

INDICE

Entrevistamos a	4
Cincuenta años compartidos con un "Gran Hombre": Francisco Rodríguez-Reinoso	7
Mi amigo Paco: cuarenta años de buenas memorias.....	10
Tres instantes de la vida de Paco Rodríguez Reinoso.....	12
Francisco Rodríguez Reinoso (Paco). Un científico, un amigo, un maestro	16
Homenaje al Profesor Francisco Rodríguez-Reinoso (Paco).....	17
Francisco Rodríguez Reinoso: Su contribución en la investigación en el área de carbones activados en América Latina a través de su participación en el Proyecto V.2 del CYTED	18
El Doctor Francisco Rodríguez-Reinoso (Paco) en Bogotá, Colombia	19
Preparación de carbón activado a partir de materiales poliméricos de desecho de gomas y plásticos .20	
Entalpía de inmersión de carbones activados con diferente contenido de oxígeno en solventes orgánicos y agua	25
Synthetic strategies for the preparation of nanoporous carbons with improved electrical conductivity.....	31
Syngas production via gasification of biomass: effect of operating variables and process modeling.....	34
Design of N-Doped carbon materials for orr electrocatalysts through the combination of computational modelling and chemical synthesis	37

Editoras Jefe:

M^a Ángeles Lillo Ródenas
Universidad de Alicante

Covadonga Pevida García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editores:

Noelia Alonso Morales
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 de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editorial

El día 25 de agosto nos despertamos con una triste noticia, el Profesor Francisco Rodríguez Reinoso nos había dejado, sumiendo a todo el Grupo Español del Carbón en un profundo pesar. Para muchos de nosotros, aparte de un referente, era compañero y amigo. Son incontables las contribuciones del Profesor Rodríguez Reinoso al avance de la ciencia del carbón y de los materiales carbonosos, siendo inspiración y maestro para un gran número de investigadores, no sólo en España, si no a nivel mundial.

El Profesor Francisco Rodríguez Reinoso fue el primer presidente del GEC, entre los años 1991-1999, siendo un gran impulsor de la difusión internacional de la investigación española en materiales del carbón. Ello hizo posible que en 1994 se celebrara por primera vez en España, en Granada, la Annual Carbon Conference.

En 2016 celebramos en Zaragoza las Jornadas Conmemorativas del 25 Aniversario del GEC con el objetivo de rendir un homenaje a todos aquellos investigadores que han formado parte del Grupo y que le han permitido alcanzar el prestigio científico que tiene a día de hoy. Como no podía ser de otra forma, el Profesor Rodríguez Reinoso participó en la mesa redonda del acto de apertura, junto al resto de presidentes que ha tenido el GEC desde su fundación, y también inaugurando las Jornadas de formación de Jóvenes Investigadores, que formaron parte de los actos conmemorativos, en las que impartió la charla titulada "Versatilidad de los materiales de carbono". En 2018, España celebró su tercera *Carbon Conference* y tuvimos el honor de contar con él. Esta fue, quizás, la última vez que disfrutamos de la presencia del Profesor Rodríguez Reinoso en un evento organizado por el GEC.

Este número del boletín quiere rendir un sincero homenaje del Grupo Español del Carbón al Profesor Francisco Rodríguez Reinoso, el

reconocido investigador en materiales carbonosos, pero también a Paco, el amigo, el compañero. Este número nace desde el afecto de todos aquellos que han querido contribuir, que no son todos por las limitaciones de espacio, pero dan muestra de lo que ha significado el Profesor Rodríguez Reinoso para la comunidad científica del carbón y los materiales carbonosos. Arrancamos el número con la entrevista a Peter Thrower, editor jefe de la revista Carbon entre 1982 y 2013 y amigo personal del Profesor Rodríguez Reinoso. Tras ello, hemos querido ordenar cronológicamente las vivencias compartidas por todos aquellos investigadores que han contribuido a que conozcamos y recordemos la figura de nuestro homenajeado. Así, los Profesores Ángel Linares-Solano y Concepción Salinas-Martínez de Lecea nos relatan los "Cincuenta años compartidos con un "Gran Hombre". El Profesor José Luis Figueiredo nos describe las buenas memorias compartidas en cuarenta años de amistad. Los Profesores Miguel Molina Sabio, Manuel Martínez Escandell y Joaquín Silvestre Alberó, miembros del grupo de investigación del Profesor Rodríguez Reinoso, hacen un repaso a su trayectoria profesional analizando "tres instantes" de su vida. El Profesor Julian J. Garrido Segovia analiza la figura del científico, amigo y maestro. Los Profesores Enrique Louis y José Miguel Molina, miembros del Instituto Universitario de Materiales de Alicante, rememoran su colaboración y destacan sus capacidades como profesor y científico. Y no podían faltar en este homenaje contribuciones desde el otro lado del Atlántico. Así, el Profesor Carlos E. Scott nos habla de la contribución del Profesor Rodríguez Reinoso a la investigación en el área de carbones activados en América y los Profesores Moreno Piraján y Giraldo de sus estancias en Bogotá. El broche a este homenaje lo ponen dos interesantes artículos sobre carbones activados, área en la que el Profesor Rodríguez Reinoso ha sido un referente, a cargo de los grupos de los

Profesores Vicente Gómez Serrano y Juan Carlos Moreno Piraján. Este volumen se completa con tres reseñas de Tesis Doctoral de miembros del GEC.

El Grupo Español del Carbón agradece todas las contribuciones y mensajes recibidos. El recuerdo del Profesor Rodríguez Reinoso vivirá en el legado que deja su investigación y la memoria del tiempo vivido con todos nosotros, cuyo recuerdo queremos iniciar con imágenes de algunos momentos compartidos.

M^a Jesús Lázaro Elorri, M^a Ángeles Lillo Ródenas, Covadonga Pevida García



Foto 1. El profesor Rodríguez Reinoso con miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante en una visita del Profesor Harry Marsh, Alicante, 1989.

Photo 1. Professor Rodríguez Reinoso with members of the Department of Inorganic Chemistry of the University of Alicante during a visit of Professor Harry Marsh, Alicante, 1989.



Foto 2. El profesor Rodríguez Reinoso con compañeros del GEC e investigadores nacionales e internacionales en la *Carbon'94* de Granada. Arriba derecha: Javier López Garzón, Francisco Rodríguez Reinoso, Florentino García Santos, Carlos Moreno y Ángel Linares; Arriba izquierda: Ángel Linares, Harry Marsh, Juan de Dios López González y Francisco Rodríguez Reinoso.

Photo 2. Professor Rodríguez Reinoso with colleagues from the GEC and national and international researchers at *Carbon'94* in Granada. Top right: Javier López Garzón, Francisco Rodríguez Reinoso, Florentino García Santos, Carlos Moreno and Ángel Linares; Top left: Ángel Linares, Harry Marsh, Juan de Dios López González and Francisco Rodríguez Reinoso.



Foto 3. El profesor Rodríguez Reinoso con un grupo de miembros del GEC del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante durante el congreso del Grupo Español del Carbón en Oviedo, año 1999.

Photo 3. Professor Rodríguez Reinoso with a group of members of the GEC of the Department of Inorganic Chemistry of the University of Alicante during the congress of the Spanish Carbon Group in Oviedo, 1999.



Foto 4. El profesor Rodríguez Reinoso con su grupo de investigación, Laboratorio de Materiales Avanzados en la Universidad de Alicante, año 2012.

Photo 4. Professor Rodríguez Reinoso with his research group, Laboratory of Advanced Materials in the University of Alicante, year 2012.



Foto 5. El profesor Rodríguez Reinoso en las Jornadas Conmemorativas del 25 Aniversario del GEC, Zaragoza 2016. **Arriba Izquierda:** foto de todos los presidentes del GEC, Francisco Rodríguez Reinoso, Ángel Linares, Rosa Menéndez, M. Jesús Lázaro y Diego Cazorla. **Arriba Derecha:** El profesor Rodríguez Reinoso con varios miembros del GEC, entre ellos la Presidenta del CSIC, Rosa Menéndez, la presidenta del GEC, M. Jesús Lázaro, el actual Vicepresidente del GEC, Francisco Carrasco, la Tesorera del GEC, Isabel Suelves y Juan Otero, investigador del CIEMAT

Photo 5. Professor Rodríguez Reinoso at GEC 25th Anniversary Commemorative Conference, Zaragoza 2016. **Top Left:** All the presidents of the Spanish Carbon Group (GEC). **Top Right:** Professor Rodríguez Reinoso with several members of the GEC, among them the President of CSIC, Rosa Menéndez, the president of GEC, M. Jesús Lázaro, the Vice President of GEC, Francisco Carrasco, the Treasurer of GEC, Isabel Suelves and Juan Otero, researcher from CIEMAT.



Foto 6. El profesor Rodríguez Reinoso con varios miembros del GEC, incluyendo a la actual presidenta del GEC, M. Jesús Lázaro, a la Presidenta del CSIC, Rosa Menéndez, y al Profesor de Investigación del ICB-CSIC Wolfgang Maser, durante el congreso internacional *Carbon 2018* celebrado en Madrid.

Photo 6. Professor Rodríguez Reinoso with several members of the Spanish Carbon Group (GEC), including the current president of GEC, M. Jesús Lázaro, the President of the CSIC, Rosa Menéndez, and the ICB-CSIC Research Professor Wolfgang Maser, during *Carbon 2018* international congress held in Madrid.

Entrevistamos a ...

Tenemos el gran honor de entrevistar al profesor Peter Thrower en este número especial en homenaje al profesor Francisco Rodríguez Reinoso.

Peter Thrower estudió Física en la Universidad de Cambridge. Luego, ocupó un puesto en el *Atomic Energy Research Establishment* antes de mudarse a la *Pennsylvania State University* como profesor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, siendo un científico muy reconocido a lo largo de su carrera. Se jubiló en 1998, permaneciendo como profesor emérito en *Penn State*.

Peter Thrower es un especialista en carbono en todas sus formas y ha recibido, además, numerosos premios a lo largo de su carrera. Fue editor jefe de la revista *Carbon* entre 1982 y 2013 y también editó la revista *Chemistry and Physics of Carbon* entre 1973 a 1998, temas que comentaremos más adelante ya que ahora estamos deseando preguntarle a Peter por su querido colega, el profesor Francisco Rodríguez Reinoso, Paco.

Gracias profesor Thrower por aceptar nuestra invitación.

We have recently read in the Carbon journal the tribute to Professor Reinoso in the form of an obituary that you have coordinated. One of the interesting things to highlight after reading this obituary is that you are probably the person with the longest acquaintance of him in the carbon community. **Could you tell us some details about your first meeting? Was that your first contact with a Spanish scientist?**

I went to Penn State as an Associate Professor at the end of September 1969, after spending over nine years at the UK Atomic Energy Agency's Harwell research centre. This was my first academic appointment and I really did not know what to expect. I had been hired by Phil Walker, head of the Department of Materials Science and Engineering after more than a year's negotiation and my research responsibility would be to work on a contract that Phil had with the US Atomic Energy Administration to perform research on carbon. The contract had been in existence for several years and was expected to continue for many more. At one of my first meetings with Phil he told me that a young Spanish scientist was arriving the following Spring and he wanted me to work with him and supervise his work. Phil was a superb delegator! Up to that point all my international contacts had been with scientists from European atomic research centres (Belgian, French and German), and with US scientists. I do not have a clear memory of the first time I met Paco, but it was almost certainly in Phil's office. We immediately formed a bond that was to last for nearly 50 years. And, to answer your question, I believe this was my first significant contact with a Spanish scientist.

During the stay of Professor Reinoso in Penn State, you had the chance to start a friendship that lasted until his last days. You had indeed planned to visit Paco in Alicante sometime in 2020. **We would like**

to know how this friendship was forged in those days at Pennsylvania State University.

Although I was theoretically in a superior position to Paco, I never saw it that way and I don't think he did either. There was only four years' age difference between us, and we worked together as equals. Our task, as determined by Phil Walker's contract, was to study the oxidation of highly oriented pyrolytic graphite. Paco had the expertise to perform the oxidation experiments and I examined the samples he produced using a transmission electron microscope which the department had purchased just before my arrival the previous year. I think it was a successful partnership and resulted in a couple of what were significant publications at the time. Perhaps it was the fact that we shared responsibility that brought us close together. I do not remember us ever having an argument or seriously disagreeing about how the research should proceed. Not only did we share research, we also interacted socially and Paco was a frequent visitor to my home. The fact that he was a handsome and, as far as we knew, romantically-unattached young man meant that he had no problems getting to know local young ladies. I remember having to warn him of one relationship, but most were not serious. As his senior I did feel responsible for his well-being and hence our relationship was not all about work.

Your relationship was not restricted to the personal side since you also had a close professional collaboration. In fact, while you were Editor-in-Chief of the Carbon journal, Professor Reinoso was a regional editor for Europe. **What would you highlight about your professional collaboration? Also any anecdotes you might have about that period are welcome, even about conferences, etc.**

Our professional research collaboration ceased when Paco returned to Spain. His research turned to the porosity and activation of carbon materials, especially from those produced using a local precursor, olive pits (stones), while mine remained focussed on oxidation, especially as it applied to nuclear reactors. However, we remained in close contact and I followed his career with great interest. We always met at the annual Carbon Conferences and managed to make the occasional visit to see him in Spain. One Christmas we returned to England to visit our parents, after which I spent my annual skiing holiday in Sierra Nevada, for which Paco had arranged accommodation in what I believe was a workers' hostel. It was a great experience and very inexpensive. After a week's skiing we spent a few days in Granada visiting the University and the Alhambra and other tourist spots, courtesy of Prof. López-González, Paco's mentor and boss. One evening we were invited to the Lopez-Gonzalez home for dinner. Paco and Angela were among the other guests and we sat around a large circular table with a heater underneath that held a wonderful array of Spanish treats. I had already met the professor

on several occasions and he was aware of my love of “cigalas” (crayfish) so had provided a very large platter of them, together with cheeses, olives and other salad items. I was in heaven! I ate well until I could literally manage to eat nothing more. As we sat talking, lights were turned on in an adjacent room, sliding doors were opened, and a maid announced that dinner was served! And I thought we had just eaten dinner! I will leave you to guess the remedy required.

Ten years after Paco returned to Spain I was asked to assume the role of Editor-in-Chief of the Carbon journal which was then at a low point in its history, with some issues no thicker than a newspaper. New blood was obviously needed! After a year as an Associate Editor, I became Editor-in-Chief in 1983. Around that time there was an almost continuous stream of Spanish post-docs coming to Penn State (Angel Linares, Carlos Moreno and Jose (Pepe) Rivera) and Spain was becoming an important contributor to carbon research, a fact that a few years later would be recognised by inviting the Spanish Carbon Group to host the International Carbon Conference in 1994 in Granada, an event that was superbly organised by Paco. When I became Editor-in-Chief of Carbon the journal had Associate Editors who were appointed according to their geographical location. Europe was represented by editors in Germany, France and the UK, but the number of submissions to the journal, especially from Spain, was increasing and it was obvious that more help was needed. The following year (1984) Paco and I met at the Bordeaux conference. Both of us were there without wives and one evening decided to have dinner together in a Michelin star restaurant when we discussed the status of the journal and the possibility of Paco joining the Editorial team when the opportunity arose. I mentioned that dinner and how we were “entertained” by a food critic at a neighbouring table in my tribute to Paco published in Carbon in 2020. Six years later, when it was decided to increase the journal's frequency of publication from six issues per year to eight, there was an opportunity for me to seek the publisher's approval for the appointment of a fourth editor for Europe, and Paco was my obvious choice. An editor needed to have a wide knowledge of carbon research and be well organised and well respected in the carbon community. From my long-term relationship with him I was sure that he more than met these criteria and he certainly did. After his appointment he continued to serve the journal for over twenty years, during which time the journal grew from strength to strength. He was a wonderful colleague.

Since 1969 you have maintained contact with Spanish scientists in the carbon field. **How do you feel about the evolution of carbon science and research in Spain over these years?**

Unfortunately, I have not had much recent contact with Spanish scientists working with carbon although I am still actively working with scientists in China and Korea. The discovery of carbon nanomaterials and

their potential use in batteries and electronics is very exciting, but I know of no such research in Spain. A quick scan of the latest issue of Carbon (176) shows that 75% (25 of 34) of the published papers are from China with two each from Poland, Italy, Israel and the USA, and one from Korea. In the previous issue of 54 papers, just over 50% were from China, but there were two from Spain dealing with catalysis and activation, subjects in which Paco was particularly interested. My impression is that carbon science and research has not evolved much in Spain, i.e. it has not expanded into the new areas of interest, but I may be wrong. I do not want to be seen as “a pot calling the kettle black” because there were only two papers from the UK and six from the USA in these two issues!

Professor Rodriguez-Reinoso's scientific/professional activity has been recognised by the international carbon community. **We would like to ask you which of these achievements of Professor Reinoso you think have been particularly relevant to carbon science.**

The importance of porous carbon materials in many recent innovations cannot be overestimated, and Paco's contribution to this field is immense. The American Carbon Society recognised his research with the Skakel Award in 2010, and the Japanese Carbon Society honoured him with a similar award two years earlier. I know that he continued to collaborate with other researchers throughout the world, especially Prof. Kaneko in Japan, until his illness was diagnosed, and one wonders what he would have done in future years if he had had the opportunity

Deepening into Paco's life beyond science and professorship, **what would you highlight from the personal viewpoint?**

I think you can see from what I said earlier that Paco was a dear and trusted friend - one of the best friends I have had. Carol and I truly valued our relationship with him and Angela, and to see them when we were in Alicante was always a highlight of the visit. Even today I often say to myself that I must ask Paco about something, only to be reminded a second later that he is no longer here. I have been associated with Paco for most of his adult life and have seen him develop as a husband and father. He leaves a wonderful family, which is his most precious legacy and why I included a family photograph in my Carbon tribute to him last year.

We would like to take this opportunity to ask you about a topic you are an expert in, scientific journals and publication policies. **What do you think about the high number of manuscripts that are submitted nowadays to scientific journals? Has this affected the quality of publications? And what is your opinion about the large number of new review articles that are coming to the scene?**

In a word, “absurd”! Your question reminds me of a book review that was published in Transactions of the Faraday Society more than 40 years ago that pointed

out (I do not remember the exact numbers so the ones given are simply to illustrate the point) that the author of the book had cited 400 papers of which 380 were his own. The reviewer calculated that this amounted to one paper for every three weeks of the author's career, and then remarked something like "I think it would have been better if he had spent more time in the laboratory." Today, if scientists want to keep up with all published papers related to their research, they would not have time to do any research! I grew up in a culture that expected one or two good research publications in a year. Today many research groups are "paper factories" and this is driven by the funding agencies who appear to be impressed by a long list of publications. Quantity is more important than quality! I mentioned earlier that there was a time during my Editorship when the number of issues of Carbon was increased from 6 to 8 per year. Our annual page budget at that time increased from, I believe, around 1000 to around 1300. In 2020 there were 15 issues (now called Volumes!) of the journal that contained a total of just under 10,000 pages! How can one read all this material? How can an Editor ensure the quality of the material published? These are rhetorical questions, but I think everybody knows the answers. When I was Editor, I cannot claim that I read every paper submitted or published, but I did read every title and abstract and made sure they made sense. I could not do this today, especially if I also had the research and teaching responsibilities which university faculty have. What I have just said reminds me of a recent paper in Carbon whose abstract stated that a material had "a high responsibility of..."! We all like responsible science, but of course the author meant "response". I hope the error would not have slipped through on my watch, but I did have a similar example when the author "corrected" my correction in the proof stage! (Editors do not see corrections made at the proof stage, and sometimes these corrections are not correct!) Not only do we have an ever increasing number of papers to read, but a larger number of journals as exemplified by the new "Carbon Trends" journal.

I share your concerns about review articles. I was recently asked me to edit and comment on review articles from two different research groups that were concerned with almost exactly the same subject! I have no idea whether both will be published, and if they are it will certainly be in different journals, but the point is that too much is being written. Everybody can see it and nobody does anything about it.

