

INDICE

Editorial	1
Entrevistamos a	2
Validación de la tecnología electroquímica para la regeneración de carbón activado a escala de banco.....	7
Regeneración electroquímica de carbón activado usado en plantas potabilizadoras de agua: escalado, optimización y validación de prototipos	13
Funcionalización química de materiales carbonosos para almacenamiento y generación de energía.....	15
Relationship between organic porosity and thermal maturity from cretaceous source rocks in the middle Magdalena Valley Basin, Colombia.....	18
LiON-HD project to improve lithium ion batteries	20
NANOSHIELD, o cómo vencer la degradación climática del patrimonio pétreo mediante recubrimiento con materiales basados en carbono	21

Editorial

Cerramos el 2021 con el número 62 de nuestro Boletín. Este ha sido un año lleno de reencuentros, de vuelta a la “nueva normalidad” y de planes a corto y medio plazo que nos devuelven, en la medida de lo posible, la ilusión y la vida pre-pandemia. Por supuesto, la investigación en Ciencia y Tecnología del Carbón ha seguido su curso y, afortunadamente, goza de muy buena salud, impulsada aún más si cabe por el convencimiento de que la I+D+i es la llave para resolver los problemas a los que nos enfrentamos, ahora y en el futuro.

Así, motivad@s por nuevos retos, y con la intención de conseguir que nuestro Boletín del Grupo Español del Carbón sea más atractivo y se convierta en el medio preferido de comunicación y divulgación para nuestro@s investigador@s, hemos inaugurado nuevas secciones, dando cabida a un amplio abanico de contribuciones. Entre ellas, podemos destacar las reseñas de proyectos de investigación, muy útiles, además, para difundir vuestra investigación; las contribuciones de grupos de investigación que no forman parte del GEC, y a los que estamos encantad@s de conocer; las relacionadas con divulgación y proyectos de investigación y/o de innovación docente o la sección dedicada a la actividad empresarial española en materiales de carbón. Desde aquí os animamos a participar en los números de 2022 y a que, si tenéis alguna sugerencia, contactéis con el equipo editorial del Boletín.

En este último número de 2021 retomamos la sección “Entrevistamos a...” con Ramón Torrecillas, Director de la Fundación General CSIC, investigador y emprendedor, que desde la cercanía que le caracteriza nos ofrece su opinión sincera e informada de distintos ámbitos de la investigación.

Desde el Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA) de la Universidad de Alicante nos llega un artículo científico sobre la validación

de la tecnología electroquímica para la regeneración de carbón activado a escala de banco. Contamos también con tres reseñas de tesis doctorales, dos de la Universidad de Alicante (Borja Ferrández Gómez y M^a José Mostazo López) y una de INCAR-CSIC (Tatiana Milena Juliao Kemus).

Cierran este número dos interesantes reseñas de proyectos, LiON-HD, para la mejora de baterías ion Litio, y NANOSHIELD, o cómo vencer la degradación climática del patrimonio pétreo mediante recubrimiento con materiales basados en carbono.

Desde el Boletín del GEC, aprovechamos esta ocasión para desear a tod@s nuestro@s soci@s y lector@s unas Felices Fiestas y que el 2022, además de salud, nos siga llenando de mucha investigación en el mundo CARBON. Os recordamos, además, que en abril se celebrará la XV Reunión del GEC en Granada para la que ya está abierto el plazo de registro y envío de resúmenes. ¡Esperamos veros a tod@s en Granada!

Maria Ángeles Lillo Ródenas
Covadonga Pevida García

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)

Entrevistamos a ...

Continuamos esta sección de entrevistas en el boletín del GEC con Ramón Torrecillas, Profesor de Investigación y director de la Fundación General CSIC.

La Fundación General CSIC (FGCSIC) es una entidad privada sin ánimo de lucro creada en el año 2008 por iniciativa institucional conjunta del CSIC y de sus patronos fundacionales. Su objetivo es el de promover la colaboración público-privada en el entorno de la investigación científica, la innovación y la puesta en valor del conocimiento.

