorefinery more economically and environmentally viable.

3.2 Microwave-assisted hydrothermal fractionation

Microwave-assisted hydrothermal fractionation was used for the co-production of high-purity lignin and

cellu- and xylo- oligosaccharides from rapeseed meal using acetic acid as the catalyst. The effects of the temperature (150-210 °C), reaction time (0-60 min) and catalyst amount (1-4 mol/L, CH₃COOH) were thoroughly investigated on the process. Our results helped to the development of a new refinery concept around rapeseed meal, thus allowing the transformation of this material into value-added gas, solid, and liquid fractions [12]. The operating conditions significantly influenced the yield and properties of these fractions. In particular, the solid consisted of high purity lignin (26-88 wt.%) together with unreacted cellulose (0-28 wt.%), hemicellulose (0-28 wt.%) and proteins (11-28 wt.%). The relative amounts (wt.%) of C, H, O and N in the solid fraction shifted between 46-63, 5.8-6.4, 28-42 and 2-6, respectively. An increase in the temperature and/or reaction time led to an increase in the liquid yield at the expenses of the solid yield due to the solubilisation of the cellulosic and hemicellulosic contents of the feedstock into the liquid product. Very interestingly, it was found that acetic acid, a renewable-based catalyst that can also be produced from biomass, exerted a positive catalytic effect, promoting the solubilisation of cellulose and hemicellulose in the liquid fraction and more importantly, preventing the formation of humins. The liquid phase comprised oligo- and mono/di-saccharides (33-51 C-wt.%, 0-3 C-wt.% and 0-6 C-wt.%) and carboxylic acids (40-62 C-wt.%) dissolved in water.

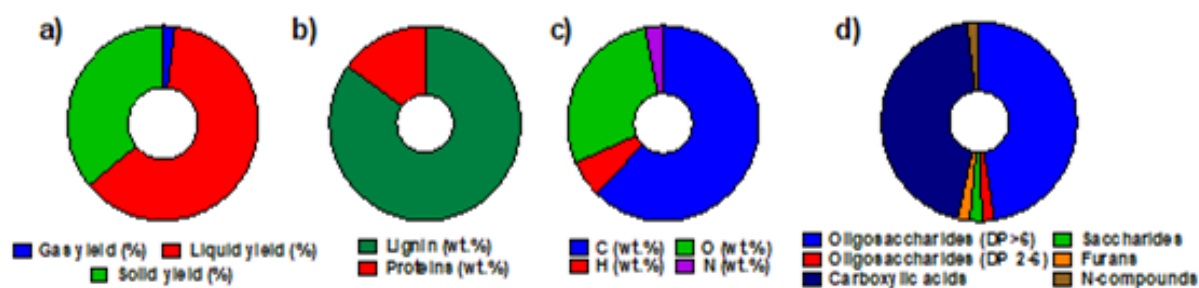


Figure 3. Optimum conditions: a) Product distribution, b) Solid composition, c) Solid elemental analysis and d) Liquid product composition.

Figura 3. Condiciones óptimas: a) Distribución de productos, b) Composición del sólido, c) Análisis elemental del sólido y d) Composición química del producto líquido.

This microwave fractionation process was optimised aiming to maximise the lignin content of the solid fraction produced and minimise of the proportions of cellulose, hemicellulose and proteins in this solid fraction. In addition, the temperature, time and acetic acid concentration were also minimised for energy-saving purposes. Optimum conditions were found at 186 °C using a concentration of acetic acid of 1 mol/L for a total reaction time of 2 min. These conditions allowed the selective conversion of 36% of the original feedstock into high purity (85 wt.%) lignin. The elemental analysis of the lignin produced (without taking the N content into account) was very similar to the results reported by other authors addressing lignin isolation from other types biomass [13, 20, 21]. This confirmed that all the lignin and the vast majority of the proteins initially presented in the

original rapeseed meal remained in the solid during the isolation process. The rest (63%) was transformed into a mixture of soluble oligosaccharides containing the acetic acid used in the experiment. To increase the effectiveness and sustainability of this process, acetic acid was recovered from the oligosaccharide solution. This allowed the simultaneous production of sugar-free, relatively high purity lignin (85 wt.%) along with a sugar rich solid fraction comprising oligo- and mono/di-saccharides (92 C-wt.%) with several applications in the chemical and biological industries.

Acknowledgements

This research was funded by the Industrial Biotechnology Catalyst (Innovate UK, BBSRC, EPSRC and EP/N013522/1) and EPSRC grant number EP/K014773/1. Javier Remón Núñez would like to express his gratitude to the Spanish Ministry "Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades" for the Juan de la Cierva fellowship (FJCI-2016-30847) awarded.

References

- [1] Gollakota ARK, Kishore N, Gu S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81:1378-92.
- [2] Dimitriadis A, Bezergianni S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;68:113-25.
- [3] Budarin VL, Clark JH, Lanigan BA, Shuttleworth P, Macquarrie DJ. Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation. *Bioresource technology*. 2010;101:3776-9.
- [4] Budarin VL, Shuttleworth PS, Dodson JR, Hunt AJ, Lanigan B, Marriott R, et al. Use of green chemical technologies in an integrated biorefinery. *Energy Environ Sci*. 2011;4:471-9.
- [5] De bruyn M, Fan J, Budarin VL, Macquarrie DJ, Gomez LD, Simister R, et al. A new perspective in bio-refining: levoglucosenone and cleaner lignin from waste biorefinery hydrolysis lignin by selective conversion of residual saccharides. *Energy Environ Sci*. 2016;9:2571-4.
- [6] de Melo EM, Clark JH, Matharu AS. The Hy-MASS concept: hydrothermal microwave assisted selective scissoring of cellulose for in situ production of (meso) porous nanocellulose fibrils and crystals. *Green Chem*. 2017;19:3408-17.
- [7] Fan J, De bruyn M, Budarin VL, Gronnow MJ, Shuttleworth PS, Breeden S, et al. Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *J Am Chem Soc*. 2013;135:11728-31.
- [8] Fan J, De bruyn M, Zhu Z, Budarin V, Gronnow M, Gomez LD, et al. Microwave-enhanced formation of glucose from cellulosic waste. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013;71:37-42.
- [9] Li T, Remón J, Jiang Z, Budarin VL, Clark JH. Towards the development of a novel "bamboo-refinery" concept: Selective bamboo fractionation by means of a microwave-assisted, acid-catalysed, organosolv process. *Energy Conversion and Management*. 2018;155:147-60.
- [10] Li T, Remón J, Shuttleworth PS, Jiang Z, Fan J, Clark JH, et al. Controllable production of liquid and solid biofuels by doping-free, microwave-assisted, pressurised pyrolysis of hemicellulose. *Energy Conversion and Management*. 2017;144:104-13.
- [11] Matharu AS, de Melo E., Remón J., Wang S., Abdulina A, Kontturi E.. Processing of Citrus Nanostructured Cellulose: A Rigorous Design-of-Experiment Study of the Hydrothermal Microwave-Assisted Selective Scissoring Process. *ChemSusChem*. 2018;11:1344-53.
- [12] Remón J, Matharu AS, Clark JH. Simultaneous production of lignin and polysaccharide rich aqueous solutions by microwave-assisted hydrothermal treatment of rapeseed meal. *Energy Conversion and Management*. 2018;165:634-48.
- [13] Zhou L, Budarin V, Fan J, Sloan R, Macquarrie D. Efficient Method of Lignin Isolation Using Microwave-Assisted Acidolysis and Characterization of the Residual Lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5:3768-74.
- [14] Remón J, Randall J, Budarin VL, Clark JH. Production of bio-fuels and chemicals by microwave-assisted, catalytic, hydrothermal liquefaction (MAC-HTL) of a mixture of pine and spruce biomass. *Green Chemistry*. 2019;21:284-99.
- [15] Remón J, Zhu G, Budarin VL, Clark JH. Analysis and optimisation of a microwave-assisted hydrothermal process for the production of value-added chemicals from glycerol. *Green Chemistry*. 2018;20:2624-36.
- [16] Elliott DC, Biller P, Ross AB, Schmidt AJ, Jones SB. Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. *Bioresource technology*. 2015;178:147-56.
- [17] Kumar M, Olajire Oyedun A, Kumar A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81:1742-70.
- [18] Thiruvankadam S, Izhar S, Yoshida H, Danquah MK, Harun R. Process application of Subcritical Water Extraction (SWE) for algal bio-products and biofuels production. *Applied Energy*. 2015;154:815-28.
- [19] Toor SS, Rosendahl L, Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*. 2011;36:2328-42.
- [20] Zhou L, Santomauro F, Fan J, Macquarrie D, Clark J, Chuck CJ, et al. Fast microwave-assisted acidolysis: a new biorefinery approach for the zero-waste utilisation of lignocellulosic biomass to produce high quality lignin and fermentable saccharides. *Faraday Discuss*. 2017;202:351-70.
- [21] Zhou S, Liu L, Wang B, Xu F, Sun R. Microwave-enhanced extraction of lignin from birch in formic acid: Structural characterization and antioxidant activity study. *Process Biochemistry*. 2012;47:1799-806.

Tailored syngas production from residual biomass gasification for the production of synthetic biofuels

Producción de gas de síntesis a partir de gasificación de biomasa de origen residual adecuado para la producción de biocombustibles sintéticos

I. Martínez*, G. Grasa, M.S. Callén, J.M. López, R. Murillo

Instituto de Carboquímica, CSIC. C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018 - Zaragoza (España)

* Corresponding author: imartinez@icb.csic.es

Abstract

Synthetic fuel production from renewable energy sources like biomass is gaining importance driven by the ambitious targets for reducing greenhouse gas emissions worldwide. Sorption enhanced gasification (SEG) proposes carrying out the gasification of biomass in the presence of a CO₂ sorbent, which allows producing a syngas with a suitable composition for a subsequent synthetic fuel production step. The Environmental Research Group of ICB-CSIC is involved in the assessment of this enhanced gasification process focused on residual biomass as a feedstock, analysing the influence of the main operating parameters (i.e. temperature, steam excess, residence time, ..) in the different products obtained (gas, solids and tar). This work has been initiated in the framework of the EU H2020 Programme project FLEDGED [1] and it is going to be continued throughout the recently assigned WASYNG project, funded by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities. In this work, some of the results obtained for one of the feedstocks studied are presented.

Resumen

La producción de biocombustibles sintéticos a partir de energías renovables como la biomasa constituye una de las principales soluciones para conseguir reducir de forma notable las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial. En concreto, la gasificación indirecta de biomasa con vapor en presencia de un sorbente de CO₂ permite producir un gas de síntesis con la composición adecuada para un proceso posterior de síntesis de un biocombustible. El grupo de Investigaciones Medioambientales del ICB-CSIC se encuentra investigando este proceso de gasificación aplicado a biomásas de origen residual, estudiando la influencia de las principales variables de operación (tales como la temperatura, exceso de vapor, tiempo de residencia...) en los principales productos del proceso (gas, sólidos y alquitranes). Esta investigación ha comenzado en el marco del proyecto Europeo FLEDGED del programa H2020 [1] y continuará en el marco del recién asignado proyecto WASYING, financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades. En este trabajo se muestran algunos de los resultados obtenidos para una de las biomásas analizadas hasta el momento.

1. Introduction

Production of synthetic fuels from biomass has an important role to play in the decarbonisation of the transport sector [2], as well as in the replacement of fossil fuels in common applications like heat and power production [3]. Steam gasification is one of the thermochemical processes with the greatest potential for obtaining synthetic fuels from a solid fuel [4], especially indirect (or allothermal) gasification in a dual fluidised bed system [5]. In this indirect gasification, the energy needed for the endothermic gasification reactions is provided by the circulating material from a high temperature secondary reactor. Unconverted char leaving the gasifier is burnt in this secondary reactor in order to raise the temperature of the circulating solid that supplies the energy requirement in the gasifier. Typically, two fluidized bed reactors are used in this indirect gasification system, i.e. a bubbling fluidized bed reactor operating as gasifier and a circulating fluidized bed reactor as combustor.

Solid heat material circulating between gasifier and combustor reactors can act exclusively as a heat carrier (i.e. sand) or be a reactive material that takes part in the gasification process. When using a CaO-based CO₂ sorbent as a circulating material, a sorption enhanced gasification (SEG) process results as depicted in Figure 1. In this case, the CaO reacts with the CO₂ produced according to the exothermic carbonation reaction of CaO (i.e., $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$), shifting in this way gasification and water gas shift reactions towards hydrogen production [6]. In the SEG process, the gasifier is typically operated at 650-750 °C, which is significantly lower than those used in conventional gasification systems or in indirect gasification with olivine [7]. Despite this fact, CaO has demonstrated proper catalytic properties towards tar cracking and H₂ contents as high as 75 %vol. (dry basis) have been reached with this gasification concept thanks to the favorable effect of the carbonation reaction on the gasification reactions equilibrium.