Finally, taking into account your background in carbon materials and material science and considering that we are facing a transition to a carbon-neutral world, we are sure that our readers, particularly the younger researchers, **would appreciate your opinion on the progress of carbon science for the next 10-20 years.**

I sometimes think it would be exciting to be able to start again, i.e. be able to spend another fifty years' research developing what we know now. Carbon materials are finding uses in so many new

ways, especially in energy production and storage. Almost every week I read a paper about the use of carbon materials in batteries or solar cells, both in the development of new systems and improving the efficiency of existing ones. It seems ironic that carbon is finding an important role in our attempts to become carbon-neutral! Carbon is the problem and carbon may be the solution! Carbon electronics is another important area of development and one day we may even see an all-carbon computer. I think it is as impossible for me to imagine the world fifty years from now, or even twenty, as it was to imagine today's world in 1970 when I first met Paco. Did anybody then think we would have two-metre TV screens a centimetre thick?

Professor Peter Throrer, thank you very much for your time and availability for this tribute to your friend and colleague, Professor Francisco Rodriguez Reinoso.

Cincuenta años compartidos con un "Gran Hombre": Francisco Rodríguez-Reinoso

Ángel Linares-Solano y Concepción Salinas-Martínez de Lecea

Catedráticos (jubilados) de la Universidad de Alicante, España

Este panegírico a la persona del catedrático Francisco Rodríguez-Reinoso es una traducción, casi literal, con algunas fotos adicionales, de nuestra contribución al homenaje que, en su día, se hizo para la revista Carbon (P.A. Thrower, A tribute to Francisco (Paco) Rodríguez-Reinoso (1941-2020), Carbon,

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.002>.

Es un verdadero honor, y un placer, contribuir a este merecido homenaje póstumo a la figura de Francisco Rodríguez-Reinoso (Paco) con quien hemos tenido la suerte de compartir tantas vivencias desde 1971.

Paco ha sido un científico muy reconocido, y apreciado, en muchas universidades y centros de investigación. Lamentablemente, falleció en Alicante el 25 de agosto de 2020 tras un breve período de enfermedad. Su intensa labor docente e investigadora se desarrolló principalmente en dos universidades españolas (Granada y Alicante), pero también se extendió a otras muchas universidades y centros de investigación, tanto nacionales como extranjeros.

Universidad de Granada (1964-1981)

Paco obtuvo su licenciatura en Química en 1964 y su doctorado en Química bajo la supervisión del profesor Juan de Dios López-González en 1967 (Foto 1, Imagen1). Durante el período 1964-67, inició y desarrolló su actividad docente como Profesor Ayudante y Profesor Adjunto Interino. A continuación, realizó sus dos primeras estancias postdoctorales en el extranjero. La primera (1968-69) en la Universidad de Bristol (Reino Unido) con el profesor Douglas H. Everett. La segunda estancia (1970-1971) la realizó en la Universidad del Estado de Pensilvania (EEUU) con el profesor Phillip L. Walker (Foto 1, Imagen 2).



Foto 1. Imagen 1. Paco con el profesor Juan de Dios López-González (Granada, Carbon'94).

Photo 1. Image 1. Paco with Professors Juan de Dios López-González (Granada, Carbon'94).



Foto 1. Imagen 2. Paco con el profesor Phillip L. Walker en PennState (Carbon'97).

Photo 1. Image 2. Paco with Professors Phillip L. Walker at PennState (Carbon'97).

Tras estas dos estancias regresó en 1971 al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Ese mismo año, Ángel comenzaba su trabajo de tesis doctoral en el mencionado Departamento, con los profesores López-González y Bañares-Muñoz. Debido al traslado del profesor Bañares a la Universidad de Salamanca, Paco se hizo cargo de la codirección de su Tesis Doctoral, como igualmente hizo con las de otros compañeros que estaban realizando sus tesis doctorales. Durante los diez años que estuvo en Granada, codirigió con el profesor López-González diez Tesis Doctorales y ocupó los siguientes cargos docentes: Profesor Adjunto Interino, Profesor Adjunto, Profesor Agregado Interino y Profesor Agregado. En noviembre de 1981, obtuvo la plaza de Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

De las diez tesis doctorales antes mencionadas, seis investigadores han mantenido un estrecho contacto con Paco, continuando parte de sus investigaciones con él durante muchos años. Sus tesis doctorales fueron defendidas en 1974 (Ángel Linares), 1975 (Carlos Moreno), 1979 (Concepción Salinas), 1980 (José Rivera) y 1981 (José Miguel Martín y Miguel Molina). Dos de ellos se quedaron en Granada (Carlos y José) y cuatro nos trasladamos a Alicante con Paco.

Universidad de Alicante (1981-2020)

Paco siempre fue muy activo y competente, como Catedrático, Jefe de Departamento y Vicerrector de Investigación y, después de su jubilación en 2011, como Catedrático Emérito y Catedrático Honorífico. De nuestros casi 50 años de vivencia con Paco, son muchos los recuerdos y momentos a recordar. Sólo podemos señalar algunos de ellos.

Su jubilación en Alicante (septiembre 2011)

Cuando Paco se jubiló, tenía 70 años y recibió un merecido homenaje coordinado por el profesor Miguel Molina. Ángel fue invitado a ser uno de los cuatro ponentes y se le asignó el período entre 1972-1982 (Fotos 2 y 3).



Foto 2. Homenaje de jubilación de Paco.

Photo 2. Paco's retirement tribute.



Foto 3. Celebrando su merecida jubilación.

Photo 3. Celebrating his well-deserved retirement.

En la presentación y en relación con dicho período se destacó la importancia que su familia había tenido siempre en la vida de Paco; su boda con Angelines

1972 (Foto 4), el nacimiento de cuatro de sus hijos en Granada: Daniel 1973, Angie 1974, Curro 1978, Pablo 1979 y en Alicante: Clara, 1987.



Foto 4. Boda de Angelines y Paco en Granada (junio 1972).

Photo 4. Angelines and Paco's wedding in Granada (June 1972).

Se resaltó su gran actividad profesional (docente e investigadora), su calidad como director de tesis, su amistad como compañero en muchos viajes y conferencias (Foto 5 arriba) y su disposición para ayudar a los demás en momentos difíciles (Foto 5 abajo).



Foto 5. En algunas conferencias de Carbon y Paco con el personal del departamento (abril de 1999).

Photo 5. At some Carbon conferences and Paco with the department staff (April 1999)

Se destacó su prestigiosa labor científica y, como consecuencia de ello, los premios que recibió a lo largo de los años. Entre otros, fue nombrado en 1998 "Miembro de la Academia de Ciencias de Granada", en 2008 recibió el Premio "The Japan Carbon Award for Lifetime Achievement" y en 2010 el "SGL George Skakel Memorial Award" de la American Carbon Society (Foto 6).



Foto 6. Algunos de sus premios.

Photo 6. Some of his awards.

Su homenaje al profesor López-González (2015)

El segundo acontecimiento que deseamos resaltar, por su estrecha relación con la vida profesional y con la actividad científica de Paco, es el homenaje póstumo que Paco dedicó al Prof. López-González en 2015 y publicado en la revista Carbon (Carbon 93 (2015) 997-998).

número hay que añadir otros 140 artículos publicados en dicha revista por sus discípulos (Carlos, Ángel, Concha, José, José Miguel y Miguel). Esta pasión por la revista Carbon y por la ciencia del carbón en general, es sin duda un ejemplo del legado que Paco nos ha dejado a muchos de sus discípulos



Foto 7. Homenaje póstumo al profesor López-González.

Photo 7. Obituary to Professor López- González

Conclusiones

Después de muchos años con Paco podemos afirmar que hemos tenido la suerte de convivir con un gran hombre que ha sabido cuidar a su familia, sus amigos, sus colaboradores y sus actividades docentes e investigadoras con mucho éxito. De todas las virtudes señaladas, queremos resaltar que lo que más admiramos de la vida de Paco es el cariño, la delicadeza y la dedicación que tuvo con su amada esposa (Foto 8).

Muchas de las frases de este homenaje pueden usarse igualmente para el homenaje a Paco por su gran validez. De él, hemos extraído dos frases "... more important was his creation of the "School of Granada" in inorganic chemistry. He was an excellent leader, able to take care of all his Ph.D. students..." y "The fact that during his more than sixty years devoted to teaching and research he was able to place over forty pupils in academic positions in Spain, and that some of them have been extremely successful in developing carbon science in Spain. His lifetime's effort was to reach this objective and his legacy will remain for generations...". Es evidente, y justo, resaltar que Paco es un ejemplo de esa mencionada generación y de haber creado su propia "Escuela de Alicante". Su investigación en la ciencia del carbón ha seguido y ampliado el legado del profesor López-González, en España y también en todo el mundo.

El legado de Paco es importante tanto por su actividad como profesor como por sus aportaciones como investigador. A través de su Curriculum o de los sitios web disponibles se pueden analizar fácilmente sus muy numerosas publicaciones. Trabajó en diferentes áreas de investigación y, por lo tanto, publicó en numerosas revistas de renombre. En este sentido, no pretendemos añadir ni incluir nada nuevo sobre su intensa contribución docente e investigadora.

Sin embargo, para resaltar la importancia que Paco ha tenido en la ciencia del carbón en España y en el extranjero y cómo lo ha transmitido a sus discípulos, debemos señalar que el número de sus publicaciones en la revista Carbon es más de ¡90! A este elevado

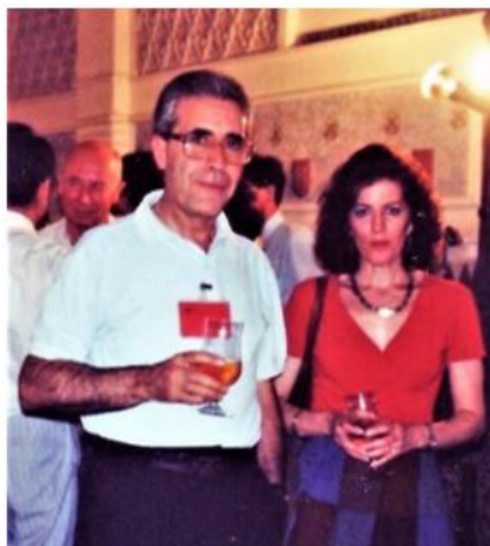


Foto 8. Paco con Angelines en la Carbon de Granada 1994.

Photo 8. Paco with Angelines at the Granada Carbon 1994

¡Qué descanse en la paz de Dios!

Mi amigo Paco: cuarenta años de buenas memorias

My friend Paco: forty years of good memories

José Luis Figueiredo

Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal

jlf@fe.up.pt

Conocí al Profesor Francisco Rodríguez Reinoso (Paco, para los amigos) en 1978, cuando empecé a participar en las reuniones de los grupos de Adsorción de la RSEQ (Real Sociedad Española de Química), que más tarde pasaron a llamarse «Reuniones Ibéricas de Adsorción». En esa época, él estaba en la Universidad de Granada como Profesor Adjunto, pero en 1981, se trasladó a la recién creada Universidad de Alicante como Catedrático de Química Inorgánica. Allí fundó un grupo de investigación sobre materiales de carbono que rápidamente se convirtió en una referencia de esta área. Los carbones activados y sus aplicaciones en adsorción eran, en aquel entonces, su principal tema de investigación.

Visité el grupo de Alicante, por primera vez, en septiembre de 1984, justo después de la IX Reunión Ibérica de Adsorción (Castellón, del 24 al 28 de septiembre). Fue una visita memorable por varios motivos. Fui en coche y paré para comer en la playa de Gandía. Paco me había aconsejado un restaurante imprescindible, «El As de Oros», donde mi compañera y yo nos deleitamos con un generoso y extraordinario menú de pescados y mariscos. En Alicante, Paco nos había reservado una habitación en el mismo hotel donde se alojaban los miembros del tribunal de las pruebas de doctorado de Julián Garrido. Tuve la oportunidad de asistir a esas pruebas y de tratar con el Profesor Juan de Dios López González (a quien después llevé en coche a Madrid) y con los demás compañeros del tribunal. Yo ya había invitado a Paco a dar una clase sobre

Carbones Activados en el Curso Avanzado «Carbon and Coal Gasification» (NATO Advanced Study Institute) que yo organizaba el siguiente año, y mi visita sirvió para que pudiéramos discutir los detalles de sus ponencias y dejar el programa a punto. Este Curso Avanzado transcurrió en el Algarve (Alvor, 20-31 de mayo de 1985) y reunió alrededor de 60 participantes de 12 países.

Los Cursos Avanzados ofrecían muchas oportunidades de confraternización entre los participantes y fue allí donde se forjaron muchas amistades y colaboraciones de Paco con los grupos de investigación que emergían en Portugal en aquel entonces. Colaboraciones y amistades que se reforzaron en la década de 1990, en el ámbito de varios proyectos y redes temáticas del Programa CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), en el que Paco tuvo un papel muy relevante, sobre todo promoviendo la creación de nuevos grupos de investigación en diferentes países de Sudamérica. Fue durante este período que pude apreciar mejor las cualidades humanas de Paco, sobre todo su generosidad, simpatía y agudo sentido del humor.

La primera reunión del Proyecto V.2. Desarrollo de Adsorbentes Industriales, en la que ambos participamos como puntos focales, tuvo lugar en Ciudad de México, del 4 al 7 de marzo de 1991.

Nos volvimos a encontrar en mayo de ese mismo año, en Caracas, donde tuvo lugar el 1er Taller Iberoamericano sobre Tamices Moleculares (6-8 de mayo).



Confraternización de puntos focales del Proyecto CYTED V.2 en el Salón Tenampa (Plaza de Garibaldi, Ciudad de México), marzo de 1991. Entre los «Mariachis» se encuentran: Luis García y Carlos Scott (Venezuela), Renán Arriagada y Francisco Gil Llambias (Chile), Gelasio Aguilar, Pedro Bosch y Julia Aguilar (México), Enrique Pereira (Argentina), José Figueiredo (Portugal) y Francisco Rodríguez Reinoso (España).

Confraternization of participants in Project CYTED V.2, in Salón Tenampa (Garibaldi square, Mexico City), March 1991. Among the «Mariachis» are: Luis García and Carlos Scott (Venezuela), Renán Arriagada and Francisco Gil Llambias (Chile), Gelasio Aguilar, Pedro Bosch and Julia Aguilar (México), Enrique Pereira (Argentina), José Figueiredo (Portugal) and Francisco Rodríguez Reinoso (España).



1er Taller Iberoamericano sobre Tamices Moleculares (CYTED), Caracas, 6-8 de mayo, 1991.

1st Iberoamerican Workshop on Molecular Sieves (CYTED), Caracas, May 6-8, 1991.

Después de la reunión, Paco, algunos amigos más (Enrique Pereira, Pedro Bosch, Gustavo Fuentes, Eduardo Herrera) y yo decidimos visitar el parque nacional de Morrocoy y sus cayos. Nos apañamos para meternos todos en un taxi (un Ford LTD bastante amplio), donde viajamos los seis, junto con nuestros equipajes y el conductor... Fue un paseo que contribuyó mucho a sellar nuestra amistad. Cuando hubo que elegir un restaurante para cenar, Paco y Enrique Pereira establecieron «las 3 condiciones necesarias y suficientes: “que esté buena la comida; que sea abundante; y que sea barata!” Y desde entonces, éstas fueron las reglas que nos guiaron en todas las reuniones siguientes del proyecto V.2: Puerto la Cruz, Venezuela, noviembre 1991; Porto, abril 1992; Oaxaca, México, noviembre 1992; Alicante, abril 1993; Concepción, Chile, noviembre 1993.

El Proyecto CYTED V.3, «Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases», empezó en octubre de 1994 y se hicieron reuniones en Venezuela (Mérida, mayo de 1995), México, (Puebla, febrero de 1996), Argentina (Buenos Aires, septiembre de 1996), Cuba (La Habana, septiembre de 1997) y España (Alicante, septiembre de 1998). Paco fue el coordinador de este proyecto, en el que adoptó un enfoque más

didáctico, compartiendo su enorme experiencia para potenciar los grupos menos avanzados.

Hubo un episodio que se me quedó grabado en la memoria y que ilustra bien el espíritu de Paco. En la reunión de Puebla, después de la cena, fuimos todos a un bar a tomar margaritas. Yo estaba con mi compañera, Amélia, que se enamoró de las copas de vidrio artesanal y que no pudo resistirse a agenciarse una a escondidas. Más tarde, con cargo de conciencia, le confesó su «robo» a Paco. Pero él la tranquilizó enseguida: «¡No te preocupes, Amélia, yo también he traído la mía!»

Tuve el privilegio de poder disfrutar de la compañía de Paco en otras ocasiones en las que viajamos a Estados Unidos para participar en las Conferencias Bienales de la *American Carbon Society*. Y a él le debo haberme propuesto, en 1997, para integrar el Cuerpo Editorial de la revista *Carbon*.

Más recientemente, Paco dio un importante apoyo al «joven» *Grupo do Carbono da Sociedade Portuguesa de Química (GC@SPQ)*, participando en su primera reunión (Porto, 12 y 13 de junio de 2017), donde pronunció una Lección Plenaria sobre «*The unique versatility of carbon materials*». Creo que ésta habrá sido su última visita a Portugal.



Francisco Rodríguez Reinoso presentando su Lección Plenaria en la 1ª Reunión del Grupo do Carbono da SPQ, Porto, 13 de junio, 2017.

Francisco Rodríguez Reinoso presenting his Plenary Lecture during the 1st Meeting of the Carbon Group of SPQ, Porto, 13th June, 2017.

Paco nos dejó demasiado pronto. Pero se quedará para siempre en nuestros corazones.

Tres instantes de la vida de Paco

Three moments in Paco's life

Miguel Molina Sabio, Manuel Martínez Escandell y Joaquín Silvestre Albero

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante. Corresponding author: m.molina@ua.es

Parte 1: 1981-1982. Un sueño se hace realidad. A dream comes true.

Miguel Molina Sabio

Al comienzo del curso académico 1981/1982 me entero de la noticia. Paco, profesor agregado de Química Inorgánica en la Universidad de Granada, va a ocupar la plaza vacante de catedrático en la Universidad de Alicante. En esos momentos, yo estoy ultimando mi tesis doctoral y preparando la defensa. Volcado por completo en dicha tarea y, como todo doctorando, no muy enterado de los intrínquilis del mundillo universitario, desconozco si Paco sabe que, de haberse quedado como agregado en Granada, automáticamente hubiese promocionado a catedrático en la universidad. Es de suponer que está enterado del rumor, pero él quiere empezar algo nuevo, y en Alicante ve una oportunidad. La Universidad de Alicante acaba de crearse a partir del colegio universitario dependiente de la Universidad de Valencia, así que el escaso profesorado que imparte las asignaturas de Química Inorgánica se queda en Valencia y el nuevo departamento de la Universidad de Alicante solo cuenta con una profesora ayudante, Rosa Torregrosa.

Paco se percata de que una oportunidad como ésta no se presenta todos los días: partir de cero en una universidad nueva, en plena expansión, con nuevos espacios que se están construyendo y poder incorporarse con un grupo de personas, un equipo

de trabajo. No lo duda. Tras ofrecerle la posibilidad a todas las personas que trabajan con él en la Universidad de Granada, finalmente nos movemos a Alicante con él dos doctorandos, ya recién doctores (José Miguel Martín y yo, Miguel Molina) un día de diciembre de 1981.

El curso académico 1981/1982 transcurre de manera peculiar. Iniciamos las clases en enero, con el curso empezado, y habilitamos un laboratorio para las prácticas. En la habitación disponible para la investigación montamos los hornos y contratamos al soplador de vidrio de Granada, Arturo, para que construya durante los fines de semana los equipos gravimétricos y volumétricos de adsorción. Todo con mucha ilusión, con mucha celeridad. No puede ser de otra forma ya que queremos incorporar como tesinandos a algunos alumnos de esa primera promoción de químicos por la Universidad de Alicante que está a punto de salir. Y Paco, infatigable, busca financiación por aquí y por allá, relacionándose con las entidades alicantinas que podían contribuir con ayudas para la investigación, creando y moviendo contactos.