El Profesor Torrecillas llega a la Fundación General CSIC en enero de 2021 tras su etapa en Bruselas como Delegado ante la UE del CSIC, habiendo ocupado previamente cargos de dirección del Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN) y del Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias (ITMA), ahora integrado en la Fundación IDONIAL. Además de investigador, destaca su faceta emprendedora, siendo fundador entre otras de la empresa Nanoker Research S.L., dedicada a la fabricación de cerámicas técnicas avanzadas, nanocompuestos y nanomateriales para aplicaciones ópticas, biomédicas y en condiciones extremas.

Para el equipo editorial es un honor poder contar con el Prof. Torrecillas para esta entrevista. Hablaremos de la Fundación, de temas de actualidad y, como no, de los nanomateriales.

Preguntas:

La Fundación General CSIC tiene un abanico amplio de actuaciones, ¿cuál es el papel fundamental que desempeña?

La Fundación General CSIC es una entidad privada sin ánimo de lucro que tiene como papel principal reforzar las capacidades del CSIC, actuando especialmente como agente promotor del compromiso público-privado en investigación para conseguir mayor efectividad y penetración en la sociedad de los resultados del mayor organismo de investigación de nuestro país.

En definitiva, nuestro objetivo es el de promover la colaboración público-privada en el entorno de la investigación científica, la innovación y la puesta en valor del conocimiento. Esta colaboración público-privada se puede desarrollar tanto en el marco de la Responsabilidad Social Corporativa (RSC) como en proyectos de inversión, a través de diferentes instrumentos que la Fundación ha desarrollado dirigidos a invertir en la amplia cartera de capacidades científicas y tecnológicas del CSIC.

En un simposio reciente hablaba usted sobre “El valor de la ciencia para la sociedad” ¿Podría compartir con nosotros sus principales conclusiones?

Llevamos muchos años hablando de lo importante que es la INNOVACION para el avance de nuestra

sociedad y de lo importante que es que un servicio o un producto que tiene como origen un conocimiento generado en el ecosistema de innovación sea transferido con éxito a la sociedad.

No obstante, como resulta evidente, no toda la innovación tiene el mismo impacto en la sociedad. Cuando el conocimiento puesto en valor tiene como origen la ciencia y la investigación, se produce la INNOVACIÓN con mayúsculas, se crea riqueza, se crean empleos de calidad y es cuando se repercute directamente en la calidad de vida de los ciudadanos.

Evidentemente cuanto más disruptivo es ese conocimiento, y cuanto más protegido, mejor. Por este motivo, los centros públicos de investigación son una parte esencial de este proceso de la innovación, y por ello es tan importante la relación estratégica de las instituciones públicas de investigación con el resto del ecosistema de innovación.

Como investigador de un centro público y emprendedor, tiene usted una visión muy amplia de la investigación y seguro que nos puede indicar qué falta en España para que la colaboración público-privada sea más “fluida”.

INNOVAR con mayúsculas requiere tres requisitos fundamentales: ciencia excelente, una articulación adecuada del denominado ecosistema de innovación, y por último, la financiación adecuada.

El primer punto no parece un gran problema en nuestro país, es decir, el problema no está en el origen, no está en cómo generamos conocimiento fundamental -de hecho, nuestro país es muy bueno en calidad investigadora-, sino en qué medios y estrategias ponemos a disposición para su transformación en algo útil para la sociedad. Sólo unos datos: a nivel de publicaciones y excelencia investigadora España ocupa un nivel 5 a 10 mundial dependiendo del sector, pasa a un nivel 28 a 35 en protección y cuando hablamos de explotación bajamos al nivel 45-50.