Depending on the synthetic biofuel to be produced downstream and the catalyst used, the relative amount of H₂, CO and CO₂ in the syngas should be conveniently adjusted. Typically, the module M (defined as the molar ratio $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$) or the H₂/CO molar ratio are calculated for a syngas when assessing their suitability for a downstream

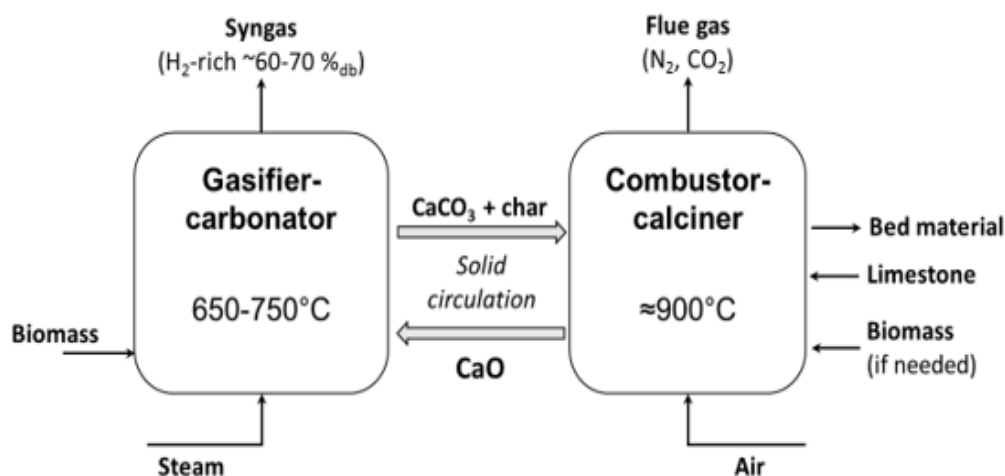


Figure 1. Scheme of the sorption enhanced gasification (SEG) process.

Figura 1. Esquema conceptual del proceso de gasificación en presencia de un sorbente de CO_2 .

synthesis process. For example, in case of biofuels like dimethyl-ether (DME), methanol or Fischer-Tropsch biodiesel, the final H/C ratio is around 2, and therefore such M-module or H_2/CO ratio in the synthesis gas would be needed. However, if focusing on a methanation process, an M-module of 3 will be preferred instead. Adjusting the syngas composition to an adequate M-module or H_2/CO ratio in the syngas produced in the gasifier will be advantageous from an operation and economic points of view, since not only the performance of the catalytic process placed downstream would be optimized but also the conditioning steps before the catalytic synthesis process would be greatly simplified.

One of the inherent advantages of the SEG towards synthetic biofuel production is that it is possible to adjust the composition of the syngas obtained in the gasifier acting in the CO_2 separated in this reactor [10]. In a large scale dual fluidized bed system like that depicted in Figure 1, the amount of CO_2 separated, and ultimately the relative amount of H_2 , CO and CO_2 in the syngas, can be regulated by means of the temperature (i.e. solid circulation), the CO_2 carrying capacity of the circulating sorbent and/or the solid inventory in the gasifier. However, it is important to study how the system behaves under such conditions in terms of char conversion, tar yield and composition, syngas quality or the presence of impurities in the syngas. In this sense, the Environmental Research group of ICB-CSIC is actually involved in the H2020 project FLEDGED [1] whose objective is to develop a highly intensive and flexible process for DME production based on the SEG of biomass. In the framework of this project, the role of the Environmental Research group is to assess the SEG process for different biomass based feedstocks in a 25 kW_{th} bubbling fluidized bed (BFB) gasifier for determining the performance of the process in terms of the aforementioned aspects when modifying the operating conditions for DME production. Moreover, thanks to the experience that is being gained in this project, the group will keep on assessing the performance of this SEG process

when focusing on synthetic natural gas (i.e. methane) production in the the recently assigned WASYNG project (funded by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities). In this work, some of the results obtained at ICB-CSIC for the gasification of a residual biomass in a SEG process are presented and discussed.

2. Study of the sorption enhanced gasification process in a 25 kW_{th} bubbling fluidised bed reactor (BFB)

2.1 Gasifier feedstocks

In the framework of the FLEDGED project up to six different biomass based feedstocks are being tested in a sorption enhanced gasification process at ICB-CSIC. The source of these feedstocks is rather different, e.g. industrial residues, agricultural and forest residues, as well as municipal solid wastes. In this communication the results obtained in the enhanced gasification of a wine making process subproduct are presented, whose ultimate and proximate analyses as well as the calorific value are compiled in Table 1. Particle size of the biomass used ranged between 4.5 mm and 6.8 mm.

Ultimate analysis [%wt., daf basis]		Proximate analysis [%wt.]*	
C	60.3	Moisture	6.30
H	6.6	Volatile matter	65.12
N	2.5	Ash	4.30
S	0.1	Fixed carbon	24.28
O	29.9		
Cl	0.1	LHV [MJ/kg]*	20.51

Table 1. Ultimate and approximate analyses as well as calorific value of the biomass used.

Tabla 1. Análisis elemental, inmediato y poder calorífico de la biomasa.

CO₂ sorbent used for the experiments was obtained from high-purity limestone calcination (i.e. >98 %wt. of CaO in the calcined residue). The CO₂ carrying capacity of this sorbent along consecutive calcination/carbonation cycles was determined in an atmospheric thermogravimetric analyser (TGA), which has been already described in [11,12] and specifically designed for high temperature multi-cycle testing. It was observed a residual activity of around 0.07 mole of CO₂/mole of CaO after hundreds of cycles for this CO₂ sorbent, while CaO conversion for first carbonation was as high as 0.8 mole of CO₂/mole of CaO.

2.2 BFB plant description

Sorption enhanced gasification (SEG) testing at ICB-CSIC is being undertaken in the 25 kW_{th} bubbling fluidised bed (BFB) gasifier shown in Figure 2. The BFB reactor consists of a 3 m height stainless steel reactor comprising two zones: a bottom dense zone of 1 m height (0.15 m of internal diameter) and a freeboard zone of 2 m height (0.20 m of ID). The reactor is externally heated by means of electrical resistances and insulated with quartz wool. A detailed scheme of the gasification plant is shown in Figure 3. CO₂ sorbent (in calcined form) and biomass are fed separately into the reactor from two independent closed hoppers as shown in the figure. These hoppers are placed over two screw feeders that introduce the solids at the bottom of the reactor (right above

the gas distribution plate). Biomass screw feeder is externally cooled with water in order to prevent its excessive heating due to conduction and so the prompt decomposition of the biomass in the screw. Solids (CaO/CaCO₃, unconverted char and ashes) leave the reactor through a lateral overflow (shown schematically in the left-hand side of the reactor in Figure 3), and are collected in a hopper that is periodically discharged during operation, facilitating in this way solid sampling for analysis. This overflow regulates the solid bed inventory in the bottom dense zone of the reactor, which resulted around 5-7 kg depending on the fluidization conditions.



Figure 2. Picture of the BFB gasifier at ICB-CSIC.

Figura 2. Fotografía del gasificador de lecho fluidizado burbujeante en el CIB-CISC.

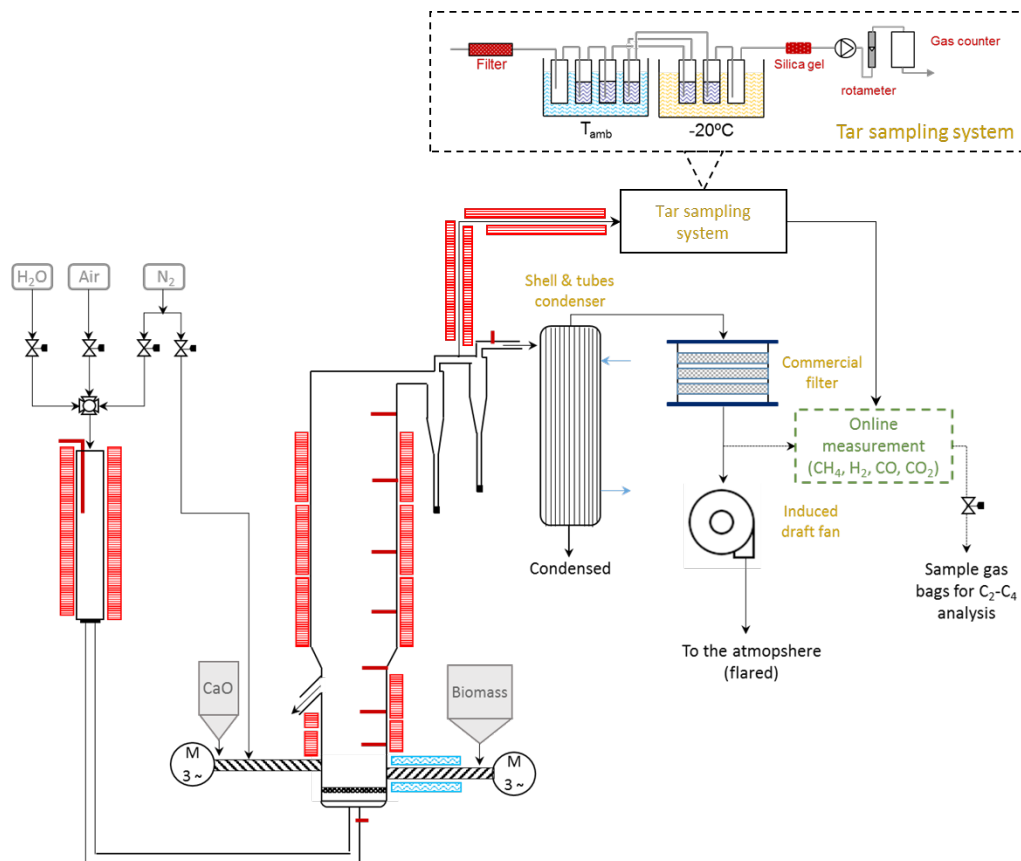


Figure 3. Scheme of the 25 kW_{th} gasification plant at ICB-CSIC (Horizontal red bars indicate the position of thermocouples throughout the main components of the plant).

Figura 3. Esquema de la planta de gasificación de 25 KW térmicos situada en el CIB-CSIC (Las barras horizontales indican la posición de los diferentes termopares a lo largo de la planta).

Downstream the gasifier, two high efficiency cyclones are placed in order to separate entrained particles during the operation of the plant. Each cyclone is provided with a hopper where fine particles are accumulated and that can be purged during operation. After passing through the cyclones, syngas is cooled down to around 30 °C in a shell and tubes condenser, using tap water as coolant. Partially dried cooled syngas is then passed through a commercial dust filter, where fine particles not retained so far are separated. Right after the filter, it is placed a gas sampling line connected to the online gas analyser as indicated in Figure 3. This analyser measures permanent gas concentrations (i.e. CH₄, CO, CO₂, H₂ and O₂) in filtered syngas. Gas sample bags are also taken to quantify higher hydrocarbons (up to C4) by gas chromatography. An off-line method for tar sampling is used based on the specific protocol for biomass gasification units described in [13]. This tar sampling method is based on absorbing tars by flowing the gas through a series of 7 impinger bottles filled with isopropanol, which are placed in two different cooling baths as shown in Figure 1: four impingers (1, 2, 3 and 5) at room temperature and three (4, 6 and 7) at -20 °C. Gas flow rate sampled through the tar system is regulated by a pump and the total volume passed is measured by a gas-meter before sending the gas to the online analyser. For gravimetric tar determination, an aliquot of 100 ml of the resulting mixture of isopropanol with tars is concentrated in a rotary evaporator until dryness at controlled temperature and vacuum. Chemical composition of the different tar compounds in both the isopropanol with tars mixture as well as the gravimetric tar resulting from evaporation was determined using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer (GS-MS). The identification and quantification of compounds was carried out by external standard calibration for a total of 22 compounds. Finally, the moisture present in the syngas, which is condensed in the mixture of isopropanol with tars obtained in the tar sampling, is determined using the Karl-Fischer titration method.