Desde el punto de vista personal, también es un año muy ajetreado para Paco ya que, al haber empezado los colegios, su familia permanece en Granada y los fines de semana ha de tomar el autobús nocturno para estar con Angelines y sus hijos. La mudanza a Alicante hay que posponerla.



Nombramiento de Paco como académico por la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales en 1998. Palacio de la Madraza. Universidad de Granada.

Ceremony for the nomination of Paco as a "Member of the Granada Academy of Sciences", 1998. Madraza Palace. University of Granada.

En el siguiente curso académico 1982/83 se incorporan Ángel Linares y Concepción Salinas, de manera que el núcleo inicial de investigación queda consolidado. De alguna manera, las ideas que sirvieron de motor para que Paco se trasladara de Granada a Alicante empiezan a materializarse. Su sueño empieza a cumplirse. Es consciente de que el camino a recorrer va a ser muy largo. Primero porque aumentar el tamaño del grupo de investigación de Alicante supone ampliar el laboratorio ocupando nuevos espacios en la universidad y comprar nuevos equipos. También está empeñado en tener un laboratorio moderno, con equipos automáticos, que le abran la puerta a la colaboración con otros laboratorios internacionales del primer nivel. Asimismo, desea aglutinar a otros grupos de investigación españoles relacionados con el carbón, lo que requiere muchos viajes y reuniones continuas. Y, para darse a conocer, tiene que introducirse en las editoriales de revistas y fomentar la organización de congresos, cursos y talleres que atraigan a las empresas. Es un compromiso con muchas personas, pero su dedicación personal continua y su tremenda vocación por la investigación le permite llegar a ser referente en la preparación y caracterización de materiales de carbón en Europa, Japón, Estados Unidos, Australia y un gran número de países latinoamericanos.

Pasan los años y su entrega a la investigación no decae ni un ápice. La mayoría de las personas con setenta años que han cumplido sus deseos se retiran. Pero Paco no. Está tan atrapado en su propio sueño que no es capaz de despertar, así que continúa tres años más como profesor emérito y, hasta el final de sus días, sigue asesorando y ejerciendo como embajador de la Universidad de Alicante en numerosas organizaciones internacionales relacionadas con el carbón.

Parte 2: 1992-98. Despegue del grupo de investigación. La importancia de la colaboración con la industria. *Grown up of the research group. Importance of the collaboration with industry.*

Manuel Martínez Escandell

Llegué al grupo en 1992 incorporándome a un proyecto industrial. Paco era ya uno de los grandes investigadores de la Universidad de Alicante y el grupo estaba plenamente consolidado. La colaboración con la industria, especialmente con Repsol, era cada vez mayor y Paco la consideraba muy importante.

La mayor parte de la investigación que realizaba el grupo estaba enfocada a la preparación y aplicaciones de adsorbentes y catalizadores. Pero él veía la conexión con la industria de suma importancia. La mayoría de sus enfoques siempre han buscado aplicaciones prácticas.

Paco llegaba con puntualidad inglesa a las ocho de la mañana y se marchaba a las ocho de la noche. Le gustaba visitarnos todas las mañanas para ver que teníamos el horno encendido para la pirólisis de los

residuos de petróleo. Para él, el cumplimiento de los objetivos con la empresa era de suma importancia.

Esta colaboración con REPSOL fue muy provechosa porque REPSOL desarrolló una planta piloto para el desarrollo de mesofase autosinterizable. Fruto de esta colaboración con REPSOL se formó un consorcio para la petición de un proyecto europeo para la preparación de grafitos de altas prestaciones, estando el consorcio formado por REPSOL y tres empresas alemanas. En el proyecto se consiguió obtener con éxito un pistón que fue testado en un motor por VW con material fabricado en el consorcio y obtuvieron la primera patente europea para producir este material.

Tras este proyecto europeo le siguió otro donde el consorcio fue ampliado a un mayor número de empresas y nuevos socios constructores de automóviles. Aumentamos los investigadores dedicados a proyectos de apoyo a la industria y la realización de tesis de mayor carácter tecnológico. Fabricamos pistones que fueron testados en un Renault Megane, haciendo más de 100000 Km.

Los viajes de Paco eran cada vez más frecuentes, especialmente a Sudamérica, que los realizaba con gran ilusión. También Paco tenía una gran conexión con grupos de investigación en Japón. Una de estas colaboraciones que yo recuerdo con gran cariño fue la estancia del profesor Harry Marsh. La colaboración con Harry permitió la escritura de un libro, pero en la investigación en la producción de materiales grafitizables nos fue de gran apoyo.

Pero Paco no solo tenía tiempo para la investigación y los viajes. Un momento que recuerdo con cariño fue en la festividad de San Alberto, donde nos dio lecciones de cocina, preparando un arroz para más de 36 comensales, en los que yo, actuando como pinche, tomé buena nota de la lección de cocina.

El segundo proyecto europeo se llevó con éxito, preparándose grafitos y grafitos dopados para la fabricación de pistones y diversos componentes para automoción. Esto llevó a la petición de un tercer proyecto europeo para la fabricación de todo el bloque del motor utilizando materiales grafiticos, materiales compuestos y cerámicos, en los que el consorcio aun aumentó más y esta relación con la industria aun fue mayor. Esto permitió incorporarse al grupo un mayor número de investigadores predoctorales.

Durante esta etapa Paco fue presidente del Grupo Español del Carbón, y ayudó a la promoción y difusión de la investigación española en materiales del carbón en todo el mundo. Durante su presidencia se organizó la conferencia internacional Carbon94 en Granada, que fue un gran éxito y se realizó el curso Ciencia y Tecnología del Carbón Activo en Alicante, el cual fue impartido por los mejores especialistas académicos e industriales en la materia del momento.

Esta constante colaboración con la empresa durante toda su trayectoria no cesó. Incluso en los años en los que fue profesor emérito y colaborador honorífico, después de su jubilación, mantuvo esta estrecha colaboración.



Celebración San Alberto Magno. Universidad Alicante. 1996

San Alberto Magno Festivity Celebration. Alicante. 1996



Participantes en el curso "Ciencia y Tecnología del Carbón Activo". Alicante. 1994

Participants of the "Science and Technology of activated Carbon" workshop. Alicante. 1994

Parte 3: 2000-20. Últimos años de Paco como líder del grupo. Desarrollo de nuevas líneas de investigación. Last days of Paco as a leader of the research group. Development of new scientific topics.

Joaquín Silvestre Albero

Mi primer contacto con Paco fue como alumno de la asignatura Química Inorgánica, en segundo de carrera. Siempre conservaré esa visión de profesor estricto y exigente, a la vez que disciplinado y metódico a la hora de impartir la asignatura. Una persona que conseguía enganchar a los alumnos con su pasión por la química, a pesar de su carácter serio y en ocasiones distante. Al terminar la carrera el grupo liderado por Paco era un referente dentro de la Universidad de Alicante y uno de los mejores grupos de investigación a nivel nacional e internacional.

En los veintidós años que pudimos compartir juntos, trabajando codo con codo, se mantuvo esa dinámica de persona disciplinada y exigente, pero a la vez una persona que te enriquecía sobremanera tanto a nivel científico como a nivel personal. Paco era una persona de espíritu incansable, siempre

dispuesto a ayudar, cualquier día de la semana y a cualquier hora, posiblemente la persona más rápida y eficaz en el trabajo que jamás he conocido, una persona apasionada por viajar y por poder compartir gratos momentos con amigos en cualquier país del mundo, aunque su predilección siempre era Japón e Iberoamérica.

Como cualquier científico que se hace mayor, estos últimos 20 años de su carrera científica vinieron marcados por la necesidad de ceder el liderazgo del grupo en el año 2009, su "jubilación" a los 70 años y su posterior paso errático por diferentes figuras académicas (profesor emérito, colaborador honorífico, etc.), lo cual entristecía a Paco porque manifestaba la falta de aprecio de nuestro sistema académico por personas útiles con renombre internacional y, por último, la aparición de los primeros problemas de salud en 2017 que limitaron en gran medida su mayor pasión, viajar.

En estos últimos 20 años Paco mantuvo su espíritu empresarial, apostando en todo momento por la participación del grupo en proyectos de investigación con empresas, tanto nacionales como internacionales.

Sin embargo, gracias al ímpetu y perseverancia de otra investigadora incansable, como era la Dr. Tessy López (UAM-México), Paco fue haciendo pequeñas incursiones en el mundo de la nanomedicina. De la mano de Tessy López se desarrollaron nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 para diferentes aplicaciones, como por ejemplo el tratamiento del cáncer o el pie diabético. Estos materiales en forma de nanotubos también fueron utilizados en liberación de fármacos para enfermedades como el Parkinson.

Los trabajos en el campo de la nanomedicina se extendieron a otras áreas científicas como la oftalmología. Fruto de su amistad con el prestigioso oftalmólogo alicantino Prof. Jorge Alió, tanto Paco como yo empezamos a desarrollar nano-estructuras de carbón modificadas para su incorporación en tejido corneal. La incorporación en la superficie de las nano-estructuras de macroanillos basados en monosacáridos permitía mejorar su capacidad de penetración en la córnea, así como conseguir una buena distribución de las nanoestructuras entre

las fibras de colágeno. Estos trabajos permitieron mejorar las propiedades biomecánicas de córneas “débiles” (susceptibles de sufrir enfermedades como el queratocono), con valores de módulo de elasticidad comparables a los obtenidos con la terapia clínica actual basada en la técnica “cross-linking”.

Todas esas aportaciones han hecho que Paco complete una exitosa carrera científica de más de 40 años con grandes logros tanto en el mundo de los materiales de carbón, como en el mundo de la adsorción, la catálisis, los materiales compuestos y, por último, en el área de la biomedicina. Desafortunadamente, toda esta carrera de éxito se truncó en el mes de marzo de 2020 cuando, recién iniciada la pandemia por COVID, Paco nos comunicó que los médicos le habían diagnosticado un cáncer agresivo con apenas 4-5 meses de esperanza de vida. Tristemente la medicina esta vez no falló y Paco nos dejó en el mes de agosto de ese mismo año. D.E.P.



Foto del grupo Nano-i. Integrantes del grupo (izquierda-derecha): Laurent Bataille, Alfredo Vega, Jorge L. Alió, Francisco Rodríguez Reinoso, y Joaquín Silvestre Albero.

Paco Rodríguez Reinoso. Un científico, un amigo, un maestro

Julian J. Garrido Segovia

Departamento de Ciencias. Edif. Acebos, Universidad Pública de Navarra. 31006 - Pamplona. Navarra, Spain.

j.garrido@unavarra.es

En enero de 1982 aterrizo en Alicante. Yo era un becario de un proyecto de la CAYCIT, con una beca muy justa y una gran incertidumbre por el futuro. Pero –entonces- no pensaba en el futuro, vivía el presente... y, algo fundamental, estaba cargado de ilusión. Ahora, estoy consolidado, tengo otras incertidumbres y busco otros caminos de ilusión.

A mi llegada no encuentro la universidad que cualquiera hubiese esperado. El paisaje -nada que ver con el actual- un campo de aviación abandonado, la cafetería era la cantina del Aeroclub, seguía en pie la torre de control y las pistas de aterrizaje. En los barracones de las compañías montamos –con Arturo- los primeros gravimétricos y allí, entre amianto y mercurio, sacamos los primeros resultados, las primeras isotermas, aun me parece mentira que el equipo de vapores diera unas isotermas tan bonitas... Y, ¿los almuerzos en el laboratorio?, inolvidables... Y cómo no recordar las personas, Celia, Itziar, Santiago Bernal, Paco Caturla, Rosa, Jose y Aurora, Pili, Marisa, ... No éramos compañeros, ni colegas, ni amigos, éramos mucho más, éramos una familia. Éramos “la gente de Granada”: Miguel, José Miguel y Paco, un año después, llegaron Ángel y Concha. Entre nosotros el trato era muy cercano, yo viví en la casa de Miguel en San Vicente del Raspeig y, después, en la de José Miguel y después, vivimos juntos cerca de dos años. Paco, cuando aun no había traído a su familia, a veces, también dormía en nuestras casas. Y cuando llegó Angelines y los niños, el trato aun fue más próximo. Eso es lo que ha quedado en mi recuerdo de los casi 3 años que permanecí en Alicante.

Y, en ese ambiente, tan especial, me fui formando, en esos tres escasos años aprendí, creo que, lo poco que sé de ciencia y, lo más importante, un modelo. Una forma de vivir la universidad con la figura de mi director de tesis, un científico de primera línea. Una persona especial, serio, riguroso, distante y, al mismo tiempo, cercano. Una forma muy curiosa de ser. Su carisma personal, unido a su capacidad de trabajo, su actividad como profesor y sus aportaciones como investigador han sido más que relevantes

en un científico de su época. Da igual la forma en que se miren: publicaciones, proyectos o contactos internacionales. Pero quizá la forma –desde mi punto de vista- más significativa son sus múltiples viajes.

Ese modelo, ha sido mi guía. Con él he ido creciendo y, gracias a él, he visto también otros caminos. Cuando dejé Alicante y me enfrenté a una nueva realidad laboral, valoré lo que suponía firmar un trabajo solo, iniciar una línea de investigación, no tener aparatos, buscar dinero, atender a los becarios. ¡en fin! cuantas historias.

La última vez que coincidimos en un congreso fue en Recife (Brasil), allí pude apreciar el aprecio personal que le dispensaban colegas españoles, pero sobre todo los de América Latina. Seguro que sembró también allí. Tuvimos la oportunidad de volver a hablar con tranquilidad, de pasear por el paseo marítimo y por Olinda. Y frente a esa confianza, su actitud rigurosa, ... Después de impartir mi conferencia. Le pregunté si le había gustado y me respondió “*sí me ha gustado, pero no es un trabajo de adsorción*”. Desde ese momento para mí fue -y sigue siendo- un reto: “el proceso de adsorción como variable fundamental del mecanismo de respuesta de un sensor de fibra óptica”. Ya está publicado, queda profundizar y perfilarlo en otros artículos. Pienso que será el punto final de mis trabajos de investigación.

Hoy, después de tantos años y de tantas curiosas “casualidades” -circunstancias no buscadas que determinan el rumbo de una vida- te das cuenta de que hay personas que dejan huella. Hay personas que terminan siendo “un talismán”, que arman la estructura de la sucesión de actos importantes que jalonan nuestras vidas, a veces en lo personal y, también, en lo profesional. Paco formó parte del tribunal de mi examen de licenciatura, fue mi director de tesis y también formó parte del tribunal que la juzgó y, después de mi acreditación, en mi ejercicio de cátedra. Su enfermedad me cogió de improviso, no podía imaginarlo enfermo. Durante todos estos años, siempre mantuvimos un hilo de comunicación.

El 8 de agosto recibí su último mensaje...



Ilustración 1. 9th Brazilian meeting on adsorption and of the 1st Iberoamerican symposium on adsorption, Recife (Brasil)

Homenaje al Profesor Francisco Rodríguez-Reinoso (Paco)

Enrique Louis y José Miguel Molina

Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA)

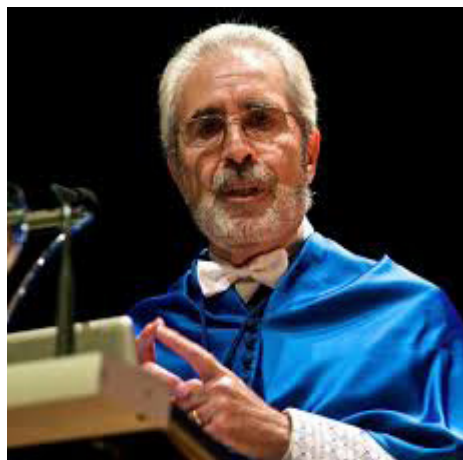
Nosotros tuvimos la fortuna de colaborar con el Profesor Francisco Rodríguez-Reinoso (Paco). Paco unía sus capacidades como profesor y como científico a una destacada capacidad de liderazgo. Estas características le llevaron a ser, junto con otros colegas y colaboradores, un pilar esencial de su Departamento (Química Inorgánica) y del Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Su abierta mentalidad contribuyó a crear uno de los pocos Institutos multi-departamentales de la Universidad de Alicante. Paco se relacionaba excelentemente no sólo con colegas universitarios, sino con profesionales del mundo de la empresa. Sin duda alguna, Paco tuvo mucha "culpa" de que tanto su Departamento como el IUMA fueran los centros de la UA que más subvenciones no estatales captaban. Ambos centros destacan igualmente por los muchos proyectos de la Comunidad Europea que desarrollaron en sus laboratorios. Hay que destacar, porque en él estuvimos involucrados, el proyecto ALICE, que se desarrolló en el marco de lo que se conocía como "coche verde". En particular se investigaron las posibilidades de sustituir el acero y/o aluminio de algunos componentes del motor por materiales carbonosos. En el proyecto participaron empresas, universidades y centros de investigación de al menos seis países de la Comunidad Europea. Este proyecto supuso para nosotros la entrada, de la mano del mejor guía, en el mundo de los materiales compuestos de matriz carbonosa.

Nuestra colaboración con Paco se inició con un trabajo sobre infiltración de aleaciones de Al-Si eutéctica (12 wt%Si) con la adición de un elemento minoritario (Cu, Ti y Mg) en preformas de partículas de grafito (trabajo 1). Un trabajo en línea con los desarrollados anteriormente sobre infiltración de Al en preformas de materiales cerámicos (preferentemente SiC y alúmina). Sin embargo, la adición de un tercer elemento indicaba claramente que el trabajo se realizó pensando en las posibles aplicaciones. Los trabajos 2 y 3 tratan distintos aspectos de capilaridad. Finalmente, los dos últimos trabajos están enfocados a las propiedades que permiten obtener los materiales compuestos de matriz carbonosa, en particular las propiedades térmicas y mecánicas.

En fin, Paco, que echaremos en falta durante mucho tiempo tu presencia en las reuniones científicas y administrativas del IUMA. Echaremos en falta tu "seny", tan necesario para apaciguar los ánimos de tanto joven brillante que se forma en nuestro Instituto.

1. Pressure infiltration of Al–12 wt.% Si–X (X = Cu, Ti, Mg) alloys into graphite particle preforms, A. Rodríguez-Guerrero, S.A. Sánchez, J. Narciso, E. Louis, F. Rodríguez-Reinoso, *Acta Materialia* 54 (2006) 1821–1831.

2. Pore filling in graphite particle compacts infiltrated with Al–12 wt.%Si and Al–12 wt.%Si–1 wt.%Cu alloys, A. Rodríguez-Guerrero, J.M. Molina, F. Rodríguez-Reinoso, J. Narciso, E. Louis, *Materials Science and Engineering A* 495 (2008) 276–281.
3. Infiltration of graphite preforms with Al–Si eutectic alloy and mercury, J.M. Molina, A. Rodríguez-Guerrero, M. Bahraini, L. Weber, J. Narciso, F. Rodríguez-Reinoso, E. Louis and A. Mortensen, *Scripta Materialia* 56 (2007) 991–994.
4. Porosity Effect on Thermal Properties of Al-12 wt % Si/Graphite Composites, José-Miguel Molina, Alejandro Rodríguez-Guerrero, Enrique Louis, Francisco Rodríguez-Reinoso and Javier Narciso, *Materials* 10 (2017) 177-186.
5. Effects of infiltration pressure on mechanical properties of Al₁₂Si/graphite composites for piston engines, J. Narciso, J.M. Molina, A. Rodríguez, F. Rodríguez-Reinoso, E. Louis, *Composites Part B* 91 (2016) 441-447



El profesor Rodríguez Reinoso durante la distinción que le otorgó el Consejo Social de la Universidad de Alicante por su trayectoria académica, año 2019.

Professor Rodríguez Reinoso during the distinction awarded by the Social Council of the University of Alicante for his academic career, year 2019.

Francisco Rodríguez Reinoso: Su contribución en la investigación en el área de carbones activados en América Latina a través de su participación en el Proyecto V.2 del CYTED

Francisco Rodríguez Reinoso: His contribution to the research in the field of activated carbons in Latin America through the participation in the project V.2 of the CYTED program

Carlos E. Scott

Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 2500 University Dr. NW, Calgary, Alberta, T2N 1N4, Canada.