Pero el segundo punto relacionado con la articulación del ecosistema de innovación sí que es un problema. Para mejorar nuestros datos de innovación tenemos que mejorar toda la cadena público-privada, ya que todo va a depender de tener un eslabón más débil que los demás. Y todos los eslabones han de ser revisados, empezando por nuestra propia administración pública, y no es que todo se resuma en aumentar el presupuesto en ciencia y tecnología, ojalá fuera tan fácil, se trata de convencer a todos los ministerios que intervienen de alguna manera en la efectividad de nuestro ecosistema de la necesidad de articular capacidades de gestión específicas para las instituciones de investigación, articular medidas de incentivación del personal investigador cuando su conocimiento es excelente o cuando llega a la sociedad y al mercado. Y algo muy importante, facilitar desde la administración la superación de barreras de tipo regulatorio y de certificación para las PYMES. Esto es crucial en la actualidad, ya que

son las pymes y startup las que están demostrando mayor capacidad innovadora, y en el caso de la salud, y muy en concreto el sector de los dispositivos biomédicos, un pilar y sector imprescindible en nuestra economía, los cambios legislativos a nivel europeo han traído consigo el hecho de que los Organismos notificados estén bloqueados por las grandes multinacionales, que son sus grandes clientes, con lo que estamos perjudicando gravemente e incluso cerrando nuestras PYMES y startup al no poder salir al mercado después de un esfuerzo de inversión en I+D enorme. Muchas empresas en estos sectores cierran sin que ese conocimiento en el que hemos invertido todos los españoles llegue a buen puerto.

Por último, creo que para que la relación público-privada sea más fluida, tenemos que ser innovadores en la forma en la que producimos el conocimiento. Creo firmemente que, aparte de tener un grupo de científicos de excelencia en ciencia básica, hay que diseñar un espacio de co-creación en el que investigadores de ambos sectores públicos y privados, convivan en el día a día en grupos de trabajo (hay experiencias previas en el CSIC, que hemos denominado OpenLabs) con un objetivo de desarrollo común y con una orientación a problemas concretos o a productos específicos. De esta manera, a la vez que se produce el conocimiento se está realizando la denominada transferencia, estaremos mejorando la comunicación y la eficacia de nuestro ecosistema. Para poder hacer esto hay que resolver urgentemente cuestiones legislativas.

En relación con la colaboración Empresas-Centros Tecnológicos-Centros de Investigación/Universidades, ¿cómo valora la iniciativa de reconocer a los investigadores los Sexenios de Transferencia, y qué medidas, posiblemente fiscales o económicas, piensa que se podrían promover o poner en valor, de cara a favorecer la transferencia de conocimiento al sector productivo?

En relación a los sexenios de Transferencia, aunque ha sido una iniciativa muy bien intencionada, creo que hay que revisar por completo los mecanismos de incentivación del personal investigador en general. Valoro por igual al investigador que es capaz de generar ciencia básica de gran calidad, como al que es capaz de generar una patente que una vez licenciada genera grandes recursos para su institución, o aquel que tiene una contribución significativa a la solución de un problema de impacto en nuestra sociedad. El problema reside en poder realizar una evaluación justa y en disponer de los mecanismos legales que te permitan premiar estas actitudes y estos resultados sin limitaciones absurdas como las que tenemos en las leyes actuales.

En cuanto a las medidas fiscales o económicas de cara a favorecer la transferencia del conocimiento al sector productivo, aquí está creo una de las claves que tenemos que resolver. En general, para incentivar las inversiones privadas en I+D+i desde la administración pública encontramos dos mecanismos, más o menos efectivos. En primer