3. Results and discussion

Figure 4 shows the results obtained about syngas composition and M-module in terms of gasification temperature at constant molar steam-to-carbon ratio. For the experiments performed in the BFB facility, solid residence time was sufficiently high for the CO₂ sorbent to fulfil its maximum CO₂ carrying capacity in every test (it was observed in TGA that the maximum CO₂ carrying capacity was attained in just 2-3 min). Therefore, the amount of CO₂ separated will depend on the sorbent-to-biomass ratio fed to the reactor. Concerning the CO₂ concentration in the gas phase, this will be exclusively affected by the operating temperature of the gasifier through the carbonation reaction equilibrium, i.e. larger CO₂ concentration as temperature increases (see Figure 4 (top)). The same behaviour would be observed in a large-scale dual fluidised bed system (i.e. interconnected gasifier

and combustor reactors) where the temperature of the gasifier is controlled by means of CaO circulation between reactors. In this dual system, increasing the operating temperature in the gasifier is made by increasing the solid circulation from the high temperature combustor/calciner. This means that CaO availability in the gasifier would be so high that the carbonation reaction equilibrium is the limiting factor on the amount of CO₂ captured. Regarding to the CO concentration, its behaviour is correlated to that of the CO₂ through the water gas shift reaction (i.e., CO+H₂O ↔ CO₂+H₂), and it decreases as CO₂ concentration decreases, and vice versa, as appreciated in Figure 4 (left). Because of these trends, the M-module in the syngas reaches their maximum values when going down in the gasification temperature as depicted in Figure 4 (bottom). Looking into the results shown in this figure, the gasification temperature that would allow reaching an M-module of 2 that is suitable for a subsequent DME synthesis process, is close to 730 °C for the steam-to-carbon ratio of 1.5 working with a thermal input of biomass in the gasifier of 21 kW. However, when looking for CH₄ synthesis in a subsequent methanation process, higher M-modules close to 3 will therefore be required and so gasification temperatures below 700 °C (out of the range shown in Figure 4 (top)) will be preferred.

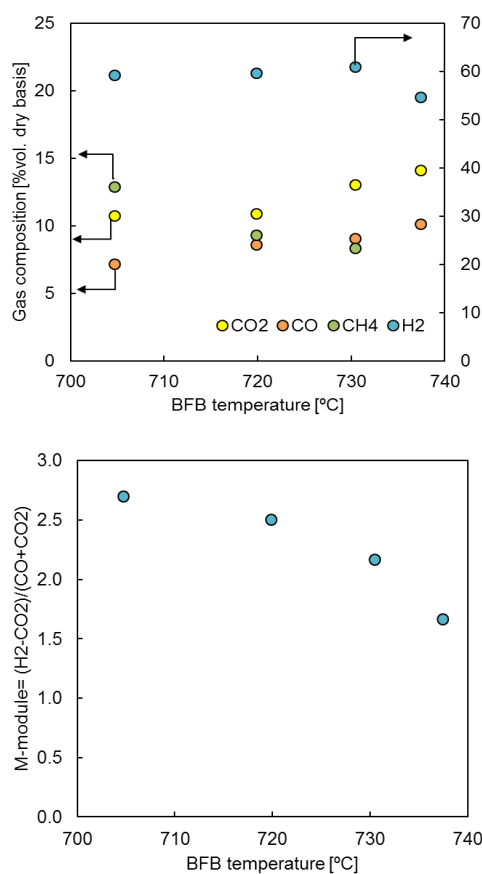


Figure 4. (top) Permanent gas composition (in dry basis) and (bottom) M-module obtained in the syngas for different gasification temperatures, keeping constant the molar steam-to-carbon ratio equal to 1.5 for a thermal input of biomass of 21 kW.

Figura 4. (arriba) Concentración de los gases permanentes (en base seca) y (abajo) módulo M en el gas de síntesis al variar la temperatura de operación del gasificador, manteniendo constante la relación molar vapor/carbón igual a 1.5 para un aporte de biomasa de 21 kW.

Figure 5 (left) shows the influence of the gasification temperature on the gas yield and fixed carbon conversion for the steam-to-carbon ratio of 1.5 using 21 kW of biomass thermal input. As noticed, fixed carbon conversion is favoured with the temperature and so contributes to the increase in the gas yield production.

In addition to the effect of the operating temperature of the BFB, solid residence time of the particles in the gasifier can be greatly changed through the solid feeding rates to the reactor. As appreciated in Figure 5 (left), increasing the solid residence time in the reactor by means of reducing proportionally the feeding flows of biomass and CO₂ sorbent into the BFB reactor influences noticeably fixed carbon conversion and, ultimately, the gas yield. An increase of about 60 % in the solid residence time in the gasifier

makes the fixed carbon conversion to increment from around 40 % to almost 63 % while the temperature and the steam-to-carbon ratio remained constant and equal to 738°C and 1.5, respectively. Such increase in the fixed carbon conversion translates into a larger syngas yield of 1.12 Nm³/kg biomass. In Figure 5 (right) it is shown the gas yield and fixed carbon conversion when modifying the steam-to-carbon ratio at BFB inlet from 1.5 to 1.0, which resulted in slightly different temperatures in the gasifier. As noticed, such reduced increase in temperature of about 20 °C has a greater impact on the fixed carbon conversion than the excess of steam used for the gasification, which changed from around 55 %vol. of H₂O in the syngas for the test with a steam-to-carbon ratio of 1.5 to around 40 %vol. when working with a steam-to-carbon ratio of 1.

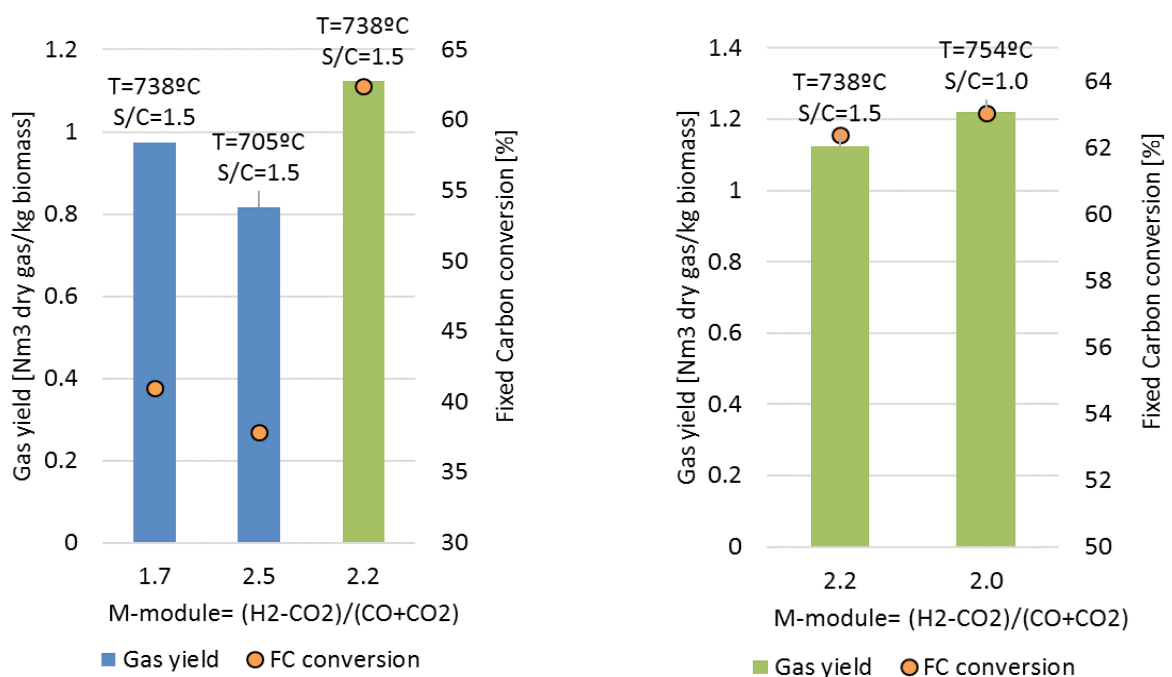


Figure 5. Gas yield, fixed carbon (FC) conversion and M-module obtained for sorption enhanced gasification test under different operating conditions of temperature and steam-to-carbon ratios (blue bars correspond to test with a biomass thermal input of 21 KW, i. e. shorter residence times, and green lines to reduced biomass input of 13 KW).

Figura 5. Producción de gas, conversión de carbón fijo y módulo M obtenidos en los experimentos de gasificación mejorada de biomasa en distintas condiciones de temperatura y relación vapor/carbono (las barras azules se corresponden un aporte térmico de biomasa de 21 KW, lo que equivale a menores tiempos de residencia en el reactor, y las barras verdes con un aporte de biomasa de 13 KW).

In addition to the syngas composition and char conversion, knowledge about tar amount and its composition is important for designing the syngas cleaning system, especially when looking for a downstream catalytic synthesis process for the production of chemicals. Larger tar amounts are expected when operating at low gasification temperatures (i.e. about 650°C) for this enhanced gasification process due to the increase in the aromatic compounds precursors (e.g. ethylene) concentration detected under such conditions. Gravimetric tar yield of around 21 g/Nm³ of dry gas was detected at 650 °C and a molar steam-to-carbon ratio of 1.5. Figure 6 shows the GS-MS chromatograms for the collected tar (i.e. mixture of isopropanol with tars obtained in the tar sampling

system in Figure 2) and the gravimetric tar. It is observed in this figure that while in the collected tar the most volatile compounds (benzene, toluene and xylenes) were the predominant compounds, in the gravimetric tar this fraction disappeared, being phenols and substituted phenols the most abundant compounds. Some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were also present in the gravimetric tar (GC-MS) with naphthalene and phenanthrene as dominant PAH.

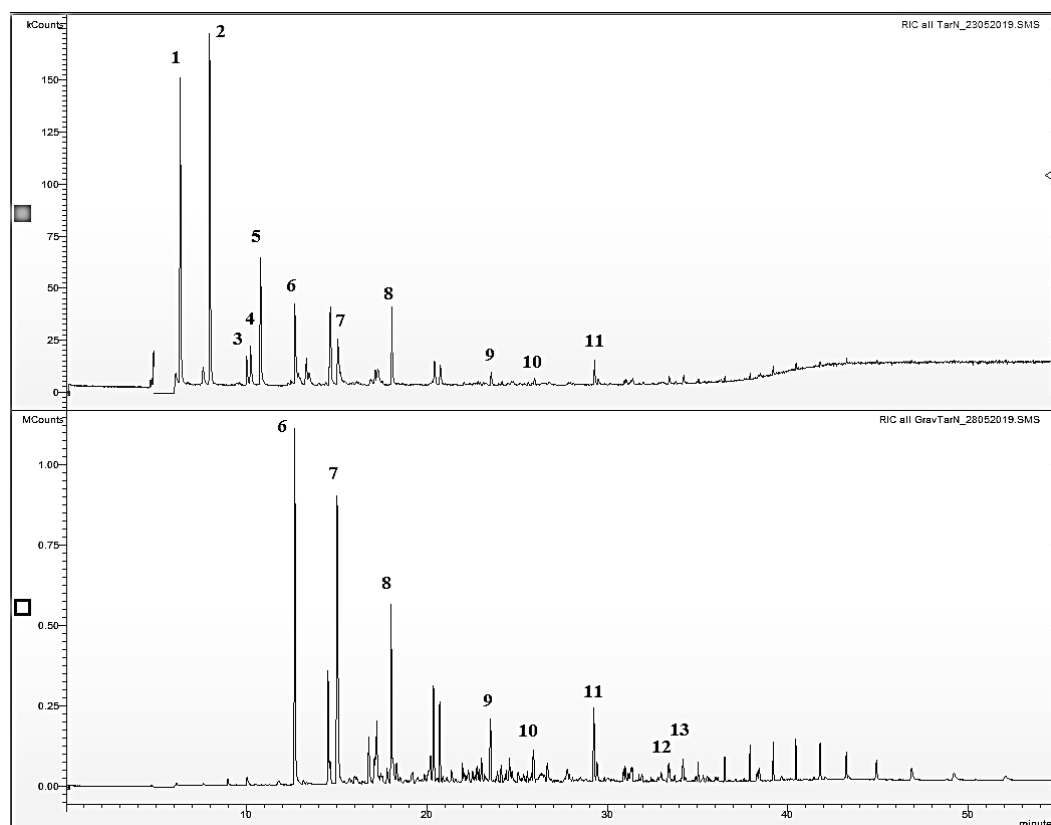


Figure 6. Chromatogram corresponding to collected (up) and gravimetric tars (down) obtained by GS-MS. Identified compounds: 1=Benzene, 2=Toluene, 3=Ethylbenzene, 4=p+m-Xylene, 5=o-Xylene, 6=Phenol, 7=4-Methylphenol, 8=Naphthalene, 9=Acenaphthylene, 10=Fluorene, 11=Phenanthrene, 12=Flouranthene and 13=Pyrene.

Figura 6. Cromatograma correspondiente a la disolución de isopropanol + alquitran (superior) y al alquitran gravimétrico (inferior) obtenido mediante GS-MS. Compuestos identificados: 1=Benceno, 2=Tolueno, 3=Etil benceno, 4=p+m-Xileno, 5=o-Xileno, 6=Feñol, 7=4-Metil feñol, 8=Naftaleno, 9=Acenaftileno, 10=Fluoreno, 11=Fenantreno, 12=Flouranteno and 13=Pireno.

Acknowledgements

This work has been carried out as part of the European Commission Horizon 2020 Framework Programme project FLEDGED (Grant agreement No. 727600) and the project WASYNG (No. RTI2018-095575-B-I00) funded by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities. Authors thank also the Regional Aragon Government (DGA) for the economic support under the research groups' support program.