En el año de 1990 tuve el honor de ser designado como coordinador del proyecto V.2. "Desarrollo de Adsorbentes Industriales", el cual formaba parte del Sub-Programa V. "Catalizadores y Adsorbentes para el Medio Ambiente y Calidad de Vida", del Programa "Ciencia y Tecnología para el Desarrollo", CYTED. El proyecto V.2 tenía como objetivo el desarrollo de adsorbentes para uso industrial. En principio se identificaron dos líneas de investigación: Zeolitas para la adsorción de Ca y Mg en aguas, y carbones activados para la separación de Nitrógeno y Oxígeno, o Metano y Dióxido de Carbono. Este sub-proyecto contó con la participación de grupos de investigación de Argentina, Chile, Perú, Brasil, Colombia, Venezuela, República Dominicana, Cuba, Portugal y España. Francisco Rodríguez Reinoso (o Paco, como nos acostumbramos luego a llamarle) llevo la coordinación del grupo español en el área de la preparación de carbones activados.

Fue en ese año de 1990 que conocí a Francisco en la primera reunión de seguimiento del proyecto. La primera impresión es que era una persona muy estricta, formal y conservador, sin embargo, al conocerlo mejor y tratarlo con más confianza en las diversas reuniones de seguimiento del proyecto, era evidente su gran espíritu de colaboración y su generosidad a la hora de compartir sus conocimientos y experiencias científicas. Muy pronto la mayoría de los que realizábamos actividades en el área de separación selectiva de gases mediante el uso de carbones activados vimos nuestras investigaciones avanzar exponencialmente gracias a las enseñanzas y experiencias que él tuvo a bien compartir con todos, sin ninguna mezquindad. Sus publicaciones en el

área de preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados se convirtieron en referencia obligada de los trabajos de tesis realizados por los estudiantes participantes del proyecto para la época. En dichos trabajos se pueden encontrar las numerosas referencias a las publicaciones de Francisco y su grupo de investigación.

Su participación en el proyecto hizo posible el que varios de los integrantes del mismo pudiesen realizar estadias de investigación en sus laboratorios de la Universidad de Alicante. Esto dio la oportunidad a varios de los centros de investigación y universidades participantes de poder caracterizar los carbones producto de sus investigaciones con técnicas de punta para la época, y de las cuales no tenían disponibilidad. Así mismo, muestras producidas por los grupos de investigación con menos recurso pudieron ser enviadas a los laboratorios de Francisco en la Universidad de Alicante para su análisis, lo cual redundo en una mejora significativa en la calidad de trabajos de tesis y publicaciones generados en dichos grupos.

La foto a continuación (lamentablemente de no muy buena resolución) fue tomada durante una de las reuniones de seguimiento del proyecto en Porto (Portugal) el 21 de abril de 1992, en los jardines del "Solar do Vinho do Porto", durante una visita realizada por los participantes de la reunión a este local.

La desaparición física de Francisco Rodríguez Reinoso representa una pérdida irreparable para la comunidad científica mundial y la Iberoamericana en particular, y será siempre recordado con cariño y admiración.



Foto tomada en ocasión de la reunión de seguimiento del proyecto V.2 en Porto, Portugal. En la misma estamos de izquierda a derecha: Enrique Pereira (Argentina), Carlos Moreno Castilla (España), mi persona, Francisco "Paco" Melo (España), Carmelo Bolívar (Venezuela), Pedro Bosh (México), Renán Arriagada (Chile) y Francisco Rodríguez Reinoso.

El Doctor Francisco Rodríguez-Reinoso en Bogotá, Colombia

Doctor Francisco Rodríguez-Reinoso in Bogotá, Colombia

J. C. Moreno-Piraján¹, L. Giraldo²

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este N° 18^a-10 Bogotá, Colombia

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Carrera 45 N° 45-03, Bogotá, Colombia.

* Corresponding author: jumoreno@uniandes.edu.co

Para nosotros como investigadores de los grupos de Sólidos Porosos y Calorimetría de la Universidad de los Andes y de Calorimetría de la Universidad Nacional en Bogotá Colombia, el aporte del Doctor Reinoso (como le llamamos siempre) fue amplio no solo en aspectos de carácter académico y de investigación, sino también que al compartir con él a través de los años, nos brindó la oportunidad de recibir adicionalmente lecciones importantes como en la organización, docencia y de vivencia.

Conocimos al Doctor Reinoso en el año 1996 en una visita que realizó a Bogotá para promover y afianzar el CYTED, que es el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, creado por los gobiernos de los países de Iberoamérica para promover la cooperación en temas de ciencia, tecnología e innovación para el desarrollo armónico de Iberoamérica. En este programa él coordinaba la Red V.F. que se dedicaba al estudio de materiales adsorbentes para la descontaminación ambiental. Su siguiente visita la efectuó en el siguiente año, 1997, para asistir como jurado evaluador en la tesis de doctorado de uno de nosotros, en la que se usaba la calorimetría como técnica termodinámica en el estudio de interacciones en solución y paralelamente se utilizaba en la determinación la entalpía de inmersión de sólidos carbonosos en líquidos.

En el año 2001 el Dr. Reinoso aceptó una invitación para visitarnos durante los meses de julio a septiembre, durante sus vacaciones de la Universidad de Alicante, para compartir sus conocimientos en la preparación de carbones activados ya que nosotros comenzábamos a adquirir conocimientos en este campo, dado que los estudios termodinámicos con este tipo de sólidos los llevamos a cabo con unos carbones activados que habían sido preparados por uno de nuestros profesores en Europa y nosotros en Bogotá hicimos las determinaciones de las entalpías de inmersión y las correlaciones con algunas de las características superficiales de estos. Por supuesto, la visita del Dr. Reinoso fue muy valiosa ya que él impartió una charla cada día durante su estancia en Bogotá, para los integrantes de nuestros grupos de investigación y para las personas que quisieran asistir. De esta manera los asistentes lograban aprovechar lo que él Dr. Reinoso impartía en cada una de sus conferencias magistrales, que no se lograba encontrar en ningún libro de texto. Él adicionalmente, siempre acostumbraba al teminar cada conferencia, a reunirse con los asistentes alrededor de un tinto, como le llamamos aquí en Colombia, a una pequeña taza de café. De esta manera el provecho de

sus amplia experiencia era muy valiosa. En esta primera estancia amplia en el tiempo, colaboró en la implementación de los protocolos de preparación de carbones activados, su caracterización en cuanto a las propiedades texturales y químicas y nos alentó a continuar con las determinaciones entálpicas y la construcción de instrumental calorimétrico para estas. Para nosotros esta visita fue un privilegio porque su enseñanza y generosidad científica fue enorme.

Fueron varias las visitas posteriores del Dr. Reinoso a Bogotá, en las que tuvimos la oportunidad de planear tesis de posgrado, proyectos de investigación, reuniones con investigadores de otros países que se continuaron en el tiempo y muchas otras actividades que nos enseñaron no solo de materiales carbonosos sino de compromiso, rectitud, generosidad y grandeza humana.

Su influencia fue tal, que nos inspiró para que en vida le brindáramos un homenaje creando e institucionalizando el Premio "Francisco Rodríguez-Reinoso", consistente en una placa con su imagen y firma que se entrega al mejor trabajo presentado por un estudiante, en el marco del evento que se celebra cada tres años llamado: "Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials", el cuál también fue creado en su honor y del cual este año celebraremos su cuarta edición continua y unido al ya celebrado en Noviembre 2020 de manera virtual. En la Foto, el Doctor Reinoso en uno de los eventos organizados en Bogotá y en los que siempre acepto venir. Nos queda entre muchos recuerdos, el agrado con el cual recibió él la creación envidia de este premio en su honor.



Doctor Reinoso en Bogotá (Colombia)
Doctor Reinoso in Bogotá (Colombia)

Preparación de carbón activado a partir de materiales poliméricos de desecho de gomas y plásticos

Preparation of activated carbon from rubber and plastic-waste polymeric materials

M. Adame-Pereira, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano*

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n, 06006 Badajoz, España

*vgomez@unex.es

Resumen

Para su valorización e incentivar el reciclado, y con fines sobre todo comparativos, se estudia la preparación de carbón activado a partir de tres materiales de desecho generados de forma abundante como el PET de botellas de plásticos (PET), la goma de neumáticos fuera de uso (GN) y una mezcla de un plástico (PP) y una goma (EPDM) (P/G). La preparación de las muestras de carbón activado se lleva a cabo por los métodos de activación física en vapor de agua y de activación química con KOH calentando generalmente a 850 °C durante 1 o 2 h. La caracterización de los productos resultantes se ha efectuado mediante adsorción física de N₂ a -196 °C, porosimetría de mercurio y medida de la densidad de mercurio y del pH del punto de carga cero. Se ha encontrado que los mayores desarrollos del área superficial y de la porosidad se consiguen activando PET con KOH. El carbón obtenido posee además una distribución de porosidad muy ancha en las regiones de micro-, meso- y macroporos. P/G es el material de partida menos apropiado para la activación química con KOH.

Abstract

Aimed at valorizing to encourage recycling, the development of activated carbon from three abundantly generated waste materials as PET plastic bottles (PET), rubber of used tires (GN), and an EPDM (rubber)/PP (plastic) blend (P/G) is studied, mainly for comparison purposes. The preparation of activated carbon was carried out by the methods of physical activation in steam and of chemical activation with KOH by heating generally at 850 °C for 1 or 2 h. The products obtained were characterized by physical adsorption of N₂ at -196 °C, mercury porosimetry and measurement of the mercury density and pH of the point of zero charge. It has been found that the greatest surface area and porosity developments are achieved provided that PET is activated with KOH. The resulting activated carbon further possesses a wide pore-size distribution in the regions of micro-, meso- and macropores. P/G has turned out to be the least amenable material to activation with KOH.

1. Introducción

Desde su origen, la especie humana ha explotado los diversos recursos que la naturaleza ha puesto a su alcance. A finales del siglo XVII, cuando inicia

la revolución industrial, se empiezan a aplicar las primeras medidas sobre la gestión de residuos que son de tal naturaleza que ya no pueden ser asimilados por los ciclos naturales como hasta entonces. El volumen de residuos originados ha ido aumentando año tras año, dando lugar a una problemática social y económica. Social porque puede provocar problemas de salud y económica al no aprovechar esos residuos para generar nuevos materiales a través de la valorización. Esto obliga a un mayor coste económico y sobre todo ambiental, ya que se hace necesario extraer nuevas materias primas de la naturaleza. En la actualidad, uno de los temas de mayor interés desde el punto de vista medioambiental es la propuesta de métodos experimentales que permitan la eliminación de materiales poliméricos de desecho de origen industrial, que se generan en grandes cantidades y que no son biodegradables; permaneciendo durante tiempos muy prolongados en los sistemas terrestres ambientales y siendo sus efectos perjudiciales acumulativos.

Los polímeros desde el punto de vista químico son moléculas grandes formadas por un gran número de átomos unidos entre sí en un patrón de repetición. El campo de aplicaciones de los polímeros es amplio y va desde los tejidos, muebles, útiles y enseres de hogar, pasando por piezas técnicas para la industria de la construcción, la automoción, la farmacéutica y la electrónica, hasta los elementos de altísimas exigencias utilizados en la industria aeronáutica [1].

Desde el punto de vista comercial, por su gran relevancia es importante destacar dos materiales poliméricos como la goma y el plástico. Así, la producción global de estos tipos de materiales (en millones de toneladas métricas, TM) ascendió, de acuerdo con el International Rubber Study Group, a 29,13 TM de caucho en 2018 [2]. De esta cantidad, 13,87 MT fueron de caucho natural y 15,26 MT fueron caucho sintético. Y a 368 MT para el plástico en 2019 según el último informe elaborado por PlasticsEurope [3]. La goma se utiliza principalmente en la fabricación de los neumáticos de los vehículos. Los plásticos, en general, son utilizados en envases, edificios y construcciones, automóviles, etc. [4]. Específicamente, a partir de un plástico como el politereftalato de etileno (PET) se producen principalmente fibras sintéticas para ropa (>60%) y botellas de plástico (≈30%) [5]. Por otra parte, también tienen gran importancia comercial, debido a la amplia gama de aplicaciones industriales, por

ejemplo, la automoción, las mezclas formadas por un plástico como el polipropileno (PP) y una goma como el monómero de metileno propileno dieno (EPDM) [6]. El EPDM es un copolímero que está formado de unidades de etileno y propileno como partes de la cadena principal del polímero. La producción mundial en 2019 se estimó en 29,1 MT para el PET y 71,4 MT para PP [3], para el EPDM la producción mundial fue de 1,3 MT en 2016, según la agencia analítica Global Information, Inc. [7]. Estos materiales poseen un contenido muy elevado de carbono y por tanto son susceptibles de ser utilizados como materia prima en la preparación de materiales carbonosos adsorbentes (MCA), lo cual podría contribuir a la valorización de los mismos [8-9].

En el presente trabajo, se pretende comparar los resultados obtenidos utilizando tres materiales poliméricos diferentes y efectuando la activación por los métodos físico y químico.

2. Materiales y métodos

2.1. Material de partida

Los materiales poliméricos de partida empleados en la preparación de los MCA han sido el plástico de botellas de agua mineral (PET), la goma de neumático fuera de uso (GN) y una mezcla de PP (plástico)/EPDM (goma) (P/G), todos ellos materiales de desecho de origen industrial. Estos materiales, fueron en primer lugar reducidos de tamaño para su homogenización, antes de ser sometidos a cualquier tratamiento físico o químico en la posterior etapa de preparación de las muestras. El tamaño de partícula seleccionado para el PET fue de 0,5 x 0,5 cm, para la GN y el P/G el tamaño de partícula está comprendido entre 1 y 3 mm.

2.2. Preparación de las muestras

La preparación de los MCA se ha llevado a cabo mediante activación física con vapor de agua a 850 °C durante 1 h para PET y a 850 °C durante 2 h para GN y P/G. La activación química con KOH se efectuó en proporción 1:5 (material:KOH) a 850 °C durante 2 h para PET y GN y a 400 °C durante 1 h para P/G.

Los productos obtenidos han sido estudiados desde el punto de vista de la composición química mediante análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas). Además, han sido caracterizados texturalmente mediante adsorción física de N₂ a -196 °C, porosimetría de mercurio y medida de la densidad de mercurio. Y químico-superficialmente mediante pH_{cc}.

3. Resultados y discusión

3.1. Material de partida

3.1.1. Análisis elemental e inmediato

Los datos presentes en la Tabla 1 ponen de manifiesto la existencia de diferencias significativas en la composición elemental y contenido de cenizas determinadas para PET, GN y P/G. Así, el contenido de carbono e hidrógeno es más elevado según el

orden P/G > GN > PET. También, es más elevado el contenido de azufre y cenizas para GN y el contenido de oxígeno para PET. Por el contrario, se hace necesario mencionar que los contenidos de azufre y cenizas sean cero en el caso del PET. Como puede observarse en la citada tabla, el contenido de oxígeno es mucho más elevado para PET que para GN y P/G, lo cual se relaciona con la presencia de grupos tipo éster estructurales en el PET. En el caso de GN, el contenido de cenizas del 7,1% se encuentra dentro del amplio intervalo de contenidos de cenizas comprendido entre el 2,5 y el 25,2% determinados para distintos tipos de neumáticos [10]. En resumen, en vista de la composición elemental y de los valores del contenido de cenizas, se puede aseverar que los materiales utilizados en el presente estudio son apropiados para su empleo como precursores de MCA.

Muestra	% C	% H	% N
PET	62,91	4,27	0,00
GN	85,11	7,41	0,33
P/G	87,97	11,82	0,00

Muestra	% S	% O*	% Cenizas
PET	0,00	32,82	0,00
GN	1,81	5,34	7,10
P/G	0,37	0,00	0,93

*Obtenido por diferencia

Tabla 1. Datos de los análisis elemental e inmediato para los materiales de partida.

Table 1. Data of elemental and proximate analyses for the starting materials.

3.1.2. Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para PET, GN y P/G se encuentran representados en la Figura 1. Las bandas de absorción a 3440, 2964, 2908, 1718, 1455, 1409, 1250, 1100, 1018 y 727 cm⁻¹ en el espectro de PET son atribuibles (abreviaturas: v tensión; δ, deformación en el plano; s, simétrica; as, asimétrica), respectivamente, a vibraciones ν(O-H) en grupos OH unidos por enlace de hidrógeno, vibraciones ν(C-H)_{as} de grupos -CH₃ y/o -CH₂-, vibraciones ν(C-H)_s de grupos -CH₃ y/o -CH₂-, vibraciones ν(C=O) en grupos de éster aromático; las bandas asociadas a vibraciones δ(C-O) deberían estar situadas a frecuencias más bajas entre 1350 y 1050 cm⁻¹ [11], vibraciones δ(C-H) de grupos -CH₃ y -CH₂-, vibraciones ν(C-O) de grupos éster, vibraciones ν(C-H) de grupos metileno. La banda a 1018 cm⁻¹ es debida probablemente a la vibración ν(C-O) de los grupos -OH primarios y la banda a 727 cm⁻¹ a anillos aromáticos p-di-sustituídos, que absorben entre 860 y 780 cm⁻¹ [11]. En el caso del espectro de GN, además de una serie de bandas que también aparecen en el espectro de PET, se observa la presencia de bandas a 1632, 1086, 1019, 786 y 446 cm⁻¹ que son asignables a vibraciones ν(C=C) de grupos alqueno y presumiblemente

grupos C=C conjugados, $\nu(\text{C-O})$ de aditivos de GN, $\nu(\text{C-O-C})$ s de estructuras tipo éter, $\nu(\text{C-S})$ y $\nu(\text{S-S})$ de estructuras tipo polisulfuro [11-13]. De acuerdo con la composición química de PP/EPDM, el espectro de P/G tan solo exhibe la presencia cinco picos más fuertes a frecuencias próximas a bandas registradas en el espectro de GN y que se pueden asignar por tanto a las mismas vibraciones de enlace de agrupaciones atómicas orgánicas que para GN.

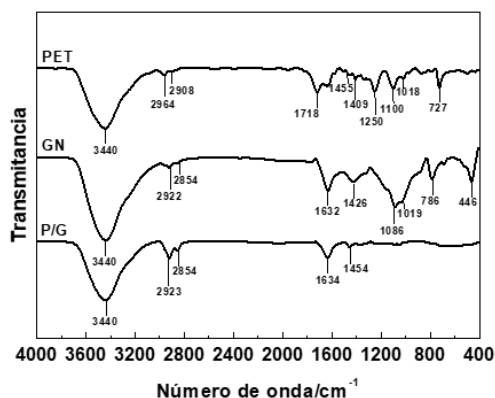


Figura 1. Espectros FT-IR de PET, GN y P/G.

Figure 1. FT-IR spectra of PET, GN and P/G.

3.2. Preparación de las muestras

Los valores de rendimiento del proceso de preparación de las muestras se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Preparación de las muestras. Notaciones y rendimientos.

Table 2. Preparation of the samples. Notations and yields.

Material de partida	Tratamiento	Flujo/mL·min ⁻¹	T/°C
PET			
GN	H ₂ Ov	40	850
P/G			
PET			
GN	KOH	100	850
P/G			400

Material de partida	t/h	Notación	Rendimiento /%
PET	1	PET-V-850	11,5
GN	2	GN-V-850	24,5
P/G		P/G-V-850	11,4
PET	2	PET-K-850	16,5
GN		GN-K-850	12,8
P/G	1	P/G-K-400	24,6

3.3. Caracterización de las muestras

3.3.1. Análisis elemental e inmediato

Los datos del análisis elemental e inmediato determinado para los productos activados física y químicamente se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos del análisis elemental y del contenido de cenizas de las muestras.

Table 3. Data of the elemental analysis and ash content analysis for the samples.