lugar, el mecanismo más tradicional, consiste en la subvención de la actividad investigadora. La subvención resulta ser un mecanismo que presenta muchas limitaciones a la hora de incentivar la inversión del capital privado en proyectos de I+D+i con un nivel de desarrollo tecnológico bajo, como son los proyectos denominados de pre-semilla y semilla. Las subvenciones se pueden acometer mediante ayudas a fondo perdido (las menos) o principalmente, como subvenciones a los puntos de interés de préstamos, denominados préstamos blandos, lo que deriva en la necesidad de amortizar dichos préstamos en un plazo determinado. Al respecto de las subvenciones a fondo perdido concedidas al sector privado, en primer lugar, se da la circunstancia de que tradicionalmente el control del uso correcto de los fondos ha sido precariamente controlado por las agencias financiadoras que los han repartido. Esta precariedad se debe al hecho de que los mecanismos de control tienen un alcance limitado y su gestión, ante un alto número de operaciones que controlar, es técnicamente muy complejo. Todo esto nos lleva a concluir que, en el ámbito privado, las subvenciones son un mecanismo de eficacia limitada o lo que es lo mismo, ineficiente, para estimular el crecimiento en la inversión privada en I+D+i, y así estimular el crecimiento de nuestras empresas y como consecuencia nuestra economía. Por otro lado, teniendo en cuenta todo esto, parece lógico pensar que la inversión privada en proyectos subvencionados no resulta atractiva para el sector financiero, ya que debido a que lo que se busca es exclusivamente rentabilidad a la inversión, es necesario que ese conocimiento se ponga en valor de alguna manera o bien se consiga alcanzar el mercado para obtener EBITDAS positivos, cosa altamente difícil en el caso de proyectos semilla. Por otro lado, los planes de negocio son muy prematuros y el riesgo excesivamente alto.

Ante esta situación, con el fin de movilizar inversión privada que haga posible la llegada al mercado y a la sociedad de aquellos avances científicos y tecnológicos que se abordan tanto desde el sector público como el privado, habría que centrarse en medidas que aseguren cierta rentabilidad en la inversión o que, al menos, reduzcan el riesgo. Por este motivo parece lógico pensar que, si se dirige la ayuda hacia la inversión que pretende maximizar las posibilidades de que ese dinero invertido devuelva los réditos esperados, implicará aumentar las posibilidades de que proyectos de alto riesgo lleguen a buen fin, que es de lo que se trata.

Por lo tanto, si descartamos las subvenciones como medio para incentivar la inversión privada en proyectos pre-semilla y semilla, debemos de atender a incentivos de inversión privada por la vía de los beneficios fiscales. En España, en lo que respecta a las inversiones en I+D+i, nos encontramos con los que se encuentran en los artículos 35 y sucesivos de la Ley sobre el Impuesto de Sociedades. Encontramos también particularidades al respecto

de la amortización de los inmovilizados derivados de estos proyectos por cuanto cuentan con libertad de amortización, lo que puede ser, en un momento dado, otro beneficio fiscal.

En lo que se refiere a los incentivos de Inversión en I+D+i, desde 2014 la Agencia Tributaria viene admitiendo estructuras de inversión en I+D+i iguales a las utilizadas en el sector cinematográfico y a las de inversión en embarcaciones, que llevaban años implantándose y que se han implantado también en el sector de las artes escénicas, en especial, en el campo de los festivales.

De hecho, diversas consultas a la Dirección General de Tributos han admitido para los desarrolladores de un proyecto I+D+i la monetización a corto plazo de los beneficios fiscales de una inversión de estas características. La fórmula se basa en la particular transparencia y flexibilidad que tienen las Agrupaciones de Interés Económico (AIE), por la cual, los resultados al final de cada periodo fiscal de estas entidades se atribuyen directamente a los socios que lo fueran a fecha 31 de diciembre del periodo de inversión.

Y ¿por qué esta vía de financiación de la I+D+i es adecuada? Pues porque por un lado el inversor privado tiene el incentivo de aportar capitales a proyectos de I+D+i, ya que, aunque no obtenga una rentabilidad traducida en dinero, la obtiene vía beneficios fiscales aplicables en el momento de la liquidación del correspondiente impuesto de la renta o de sociedades. Por otro lado, el profesional científico que monta una startup tiene también un incentivo para lanzarse a invertir en un proyecto I+D+i, pues sabe que va a poder monetizar a corto plazo los beneficios fiscales de la inversión realizada, con lo que recuperará parte de la inversión o completará la inversión ya realizada. Y finalmente, la AEAT se asegura la tributación de la rentabilidad obtenida por el inversor, a la vez que incentiva la inversión en proyectos por el bien público general.