References

- [1] FLEDGED project, website: <http://www.fledged.eu/>
- [2] IEA. Technology roadmap- Delivering Sustainable Bioenergy. 2017
- [3] Molino A, Chianese S, Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. *J Energy Chem* 2016; 25:10–25
- [4] Rauch R, Hrbek J, Hofbauer H. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 2014; 3:343–62
- [5] Göransson K, Söderlind U, He J, Zhang W. Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renew Sustain Energy Rev* 2011; 15:482–92
- [6] Florin NH, Harris AT. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chem Eng Sci* 2008; 63:287–316
- [7] Heidenreich S, Foscolo PU. New concepts in biomass gasification. *Prog Energy Combust Sci* 2015; 46:72–95
- [8] Soukup G, Pfeifer C, Kreuzeder A, Hofbauer H. In Situ CO₂ Capture in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier - Bed Material and Fuel Variation. *Chem Eng Technol* 2009; 32:348–54
- [9] Pfeifer C, Puchner B, Hofbauer H. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chem Eng Sci* 2009; 64:5073–83
- [10] Martínez I, Romano MC. Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production. *Energy*, 2016; 113: 615-630
- [11] Grasa G, Murillo R, Alonso M, Abanades JC. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE J* 2009; 55:1246–55
- [12] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades JC. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO₂ capture. *Energy and Fuels* 2012; 26:1432–40
- [13] J.P.A. Neeft. Rationale for setup of impinger train as used in the technical specification of sampling and analysis of tar and particles in the product gases of biomass gasification. Technical background document. SenterNovem (The Netherlands) convenor of CEN BT/TF 143, January 2005

Catalysts based on non-noble metals and carbon for energy applications

Catalizadores basados en carbono y metales no nobles para aplicaciones energéticas

C. Alegre*, D. Sebastián, M.J. Lázaro

Instituto de Carboquímica, CSIC. C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018 - Zaragoza (Spain)

* Corresponding author: cinthia@icb.csic.es

Abstract

Carbon nanostructures have received increasing attention in electrocatalysis due to their surface electronic configuration with abundant π electrons which are beneficial for electron demanding reactions, like those occurring in electrochemical devices for the conversion or storage of energy, such as supercapacitors, batteries or fuel cells. While rechargeable batteries directly store and discharge electric power, fuel cells continuously convert the chemical energy of a fuel like hydrogen into electricity and heat. Both systems, along with supercapacitors, represent the ideal solution for non-polluting and highly efficient vehicles and power consumers. However, there are still some remaining technical challenges that these devices have in common: cost and durability are still far from practical application. In particular, some types of batteries and fuel cells share the common problem associated to the sluggishness of the oxygen reduction reaction (ORR). The ORR is the limiting process, determining the efficiency of these devices and requiring the use of noble metals of the platinum group (PGM) at the electrodes. Among the several strategies to replace PGM, doped carbon materials are a recent and unexplored alternative with great perspectives in terms of cost and availability, but yet poor activity and stability. In particular, graphene structures are expected to allow for the enhancement of the catalytic activity derived from its peculiar 2D morphology. There is still a great and recent controversy about the nature of active sites and the influence of non-noble metals like Fe or Co on the electro-catalytic activity. In any case, the presence of low atomic weight atoms, like nitrogen, as dopants in the catalyst matrix is essential to confer appropriate oxygen adsorption characteristics and sufficient catalytic activity. In this work, we will review the huge rise of research works on these catalysts for electrochemical devices in energy applications, in particular fuel cells and metal-air batteries.

Resumen

Las nanoestructuras de carbono han recibido una atención creciente en electrocatalisis debido a su configuración electrónica con abundantes electrones π que son beneficiosos para las reacciones que demandan electrones, como las que ocurren en dispositivos electroquímicos para la conversión o almacenamiento de energía, como baterías o pilas de combustible. Mientras que las baterías recargables

almacenan y descargan directamente la energía eléctrica, las pilas de combustible convierten de modo continuo la energía química de un combustible como el hidrógeno en electricidad y calor. Ambos sistemas representan la solución ideal para vehículos y dispositivos que consumen energía, ya que son no contaminantes y son altamente eficientes. Sin embargo, aún quedan algunos desafíos técnicos que estos dispositivos tienen en común: su coste y durabilidad aún están lejos de resultar prácticos para su comercialización. La baja cinética de la reacción de reducción de oxígeno, que tiene lugar en el cátodo de las pilas de combustible, o en el electrodo positivo en algunos tipos de baterías, es un proceso limitante, que requiere el uso de electrodos basados en metales nobles como los del grupo del Pt (PGM). Los PGM son elementos escasos y con un coste muy elevado. Entre las diversas estrategias para reemplazar los PGM, los materiales de carbono dopados son una alternativa reciente y poco explorada, con excelentes perspectivas en términos de coste y disponibilidad, pero todavía no se ha alcanzado actividad y estabilidad suficiente. En particular, se espera que las estructuras basadas en grafeno permitan la mejora de la actividad catalítica derivada de su peculiar morfología 2D. Todavía hay una gran controversia sobre la naturaleza de los sitios activos y la influencia de los metales no nobles como Fe o Co en la actividad electro-catalítica. En cualquier caso, la presencia de átomos de bajo peso atómico, como el nitrógeno, como dopantes en la matriz carbonosa, es esencial para conferir características de adsorción de oxígeno apropiadas y suficiente actividad catalítica. En este trabajo, revisaremos el creciente interés en estos catalizadores para dispositivos electroquímicos con aplicaciones en energía.

1. Introducción

La sociedad se enfrenta a grandes desafíos en el siglo XXI, entre los que cabe destacar la demanda de energía de una creciente población humana así como los problemas medioambientales asociados a las emisiones de gases contaminantes ^[1-3]. Los sistemas capaces de suministrar energía limpia, renovable y asequible son cruciales para afrontar estos desafíos ^[4-6]. La comercialización generalizada de sistemas electroquímicos que puedan convertir la energía almacenada de combustibles en electricidad, desempeñará un papel vital en el futuro energético. Sin embargo, esto solo será factible si existe una disminución significativa del coste de los materiales

utilizados como electrodos [7,8]. Entre estos sistemas de energía, podemos encontrar las pilas de combustible, las pilas de combustible regenerativas, los supercondensadores y las baterías, todos ellos, sistemas sumamente atractivos como dispositivos eficientes y ambientalmente sostenibles [9–19].

La eficiencia de estos dispositivos depende del rendimiento de los electrodos, que, a su vez, depende de las propiedades de los materiales que los componen. Debido a que la mayoría de los electrodos que se utilizan actualmente para fines energéticos están hechos de materiales carbonosos, este campo de investigación ha experimentado un tremendo crecimiento en los últimos años [20–23].

Hay dos grandes desafíos comunes a estos dispositivos: (i) el alto coste de los electrocatalizadores empleados para llevar a cabo las reacciones electroquímicas que proporcionan energía y (ii) su durabilidad, que aún está lejos de ser práctica. Los electrocatalizadores más empleados se basan en metales nobles, como Pt, Ir, Ru, etc., ya que son los más activos para las reacciones involucradas [8,10,24]. En particular, las dos reacciones que determinan el rendimiento global para estos dispositivos se refieren a la electrocatálisis del oxígeno, de gran interés para la comunidad científica. La reacción de reducción de oxígeno (ORR), tiene lugar en el electrodo positivo de las pilas de combustible y así como en las baterías de tipo metal-aire durante la descarga; mientras que la reacción de evolución de oxígeno (OER) ocurre en los electrolizadores de agua, en las pilas de combustible regenerativas (cuando funcionan como electrolizador) y durante la carga de las baterías metal-aire [13,25–27]. Ambas vienen recibiendo un interés creciente en la literatura científica desde hace unos años, ya que tanto la ORR como la OER determinan la eficiencia y el rendimiento de estos dispositivos electroquímicos [28–35]. Por otro lado, las condiciones electroquímicas, la temperatura y los electrolitos empleados en estos sistemas (fuertemente ácidos o básicos), favorecen ambientes agresivos en los cuales los materiales son propensos a la degradación, condicionando así su durabilidad [29,36–38].

Por lo tanto, para reducir el coste de estos dispositivos y acelerar aún más su introducción en la sociedad, es crucial el desarrollo de electrocatalizadores duraderos y altamente activos, económicos y libres de metales del grupo del platino (PGM-free). La investigación más reciente se centra así en el desarrollo de electrocatalizadores a partir de elementos abundantes en la tierra, como el carbono y el nitrógeno, con o sin metales de transición. Desde los estudios iniciales en los que se observó que la actividad para la ORR mejoraba usando quelatos metálicos (en electrolitos alcalinos) hasta el descubrimiento de los materiales Me-N-C pirolizados que presentan elevada actividad en la ORR en electrolitos ácidos, se han logrado avances sustanciales para mejorar la actividad de los electrocatalizadores PGM-free [7,8,24]. Además, se han investigado una gran variedad de nanomateriales de

carbono dopados con N, como catalizadores libres de metales para la ORR, la OER y como electrodos en supercondensadores, incluyendo nanotubos de carbono, grafeno y compuestos híbridos de nanotubos de carbono/grafeno, entre muchos otros [39–43]. Sin embargo, la durabilidad de estos nuevos materiales sigue siendo el mayor desafío. En el caso de las pilas de combustible, mientras que los catalizadores basados en PGM de última generación pueden operar durante miles de horas, los basados en PGM-free solo han conseguido operar unos cientos de horas. Por tanto, es necesaria todavía una mejor comprensión de los mecanismos de pérdida de actividad junto con el diseño de estrategias de mitigación de la degradación [24,37,44,45].

El objetivo de este trabajo es resumir brevemente los desarrollos más recientes sobre electrocatalizadores PGM-free, ya sea con o sin metales de transición, para aplicaciones energéticas, principalmente, pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFC) y baterías recargables metal-aire, y en particular, para la reacción limitante en estos dispositivos, la reacción de reducción de oxígeno.

2. Electrocatalizadores carbonosos libres de metales

Varios heteroátomos, como N, S, P, B y I, han sido introducidos en distintos materiales de carbono con el objetivo de mejorar la cinética de reacción de la ORR. Se sabe que la presencia de heteroátomos en una matriz de carbono generalmente mejora la conductividad, al modificar la distribución de electrones, de modo que puede favorecer la actividad de la ORR en determinadas condiciones [46]. El dopado con N ha recibido la mayor atención en la literatura en las últimas décadas, por encima de otros heteroátomos, debido a que los resultados obtenidos son los más prometedores tanto desde un punto de vista teórico como experimental [38,47–52].

2.1 Carbono dopado con nitrógeno

El nitrógeno presenta una electronegatividad más alta ($\chi = 3.06$) en comparación con la del carbono, lo que significa que el N polariza eficientemente la matriz de carbono, facilitando la adsorción de oxígeno. Cabe señalar que el rendimiento catalítico de los nanomateriales de carbono dopados con N también se correlaciona con el tipo de N. Existen principalmente tres tipos de N en la matriz carbonosa, que se pueden determinar mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X con las siguientes energías de enlace: N piridínico (397.9 eV), N pirrólico (398.6 eV) y N grafitico (400.9 eV). Además se pueden encontrar grupos nitrogenados en combinación con oxígeno, como el piridónico, que aparece junto a la señal del pirrólico y óxidos de nitrógeno a energías de enlace por encima de 401 eV [39,40,53–55].

El papel del tipo de N en la actividad para la ORR aún es controvertido, pero en general, se acepta que, el N piridínico posee un par de electrones solitario que se considera el sitio activo para mejorar la capacidad de donar de electrones y debilitar el enlace O–O [39,53]. El N grafitico (también llamado N cuaternario)

es también considerado como un sitio activo para la ORR. Algunos autores han publicado recientemente que el N en posición cuaternaria mejora la adsorción de O_2 y acelera la ORR al proporcionar electrones al sistema p-conjugado ^[55,56]. Estas mismas funcionalidades nitrogenadas son también activas para la reacción de evolución de oxígeno (OER), otra reacción con una cinética lenta y un mecanismo de reacción complejo, que se da en dispositivos electroquímicos como baterías de metal-aire o electrolizadores ^[57,58]. Recientemente, Yang et al. determinaron que el N piridínico acepta electrones de átomos de C adyacentes. Esto facilita la adsorción de los intermedios de oxidación del agua (OH^- y OOH^-), que es el paso limitante de dicha reacción en medios alcalinos ^[7,59].

La morfología de los materiales de carbono dopados con N también afecta la actividad catalítica hacia la ORR y la OER, en particular, la morfología tiene una influencia importante en la estabilidad a largo plazo del electrocatalizador, si bien la correlación entre ambas características es todavía objeto de discusión [39].