Muestra	% C	% H	% N
PET-V-850	87,50	1,04	0,00
GN-V-850	79,51	0,53	0,00
P/G-V-850	73,80	0,38	0,00
PET-K-850	78,70	0,39	0,34
GN-K-850	40,30	1,13	0,00
P/G-K-400	81,60	6,37	0,00

Muestra	% S	% O*	% Cenizas
PET-V-850	0,02	18,83	1,39
GN-V-850	1,87	18,09	25,78
P/G-V-850	0,62	25,20	12,88
PET-K-850	0,01	20,56	4,78
GN-K-850	0,26	58,31	51,32
P/G-K-400	0,34	11,69	4,02

*Obtenido por diferencia

A la vista de los resultados obtenidos se comprueba, como era de esperar, que el constituyente químico más abundante en casi la totalidad de las muestras es el carbono, cuyo contenido varía entre el 87,50% para PET-V-850 y el 73,80% para P/G-V-850. El contenido de hidrógeno es mucho más bajo, oscilando en torno al 1,64% (valor medio). En cambio, el contenido de nitrógeno es nulo en todas las muestras a excepción de PET-K-850 que es del 0,34%. El contenido de azufre se sitúa alrededor del 0,52%. Por último, el contenido de oxígeno se encuentra en torno al 25,45%. Es de hacer notar que, en el caso de las muestras preparadas a partir de PET, de forma general, se produce una disminución del contenido de hidrógeno y oxígeno, siendo esta última bastante significativa, en favor del contenido de carbono. Sin embargo, la tendencia para las muestras obtenidas a partir de GN y P/G es contraria. En el caso de GN, se produce una disminución del contenido de C, H, N y S en favor del contenido de oxígeno. Y para P/G tiene lugar una disminución bastante significativa de los contenidos de carbono e hidrógeno en favor del contenido oxígeno.

3.3.2. Caracterización textural

Las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C y las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para las distintas muestras se encuentran representadas gráficamente en las Figuras 2 y 3. A partir de las mismas se han obtenido los valores de la superficie específica (SBET) y de los volúmenes de poros (W₀, V_me, V_me-p, V_ma-p, V_T = W₀ + V_me-p + V_ma-p) que, junto con los valores de la densidad de mercurio (ρ_{Hg}), se han recogido en la Tabla 4.

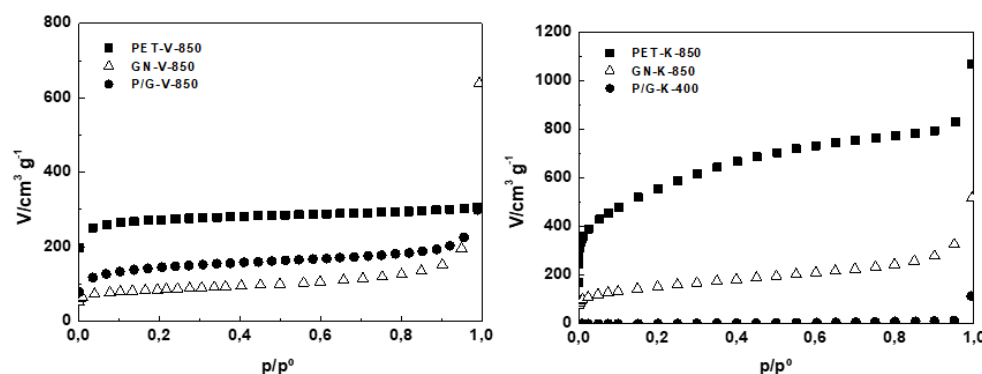


Figura 2. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C.
Figure 2. Adsorption isotherms of N₂ at -196 °C.

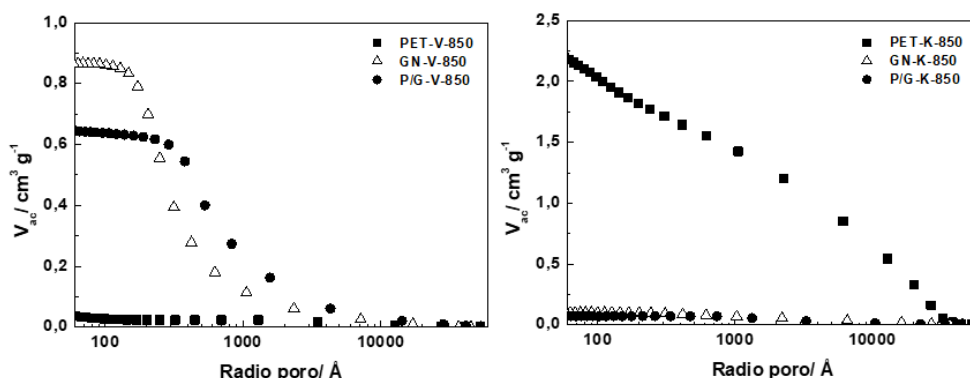


Figura 3. Curvas de intrusión de mercurio.

Figure 3. Curves of mercury intrusion.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	W _o (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{me-p} (cm ³ /g)	V _{ma-p} (cm ³ /g)	ρ _{Hg} (g/cm ³)	V _T (cm ³ /g)
PET-V-850	784	0,42	0,41	0,06	0,07	0,02	1,02	0,52
GN-V-850	259	0,17	0,12	0,18	0,34	0,55	0,75	1,06
P/G-V-850	457	0,21	0,21	0,14	0,05	0,62	0,43	0,88
PET-K-850	1990	0,71	0,74	0,54	0,81	1,77	0,35	3,29
GN-K-850	510	0,20	0,21	0,30	0,01	0,09	0,11	0,30
P/G-K-400	11	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07	0,15	0,07

Tabla 4. Área superficial, volúmenes de poros y densidad de las muestras.

Table 4. Surface area, pore volumes and density of the samples.

De las citadas figuras y de los datos tabulados se puede inferir que el grado de desarrollo tanto del área superficial como de la porosidad es con gran diferencia mucho mayor en el caso de PET-K-850. En esta muestra es además mucho más ancha la distribución de porosidad en las zonas de micro-, meso- y macroporos. El desarrollo de la porosidad es también elevado en PET-V-850, aunque mucho menos que en PET-K-850 y solo en la zona de microporos. PET-V-850 es un carbón esencialmente microporoso con una presencia muy escasa de meso- y macroporos.

En general, las muestras preparadas a partir de GN y P/G presentan mejores propiedades texturales siempre que la preparación se lleve a cabo mediante activación en vapor de agua. Activando en esta atmósfera se consiguen unos desarrollos aceptables del área superficial y de la microporosidad con ambos materiales de partida así como de la meso- y la macroporosidad con GN y de la macroporosidad con P/G ($V_{ma-p} = 0,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-850). No obstante, se ha de hacer constar que también partiendo de P/G y activando en vapor de agua pero calentando a 900 °C durante 1 h se ha preparado

últimamente una muestra con $S_{BET} = 780 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $W_0 = 0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $V_{me-p} = 0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $V_{ma-p} = 1,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; lo que prueba que el proceso de activación de P/G, en lo que se refiere al efecto beneficioso sobre la textura porosa, es muy sensible al aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Asimismo, es digno de mención que la porosidad en las regiones de meso- y macroporos es bastante homogénea en las muestras. Por otra parte, activando con KOH tan solo se desarrolla microporosidad en el caso GN. Sin embargo, GN-K-850 posee un contenido de cenizas muy elevado (51,32%), como consecuencia de la composición química de GN y del bajo rendimiento del proceso de activación.

Los valores de ρ_{Hg} varían entre 0,11 g cm⁻³ para GN-K-850 y 1,02 g cm⁻³ para PET-V-850. Aunque se observa que hay generalmente correlación entre los valores de ρ_{Hg} y V^T , sorprenden sin embargo los bajos valores de ρ_{Hg} para GN-K-850 y P/G-K-400 ya que son las muestras menos porosas de todas las preparadas en el presente estudio.

3.3.3. pH del punto de carga cero

En estudios de caracterización de sólidos porosos como el carbón activado, el pH_{pcc} proporciona una información muy valiosa sobre el carácter ácido o base de su superficie y sobre el comportamiento previsible del material en procesos ácido-base. Los valores del pH_{pcc} medido para todas las muestras se encuentran en la Tabla 5. Para las muestras analizadas, el pH_{pcc} depende del material de partida y del agente activante utilizados en su preparación, variando según GN > P/G > PET y vapor de agua > KOH y siendo < 7,00 solo para PET-K-850 y P/G-K-400.

Muestra	pH _{pcc}
PET-V-850	7,70
GN-V-850	9,95
P/G-V-850	8,75
PET-K-850	6,35
GN-K-850	7,80
P/G-K-400	5,60

Tabla 5. Valores del pH_{pcc}.

Table 5. Values of pH_{pcc}.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio sobre la preparación y caracterización de carbón activado a partir de tres materiales poliméricos de desecho como PET, GN y PP/EPDM ponen de manifiesto que activando por el método físico con vapor de agua y por el método químico con KOH es posible preparar unos materiales carbonosos con unas propiedades texturales y químicas de su superficie muy diferentes entre sí. El vapor de agua ha resultado ser el agente activante más eficiente en el caso de un mayor número de materiales de partida, mientras que con KOH se consiguen los mejores resultados en lo que se refiere a la superficie específica, porosidad y distribución de porosidad solamente con PET, a diferencia de lo que sucede sobre todo con PP/EPDM.

5. Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a la Junta de Extremadura la ayuda prestada a los Grupos de Investigación, que ha permitido la realización del mismo.

6. Bibliografía

- [1] Inescatalina's Blog. Disponible en <https://inescatalina.wordpress.com/materiales-polimericos/>. Recuperado el 2 de febrero de 2021.
- [2] International Rubber Study Group. International Rubber Study Group. Disponible en: <http://www.rubberstudy.com/welcome>. Recuperado el 2 de febrero de 2021.
- [3] PlasticsEurope. Plastics-the Facts2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data.

Disponible en: https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/plastics_the_facts-web-dec2020. Recuperado el 2 de febrero de 2021.

- [4] Andrady AL, Neal MA. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 2009; 364(1526):1977-1984.
- [5] Ji LN. Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET). *Applied Mechanics and Materials: Trans Tech Publ* 2013; 312:406-410.
- [6] Naskar K, Gohs U, Wagenknecht U, Heinrich G. PP-EPDM thermoplastic vulcanisates (TPVs) by electron induced reactive processing. *Express Polym. Lett* 2009; 3(11):677-683.
- [7] Global Information I. Global Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Industry Production, Sales and Consumption Status and Prospects Professional Market Research Report 2018-2023. Disponible en: <https://www.giiresearch.com/report/qyr606224-global-ethylene-propylene-diene-monomer-epdm.html>. Recuperado el 3 de febrero de 2021.

[8] Mendoza-Carrasco R, Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C, Gómez-Serrano V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethylene terephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. *Journal of Environmental Management* 2016; 181:522-535.

[9] González JF, Encinar JM, González-García CM, Sabio E, Ramiro A, Canito JL, Gañan J. Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide. *Appl Surf Sci* 2006; 252(17):5999-6004.

[10] Amari T, Themelis NJ, Wernick IK. Resource recovery from used rubber tires. *Resour Policy* 1999; 25(3):179-188.

[11] Pretsch E, Badertscher M, Bühlmann P. Structure Determination of Organic Compounds. *Tables of Spectral Data*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.

[12] Macias-Garcia A, Valenzuela-Calahorra C, Gomez-Serrano V, Espinosa-Mansilla A. Adsorption of Pb²⁺ by heat-treated and sulfurized activated carbon. *Carbon* 1993; 31(8):1249-1255.

[13] Coates J. Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In: Meyers RA Ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd.: Chichester, 2000 p. 10815-10837.

En recuerdo con agradecimiento al Prof. Francisco Rodríguez Reinoso por sus comentarios y enseñanza sobre el carbón activado y el carbón activo.

Entalpía de inmersión de carbones activados con diferente contenido de oxígeno en solventes orgánicos y agua

J. C. Moreno-Piraján^{1*}, A. M. Carvajal-Bernal², F. Gómez-Granados², L. Giraldo²

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Carrera 1 este n° 18^a-10. Bogotá, Colombia

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Carrera 45 N° 45-03. Bogotá, Colombia

Corresponding Author: jumoreno@uniandes.edu.co

Abstract

Interactions between activated carbons with different oxygen content on its surface and solvents classified as volatile organic compounds (VOCs), can be studied from adsorption isotherms and immersion enthalpy. Our Investigation Group have worked for several years in the study of adsorbent-adsorbate interactions through the use of immersion calorimetry in addition to techniques such as the elaboration of N₂, CO₂ and different solvents adsorption isotherms, elemental analysis, Scanning electron microscopy, SEM, X-ray diffraction, XRD, Raman spectrometry, Bohem titration and pH at the point of zero charge among others. This study presents some of the most recent results obtained from the modification of activated carbons prepared using coconut shell, through treatments of: 1) impregnation with nitric acid and impregnation with phosphoric acid at 291 K; 2) functionalization of nitric acid pre-oxidized activated carbon with ammonium hydroxide by refluxing and 3) carbonization in nitrogen atmosphere at 1073, 1173 and 1273 K. The immersion enthalpies obtained less than 100 J/g, suggest that the weaker adsorbent-adsorbate interactions promote a more efficient adsorption process.

Resumen

Las interacciones entre carbones activados con diferente contenido de oxígeno en la superficie y solventes catalogados como compuestos orgánicos volátiles pueden ser estudiadas a partir de isothermas de adsorción y entalpía de inmersión. Nuestro Grupo de Investigación ha trabajado durante varios años en el estudio de las interacciones adsorbente-adsorbato mediante el uso de la calorimetría de inmersión además de técnicas como elaboración de isothermas de adsorción de nitrógeno, dióxido de carbono y solventes, análisis elemental, microscopía de barrido electrónico, SEM, difracción de rayos X, DRX, espectrometría Raman, titulación Bohem y pH en el punto de carga cero entre otras. En este estudio se presentan algunos de los resultados más recientes obtenidos a partir de la modificación de carbones activados preparados usando cáscara de coco, mediante tratamientos de: 1) impregnación con ácido nítrico e impregnación con ácido fosfórico a 291 K; 2) funcionalización del carbón activado pre-oxidado con ácido nítrico con hidróxido de amonio mediante reflujo y 3) carbonización en atmósfera de nitrógeno a 1073, 1173 y 1273 K. Las entalpías de inmersión obtenidas por debajo de 100 J/g, sugieren que las interacciones adsorbente-adsorbato más

débiles promueven un proceso de adsorción más eficiente.

1. Introducción

La entalpía de inmersión que permite evaluar la energía que se transfiere en forma de calor cuando se sumerge un sólido en un líquido de carácter polar o no polar, junto con la adsorción ya sea en fase líquida o gas, además de la caracterización textural y química de un material adsorbente, son alternativas interesantes en el estudio de las propiedades termodinámicas de los materiales [1]. La energía producida en la inmersión se relaciona con la formación de la capa adsorbida de las moléculas de soluto y de solvente sobre la superficie del sólido. Los calores de inmersión de un sólido adsorbente en diferentes líquidos son diferentes, y esto permite evaluar las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión.

La energía que se transfiere en forma de calor a presión constante durante la inmersión se denomina entalpía de inmersión y es proporcional a la naturaleza química del líquido, y de la superficie del sólido además de la estructura porosa de este [2-4]; por lo tanto, la calorimetría de inmersión, permite, caracterizar los sistemas que adsorben o generan energía térmica. El sistema en el cual se realiza el proceso es un microcalorímetro de inmersión [5].

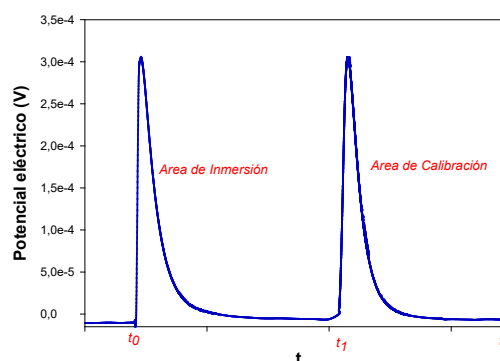


Figura 1. Curva potenciométrica de inmersión y curva de calibración eléctrica.

Figure 1. Immersion potentiometric curve and electric calibration curve.

En la Figura 1 se observa una curva termométrica típica obtenida durante el proceso de inmersión y la respectiva calibración eléctrica en un calorímetro isotérmico, que intercambia la energía térmica producida con los alrededores durante el proceso

de inmersión y esta se puede detectar mediante sensores térmicos que se disponen entre el sistema y los alrededores.

A partir del registro de la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores en función del tiempo, es posible medir el flujo de energía térmica conociendo el factor de calibración específico K que es el valor recíproco de la resistencia térmica R_T el cual es constante en el rango de temperatura en el cual la inmersión se lleva a cabo.

$$K = \frac{1}{R_T} \quad (1)$$

La resistencia térmica R_T que es una constante propia del material que constituye la celda calorimétrica, conecta la celda con los alrededores y permite relacionar el flujo de energía térmica, dQ/dt , con la diferencia de temperatura entre el sistema T_s y los alrededores T_A , $dT=T_s-T_A$ mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R_T} \quad (2)$$

Reordenando la Ecuación 2 e integrando entre cero (tiempo en que inicia la inmersión) y el tiempo t para el cual el sistema y los alrededores se encuentran nuevamente en equilibrio térmico, es posible evaluar la energía en forma de calor transferida durante el proceso de inmersión:

$$Q = \frac{1}{R_T} \int_0^t T dt \quad (3)$$

En la práctica, por flujos acoplados, es posible determinar el incremento de temperatura que está asociado a la energía térmica transferida durante la inmersión, con el potencial eléctrico E_{inm} , producido durante el mismo, con lo cual, la Ecuación 3 puede reescribirse como:

$$Q = \frac{1}{R_T} \int_0^t E_{inm} dt \quad (4)$$

En la ecuación 4 es posible observar que la energía térmica transferida en la calorimetría está asociada con el área bajo la curva calorimétrica A_{inm} , es decir que:

$$Q = \frac{A_{inm}}{R_T} \quad (5)$$

El valor de la resistencia térmica R_T puede determinarse por calibración, realizando un trabajo eléctrico, W_E sobre una resistencia que se dispone dentro de la celda calorimétrica, aplicando un voltaje

(V) y una intensidad (I) conocida durante un tiempo determinado (t). El trabajo eléctrico aplicado al sistema, puede calcularse a partir de la ecuación (6). Cuando R_T es lo suficientemente pequeña, el calor total fluye en un breve intervalo de tiempo hacia los alrededores.

$$W_E = \Delta V * I * t \quad (6)$$

Adicionalmente, el trabajo eléctrico permite calcular la constante del calorímetro K a partir de la relación entre este y el área bajo el pico producido durante la calibración como se observa en la Figura 1 y que se representa en la ecuación (7).

$$K = \frac{W_E}{\int_0^t E_{cal} dt} \quad (7)$$

En la ecuación (7), la integral bajo la curva de calibración se denomina área de calibración, es decir:

$$K = \frac{W_E}{A_{cal}} \quad (8)$$

La energía térmica que se transfiere en el proceso de inmersión puede obtenerse a partir de la relación entre el área del pico obtenido durante la inmersión y la correspondiente al pico obtenido durante la calibración eléctrica.

$$Q = W_E * \frac{A_{inm}}{A_{cal}} \quad (9)$$

Y finalmente, la entalpía de inmersión por unidad de masa de adsorbente es:

$$\Delta H_{inm} = \frac{Q}{g} \quad (10)$$

2. Preparación de los adsorbentes

Como parte de las investigaciones sobre materiales adsorbentes que se realiza en nuestro Laboratorio, una muestra de carbón activado granular producido a partir de cascara de coco (Muestra G) fue utilizada como material de partida en este estudio. Se carbonizó a tres diferentes temperaturas: 1073, 1173 y 1273 K (muestras GH8, GH9 y GH10 respectivamente) en atmósfera de nitrógeno utilizando un horno horizontal. Las carbonizaciones tienen como fin, remover los grupos oxigenados de la superficie del carbón activado. Para realizar las modificaciones químicas, la muestra de carbón activado G se impregnó en cada caso con soluciones al 60% de ácido nítrico (muestra GN) y ácido fosfórico (muestra GP) en relaciones carbón activado/solución ácida de 1/3. Los tratamientos de impregnación se realizaron

a 291 K durante 72 horas. Las muestras impregnadas se lavaron finalmente con agua desionizada hasta no observar cambio de pH. Los tratamientos químicos con ácido nítrico y fosfórico tienen como fin incrementar el contenido de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado de partida. Finalmente se realizó una modificación del carbón activado GN mediante reflujo en solución de hidróxido de amonio al 25% durante 24 horas con el fin de incrementar el contenido de grupos nitrogenados (muestra GNA). Para evaluar las modificaciones realizadas, sobre las propiedades texturales, la química superficial y la capacidad de adsorción de los materiales preparados, se realizaron las siguientes caracterizaciones: 1) adsorción de nitrógeno a 77 K y CO_2 a 273 K, en un equipo Quantachrome IQ y procesamiento de las isotermas obtenidas para la determinación de los parámetros: área superficial a partir del modelo modificado de Brunauer Emmet and Teller (MBET) [6] aplicado a los datos de adsorción a los valores de P^e/P^0 menores a 0.15, siendo P^e y P^0 las presiones de equilibrio y saturación de Nitrógeno a 77 K, Volumen total de poro y distribución de tamaño de poro aplicando el modelo Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) a la rama de adsorción de la isoterma de N_2 que asume poros en forma de rendija/cilindros [7], volumen de microporo utilizando el modelo Dubinin-Radushkevich [8]a, y volumen de mesoporo a partir del modelo BJH con distribución de Boer para valores de $P^e/P^0 > 0.35$ [9] y volumen de ultramicroporo a partir de las isotermas de CO_2 ; 2) caracterización de los grupos superficiales usando una modificación del método de titulación Boehm descrito en estudios previos [10, 11]; 3) análisis elemental de los adsorbentes; 4) adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) de la serie del n-pentano al n-nonano utilizando un sortómetro diseñado y construido por nuestro grupo y 5) determinaciones calorimétricas a partir de la inmersión de los adsorbentes preparados en los VOCs así como en agua y benceno para investigar el efecto de un medio tanto polar como apolar y poder determinar el factor hidrofóbico a partir de estos valores.