Pero este modelo de incentivo de inversión en I+D+i tiene un obstáculo que impide su total popularización: la seguridad jurídica de la obtención de los beneficios fiscales y de la propia estructura fiscal para monetizarlos. Mientras que las estructuras basadas en la incentivación de inversiones en el sector cinematográfico y en las artes escénicas cuentan con un documento ex post regulado legalmente que confirma la realidad de la inversión bonificada, la inversión en I+D+i no cuenta con un solo documento ex post regulado que pueda ser aportado a la AEAT y que acredite, de manera indubitada, la realización del proyecto en los términos establecidos para que se reconozca el incentivo fiscal.

Esta inseguridad jurídica es real, ya que se deja al arbitrio de un inexperto, como es el actuario tributario, la validación a priori de la ejecución de un proyecto de I+D+i de la que depende la rentabilidad de un inversor privado. Se trata de un riesgo inaceptable para un inversor privado ajeno al sector científico y más, cuando se está invirtiendo en proyectos pre-semilla o semilla. Esto es algo que tenemos que solucionar lo

antes posible, y sólo lo conseguiremos sentándonos, dialogando entre ministerios y alcanzando acuerdos que convenzan a todos.

La movilización de la ciencia, de sus recursos y de los investigadores ha sido extraordinaria durante el periodo de la pandemia de la COVID. ¿Cree que esto ha sido pasajero o ven ustedes en la Fundación que ha significado un paso adelante para la ciencia y la investigación en España?

Se ha demostrado durante estos casi dos años que las instituciones y las personas son capaces de dar lo máximo ante una alerta como esta, en la que la salud ha estado tan comprometida. Pero los problemas a los que he hecho mención anteriormente, y que tienen que ver con los corsés administrativos, con la falta de una legislación adecuada o con la inseguridad jurídica, se mantienen y, por lo tanto, mientras no seamos capaces de introducir soluciones nos mantendremos en el mismo lugar en el que estábamos antes de la pandemia. Sin embargo, lo que sí ha cambiado es la percepción de la utilidad de la ciencia. Los ciudadanos están más convencidos que nunca de la necesidad de invertir en un buen sistema de ciencia y tecnología, de mejorar lo que tenemos, que es bueno sin lugar a dudas, pero que requiere una actualización, lo mismo que han hecho muchos países de nuestro entorno.

Su investigación se ha desarrollado en el ámbito de los nanomateriales y con una gran actividad en las aplicaciones biomédicas. ¿Cuál diría usted que ha sido su mayor logro en este campo?

Si hay algo que me llena de satisfacción es ver que se ha recorrido toda la carrera de valor en el desarrollo de un producto innovador que resuelve un grave problema de nuestra sociedad y es la incidencia de la enfermedad periodontal en la viabilidad de las soluciones de reconstrucción con implantes. De 2001 a 2005 coordiné un proyecto europeo llamado Bioker en el que desarrollamos unos nuevos materiales nanocompuestos cerámicos mediante una nueva vía coloidal de síntesis de polvos cerámicos nanoestructurados que constituyó la tesis doctoral de uno de mis doctorandos, el alemán Martin Schell, y dos patentes internacionales. De 2005 a 2009, y de nuevo en el marco de un proyecto europeo de investigación llamado IP Nanoker coordinado por el CSIC, aplicamos estos nanomateriales al desarrollo de un nuevo implante cerámico. Estos trabajos de investigación constituyeron otras dos patentes y las tesis doctorales de otros dos investigadores, Lidia Goyos y Sergio Rivera. En 2011 se constituyó la startup Nanoker Research a la que se incorporaron estos dos investigadores y, tras 7 años de trabajo intenso, se consiguió la financiación en el programa del EIC-SMEInst-2018-2020, que nos permitió realizar los ensayos clínicos y la definición del implante INPERIO en una colaboración extraordinaria con el Dr. Roberto López-Píriz, y que saldrá próximamente al mercado gracias a la licencia en exclusiva de las patentes del CSIC y a una simbiosis perfecta entre

el sector público y el privado. Creo de verdad que este es el mayor logro de mi equipo multidisciplinar de investigación, y evidentemente me llena de satisfacción.