Los nanomateriales basados en carbono dopado con N se pueden sintetizar mediante diferentes métodos: (i) dopaje ex situ, es decir, primero se lleva a cabo la síntesis del material de carbono y luego se dopa utilizando precursores que contengan N como la urea, o el amoníaco; (ii) pirólisis de materiales procedentes de biomasa (por ejemplo, hojas de ginkgo, té, etc.), lo que presenta la ventaja de ser muy abundante en la naturaleza, por lo que tiene un gran potencial para la producción a gran escala; (iii) síntesis directa de carbono dopado con N a partir de precursores de carbono que contienen N, como polipirrol o polianilina, etc., siendo más eficaces pero al mismo tiempo más costosos debido al precio relativamente alto de dichos precursores nitrogenados ^[30,31,38,39,49,60-62].

Se han dedicado considerables esfuerzos a optimizar el rendimiento catalítico de los nanomateriales libres de metal dopados con N. Sin embargo, aunque se han producido enormes avances, su actividad catalítica para la ORR aún está lejos de la de los metales nobles ^[30,31,38,39,60,61].

2.2 Carbones dopados con otros heteroátomos

El dopaje o el co-dopaje de materiales de carbono con otros heteroátomos, como P, S o B, para formar materiales co-dopados con dos o tres heteroátomos, también ha demostrado ser efectivo para mejorar la actividad electro-catalítica. Por ejemplo, los átomos de S son de particular interés ya que se ha descubierto que reemplazan fácilmente el átomo de C cuando se co-dopan con N. Para los catalizadores co-dopados con N y P, el fósforo presenta un tamaño atómico mayor pero una electronegatividad más baja en relación con el C, lo que puede crear defectos inducidos en los sitios activos de la superficie del carbono, mejorando de este modo la etapa de adsorción de oxígeno durante la ORR.

En general, en materiales carbonosos dopados con varios heteroátomos, la mejora de la actividad electrocatalítica se puede atribuir a los efectos sinérgicos entre los distintos elementos ^[63-67].

2.3 Grafeno y otros nanomateriales de carbono

El grafeno es un material bidimensional (2D) con un área superficial muy elevada, lo que proporciona una elevada densidad de sitios activos. Además, posee una excelente conductividad eléctrica, elevada resistencia mecánica y estabilidad. Estas características hacen del grafeno un material muy prometedor para las reacciones relacionadas con el oxígeno, tanto para la OER como para la ORR, así como para los supercondensadores y baterías de todo tipo (ion litio, flujo redox y metal-aire). Si además dicho grafeno se dopa con heteroátomos, sus prestaciones para dichas aplicaciones, mejoran notablemente ^[15,68-71].

Además del grafeno, se han investigado muchas otras estructuras y materiales relacionados con el carbono. Por ejemplo, el nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄), un semiconductor orgánico no metálico cuasi-2D, es un catalizador eficaz para la ORR. Los materiales estructurados tridimensionales (3D) son otro tipo de nanomateriales interesantes, especialmente aquellos con estructuras huecas, que pueden proporcionar un área específica ultra-elevada y una gran cantidad de poros en paredes esféricas que proporcionan muchos sitios de triple fase en los que la transferencia de masa se ve favorecida ^[18,39,44,47,72-74].

3. Electrocatalizadores con metales de transición

Entre los materiales PGM-free, los que presentan la mayor actividad ORR en medio ácido son los catalizadores de tipo Me-N-C pirolizados (con Me = hierro o cobalto). Los catalizadores de Me-N-C se han obtenido a partir de una gran variedad de precursores metálicos con nitrógeno y carbono, mediante la optimización de la relación de precursor, el contenido de metal y las condiciones de pirólisis. La naturaleza de los sitios activos metálicos en tales catalizadores es completamente diferente de la de los catalizadores basados en Pt ^[7,8,29,42,75,76]. Los sitios más activos para la ORR en catalizadores Me-N-C pirolizados son, según los conocimientos más recientes, iones metálicos individuales fuertemente coordinados con ligandos de nitrógeno (unidades MeN_x, x = 2, 4), y con estas unidades MeN_x covalentemente unidas a átomos de carbono. La coordinación local de tales unidades MeN_x se asemeja a la coordinación del ion metálico en los compuestos de tipo ftalocianina y porfirina, pero su unión de tipo covalente en la matriz de carbono conductor de electrones los distingue de estos compuestos orgánicos, y es fundamental para alcanzar altas densidades de corriente en pila de tipo PEFC ^[7,8,53,77,78]. La investigación en este campo ha conseguido mejorar el rendimiento de estos catalizadores en pilas de tipo PEFC mediante el control de la estructura porosa del catalizador.

Se sabe que los macro-/mesoporos facilitan el transporte de reactivos y productos a/desde sitios activos de los catalizadores PGM-free, mientras que en los microporos se encuentran los sitios activos. Este tipo de estructura porosa se ha obtenido mediante distintos procesos, como por ejemplo plantillas mesoporosas, estructuras orgánicas metálicas (MOF), precursores de N que actúan como formadores de poros, etc [24,75,79-81].

Por otro lado, también ha habido un aumento en la investigación con respecto a la durabilidad de estos materiales. Se ha determinado que los mecanismos de degradación en estos catalizadores se pueden clasificar en dos categorías principales: (i) degradación a escala atómica de sitios activos: desmetalización, corrosión del carbono/nitrógeno del sitio activo y envenenamiento del sitio activo; y (ii) la degradación a escala macro y meso que afecta a la estructura de la capa de catalizador: corrosión del carbono, ataque de radicales hidropéroxilo y degradación de electrolitos poliméricos [24,27,82,83].

Con respecto a la primera categoría, los mecanismos y las causas de la desmetalización son aún desconocidos, mientras que, para el envenenamiento en el sitio activo, se sabe que los electrocatalizadores PGM-free han mostrado una tolerancia superior a varios contaminantes en comparación con los electrocatalizadores basados en metales nobles [24,37,84]. Sin embargo, la probabilidad de envenenamiento en el sitio activo no puede ser ignorada por completo, ya que se requieren aún más estudios al respecto [24].

La segunda categoría de mecanismos de degradación, es decir, la pérdida de actividad a escala macro y meso, probablemente esté relacionada con la corrosión del carbono. La corrosión puede conducir a pérdidas de conductividad, disolución de sitios activos, eliminación de puntos de confluencia de tres fases necesarios para la ORR, e inundación causada por grupos de carbono oxigenados que hacen que el electrocatalizador PGM-free sea más hidrófilo. En las pilas de combustible con catalizadores basados en metales nobles, la corrosión del carbono es un problema grave [85-91]. Aunque los catalizadores PGM-free también están basados en carbono, las diferencias con los PGM son notables: (i) los electrocatalizadores PGM-free son generalmente más grafiticos ya que se sintetizan a temperaturas por encima de los 1000 °C, lo que hace que las estructuras de carbono sean más resistentes y menos heterogéneas que los negros de carbono generalmente utilizados como soportes en los sistemas PGM; y (ii) no contienen Pt, el cual se cree que es responsable de activar los mecanismos de corrosión del carbono en los catalizadores de tipo Pt/C utilizados en PFCs. Por esta razón, los catalizadores PGM-free deberían ser más estables en dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible o las baterías de tipo metal-aire desde el punto de vista del material carbonoso [24,27,82,83].

4. Conclusiones y perspectivas

4.1 Electrocatalizadores carbonosos libres de metales

El bajo coste, la disponibilidad, la conductividad eléctrica y su baja toxicidad medioambiental hacen que los nanomateriales basados en carbono presenten un gran potencial para ser empleados en dispositivos electroquímicos con aplicaciones energéticas. El dopado con N de las estructuras de carbono, modifica su estructura electrónica, lo que resulta en una actividad superior para las reacciones de ORR y OER y una mayor durabilidad. La combinación de carbono dopado con N y con otros heteroátomos (p. ej., S y P), mejora de manera efectiva la actividad hacia la ORR debido a efectos sinérgicos entre ellos. El ajuste de la distribución del tamaño de poros también afecta al rendimiento catalítico.

El desarrollo de nanomateriales basados en carbono dopado con N en el futuro se centrará en el diseño de estructuras bien definidas con una superficie específica elevada, abundantes mesoporos y macroporos, contenido óptimo de nitrógeno, introducción de defectos, así como otras características aún bajo investigación. Además, son necesarios ensayos en dispositivos reales, para evaluar la capacidad real de este nuevo tipo de catalizadores, que por el momento se ha probado solo a nivel de celda electroquímica de tres electrodos (pocos microgramos). La naturaleza de los sitios activos aún no está claramente identificada, por lo que se requiere más investigación también en este sentido.

4.2 Electrocatalizadores metálicos/carbonosos PGM-free

Los estudios recientes sobre la durabilidad de los electrocatalizadores PGM-free evidencian la falta de conocimiento existente acerca de los mecanismos de degradación, así como de las técnicas para evaluar dicha degradación de forma efectiva. Cabe señalar que los mecanismos de degradación que se obtienen en pequeña escala (semi-celda) difieren de los que tienen lugar a mayor escala, cuando el estudio se realiza en un ensamblaje real membrana-electrodos. Debido a la complejidad de los electrocatalizadores PGM-free, es necesario desarrollar técnicas para comprender la naturaleza de la estructura del sitio activo y su comportamiento ante los fenómenos de degradación.

Además, no existen todavía protocolos estandarizados de degradación establecidos para catalizadores PGM-free, como sí existen para catalizadores basados en metales nobles. Es necesario por tanto idear diferentes condiciones de ensayo para cada mecanismo de degradación. Con un mejor entendimiento de dichos mecanismos, y mediante el establecimiento de estrategias de mitigación de la degradación, se pueden diseñar electrocatalizadores PGM-free altamente duraderos con el fin de sustituir a los actuales basados en metales nobles y facilitar de ese modo la introducción de estas tecnologías en la sociedad.

5. Referencias

- [1] Yun S, Zhang Y, Xu Q, Liu J, Qin Y. Recent advance in new-generation integrated devices for energy harvesting and storage. *Nano Energy* 2019;60:600–19. doi:10.1016/J.NANOEN.2019.03.074.
- [2] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* 2001;1:133–61. doi:10.1002/1615-6854.
- [3] Aricò AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J-M, van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat Mater* 2005;4:366–77. doi:10.1038/nmat1368.
- [4] Li Y, Lu J. Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? vol. 2. American Chemical Society; 2017. doi:10.1021/acseenergylett.7b00119.
- [5] Gröger O, Gasteiger HA, Suchsland J-P. Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? *J Electrochem Soc* 2015;162:A2605–22. doi:10.1149/2.0211514jes.
- [6] Yin Z, Lin L, Ma D, Chu S, Majumdar A, Arico AS, et al. Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: opportunities and challenges. *Catal Sci Technol* 2014;4:4116–28. doi:10.1039/C4CY00760C.
- [7] Matanovic I, Artyushkova K, Atanassov P. Understanding PGM-free catalysts by linking density functional theory calculations and structural analysis: Perspectives and challenges. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:137–44. doi:10.1016/J.COEELEC.2018.03.009.
- [8] Jaouen F, Jones D, Coutard N, Artero V, Strasser P, Kucernak A. Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Johnson Matthey Technol Rev* 2018;62:231–55. doi:10.1595/205651318X696828.
- [9] Badwal SPS, Giddey SS, Munnings C, Bhatt AI, Hollenkamp AF. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Front Chem* 2014;2:79. doi:10.3389/fchem.2014.00079.
- [10] Serov A, Artyushkova K, Niangar E, Wang C, Dale N, Jaouen F, et al. Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application. *Nano Energy* 2015;16:293–300. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.002.
- [11] Wang Y, Leung DY, Xuan J, Wang H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. *Renew Sustain Energy Rev* 2016. doi:10.1016/j.rser.2016.11.054.
- [12] Chen Z, Higgins D, Yu A, Zhang L, Zhang JJ, Heller A, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:3167. doi:10.1039/c0ee00558d.
- [13] Park S, Shao Y, Liu J, Wang Y. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective. *Energy Environ Sci* 2012;5:9331. doi:10.1039/c2ee22554a.
- [14] Li L, Wu Z, Yuan S, Zhang X-B. Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems. *Energy Environ Sci* 2014;7:2101. doi:10.1039/c4ee00318g.
- [15] Miller EE, Hua Y, Tezel FH. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *J Energy Storage* 2018;20:30–40. doi:10.1016/J.EST.2018.08.009.
- [16] Saha S, Samanta P, Murmu NC, Kuila T. A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application. *J Energy Storage* 2018;17:181–202. doi:10.1016/J.EST.2018.03.006.
- [17] González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;58:1189–206. doi:10.1016/J.RSER.2015.12.249.
- [18] Zhang X, Cheng X, Zhang Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review. *J Energy Chem* 2016;25:967–84. doi:10.1016/J.JECHEM.2016.11.003.
- [19] Yoo HD, Markevich E, Salitra G, Sharon D, Aurbach D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Mater Today* 2014;17:110–21. doi:10.1016/J.MATTOD.2014.02.014.
- [20] Yang Z, Ren J, Zhang Z, Chen X, Guan G, Qiu L, et al. Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications. *Chem Rev* 2015;115:5159–223. doi:10.1021/cr5006217.
- [21] Huong Le TX, Bechelany M, Cretin M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon N Y* 2017;122:564–91. doi:10.1016/J.CARBON.2017.06.078.
- [22] Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* (80-) 2011;332:1537–41. doi:10.1126/science.1200770.
- [23] Vu A, Qian Y, Stein A. Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries - How to Prepare Them and What Makes Them Special. *Adv Energy Mater* 2012;2:1056–85. doi:10.1002/aenm.201200320.
- [24] Martinez U, Komini Babu S, Holby EF, Zelenay P. Durability challenges and perspective in the development of PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:224–32. doi:10.1016/J.COEELEC.2018.04.010.
- [25] Dresch S, Strasser P. Non-Noble Metal Oxides and their Application as Bifunctional Catalyst in Reversible Fuel Cells and Rechargeable Air Batteries. *ChemCatChem* 2018;10:4162–71. doi:10.1002/cctc.201800660.
- [26] Zong Y, Goh FWT, Wu D, Ge X, Hor TSA, Sumboja A, et al. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal* 2015;5:4643–67. doi:10.1021/acscatal.5b00524.
- [27] Osmieri L, Pezzolato L, Specchia S. Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells. *Curr Opin Electrochem* 2018;9:240–56. doi:10.1016/J.COEELEC.2018.05.011.
- [28] Stephens IEL, Bondarenko AS, Grønbjerg U, Rossmeisl J, Chorkendorff I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ Sci* 2012;5:6744. doi:10.1039/c2ee03590a.
- [29] Luque-Centeno JM, Martínez-Huerta MV, Sebastián D, Lemes G, Pastor E, Lázaro MJ. Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions. *Renew Energy* 2018;125:182–92. doi:10.1016/J.RENENE.2018.02.073.
- [30] Mamtani K, Jain D, Dogu D, Gustin V, Gunduz S, Co AC, et al. Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-