3. Adsorción de hidrocarburos lineales sobre los carbones activados

En las Figuras 2 y 3 se muestran las curvas potenciométricas obtenidas a 291 K en un calorímetro de conducción de calor construido en el Laboratorio, el cual usa como sensores térmicos, termopilas de materiales semiconductores acoplados a un bloque de aluminio que contiene una celda de acero inoxidable de 10 ml en la cual se deposita la solución en estudio. Una vez el sistema alcanza el equilibrio térmico con una estabilidad de $\pm 3 \mu\text{V}$, 0.1 g del material adsorbente es sumergido en la solución de inmersión correspondiente y cuando se recupera el equilibrio térmico, se realiza una calibración eléctrica aplicando un potencial y una corriente conocidos a una resistencia contenida en la celda de inmersión. La integración de la curva potenciométrica permite

obtener el valor de la entalpía de inmersión mediante comparación con la curva de calibración [11].

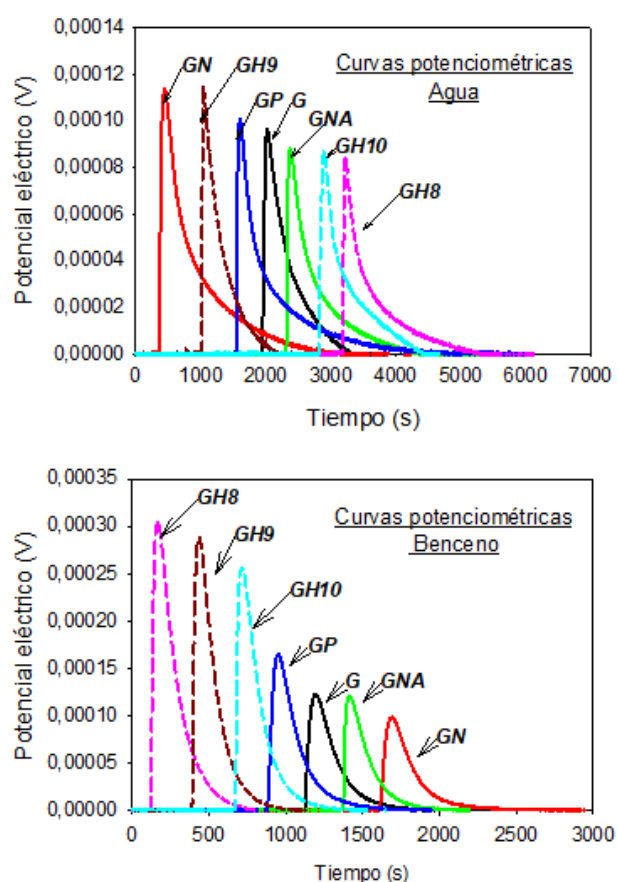


Figura 2. Curvas potenciométricas de los materiales adsorbentes en Benceno y Agua, obtenidas por calorimetría de inmersión.

Figure 2. Potentiometric curves of the adsorbent materials in benzene and water, obtained by immersion calorimetry.

En la Figura 2 se observan las curvas potenciométricas de los adsorbentes en agua y benceno respectivamente, se puede apreciar que en ambos casos se presenta producción de energía en forma de calor lo que es consistente con procesos de adsorción exotérmicos. En relación con las curvas potenciométricas en benceno, se puede observar que en todos los casos las áreas obtenidas son superiores a las correspondientes en agua, esto es consistente con una mayor superficie hidrofóbica que permite una mayor interacción con un solvente orgánico y en especial para las muestras carbonizadas GH8, GH9 y GH10. Con respecto a las muestras impregnadas, las áreas más pequeñas en benceno se obtienen para las muestras GN y GNA lo cual es consistente con un incremento de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, en relación con el adsorbente GP el incremento del área en benceno podría atribuirse a la presencia de cadenas fosfatadas en la superficie del adsorbente. Con respecto a las inmersiones en agua, los incrementos en relación con el adsorbente G son un indicativo de que los tratamientos incrementaron el contenido de los grupos hidrofílicos en los bordes de las capas grafénicas, ya sea por rompimiento de las capas en el caso del adsorbente GH9 que permitiría el acceso del agua a grupos hidrofílicos ocluidos en la estructura carbonosa o por incremento

de grupos funcionales hidrofílicos en el caso de los adsorbentes GN y GP.

Las curvas potenciométricas (curvas termométricas) en la Figura 3, permiten observar un mayor intercambio de energía en forma de calor durante el proceso de adsorción para los adsorbentes GH8, GH9 y GH10 representada por una mayor área de las curvas potenciométricas; lo que sugiere que los procesos de carbonización realizados favorecen la adsorción de los VOC's en estudio debido probablemente a una mayor interacción de estos con la superficie hidrofóbica de los carbones activados. Por otro lado, las curvas potenciométricas

de menor área, se obtuvieron para la muestra GNA y las áreas intermedias se obtuvieron en el caso de los adsorbentes impregnados GN y GP; esto sugiere que el incremento de grupos en la superficie no favorece la adsorción de VOCs. Otro resultado interesante en relación con las áreas obtenidas para la adsorción del n-pentano en relación con los demás solventes, que es un indicativo de una mayor adsorción asociada también al menor tamaño de este solvente lo que le permite una mayor difusividad a través de la estructura porosa como se mostró en una anterior publicación [12].

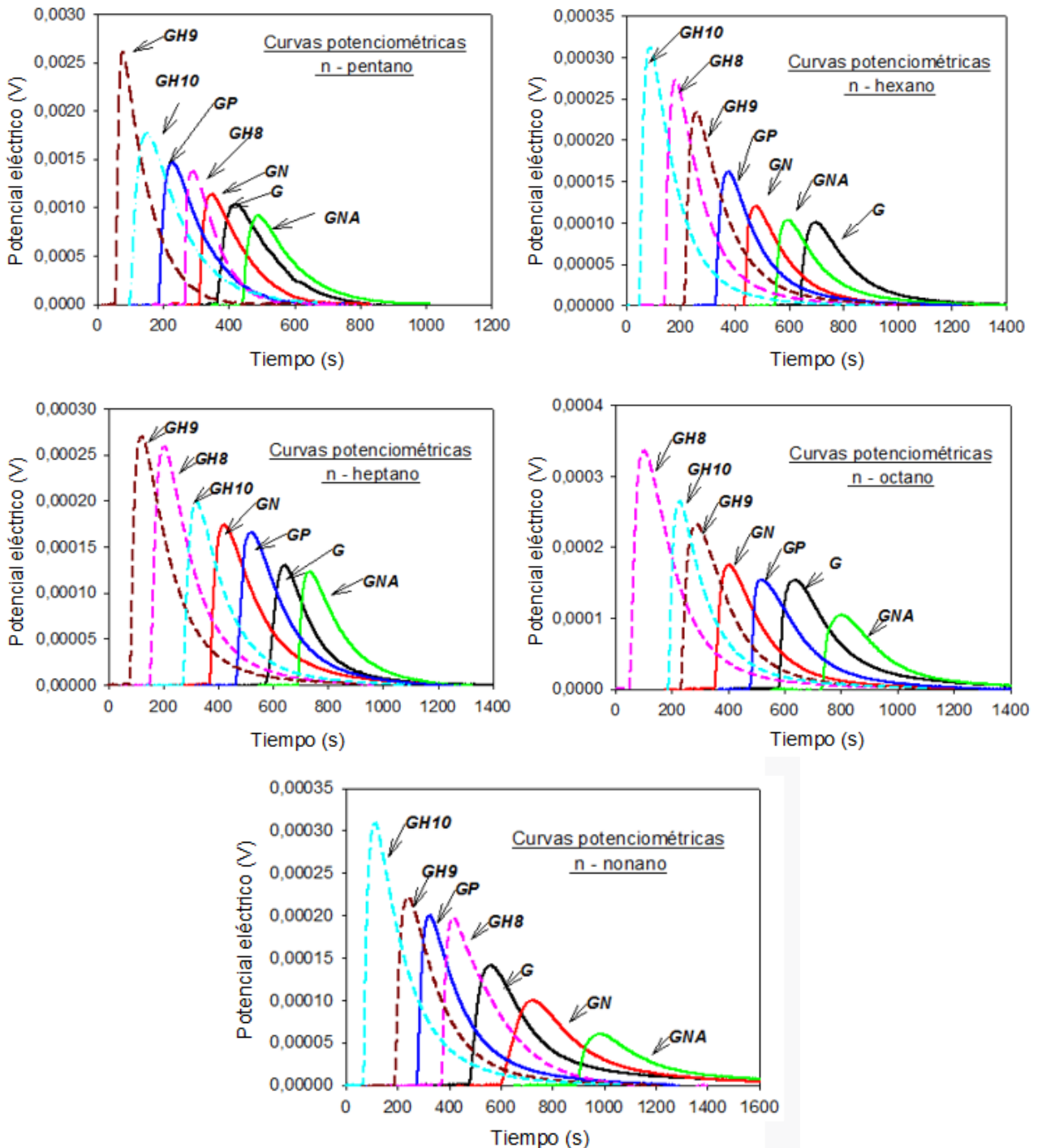


Figura 3. Curvas potenciométricas de los materiales adsorbentes en los VOCs desde n-pentano a n-nonano, obtenidas por calorimetría de inmersión.

Figure 3. Potentiometric curves of the adsorbent materials in VOCs, from n-pentane to n-nonane, obtained by immersion calorimetry.

A partir de las curvas potenciométricas y aplicando las ecuaciones descritas con anterioridad, se calcularon las entalpías de inmersión, cuya comparación gráfica se presenta en la Figura 4a; adicionalmente, en la Figura 4b se presenta el comparativo entre las propiedades texturales de los carbones activados obtenidas a partir de las isothermas de adsorción de Nitrógeno a 77 K (área BET, volumen total de poro (V_T), volumen de microporo (V_{micro}) y volumen de mesoporo (V_{meso}) y las isothermas de CO_2 a 273 K (microporosidad estrecha (V_n)).

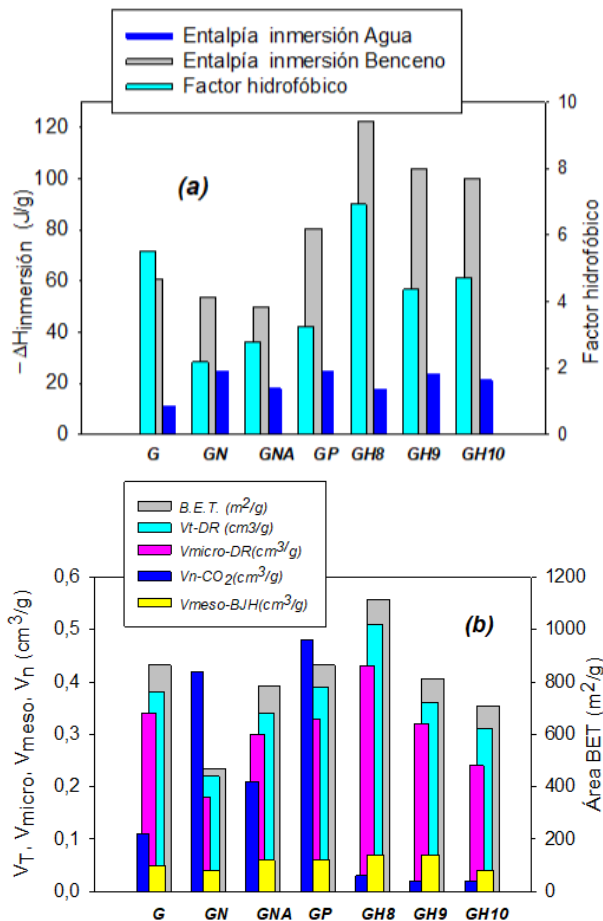


Figura 4. (a) Entalpías de inmersión en agua y benceno para las muestras de carbón activado y Factor hidrofóbico obtenido de la relación $\frac{-\Delta H_{imm}C_6H_6}{-\Delta H_{imm}H_2O}$, (b) Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

Figure 4. (a) Immersion Enthalpies in water and benzene for the activated carbon samples and Hydrophobic factor obtained from the relationship $\frac{-\Delta H_{imm}C_6H_6}{-\Delta H_{imm}H_2O}$, (b) Textural parameters obtained from the adsorption isotherms of N_2 at 77 K and CO_2 at 273 K.

En la Figura 4a, se puede observar en primer lugar, que la entalpía de inmersión tanto en benceno como en agua son negativas, lo que indica que, en todos los casos, el proceso de adsorción es exotérmico; por otro lado, los valores obtenidos están por debajo de 120 J/g tanto para las entalpías de inmersión en agua como en benceno, indicando que los procesos corresponden a fisisorciones, es decir, que las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles lo cual favorece un proceso de desorción. En relación con el factor hidrofóbico, que es un indicativo de una mayor porción de superficie no polar en el carbón activado, en la Figura 4a se puede observar que la

superficie hidrofóbica incrementa con los procesos de carbonización y en especial a 1073 K (muestra GH8). En relación con las inmersiones en benceno, es posible observar que la superficie accesible para el benceno disminuye para las muestras impregnadas GN, GNA y GP, mientras que en el caso de las muestras carbonizadas, el proceso parece permitir acceso a nueva microporosidad.

Con respecto a las propiedades texturales, el comparativo que se muestra en la Figura 4b permite observar que los carbones activados en estudio son principalmente microporosos y que esta microporosidad contribuye en más del 90% al volumen total de poro; adicionalmente, en la Figura 4b se observa la disminución del área superficial BET y el volumen de microporo para las muestras que recibieron tratamiento químico GN, GNA y GP así como un notable incremento en el área del adsorbente carbonizado GH8. Un resultado muy interesante fue el incremento de la microporosidad estrecha de las muestras impregnadas GN, GNA y GP, mientras que los tratamientos térmicos ocasionaron una disminución significativa de este tipo de poros. En cuanto a los mesoporos, se observa que los tratamientos de impregnación no contribuyen al incremento de estas estructuras mientras que en el caso de las carbonizaciones, estas si aportan al incremento de la estructura microporosa, en especial en el caso de los adsorbentes GH9 y GH10.

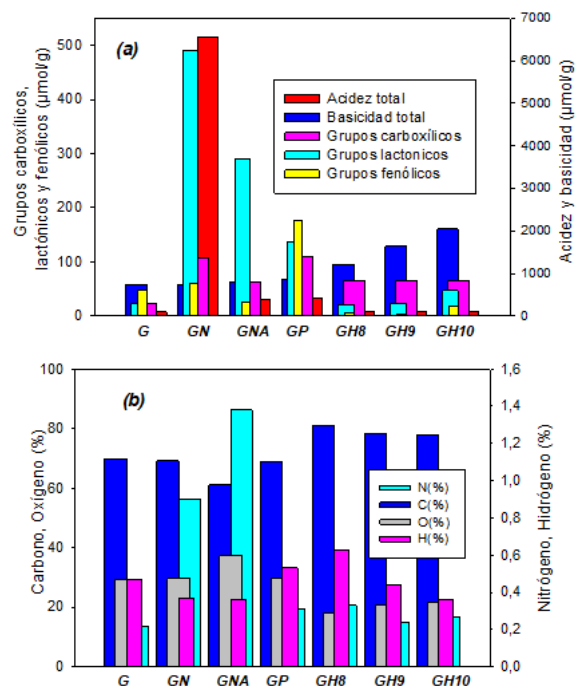


Figura 5. (a) Grupos químicos en la superficie de los carbones activados, (b) Análisis Elemental.

Figure 5. (a) Surface chemical groups of activated carbons, (b) Elemental Analysis

Con el fin de evaluar las modificaciones realizadas sobre la química superficial, en la Figura 5a se presenta una gráfica comparativa de los grupos funcionales presentes sobre la superficie de los carbones activados (grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos) así como la acidez y la basicidad total, determinados usando una modificación del método

de titulación Boehm [10, 12, 13] y en la Figura 5b se presenta el resultado comparativo del Análisis Elemental (contenido de C, H, N y O).

En la Figura 5a, es posible observar un incremento significativo en la acidez total del adsorbente GN representada en especial por grupos lactónicos y en menor grado, por grupos carboxílicos y fenólicos, esto indica que bajo las condiciones de impregnación realizadas en este estudio, es posible incrementar el contenido de grupos oxigenados sobre la superficie del carbón activado sin sacrificar significativamente la estructura microporosa del adsorbente y adicionalmente, es posible obtener incrementos interesantes en la estructura microporosa de estos como se observó en la Figura 4b.

En relación con los adsorbentes producidos por la carbonización del adsorbente G, (GH8, GH9 y GH10) En la Figura 5a se puede apreciar un incremento en la basicidad total de estos adsorbentes atribuible a un incremento de electrones π de las estructuras grafénicas en adición a grupos quinona y pirona producidos durante la carbonización. Otro resultado interesante se puede apreciar en la Figura 5b, y es el incremento en el contenido de Nitrógeno del adsorbente aminado GNA, lo cual indica que el tratamiento de impregnación del adsorbente oxidado GN con hidróxido de amonio bajo las condiciones experimentales de este estudio, permitieron introducir exitosamente grupos nitrogenados a la superficie del carbón activado.

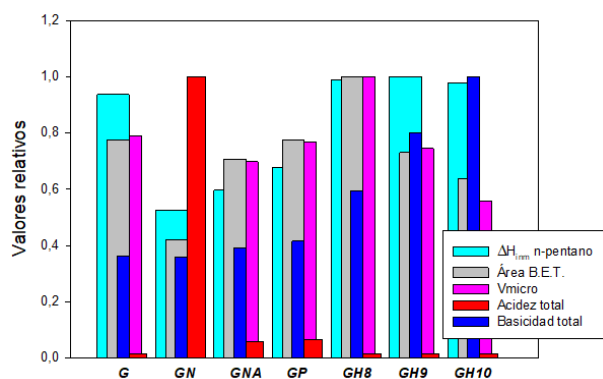


Figura 6. Entalpía de inmersión en n-pentano, área BET, Volumen e microporo, acidez y basicidad total (Valores relativos).