En base a su experiencia, y dado el interés de los lectores del Boletín en el ámbito de la ciencia y tecnología de los materiales de carbono ¿Qué opinión tiene usted sobre el papel que los (nano)materiales de carbono tienen/ podrían tener en dichas aplicaciones?

Hay una multitud de industrias y tecnologías, incluidas la electrónica, la automotriz, la aeroespacial, la medicina, la energía, los compuestos poliméricos, la tecnología inalámbrica, la filtración y los recubrimientos, entre muchas otras, que van a sufrir una gran revolución como consecuencia de la irrupción de los materiales de carbono en sus procesos productivos. Destaca evidentemente el grafeno como la gran estrella en el campo de los materiales de carbono.

Existen más de 250 empresas que producen grafeno o desarrollan aplicaciones, en colaboración con decenas de multinacionales que realizan I+D sobre estos materiales. Muchas empresas emergentes que desarrollan aplicaciones de grafeno han recibido financiación multimillonaria y los productores de grafito también se han introducido en el mercado. Y, sin embargo, relativamente pocos productos de grafeno han llegado al mercado, y hasta hace poco se limitaban principalmente a la producción de aditivos de grafeno para mejorar aspectos como la tenacidad, la conductividad o la flexibilidad.

Los procesos de producción de bajo coste deben desarrollarse más, y deben ser a la vez escalables y adecuados para su integración con los procesos y normativas de fabricación existentes. Los desafíos para integrar consistentemente el grafeno en productos, ya sea como compuestos de grafeno o componentes de grafeno, también tienen aún un largo recorrido y muchas oportunidades.

El principal crecimiento a corto y medio plazo, las aplicaciones más rentables y de alto volumen en grafeno y materiales 2D se observarán en sensores y membranas de desalinización. Otras aplicaciones de alto valor se encuentran en aplicaciones de electrónica orgánica (OLED, pantallas y fotovoltaica solar), semiconductores y biomedicina. Pero para que el grafeno alcance su potencial excepcional, se deben superar varios desafíos importantes en aplicaciones de alto valor añadido del grafeno, como son los transistores de alta frecuencia o las pantallas táctiles, aplicaciones que desgraciadamente aún no han alcanzado un desarrollo comercial y de mercado, debido a los altos costes de producción y a los problemas de escalabilidad de los métodos de síntesis actuales.

Por todo ello, aun es difícil predecir la forma exacta de la próxima industria del grafeno, pero independientemente de los detalles, para el mundo en general, los beneficios del grafeno probablemente se harán evidentes dentro de la próxima década. En cuanto a otros materiales de carbono, no cabe duda

que ya están en nuestras vidas y han revolucionado sectores estratégicos como puede ser el aeronáutico.

Teniendo en cuenta su conocimiento de la investigación no solo en nuestro país, sino también en Europa tras su paso por Bruselas como delegado del CSIC, nos gustaría preguntarle cómo valora la coordinación/ cooperación en investigación entre los distintos países europeos y, en particular, el papel de España en la UE.

Recuerdo en el año 1986 estar en Bruselas en el marco de una reunión del primer proyecto EURAM español, en el primer o segundo programa marco de investigación, liderado por el Prof. J.S. Moya del CSIC. En una cena que mantuvimos con Mr. Nosbush, de la Comisión Europea, el Prof Moya le preguntó: ¿qué cree usted que es lo más importante de todo lo que estamos haciendo ahora que empezamos a colaborar en este tipo de proyectos internacionales? La respuesta fue “pues creo que lo más importante es que hoy estamos aquí cenando juntos investigadores y estudiantes de la academia y expertos de la industria de 6 países de la UE y estamos intercambiando experiencias y acostumbándonos a seguir haciéndolo para siempre”. No se me olvidará y lo pienso muy a menudo en mi trabajo. Ya nos parece totalmente normal descolgar el teléfono y llamar a otra institución o a otra empresa en el otro lado de Europa y preguntar si quieren colaborar en un proyecto conjunto de investigación y desarrollo. España es muy activa en Europa en muchos programas. Tenemos que mejorar mucho en el liderazgo de plataformas público-privadas y en las acciones de lobby necesarias en torno a las instituciones presentes en Bruselas. Pero creo que la participación de nuestras instituciones en los distintos programas marco de investigación nos ha ayudado a sobrevivir y mejorar, a pesar del bajo nivel de inversión y a lo poco que se ha cuidado el papel que jugaba la I+D en nuestro futuro durante los últimos 15 años.