- doped carbon nanostructures (CNx) in acidic media. *Appl Catal B Environ* 2018;220:88–97. doi:10.1016/J.APCATB.2017.07.086.
- [31] Zhang J, Zhao Z, Xia Z, Dai L. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions Preparation and characterization of electrocatalyst 2015. doi:10.1038/NNANO.2015.48.
- [32] Alegre C, Modica E, Di Blasi A, Di Blasi O, Busacca C, Ferraro M, et al. NiCo-loaded carbon nanofibers obtained by electrospinning: Bifunctional behavior as air electrodes. *Renew Energy* 2018;125. doi:10.1016/j.renene.2018.02.089.
- [33] Kumar A, Ciucci F, Morozovska AN, Kalinin S V, Jesse S. Measuring oxygen reduction/evolution reactions on the nanoscale 2011. doi:10.1038/NCHEM.1112.
- [34] Martínez-Huerta MV, Lázaro MJ. Electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Catal Today* 2017;285:3–12. doi:10.1016/J.CATTOD.2017.02.015.
- [35] Rabis A, Rodriguez P, Schmidt TJ. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catal* 2012;2:864–90. doi:10.1021/cs3000864.
- [36] Lee DU, Choi J-Y, Feng K, Park HW, Chen Z. Advanced Extremely Durable 3D Bifunctional Air Electrodes for Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Adv Energy Mater* 2014;4:1301389. doi:10.1002/aenm.201301389.
- [37] Miller T, Pavlicek R, Mukerjee S. Evaluation of the Durability of a Metal-Organic Framework Catalyst in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFCs). *RISE 2017 (Research, Innov Scholarsh Expo) 2017;Abstract I*.
- [38] Wu G, Santandreu A, Kellogg W, Gupta S, Ogoke O, Zhang H, et al. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. vol. 29. Elsevier; 2016. doi:10.1016/j.nanoen.2015.12.032.
- [39] Wu Z, Song M, Wang J, Liu X, Wu Z, Song M, et al. Recent Progress in Nitrogen-Doped Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* 2018;8:196. doi:10.3390/catal8050196.
- [40] Wei Q, Tong X, Zhang G, Qiao J, Gong Q, Sun S. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts* 2015;5:1574–602. doi:10.3390/catal5031574.
- [41] Lai L, Potts JR, Zhan D, Wang L, Poh CK, Tang C, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 2012;5:7936. doi:10.1039/c2ee21802j.
- [42] Brouzgou A, Song S, Liang Z-X, Tsiakaras P. Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media: Latest Achievements on Novel Carbon Materials. *Catalysts* 2016;6:159. doi:10.3390/catal6100159.
- [43] Zhou S, Liu N, Wang Z, Zhao J. Nitrogen-Doped Graphene on Transition Metal Substrates as Efficient Bifunctional Catalysts for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:22578–87. doi:10.1021/acsami.7b05755.
- [44] Raj CR, Samanta A, Noh SH, Mondal S, Okajima T, Ohsaka T, et al. Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 2016;4:11156–78. doi:10.1039/C6TA03300H.
- [45] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* 2006;443:63–6. doi:10.1038/nature05118.
- [46] Kiciński W, Dziura A. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: Sulfur-doped carbon xerogels. *Carbon N Y* 2014;75:56–67. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.085.
- [47] Enterría M, Figueiredo JL. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon N Y* 2016;108:79–102. doi:10.1016/J.CARBON.2016.06.108.
- [48] Bae G, Youn DH, Han S, Lee JS. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation. *Carbon N Y* 2013;51:274–81. doi:10.1016/j.carbon.2012.08.054.
- [49] Barbosa MB, Nascimento JP, Martelli PB, Furtado CA, Mohallem NDS, Gorgulho HF. Electrochemical properties of carbon xerogel containing nitrogen in a carbon matrix. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;162:24–30. doi:10.1016/j.micromeso.2012.02.005.
- [50] Moreno-Castilla C, Dawidziuk MB, Carrasco-Marín F, Morallón E. Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics. *Carbon N Y* 2012;50:3324–32. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.047.
- [51] Alegre C, Sebastián D, Gálvez ME, Baquedano E, Moliner R, Aricò AS, et al. N-Doped Carbon Xerogels as Pt Support for the Electro-Reduction of Oxygen. *Materials (Basel)* 2017;10. doi:10.3390/ma10091092.
- [52] Alegre C, Sebastián D, Gálvez ME, Moliner R, Lázaro MJ. Sulfurized carbon xerogels as Pt support with enhanced activity for fuel cell applications. *Appl Catal B Environ* 2016;192:260–7. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.070.
- [53] Artyushkova K, Serov A, Rojas-Carbonell S, Atanassov P. Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *J Phys Chem C* 2015;119:25917–28. doi:10.1021/acs.jpcc.5b07653.
- [54] Gorgulho HF, Gonçalves F, Pereira MFR, Figueiredo JL. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon N Y* 2009;47:2032–9. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.050.
- [55] Wood KN, O'Hayre R, Pylypenko S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. *Energy Environ Sci* 2014;7:1212.
- [56] Alegre C, Busacca C, Di Blasi A, Di Blasi O, Aricò AS, Antonucci V, et al. Electrospun carbon nanofibers loaded with spinel-type cobalt oxide as bifunctional catalysts for enhanced oxygen electrocatalysis. *J Energy Storage* 2019;23:269–77. doi:10.1016/J.EST.2019.04.001.
- [57] Wang Y-J, Li A, Zhang D, Zhang J, Fang B, Wilkinson DP, et al. A Review of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal–Air Batteries. *Electrochem Energy Rev* 2018;1:1–34. doi:10.1007/s41918-018-0002-3.
- [58] Tahir M, Pan L, Idrees F, Zhang X, Wang L, Zou J-J, et al. *Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. Nano Energy* 2017;37:136–57. doi:10.1016/J.NANOEN.2017.05.022.
- [59] Yang H Bin, Miao J, Hung S-F, Chen J, Tao HB, Wang X, et al. *Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials:*

Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst. *Sci Adv* 2016;2:e1501122. doi:10.1126/sciadv.1501122.

[60] Wong WY, Daud WRW, Mohamad AB, Kadhum AAH, Loh KS, Majlan EH. Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:9370–86.

[61] Yan Y, Xia BY, Zhao B, Wang X. A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting. *J Mater Chem A* 2016;4:17587–603. doi:10.1039/C6TA08075H.

[62] Pérez-Cadenas M, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir* 2009;25:466–70. doi:10.1021/la8027786.

[63] Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater* 2016;1:16064. doi:10.1038/natrevmats.2016.64.

[64] Paraknowitsch JP, Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy Environ Sci* 2013;6:2839. doi:10.1039/c3ee41444b.

[65] Bandosz TJ, Ren T-Z. Porous carbon modified with sulfur in energy related applications. *Carbon N Y* 2017;118:561–77. doi:10.1016/J.CARBON.2017.03.095.

[66] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon N Y* 2014;68:1–32.

[67] Zhao Z, Li M, Zhang L, Dai L, Xia Z. Design Principles for Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Highly Efficient Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Adv Mater* 2015;27:6834–40. doi:10.1002/adma.201503211.

[68] Yang Z, Nie H, Chen X, Chen X, Huang S. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 2013;236:238–49. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.057.

[69] Kishore B, Singh B, Kumar S. Graphene-based Nanocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Metal-oxygen Batteries. *Curr Catal* 2018;7:158–66. doi:10.2174/2211544707666180807125616.

[70] Yang Z, Yao Z, Li G, Fang G, Nie H, Liu Z, et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS Nano* 2012;6:205–11.

[71] Zhuang S, Nunna BB, Mandal D, Lee ES. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. *Nano-Structures & Nano-Objects* 2018;15:140–52. doi:10.1016/J.NANOSO.2017.09.003.

[72] Roca-Ayats M, García G, Peña MA, Martínez-Huerta M V. Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: modifying Pt–Ti interface properties by electrochemical potential cycling. *J Mater Chem A* 2014;2:18786–90. doi:10.1039/C4TA03782K.

[73] Stacy J, Regmi YN, Leonard B, Fan M. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:401–14. doi:10.1016/J.RSER.2016.09.135.

[74] Cai S, Meng Z, Tang H, Wang Y, Tsiakaras P. 3D Co-N-doped hollow carbon spheres as excellent bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction reaction and oxygen

evolution reaction. *Appl Catal B Environ* 2017;217:477–84. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.008.

[75] Jaouen F, Proietti E, Lefèvre M, Chenitz R, Dodelet J-P, Wu G, et al. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuelcells. *Energy Environ Sci* 2011;4:114–30. doi:10.1039/C0EE00011F.

[76] Jaouen F. Heat-Treated Transition Metal-NxCy Electrocatalysts for the O₂ Reduction Reaction in Acid PEM Fuel Cells. *Non-Noble Met. Fuel Cell Catal.*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2014, p. 29–118. doi:10.1002/9783527664900.ch2.

[77] Sebastián D, Baglio V, Aricò AS, Serov A, Atanassov P. Performance analysis of a non-platinum group metal catalyst based on iron-aminoantipyrine for direct methanol fuel cells. *Appl Catal B Environ* 2016;182:297–305. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.043.

[78] Sebastián D, Serov A, Artyushkova K, Gordon J, Atanassov P, Aricò AS, et al. High performance and cost-effective direct methanol fuel cells: Fe-N-C methanol-tolerant oxygen reduction reaction catalysts. *ChemSusChem* 2016;9:1986–95. doi:10.1002/cssc.201600583.

[79] Morozan A, Jaouen F. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy Environ Sci* 2012;5:9269. doi:10.1039/c2ee22989g.

[80] Barkholtz HM, Liu D-J. Advancements in rationally designed PGM-free fuel cell catalysts derived from metal-organic frameworks. *Mater Horizons* 2017;4:20–37. doi:10.1039/C6MH00344C.

[81] Zhang H, Osgood H, Xie X, Shao Y, Wu G. Engineering nanostructures of PGM-free oxygen-reduction catalysts using metal-organic frameworks. *Nano Energy* 2017;31:331–50. doi:10.1016/J.NANOEN.2016.11.033.

[82] Shao Y, Dodelet J-P, Wu G, Zelenay P. PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges. *Adv Mater* 2019;1807615. doi:10.1002/adma.201807615.

[83] Wu G. Current challenge and perspective of PGM-free cathode catalysts for PEM fuel cells. *Front Energy* 2017;11:286–98. doi:10.1007/s11708-017-0477-3.

[84] Sebastián D, Serov A, Matanovic I, Artyushkova K, Atanassov P, Aricò AS, et al. Insights on the extraordinary tolerance to alcohols of Fe-N-C cathode catalysts in highly performing direct alcohol fuel cells. *Nano Energy* 2017;34:195–204. doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.039.

[85] Stassi A, Modica E, Antonucci V, Aricò AS. A Half Cell Study of Performance and Degradation of Oxygen Reduction Catalysts for Application in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells* 2009;9:201–8.

[86] Sebastián D, Ruiz AG, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ, Baglio V, et al. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Appl Catal B Environ* 2012;115–116:269–75. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.041.