Figure 6. n-pentane immersion enthalpy, BET area, micropore Volume, total acidity and basicity. (Relative values).

En la Figura 6 se presenta un comparativo entre los valores relativos de entalpía de inmersión en n-pentano y los parámetros: Área BET, volumen de microporo, acidez y basicidad total. Y se puede observar que el incremento de grupos oxigenados en la superficie de los adsorbentes, no favorece significativamente la adsorción de VOCs como se puede observar en la Figura 3; que la presencia de grupos nitrogenados tampoco es un factor determinante en la adsorción de este tipo de compuestos. Por otro lado, los tratamientos de carbonización incrementan la capacidad de captura de VOCs por los carbones activados lo cual se evidenció a partir de las curvas potenciométricas (Figura 3). Este incremento en la capacidad de

adsorción de estos adsorbentes puede estar asociado a una mayor superficie hidrofóbica (Figura 4a), un incremento en el área de los adsorbentes, el volumen de mesoporos que permiten un mejor transporte de los VOCs hacia los microporos y también el incremento de la estructura microporosa (Figura 4b) y el incremento de estructuras grafénicas y grupos quinona y pirona (Figura 5a) que permiten el incremento de electrones π sobre la superficie de los adsorbentes y por lo tanto, promueve las interacciones π - π entre los adsorbentes y los VOCs.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Francisco Rodríguez-Reinoso por sus valiosos aportes a nuestro grupo de investigación en la preparación y caracterización de materiales de carbono y carbones activados, desde el año 2001 a la fecha de su partida, al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido por los Departamentos de Química de ambas Universidades y a la Convocatoria para el Fortalecimiento de Vocaciones y Formación en CTel para la reactivación económica en el marco de la postpandemia 2020 del Ministerio de Ciencias de Colombia.

Bibliografía

- [1] D.P. Vargas Delgadillo, Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [2] R. Denoyel, F. Rouquerol, J. Rouquerol, in: E.J. Bottani, J.M.D. Tascón (Eds.), Adsorption by Carbons, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 273-300.
- [3] F. Stoeckli, T.A. Centeno, Carbon 35 (1997) 1097-1100.
- [4] K.S.W. Sing, in: F.R.R.S.W.S.L. Maurin (Ed.), Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition), Academic Press, Oxford, 2014, pp. 321-391.
- [5] L. Giraldo G, G.I. Cubillos, J.C. Moreno P, Revista Colombiana de Química 34 (2005) 147-159.
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American chemical society 60 (1938) 309-319.
- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Pure and Applied Chemistry 87 (2015) 1051-1069.
- [8] M.M. Dubinin, Carbon 27 (1989) 457-467.
- [9] P.D. Húmpola, H.S. Odetti, F.A. E, J.L. Vicente, Journal of the Chilean Chemical Society 58 (2013) 1541-1544.
- [10] H.-P. Boehm, in: E.J. Bottani, J.M.D. Tascón (Eds.), Adsorption by Carbons, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 301-327.
- [11] A.M. Carvajal Bernal, Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá (2018) 138.
- [12] A.M. Carvajal-Bernal, F. Gómez-Granados, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, M. Balsamo, A. Erto, Microporous and Mesoporous Materials (2020) 110196.
- [13] H.P. Boehm, Carbon 32 (1994) 759-769.

Synthetic strategies for the preparation of nanoporous carbons with improved electrical conductivity

Ana Casanova

anacm@kth.se

PhD thesis in collaboration between University of Orléans (France) and University of Córdoba (Spain), defended in July 2020 in Orléans

Supervisors: Conchi O. Ania (CEMHTI-CNRS, University of Orléans, France) and M. Dolores Calzada Canalejo (University of Córdoba, Spain)

Objectives and Novelty

Nowadays there are a large number of carbon materials with a wide variety of features and nanostructures that becomes them in key materials for many applications such as, catalysis, adsorption, wastewater treatment, energy storage and so on. In this regard, the nanoporous carbons are widely used in many electrochemical applications over a variety of competitors (e.g., noble metals, non-noble metals and metal oxides) due to their diversity, controlled pore architectures combined with adequate bulk and surface properties; particularly, chemical and mechanical stability, biocompatibility, rich surface chemistry and, most importantly, relatively high electronic conductivity [1,2].

Although some carbons (e.g., graphite, graphene, carbon nanotubes) present electronic properties close to those of metallic electrodes, this feature depends strongly on the spatial arrangement of the carbon atoms. Indeed, most nanoporous carbons are non-polycrystalline materials with a low degree of structural order, as a result of a high density of defects introduced in the twisted graphitic layers upon the development of a nanopore network. Consequently, the electron mobility pathway characteristic of the graphenic sheets is greatly reduced, limiting the conductivity of nanoporous carbons (typically 45 orders of magnitude lower than graphite). Thus, efforts are yet needed to prepare nanoporous carbons with high and well-defined pore architectures combining high electrical conductivity without compromising the porous structure.

Based on the previous studies carried out in the group [3], the objective of this PhD thesis consisted in exploring various synthetic approaches to obtain nanoporous carbons with high porous networks and enhanced conductivity upon incorporating various carbon nanostructures as conductive additives. A broad range of carbon nanostructures were used as conductive additives, including carbon black (CB-III), oxidised carbon black (CB-IIIox), graphite (Gr), graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), and graphene (G-I). The additive was incorporated during the synthesis of the nanoporous carbon, rather than in a post-synthetic step in the inks typically used for the preparation of electrodes together with a binder.

This strategy allows obtaining highly porous materials with tuneable properties compared to conventional activation methods (e.g., physical and chemical

activation of a carbon precursor) that usually render materials with broad pore size distributions in both the micropore and the mesopore range [3]. The well-controlled pore architectures of carbon gels makes this kind of materials excellent ones for electrochemical purposes.

Results

The first approach of the thesis was developed carrying out the synthesis of the nanoporous carbons by a polycondensation reaction of resorcinol and formaldehyde mixtures well-reported in the literature for the preparation of carbon gels [4]. The synthetic approach was modified incorporating mechanical stirring to improve the dispersion of the additive during the polycondensation reaction.

To explore the influence of the nature and the amount of the additives, composites with 4 and 12 wt.% additive (gram of additive per gram of reactants) were prepared. Figure 1 shows the N₂ adsorption/desorption isotherms at -196°C of selected carbon gel/additive composites, compared with those of the pristine carbon gels prepared by a similar route in the absence of additives. The samples were labelled CPG-XY, where X refers to the acronym of the carbon additive and Y to its amount in wt.%. As seen in the Figure 1a, the variability on the amount of carbon black as additive showed a notable impact on the porous features of the carbon gel composites, mainly on the mesoporous range. The isotherms presented an inflexion point (curvature) in both, adsorption and desorption, branches that was more marked for the sample CPG-CB-III12 (at ca. 0.8 of relative pressure). The characterisation of the materials revealed that the incorporation of carbon black provoked the development of an interconnected mesoporous network of constricted necks and bodies [3,5]. With the aim to study the effect of the hydrophobic/hydrophilic character of the carbon black used as additive, the sample CB-III (of hydrophobic nature) was oxidised by modified Hummers method to incorporate O-containing surface functionalities (27 wt.% of oxygen content). The incorporation of oxidised carbon black to the reactant's mixture provoked an abrupt pH decrease of the reactant media, this fact joined to the well dispersion of the additive (due to its affinity with the reaction solvent) during the sol-gel reaction hindered the polycondensation of the reactants, preventing the development of the porosity of the composite's

structures (Figure 1b).

On the other hand, three nanostructured carbon materials as additives, namely graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide were selected based onto their different structural, morphological and chemical features. The study of these three nanostructured carbon materials revealed that the development of the porosity of the composites would not be straightforwardly correlated to the porosity of the additive; Gr and GO (both nonporous) had contrary effects: GO hinders the textural development, while Gr favoured the formation of a mesoporous network (Figure 1c,d). Furthermore, as seen in the Figure 1e, rGO with a mesoporous structure itself, provoked the formation of larger pore volumes and mesopores and most likely macropores. It seemed that the porous network of the final material was mainly related to the physicochemical features of the employed additive. The oxygen-containing functional groups of the additives and their ability to modify the pH of the reactant's media resulted critical parameters to control the textural development of the final composite.

Finally, the nitrogen adsorption isotherms of the carbon gel composites elaborated incorporating 4 and 12 wt.% of graphene -synthesised by atmospheric pressure microwave plasma through the decomposition of ethanol [6]- are shown in the Figure 1f. The additive influenced the development of the mesoporosity, provoking ca. 52 and 71 % increase in the volume of mesopores for samples CPG-G-I4 and CPG-G-I12, respectively; in contrast, the volume of micropores was almost not affected by the incorporation of G-I additive.

Regarding the electrical conductivity of all the carbon gel/additive composites that was evaluated by the 4-probe method employing a ca. 1 cm diameter pellets made with 90 wt.% carbon gel and 10 wt.% of PTFE as a binder showed enhanced values respect to the pristine carbon gel (ca. 0.02 S/cm). This fact was associated to the improvement of the electron mobility when the additive is incorporated in the matrix structure. Comparatively, in all cases an increase in the amount of additive from 4 to 12 wt.% brought about an enhancement in the electrical conductivity, rendering higher values for the composites prepared with 12 wt.% graphene oxide (ca. 0.48 S/cm).

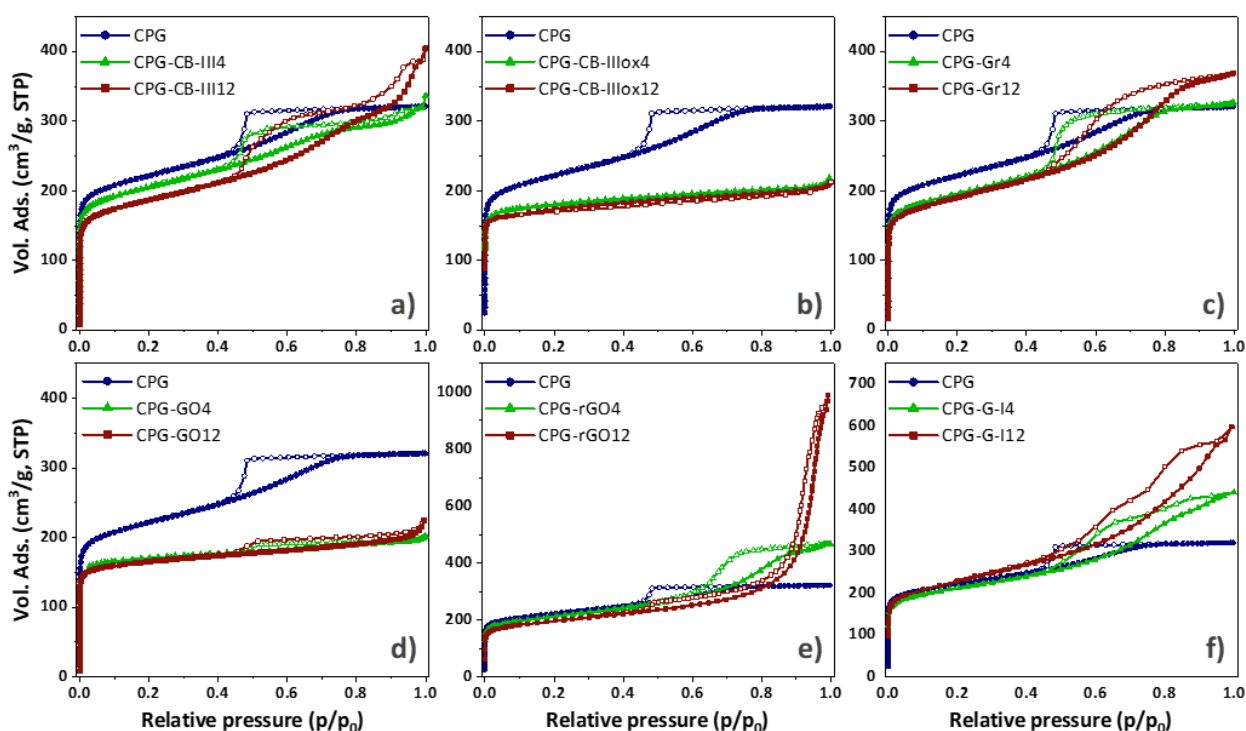


Figure 1. N_2 adsorption/desorption isotherms at 196 °C of the carbon gel composites corresponding to different carbon additive: a) carbon black, b) oxidised carbon black, c) graphite, d) graphene oxide, e) reduced graphene oxide, and f) graphene. Filled symbols: adsorption branch; open symbols: desorption branch.

Conclusions

In this PhD thesis, the sol-gel synthesis protocol was optimised to attain a good dispersion of different carbon additives in the preparation of carbon gel/additive composites. The effect of the additive's features on the properties (e.g., porosity, morphology, chemical composition, conductivity) of the final materials was explored.

The hydrophobic/hydrophilic character of the additive resulted a crucial parameter to the final properties of

the material, both porous development and electrical conductivity. In this sense, the carbon additives of hydrophobic nature act as a porogen, favouring the development of multimodal pore architectures, with predominance of large mesopores. On the contrary, the hydrophilic additives hinder the polycondensation reaction, rendering materials with lower porosity. The incorporation of a hydrophilic additive (oxidised carbon black) to the reactants' mixture provoked an abrupt pH decrease of the reactants' media, this fact joined to the well dispersion of the additive

(due to its affinity with the reaction solvent) during the polycondensation reaction hindered the polycondensation of the reactants, preventing the development of the porosity of the composite's structures. Respect to the conductivity values, a slightly improvement was observed, compared to the hydrophobic additive, mainly associated to the greater distribution of the additive.

Overall, the results show the preparation of highly porous carbons with controlled mesopore architectures and enhanced conductivity. This facilitates the preparation of conductive carbon electrodes (either in monolithic and powder form), which are materials of interest for multiple processes (e.g., energy storage, supercapacitors, electrochemical sensors).

Related Publications

[1] Iniesta J, Garcia-Cruz L, Gomis-Berenguer A, Ania CO, Carbon materials based on screen printing electrochemical platforms in biosensing applications, in *Electrochemistry Series*, 2016, RSC Publishing, pp. 133-169.

[2] Tascón JMD, *Novel carbon adsorbents*, 2012, Elsevier, Amsterdam.

[3] Macías C, Haro M, Parra JB, Rasines G, Ania CO, Carbon black directed synthesis of ultrahigh mesoporous carbon aerogels, *Carbon* 2013, 63, 487-497.

[4] Pekala RW, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.* 1989, 24, 3221-3227.

[5] Casanova A, Gomis-Berenguer A, Canizares A, Simon P, Calzada MD, Ania CO, Carbon black as conductive additive and structural director of porous carbon gels, *Materials* 2020, 13, 217.

[6] Casanova A, Rincón R, Muñoz J, Ania CO, Calzada MD, Optimizing high-quality graphene nanoflakes production through organic (bio)-precursor plasma decomposition, *Fuel Process Technol.* 2021, 212, 106630.

The Full thesis can be downloaded from: <http://hdl.handle.net/10396/20501>

Syngas production via gasification of biomass: effect of operating variables and process modeling

María del Pilar González Vázquez

mariapilar.gonzalez@incar.csic.es

Presented in January 2020, Doctorado en Energía y Control de Procesos, Universidad de Oviedo. Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC. Francisco Pintado Fe 26. 33011 Oviedo, Spain.

Supervisors: Fernando Rubiera González, Covadonga Pevida García (Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, former Instituto Nacional del Carbón).

Objectives and Novelty

The demographic growth is causing a climate change that is more noticeable today than ever before and is leading to an increase in the global average temperature. Among the several strategies to contribute to sustainable energy development, biomass has recently received special attention in energy production for being the most abundant natural resource with neutral CO₂ emissions. The subject of this PhD dissertation is the use of biomass for the production of synthesis gas through the thermochemical process of gasification using air and steam as gasifying agents. For this purpose, several biomass samples of different origins have been tested. Given that one of the main biomass features is its heterogeneity, the effect of biomass thermal treatment at low temperature (torrefaction) has been studied to improve biomass handling and grinding properties. Syngas quality, as well as the other products resultant of gasification, will depend on the operation conditions. In this work, the influence of different variables on the quantity and composition of the main product streams (syngas and char) obtained in a bubbling fluidized bed gasifier was studied. The

study included the optimization of the gasification process using the commercial software Aspen Plus®.

Results

Several biomasses, including woody biomass (pine sawdust –PIN–, chestnut sawdust –CHE–) and their torrefied counterparts (PINT and CHET), nutshells (almond shell –AS–, pine cone leaf –PCL–, pine kernel shell –PKS–), food industry wastes (olive stones –OS–, cocoa shell –CS–, olive pomace –OP–, grape pomace –GP–, coffee dregs –CD–, coffee husks –CH–) and energetic crops (switchgrass –SG–, miscanthus –MIS–) were gasified under similar conditions to obtain comparable results and possible relationships between the biomass properties and the gasification performance parameters. Experimental data were obtained in an atmospheric pressure bubbling fluidized bed gasifier, which is shown in Figure 1. The gasification reactor is a SS310 cylinder with a height of 1 m and an inner diameter of 77 mm, which ends in a 52 mm long and 133 mm diameter freeboard.

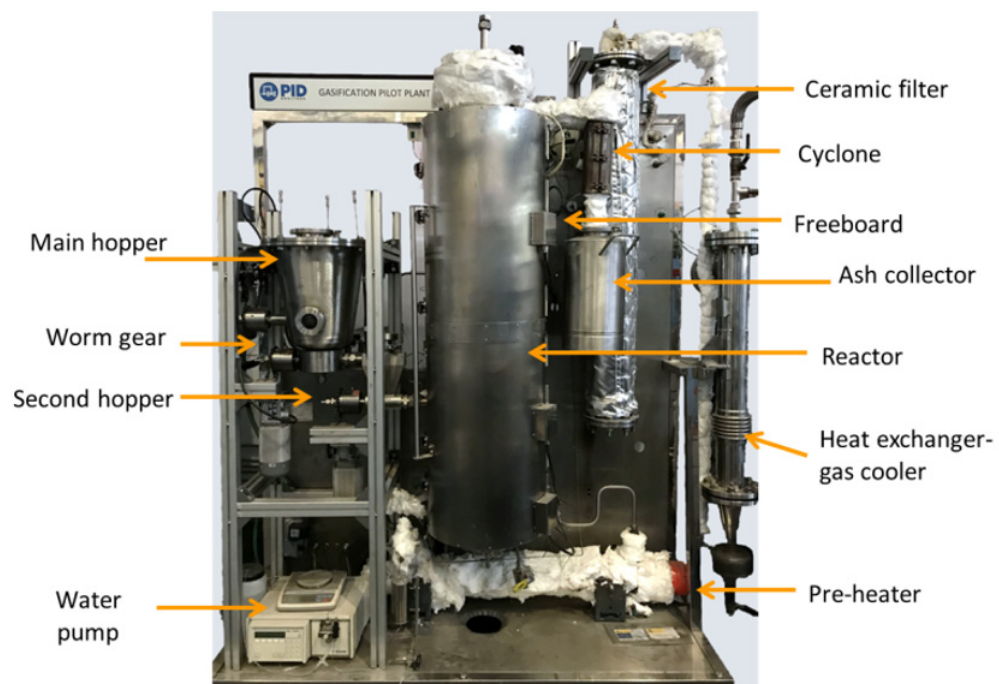


Figure 1. Bench-scale bubbling fluidized bed gasifier used in the experimental work.

A preliminary study based on pine sawdust to evaluate the influence of the different variables of the main streams (gas and solid) was conducted. This included testing several reaction atmospheres with varying stoichiometric ratios (SR) combined with different steam-air ratios (S/A) at low temperature. The quality of the product gas was analyzed based on its composition, high heating value (HHV) and gas yield (η_{gas}). The use of air increases the amount of gas production while steam increases its calorific value. SR from 0.1 to 0.4 and medium-high S/A ratios (50/50, 75/25) were selected for studying the remaining biomasses. All the biomasses showed similar trends at the different conditions evaluated; however, the amount of syngas produced varied for each one, being OS, AS, PIN and PINT the samples with higher syngas production (Figure 2). From the slight differences observed in the forest biomasses PIN-CHE and their torrefied couples PINT-CHET, it can be concluded that torrefaction does not significantly enhance the gasification properties.