[87] Artyushkova K, Pylypenko S, Dowlapalli M, Atanassov P. Structure-to-property relationships in fuel cell catalyst supports: Correlation of surface chemistry and morphology with oxidation resistance of carbon blacks. *J Power Sources* 2012;214:303–13. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.095.

[88] Tabti Z, Berenguer R, Ruiz-Rosas R, Quijada C, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Electrooxidation Methods to Produce Pseudocapacitance-containing Porous

Carbons. *Electrochemistry* 2013;81:833–9. doi:10.5796/electrochemistry.81.833.

^[89] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon N Y* 2012;50:1123–34. doi:10.1016/j.carbon.2011.10.025.

^[90] Berenguer R, Ruiz-Rosas R, Gallardo A, Cazorla-Amorós D, Morallón E, Nishihara H, et al. Enhanced electro-oxidation resistance of carbon electrodes induced by phosphorus surface groups. *Carbon N Y* 2015;95:681–9. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.101.

^[91] Yu PT, Liu Z, Makharia R. Investigation of Carbon Corrosion Behavior and Kinetics in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Electrodes. *J Electrochem Soc* 2013;160:F645–50. doi:10.1149/2.120306jes.

Science as a tool of inclusion and educational motivation: INLUCIENCIA

Las ciencias como herramienta de inclusión y motivación educativa: INLUCIENCIA

José M. González-Domínguez^{1*}, Beatriz Monerri², Javier Fontiñán³, Cecilia Barbas-Bernardos⁴, Miguel A. Álvarez-Sánchez¹, Clara Carrera¹, Horacio Salavagione⁵, Marián Gómez-Fatou⁵, Ana M. Benito¹

1. Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN). Instituto de Carboquímica. CSIC. C/ Miguel Luesma Castán, 4, 50018 - Zaragoza

2. Universidad Complutense de Madrid, C/José Antonio Novais, 12, Ciudad Universitaria, 28040 - Madrid

3. Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Químicas - IRICA. Avda. Camilo José Cela S/N, 13005 - Ciudad Real

4. Facultad de Farmacia, Universidad San Pablo CEU, Boadilla del Monte, 28668 - Madrid

5. Grupo de Física de Polímeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), C/ Juan de la Cierva, 3, 28006 - Madrid

* jmgonzalez@icb.csic.es

Resumen

INLUCIENCIA es un proyecto de divulgación científica e innovación educativa que tiene como meta convertirse en una herramienta eficaz para ayudar a reducir lo que denominamos exclusión académica (entendida como fracaso y/o abandono escolar), que constituye uno de los grandes problemas al que los responsables de la política educativa nacional se deben enfrentar, así como combatir la falta de motivación de los alumnos adolescentes por materias científicas.

Su principal reto se ha centrado en el hecho de analizar el modo en el que un colectivo adolescente (desde los 14 a los 16 años) podría verse positivamente afectado, en los planos académico y personal, tras participar activamente en actividades programadas de contenido científico divulgativo y experimental.

La exclusión académica puede verse motivada por circunstancias ajenas al modelo educativo, como el desarraigo, las dificultades lingüísticas, los problemas familiares o el bullying. Teniendo en cuenta dicha realidad, el objetivo del proyecto es actuar sobre un grupo heterogéneo de estudiantes, de distintos colectivos sociales.

Como elemento diferencial de otras iniciativas similares, INLUCIENCIA ha apostado por la implicación activa de los propios estudiantes y la relación directa entre las posibles salidas y metas profesionales con las actividades visuales y didácticas realizadas, con el fin de despertar vocaciones y pasiones. De esta forma, los jóvenes utilizarían el estímulo aportado para sobreponerse a las adversidades que les alejan del éxito académico, lo que los llevaría a tomar la decisión de seguir estudiando.

Mediante un elaborado método de encuesta al alumnado, podemos determinar el grado de impacto de las actividades, y conocer las vías de éxito, así como los puntos a reforzar de esta iniciativa.

1. Introducción. Fundamento del problema.

El grave problema social que implica el abandono escolar en España es un hecho contrastado desde hace tiempo desde diferentes perspectivas: políticas,

doctrinales o sociales. La Comisión Europea en el informe emitido en noviembre de 2016 bajo el título: "Education and Training Monitor 2016. Spain" ^[1], sitúa a nuestro país en los primeros puestos de abandono escolar y de ineficacia en la gestión de los escasos recursos que se invierten en educación. Otro informe especialmente relevante, el emitido por Eurostat hace pocos años, alertó de la dificultad que tenía España en alcanzar el objetivo previsto para el año 2020, que implicaba reducir el abandono escolar hasta situarlo en un nivel del 15% ^[2]. En 2017, este objetivo ha sido alcanzado por la mayoría de los países involucrados, como Dinamarca o Suecia, y está lejos de conseguirse en otros: España (20%), Malta (19,8%) y Rumanía (19,1%).

Dentro del análisis desde un punto de perspectiva doctrinal, el abandono escolar ha pasado de ser un sobreentendido aceptado por todos a un motivo de alarma social ^[3]. Diferentes estudios realizados desde la Unión Europea sobre la materia han concluido que "los grupos desfavorecidos y vulnerables son los que presentan un mayor abandono escolar" ^[4]. Todos ellos coinciden en que es posible la detección temprana de este problema en las primeras etapas educativas, considerando especialmente relevante la "repetición de curso y el absentismo" ^[4], cuyo resultado plausible es el retraso en la finalización de los ciclos educativos iniciales, lo que constituye la antesala del abandono escolar hacia los ciclos superiores. Existen también otros factores determinantes que inciden en el abandono, entre ellos podemos citar: el origen social, la pertenencia a minorías étnicas, la emigración y la desestructuración familiar.

Respecto al origen social, se han realizado estudios que demuestran que en las familias en las que los padres realizan actividades profesionales menos cualificadas, el porcentaje de alumnos que abandonan los estudios de secundaria es superior ^[5]. El mismo estudio apunta que los hijos de trabajadores manuales y los de pequeños propietarios abandonan, fundamentalmente, en el segundo ciclo de la ESO, con una diferencia notable respecto a los hijos de profesionales cualificados en los que la tasa de abandono es baja en los dos ciclos de la ESO ^[3]. En relación con la pertenencia a minorías

a minorías étnicas, el hecho de estar fuertemente ligados a sus tradiciones tiene una clara incidencia en los porcentajes de abandono: “en muchas comunidades y familias de etnia gitana tiende a darse por sentado el abandono de los estudios alrededor de los 14 ó 15 años de edad e incluso antes” [3]. Otro grupo a considerar notablemente es el de los alumnos extranjeros y emigrantes. Todos ellos sufren, en mayor o menor medida, el grave peso personal del desarraigo de sus países de origen y su forzosa inserción en sociedades que, en ocasiones son completamente diferentes a las suyas, tanto desde el punto de vista cultural y lingüístico como educativo. Los análisis realizados al respecto, permiten constatar que los “extranjeros tienden a abandonar su formación antes que los españoles, doblando la proporción de abandono de la ESO que llega a un 77%” [3].

El abandono escolar es también un problema que afecta a los hijos de familias disueltas y desestructuradas, en las que la negativa influencia que tienen los problemas familiares que conducen a esa situación, inciden directamente en la estabilidad y el equilibrio necesarios para desarrollar la personalidad de los adolescentes. Las observaciones realizadas centran en cuatro aspectos la influencia en los resultados escolares: “la ausencia de un progenitor, la presencia de padres con experiencias traumáticas, el empobrecimiento económico ligado a la disolución de la relación marital y la presencia de otras fuentes de inestabilidad en la vida familiar” [3]. Por último, y cada vez (por desgracia) más extendido, se encuentra el acoso escolar. En los últimos años los casos de agresiones, suicidios y (ciber)acosos entre jóvenes ha creado un revuelo mediático que ha desembocado en intensas campañas para prevenirlo y evitarlo [6]. Aunque no se menciona en ninguna estadística, el acoso es una causa de fracaso escolar ya que el alumnado acosado pierde su concentración y motivación, unido a los habituales cambios de clase o de centro, convirtiéndolo irremediabilmente en potencial riesgo de exclusión.

En definitiva, combatir el riesgo de exclusión académica pasa necesariamente por prestar atención a las particularidades del alumnado, de manera personalizada y desde una perspectiva más emocional que estadística. Además, hay que fijarse especialmente en los colectivos más vulnerables, que generalmente no son objeto de atención de la mayoría de iniciativas extra-académicas, y acercarlos el conocimiento de un modo personal. Así, desde el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) llevamos poniendo en marcha desde hace unos dos años nuestra particular iniciativa para contrarrestar los fatídicos datos anteriormente citados.

2. Nacimiento y crecimiento de INLUCIENCIA

La preocupación por la situación descrita estuvo durante años sobrevolando el subconsciente de varios de los integrantes del equipo actual de INLUCIENCIA. Cada vez, el alumnado adolescente,

se interesaba menos por los estudios, y la situación empeoraba si se trata de valorar el interés por las materias científicas. Debía de existir un modo para captar la atención de adolescentes desmotivados, y hacerles recuperar la ilusión por continuar con sus estudios... y de repente un día, la oportunidad surgió.

Fue en enero de 2017 cuando se gestó el primer maratón de proyectos multi- e inter- disciplinares (*hackathon*) organizado por la Asociación Celera de Madrid [7]. Allí coincidimos varias personas del equipo fundador, y tras percatarnos de las inquietudes comunes para con la exclusión académica, INLUCIENCIA nació como “uno de los cinco proyectos para mejorar el Mundo” [7]. Tras varios meses de reuniones, conversaciones por teléfono y Skype, viajes a Madrid, y tras incontables horas “libres” invertidas en dar forma a este proyecto, en junio de 2017 pudimos ejecutar la experiencia piloto. Ésta fue realizada en un centro de Madrid (Centro de Formación Padre Piquer), y los resultados recabados de la experiencia fueron presentados ante un panel de expertos en la Fundación Rafael del Pino [8]. Fue tan grata y tan bien valorada la experiencia, que sentimos la necesidad de implementarlo, de llevarlo a mayores escalas, y de abarcar el mayor número posible de adolescentes.

Actualmente, la iniciativa INLUCIENCIA cuenta con dos fuentes principales de financiación: una proveniente de la Fundación Española para la Ciencia y Tecnología, y otra de la Fundación General CSIC. Hemos visitado ya una docena de centros por toda la geografía española (localidades de Zaragoza, Madrid, Ciudad Real, Toledo y Ávila) y hemos motivado ya a varios cientos de adolescentes en riesgos de exclusión académica.

3. Metodología

Es de todos sabido que en general las ciencias, tanto las empíricas (como la Física, Química o Biología) como las formales (Matemáticas, Lógica, Estadística) no suelen ser objeto primario del interés de estudiantes adolescentes. Muchos profesionales de la ciencia han determinado que para atraer el interés de los más jóvenes en materias científicas es necesario innovar, y diseñar nuevas metodologías y experimentos que sean a la par didácticos y llamativos [9]. Ya que la mayoría de adolescentes no ven cómo la ciencia se puede relacionar con su vida cotidiana o con su futuro profesional, la mejor manera de incrementar el interés de éstos jóvenes en ciencia es hacerles partícipes activos de situaciones donde la ciencia y el mundo real confluyan [9]. Trabajar con situaciones verosímiles no sólo ayuda a estimular la curiosidad del adolescente sino también hace que la explicación científica de conceptos subyacentes cobre más sentido y les resulte relevante.

Por ello, INLUCIENCIA desarrolla toda una serie de actividades que están basadas en ramas específicas de la ciencia, y que constituyen un “catálogo” sobre el cual los centros de secundaria pueden elegir (o debatir con el equipo de trabajo) la combinación de

aquellas que mejor se ajusten a las circunstancias y necesidades de su alumnado. Este proyecto va mucho más allá de desplazarse a un centro y realizar actividades científicas visuales, sino que da un paso más en la motivación del alumnado adolescente, relacionándoles (de modo muy didáctico) todo lo que hagan y aprendan en esa actividad con salidas profesionales reales para su futuro.

En la confección de las actividades no sólo se tienen en cuenta las distintas áreas del conocimiento científico (como la Química, Biología, Matemáticas, etc.) sino que también se han diseñado atendiendo a las etapas clave del método científico: observación, experimentación, toma y análisis de datos (Figura 1).



Figura 1. Fotografías de distintos momentos en la relación de las actividades de INCLU CIENCIA.

Figure 1. Photographs of different in the accomplishment of the activities of INCLU CIENCIA.

Nuestro proyecto está centrado en la edad que entendemos como más crítica en el desarrollo del ser humano, los 14-16 años que marcan la plena adolescencia (y esto viene avalado por la Organización Mundial de la Salud que expone toda la serie de factores y cambios a los que están sometidos los adolescentes, en cuya edad suceden los cambios permanentes a nivel cognitivo y personal) [10]. INCLU CIENCIA aspira a hacerles partícipes activos del conjunto de actividades científicas, y pretende despertar en alumnos adolescentes (pertenecientes a colectivos desfavorecidos) la pasión y entusiasmo necesarios para servirles de guía hacia su verdadera vocación y que esas herramientas puedan servirles no solo a nivel académico sino como semilla para que ellos impongan un cambio en sus propias vidas y se sobrepongan a sus adversidades.

Las distintas actividades que se han realizado hasta la fecha son las siguientes:

Actividades basadas en la Observación

- La Gioconda, el secreto de una sonrisa:

Esta actividad se centra en la observación detenida y colectiva del cuadro "La Gioconda" desde un doble punto de vista: el técnico-artístico (composición, dibujo, color, materiales o estilo), que se relaciona con conceptos científicos (física del color, luz,

fisionomía) y el punto de vista social, que analiza el contexto histórico y la percepción del artista sobre el mismo. De este modo, se muestra el pensamiento de un erudito tan polifacético como Leonardo da Vinci: pintor, anatomista, científico, botánico, ingeniero e inventor.

Actividades basadas en la Experimentación

- Tras las huellas del delito: extracción del ADN de tu propia saliva:

La actividad consiste en extraer el ADN propio, existente en las células epiteliales en el interior de la boca mediante un procedimiento muy sencillo. En primer lugar, se añade un poco de saliva a un vial y, empleando detergente comercial y sal de mesa, se disgregan las membranas de las células de la boca. Finalmente, los ácidos nucleicos liberados se precipitan al agregar etanol frío y se pueden observar a simple vista. Con la realización de este experimento se pretende estimular la curiosidad por todas las salidas profesionales que están relacionadas con el ADN, desmitificar la complejidad de la metodología científica de este proceso, y, finalmente, introducir la técnica CRISPR [11], que es el mayor avance conocido de edición genómica y se postula que podrá llegar a erradicar enfermedades de tipo genético.

• **Arquitectura colaborativa:**

Este taller se basa en la construcción de una obra célebre de ingeniería civil como la Torre Eiffel o el London Eye, utilizando materiales comestibles: spaghetti a modo de vigas y golosinas a modo de juntas. Además, dentro de un tiempo límite, los equipos tienen que organizarse entre ellos y diseñar la mejor estrategia para conseguir que su construcción se parezca lo máximo posible a la imagen que se les muestra. Esta situación, les coloca en la piel de profesionales de la ciencia y de la tecnología, cuyo trabajo requiere precisión, colaboración, paciencia, y sobre todo la capacidad de trabajar en equipo de manera eficiente. Además, al limitar la cantidad de material a emplear, se fomenta la sensación de reto al tener ciertas limitaciones.

Actividades basadas en la toma y análisis de datos

• **Magia y matemáticas:**

En este taller se realizan varios trucos de magia con cartas, que encierran ciertos mensajes matemáticos

subliminales como el concepto de la multiplicidad o de sucesiones. De este modo, se demuestra que cualquier truco o juego de cartas no es más que la aplicación directa de las matemáticas y el cálculo mental, resaltando su importancia. Finalmente, se relacionan las matemáticas con profesiones de futuro como informática, estadística, meteorología, etc.

• **La tabla periódica en emoticonos:**

Las nuevas tecnologías han propiciado la aparición de nuevos métodos y códigos de comunicación, que pueden aprovecharse en la divulgación científica. En esta actividad se introduce el concepto de ordenación de elementos desde una perspectiva totalmente nueva: los emoticonos (Figura 2). Para ello, se proporciona toda la información necesaria sobre los principales elementos de la tabla periódica para debatir sobre qué emoticono describe mejor a cada elemento, ya sea en función de su color, estado físico, propiedades o rango de aplicación. Lo importante no es la elección sino su justificación y que exista una razón científica para ella.



Figura 2. Realización de la actividad "La Tabla Periódica en Emoticonos".
Figure 2. Realization of activity "The Periodic Table in Emoticons".

Actividades especiales

• **Abogado por un día: la senda de los derechos humanos:**

En este taller se explica, de manera amena, la importancia de los derechos humanos para concienciar de la labor de los abogados especialistas en esta materia. Se pretende transmitir a los participantes la trascendencia que tiene en nuestras vidas el largo camino jurídico recorrido a través de la historia, que culminó en el reconocimiento oficial de los derechos Humanos a través de la Declaración Universal de los Derechos Humanos por la Organización de las Naciones Unidas en 1948. De este modo, se intenta concienciar sobre la

importancia del respeto y la tolerancia como únicas vías posibles para hacer realidad los derechos humanos. En la actividad se anima de forma creativa a ejercer la labor de defensores de todas aquellas causas que contribuyan a mejorar su entorno, tal y como hacemos desde el equipo de INCLUCIENCIA, además de dar a conocer a grandes figuras que a lo largo de la historia han luchado para hacer de nuestra Humanidad un lugar más justo.

4. Sistemática de contacto y de sondeo.

Gracias a la difusión del proyecto en noticias, redes sociales y actividades conjuntas con diferentes

centros, desde INCLUCIENCIA conseguimos establecer un primer contacto con el personal docente de posibles centros donde podamos acudir (Figura 3). Posteriormente, se concreta el momento de la realización de las actividades, ya sea dentro del horario escolar o fuera de él, en el propio centro o en espacios habilitados. Al mismo tiempo, se acuerda con el centro las actividades a realizar dentro del catálogo de INCLUCIENCIA, adaptadas a las necesidades específicas de cada grupo.



Figura 3. Información de contacto de INCLUCIENCIA.

Figure 3. INCLUCIENCIA contact information.

Para facilitar este proceso, INCLUCIENCIA dispone de material didáctico con información detallada sobre el proyecto y los requerimientos de cada actividad como pueden ser la duración o el número de alumnos adecuado. Una vez concertada la fecha y las actividades se distribuyen las tareas entre los miembros del proyecto y se realiza el taller. Lo importante es que todo el despliegue es a coste cero para el centro, premisa importante en nuestros objetivos, razón por la cual hemos recurrido a financiación pública para poder sufragar los gastos de material, desplazamiento, etc.

Para analizar el impacto de la sesión en los alumnos se realiza un seguimiento a través de cuestionarios anónimos. La metodología de evaluación es muy sencilla. Consta de cuestionarios con preguntas tipo test de cinco respuestas cada una. En dichas respuestas se explora la percepción cualitativa del alumno con las siguientes premisas: a) Estoy totalmente de acuerdo – b) Estoy bastante de acuerdo – c) Ni en acuerdo ni en desacuerdo – d) Estoy bastante en desacuerdo – e) Estoy totalmente en desacuerdo. Se realizan dos cuestionarios distintos:

- Uno previo al inicio de las actividades, donde los estudiantes expresan su parecer al respecto de su futuro académico, con cuestiones del tipo “creo que estudiar es importante”, “Ahora mismo me preocupan más otras cosas que lo que tengo

que estudiar todos los días”, o por ejemplo, “La ciencia para mi es complicada y me cuesta ver su utilidad”.

- Otro cuestionario posterior a la realización de las actividades, con cuestiones como “las actividades de hoy me han enseñado salidas profesionales que desconocía” o “veo ya el sentido a todo lo que nos hacen estudiar”.

De dichas premisas se puede extraer información cuantitativa de la percepción del alumnado en materia científica, incluso afinando los resultados, por edad, nacionalidad o sexo. Finalmente, con los datos recabados, se elabora un informe explicativo para el centro detallando una serie de actuaciones que podrían favorecer la motivación académica de sus alumnos hacia las ciencias.

El análisis global de la información obtenida hasta la fecha, tras aplicar metodología científica y estadística, ha revelado contundentes resultados. El 92% del alumnado consideró que era necesario estudiar; hasta un 61% del conjunto mostraron interés por la ciencia, y más de la mitad quedaron positivamente sorprendidos con las actividades presentadas. Es importante destacar que el 62% del alumnado acabó considerando que las actividades realizadas les servirían de ayuda para elegir las asignaturas de su futuro itinerario académico; y el 54% estimó que se les habían planteado salidas profesionales que anteriormente desconocían. INCLUCIENCIA puede servir también como vía para combatir los sesgos de género en ciencia ya que, entre el alumnado adolescente, el impacto de las actividades es en promedio mayor (20-25% más) en chicas que en chicos.

5. Colaboraciones en eventos y aparición en medios de comunicación

Paralelamente al programa establecido de INCLUCIENCIA, desde el equipo de trabajo hemos tenido el honor de colaborar en distintas iniciativas que no solo han enriquecido nuestra labor como científicos y divulgadores, sino que también han aportado un importante apoyo a causas totalmente alineadas con nuestros principios. Así, INCLUCIENCIA ha co-organizado o colaborado en los siguientes eventos:

1. II Premio Nacional de Jóvenes Divulgadores ^[12].
2. Ruta teatralizada en bicicleta “Mujer y Ciencia” ^[13].
3. Festival de Divulgación de Nanociencia “10almenos9” en Zaragoza ^[14].
4. XV Feria de la Ciencia en la calle de Arenas de San Pedro ^[15].
5. Jornada Química “Guadalupe Ortiz de Landázuri” ^[16].
6. Libro solidario de la Fundación Aladina “Rayuela. Saltos solidarios a través del alfabeto de la vida” ^[17].

Y, asimismo, distintos medios de comunicación (fundamentalmente a nivel regional) han recogido y puesto en valor la labor de nuestro equipo y de nuestra iniciativa. De entre las cuales, destacamos un artículo de divulgación publicado en la versión online de la revista "Principia Magazine" [18], y la entrevista en el diario "Hoy.es" [19].

6. Conclusión

INLUCIENCIA tiene poco tiempo de vida y ya ha demostrado que puede contribuir a reducir esas nefastas estadísticas de abandono y fracaso escolar. En su evolución y crecimiento, esta iniciativa se expandirá a otros centros y modelos educativos para poder seguir despertando vocaciones en los jóvenes, pero siempre centrándose en colectivos adolescentes abandonados por el sistema, y profundamente desmotivados.

7. Agradecimientos

Por todo el apoyo prestado, por el constante ánimo y excelente valoración que recibimos, queremos expresar nuestro más profundo agradecimiento a la Asociación Celera (www.acelerame.org), a la Delegación del CSIC en Aragón, y a todos los centros que nos han abierto las puertas. Igualmente, agradecemos el apoyo de FECYT (Ref. FCT-17-12127) y FGCSIC (II Cuenta la Ciencia, Ref. FGCC-2019-0010) porque gracias a estas entidades podemos llevar a cabo INLUCIENCIA.

8. Bibliografía y enlaces

[1] https://ec.europa.eu/education/policy/strategic-framework/et-monitor_es

[2] https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/file_import/european-semester_thematic-factsheet_early-school-leavers_es.pdf

[3] Fernández Enguita, M., Mena Martínez, L., Riviere Gómez, J., *Fracaso y abandono escolar en España*. Colección de Estudios Sociales nº 29, Barcelona 2010, pág. 14.

[4] Faci Lucia, F. M., "El abandono escolar prematuro en España", en *Avances en supervisión educativa. Revista de la Asociación de Inspectores de Educación en España* nº 14, 2011.

[5] "Abandono temprano de la educación y la formación: cifras y políticas", en *Revista de Educación* número extraordinario 2010. Ministerio de Educación.

[6] http://www.mediaset.es/12meses/campanas/se_buscans_valientes/

[7] <https://www.acelerame.org/celeraton/>

[8] https://www.youtube.com/watch?v=uGolb0PQAJ0&list=PLI0O1hBunpG_TUU_8JExkO1d-BjLJw-sP&index=5

[9] Tami, K., Popova, A., Proni, G. *Journal of Chemical Education* 2017, 94(4), pp 471-475.

[10] Organización Mundial de la Salud (World Health Organization), *Technical Report Series (Report 44th)*, vol 854, capítulo 6, 1993.

[11] Rawle, A. J., Rawle, F. E. *Biochemistry and Molecular Biology Education* 2017, 45(5), pp 459.

[12] <https://www.acelerame.org/premio-jovenes-divulgadores/>

[13] <https://11defebrero.org/2018/12/17/ruta-teatralizada-en-bici-mujeres-y-ciencia/>

[14] <http://www.d-aragon.csic.es/actividades-2019/-/contenido/65ebaf55-1d3a-41b7-a617-5c07670b5852>

[15] <https://tietarteve.com/xv-feria-ciencia-calle-arenasdesanpedro/>

[16] <https://www.youtube.com/watch?v=uEBnU6VY0DE>

[17] Editado por la Diputación de Badajoz, actualmente en proceso de publicación.

[18] <https://principia.io/2018/05/14/las-ciencias-como-metodo-de-inclusion-educativo-inluciencia.ljc2NCI/>

[19] <https://www.hoy.es/extremadura/inluciencia-jovenes-riesgo-20180923001023-ntvo.html>

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem



ELCOGAS