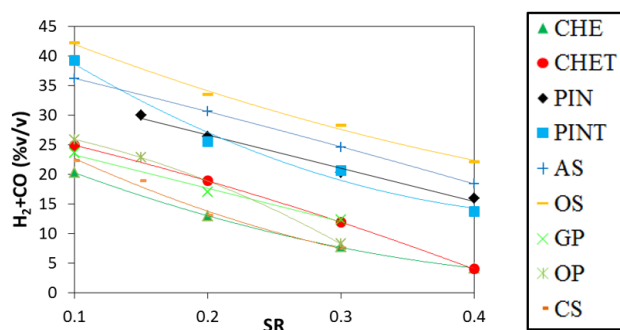


Figure 2. Syngas production for the gasification of the biomasses at 600 °C and different SR with 75% of steam.

Regarding the carbonaceous fraction, a thermogravimetric study of the chars from the different biomasses was carried out to determine their reactivities towards steam. Reactive behavior at 900 °C is shown in Figure 3a for all the biomasses; the differences observed were attributed to the quantity and quality of the inorganic matter in the ashes of each biomass.

The main objective of any gasification process is to maximize the syngas production. Besides the SR and S/A ratios, temperature also has an important role to maximize the gas fraction. Therefore, the influence of this variable, as well as the biomass properties and composition, on the quality of the gas product and the overall process were studied. It had been previously observed that hard biomasses showed improved grinding properties and syngas production, therefore, PKS was used to optimize these variables. Optimum conditions were established at 900°C, SR=0.25 and S/A=70/30 where the product gas obtained reached 67.3 vol.% syngas (33.5 vol.% of H₂) with $\eta_{\text{gas}}=1.47 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{biomass}}$ and $\text{HHV}_{\text{gas}}=11.32 \text{ MJ/Nm}^3$. These conditions were applied to the gasification process of the remaining biomasses and the range of the different parameters is summarized in Table 1.

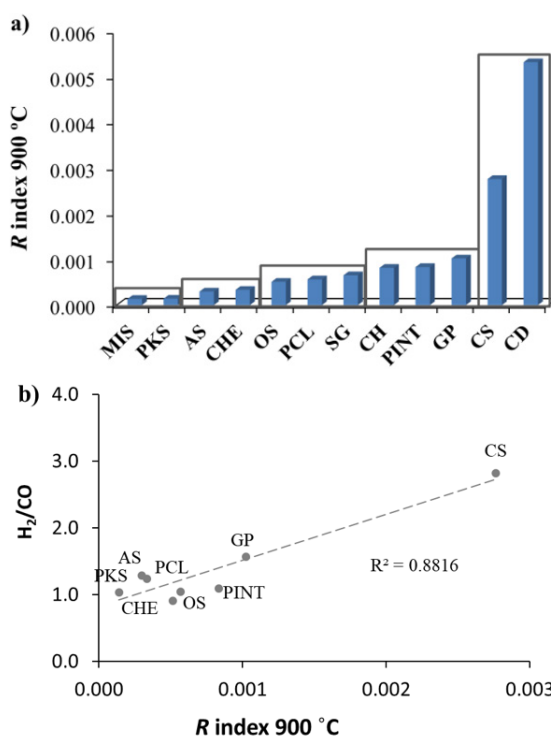


Figure 3. a) Reactivity at 900 °C and b) relationship between reactivity index at 900 °C and H₂/CO ratio for all the biomasses studied.

Table 1. N₂-free composition and quality parameters of the product gas for all the biomasses studied.

Parameter	H ₂ (vol%.)	CO (vol%.)	CO ₂ (vol%.)
Range	29.6-38.5	14.1-35.8	40.7-22.1
Parameter	CH ₄ (vol%.)	HHV (MJ/Nm ³)	η_{gas} (Nm ³ /kg _{biomass})
Range	6.7-11.2	8.7-11.7	0.83-1.59

Due to the inherent complexity of biomass and the possible interactions between its properties, an attempt to find some correlations that explain the gasification results was explored. A positive effect of the volatile matter, the carbon content and the higher heating value of the biomasses were observed on the CO and syngas productions; however, no relevant effect of all the evaluated gasification properties on the H₂ production was found and only a positive effect of the reactivity index on the H₂/CO ratio was observed (Figure 3b). This relationship may be relevant to choose the best biomass according to the syngas application.

Besides, two equilibrium models, stoichiometric and non-stoichiometric, were developed in Aspen Plus® software to predict the steady-state performance of biomass gasification and they were validated with experimental results obtained for PKS in the semi-pilot gasification plant. Both models overpredicted the H₂ composition in the product stream. However, the stoichiometric model could predict the production of CH₄ and limit the overestimation of H₂ concentration, gaining accuracy to the experimental results.

Conclusions

The addition of steam as a gasifying agent in biomass gasification played an important role in the composition of the outlet gas. However, the quality of the syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$) was affected by other parameters such as the stoichiometric ratio or the type of biomass fed, which are interrelated with each other. The torrefaction pretreatment enhanced the handling and grinding properties of biomass, however, the gas composition in the product stream did not show improvement compared to the raw biomasses. The reactivity of the chars was highly influenced by the quantity and composition of the ash fraction in the carbonaceous material. Even though a single biomass property cannot account for the behavior of the gasification process, positive effects of the biomass carbon content and the $\text{HHV}_{\text{biomass}}$ in the composition of the synthesis gas have been observed. This is important to choose the best application for the syngas produced with each biomass. Two equilibrium models developed with commercial software estimated the theoretical maximum efficiency, regardless of the gasifier design, and studied the influence of the main parameters on the biomass gasification. Both models, stoichiometric and non-stoichiometric, showed similar results, although the predictions of the stoichiometric better fitted the experimental results.

Related Publications

- [1] M. P. González-Vázquez, R. García, C. Pevida, and F. Rubiera, Optimization of a bubbling fluidized bed plant for low-temperature gasification of biomass, *Energies*, vol. 10, no. 3, 2017, DOI: 10.3390/en10030306.
- [2] M.P. González-Vázquez; R. García; M.V. Gil; C. Pevida and F. Rubiera, Unconventional biomass fuels for steam gasification: kinetic analysis and effect of ash composition on reactivity, *Energy*, vol. 155, pp. 1–48, 2018, DOI: 10.1016/j.ppees.2016.11.003.
- [3] M. P. González-Vázquez, R. García, M. V. Gil, C. Pevida, and F. Rubiera, Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed, *Energy Convers. Manag.*, vol. 176, pp. 309–323, 2018, DOI: 10.1016/j.enconman.2018.09.020.
- [4] M. Pilar González-Vázquez, F. Rubiera, C. Pevida, D. T. Pio, and L. A. C. Tarelho, Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification Using Aspen Plus: Comparison of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Model, *Energies*, vol. 14, no. 1, p. 189, Jan. 2021, DOI: 10.3390/en14010189.

Full thesis can be downloaded from Digital.CSIC at <https://digital.csic.es/handle/10261/226898>

Design of N-Doped carbon materials for orr electrocatalysts through the combination of computational modelling and chemical synthesis

Javier Quílez Bermejo

javiq@ua.es

Presented in 2020, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, 03690, Alicante, Spain.

Supervisors: Diego Cazorla-Amorós (Universidad de Alicante, España) and Emilia Morallón (Universidad de Alicante, España)

Objectives and Novelty

Combustion of fossil fuels satisfies 90% of the global energy demand and it is responsible for global warming and climate change that humankind is experiencing in the last decades. To put this into context, it is worth noting that the last time the atmospheric CO₂ reached current levels was more than 3 million years ago. To solve this problem, a fast decrease in fossil fuels as energy carrier is imperative and the massive implementation of renewable energy resources is mandatory. One of the most promising strategies is the use of fuel cells as an auspicious alternative towards the replacement of the current combustion engines in transportation and energy conversion. Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy into electricity by employing electrocatalysts in the anode and cathode electrodes. Of particular interest in the scientific community is the oxygen reduction reaction (ORR), at the cathode electrode, since it exhibits large limitations in terms of high overpotential, low limiting current densities and high cost of the state-of-the-art electrodes.

The most active and selective ORR catalysts are based on platinum nanoparticles supported on carbon materials. These platinum-containing catalysts are expensive and scarce, which makes difficult the massive implementation of the fuel cells on a worldwide scale. Platinum nanoparticles also suffer from particle lixiviation, agglomeration and CO poisoning. In the latest years, a new class of metal-free carbon-based catalysts has proven to show outstanding catalytic activity towards the oxygen reduction reaction. Properties and application of carbon materials are mostly determined by their structure, porosity and surface chemistry. These three factors can have a wide range of variations, making Carbon Science a very complex and rich subject. In the specific area of the ORR, the main factor that seems to cause the highest differences in the catalytic activity is related to the doping with different heteroatoms, being the most remarkable the effect of nitrogen functional groups. However, a large number of works on this topic are contradictory and have provoked a huge controversy about the nature of the active sites and reaction mechanisms. This is due to the complexity of carbon materials in which surface chemistry and the nitrogen doping degree are determining factors. The main aim of this PhD Thesis was to deepen into this topic through the identification of the most active nitrogen functional groups for the oxygen reduction reaction. This doctoral thesis

handles this objective through a combination of chemical synthesis and computational modelling.

Results

N-doped carbon materials were synthesized from the heat treatment of polyaniline under different temperatures (600 – 1200°C) and atmospheres (oxygen-containing and inert). Polyaniline-derived carbon materials obtained from the heat treatment at temperatures above 1100°C in an inert atmosphere showed outstanding catalytic activity towards the oxygen reduction reaction, achieving almost platinum-like performance (Figure 1). The extended characterization via Raman spectroscopy, XPS, TPD and N₂ adsorption isotherms revealed that the high catalytic activity was related to the transformation of pyridinic nitrogen species into edge-type quaternary nitrogen functional groups due to the high temperatures of the heat treatment that promote condensation reactions that increase the size of the graphene layers. This was supported by the carbon materials obtained through double-stage heat treatment of polyaniline, first under an oxygen-containing atmosphere at 1000°C and then, a second heat treatment at 1200°C under an inert atmosphere. The prepared materials only contained quaternary-type nitrogen functional groups while maintaining structural properties. Other nitrogen functional groups were completely removed because of the already mentioned transformation. The selected carbon materials show high catalytic activity towards the oxygen reduction reaction, which reinforce the key role of the quaternary nitrogen functional groups in the electrocatalytic reduction of molecular oxygen.

These results were supported by computational modelling, based on DFT calculations. Charge density per atom was calculated for every nitrogen functional group that can be found in N-doped carbon materials. The adjacent carbon atom to the heteroatom shows a positive charge density as a consequence of an electron withdrawal effect caused by the nitrogen atom. The larger electronegativity of the nitrogen atom attracts the electrons of the adjacent carbon atoms, thereby leading to the positive charge density which can act as active sites where the oxygen can be adsorbed and, then, reduced. Moreover, free energy diagrams of the oxygen reduction reaction were calculated for each nitrogen species (Figure 2). Edge-type quaternary nitrogen functional groups showed the highest catalytic activity towards the

oxygen reduction reaction, closely followed by N-C-O groups or pyridinic-like nitrogen species. Other nitrogen species, such as pyrroles, pyridines or oxidized nitrogen, exhibited poorer catalytic performance than non-doped carbon materials

towards the ORR by showing higher free energies in some ORR intermediates. The agreement between experimental and computational modelling pointed edge-type nitrogen functional groups out as active sites towards the oxygen reduction reaction.

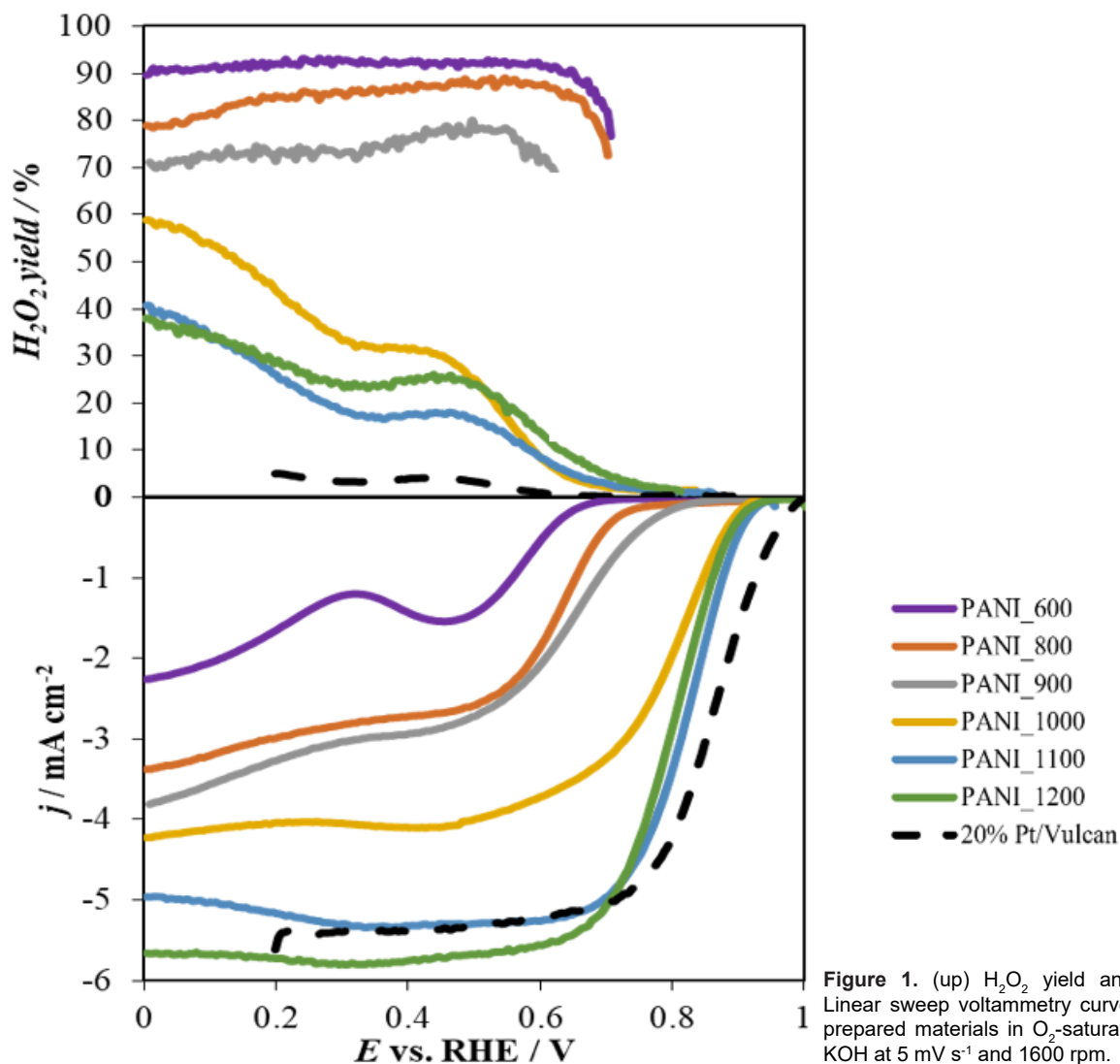


Figure 1. (up) H_2O_2 yield and (down) Linear sweep voltammetry curves for the prepared materials in O_2 -saturated 0.1 M KOH at $5\ mV\ s^{-1}$ and 1600 rpm.

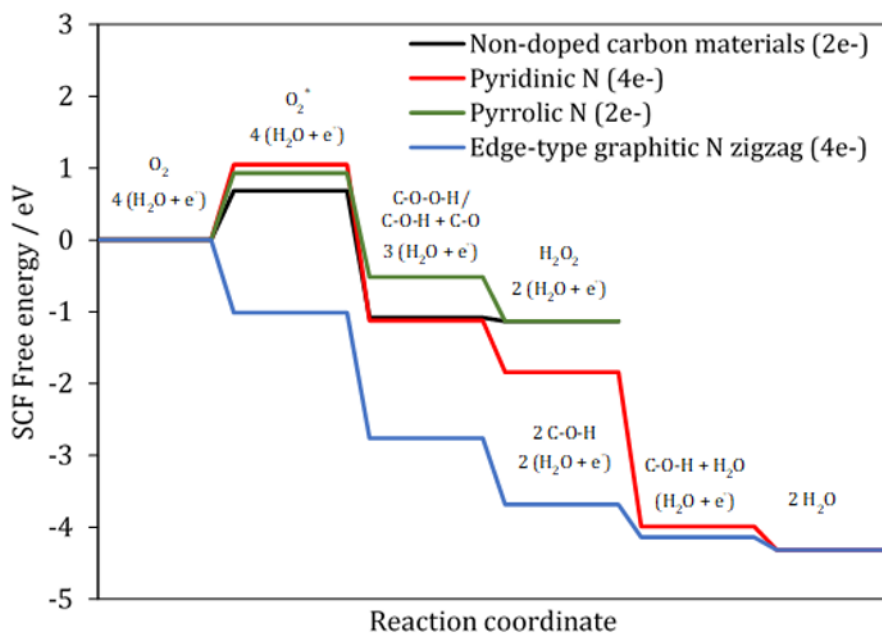


Figure 2. SCF free energy diagram for ORR of all nitrogen functionalities at 0.00 V.

Conclusions

N-doped carbon materials have been prepared through different heat treatment procedures from polyaniline. All polyaniline-derived carbon materials were extensively characterized through physicochemical and electrochemical methods. The resultant carbon materials exhibited near platinum-like performance towards the oxygen reduction reaction with high selectivity towards water generation. Moreover, DFT simulations were carried out considering all nitrogen functional groups and the results are compared positively with the experiments. Computational and experimental results were in agreement, reinforcing the key role that edge-type quaternary nitrogen functional groups play as the most active site for the ORR in carbon-based catalysts.

Related Publications

[1] Quílez-Bermejo, J., Strutynski, K., Melle-Franco, M., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., On the origin of the effect of pH in ORR for non-doped and edge-type quaternary N-doped metal-free carbon-based catalysts. *ACS Appl. Mater. Int.* 2020; 12, 54815-54823.

[2] Quintero-Jaime, A.F., Quílez-Bermejo, J., Cazorla-Amorós, D., Morallón, E., Metal free electrochemical glucosa biosensor based on N-doped porous carbon material, *Electrochim. Acta* 2020; 137434.

[3] Quílez-Bermejo, J., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Polyaniline-derived N-doped ordered mesoporous carbon thin films: Efficient catalysts towards oxygen reduction reaction, *Polymers* 2020; 12, 2382.

[4] Quílez-Bermejo, J., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR. A critical assessment about the role of heteroatoms, *Carbon* 2020; 165, 434-454.

[5] Quílez-Bermejo, J., Ghisolfi, A., Grau-Marín, D., San-Fabián, E., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Post-synthetic efficient functionalization of polyaniline with phosphorus-containing groups. Effect of phosphorus on electrochemical properties, *Eur. Pol. J.* 2019; 119, 272-280.

[6] Quílez-Bermejo, J., Melle-Franco, M., San-Fabián, E., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Towards understanding the active sites for the ORR in N-doped carbon materials through fine-tuning of nitrogen functionalities: An experimental and computational approach. *J. Mat. Chem. A* 2019; 7, 24239-24250.

[7] Quílez-Bermejo, J., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Oxygen reduction catalysis of N-doped carbons prepared: Via heat treatment of polyaniline at over 1100°C, *Chem. Comm.* 2018; 54, 4441-4444.

[8] Quílez-Bermejo, J., González-Gaitán, C., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR. Some insights about the nature of the active sites, *Carbon* 2017; 119, 62-71.

Full Thesis can be downloaded from www.rua.ua.es

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