Estos días, se ha celebrado la COP26 en Glasgow no exenta de controversia. Primeramente, nos gustaría saber su opinión sobre el papel de la investigación científica ¿está suficientemente representada en esta cumbre? Desde la FGCSIC, ¿cómo afrontan el gran reto de la mitigación del cambio climático?

China y Estados Unidos son los dos mayores emisores de gases de efecto invernadero del mundo, por lo que cualquier intento de abordar la crisis climática deberá implicar grandes recortes de emisiones de estas dos naciones. Ambos son dos potencias mundiales en investigación y se encuentran inmersos en una guerra tecnológica sin precedentes. En mi opinión, lo que necesitamos es que una parte de los recursos que se están utilizando para acelerar el desarrollo tecnológico en comunicaciones y tecnologías emergentes se dedique a investigar sobre las posibilidades de eliminar el uso de los combustibles fósiles. ¿Por qué no lo hacen? Pues porque ninguno de estos dos países quiere perder ni una pizca de competitividad

en la guerra comercial y tecnológica. Creo que este problema tiene una muy difícil solución y el resto de países podemos tomar todas las medidas que queramos, pero perderemos competitividad y encima no solucionaremos el problema. Son los dos grandes los que tienen que actuar, y ambos tienen grandes planes de infraestructuras para los próximos años en los que se requieren ingentes cantidades de hormigón y acero, ambos responsables en parte de las grandes emisiones de gases de efecto invernadero. En fin, son el problema y tienen la solución, pero prefieren arriesgar y perderlo todo. Una pena.

Por último, cuál es el principal hito que aspira conseguir como director de la Fundación General CSIC.

Quizás el proyecto que más me motiva en mi trabajo como director de la FGCSIC es el de solucionar uno de los problemas fundamentales en el proceso de valorización de la ciencia que se hace en el CSIC. Aunque las inversiones en Europa para transferencia tecnológica en capital semilla están en el radar de algunos inversores, la investigación académica a menudo está considerada como “excesivamente novedosa” o de “riesgo excesivo”, como para ser transferida fuera del laboratorio de investigación, y resulta muy difícil que sea financiada por inversores de perfil tradicional. Sin embargo, el conocimiento y las nuevas tecnologías que se desarrollan en el seno de los organismos públicos de investigación como el CSIC y las Universidades, sólo pueden mostrar su potencial si se vuelven atractivos para la industria, para empresas o para inversores intermedios, y para eso se requiere financiación.

Aquí es donde debemos actuar, justamente en el punto esencial que puede y debe resolver el problema. La FGCSIC es una entidad enlace de colaboración público-privada creada hace 11 años por iniciativa del propio CSIC para incrementar el valor económico y social de las investigaciones del CSIC, con objeto de conseguir mayor efectividad y penetración en la sociedad de los resultados de su actividad. La Fundación General CSIC está en estos momentos creando una Sociedad Gestora de Entidades de Capital Riesgo que sea una estructura de transferencia de tecnología financieramente sostenible. Estamos creando un instrumento de inversión dirigido a etapas muy tempranas de desarrollo empresarial, que invierta en aquellos resultados, proyectos o empresas emergentes, del CSIC y su entorno, que requieran una prueba de concepto o estén en un nivel de pre-semilla, semilla o post-semilla, y que los lleve a rondas de inversión posteriores, donde estas startup ya puedan ser financiadas por inversores más convencionales de capital riesgo / capital privado, o bien acompañar a las empresas objeto de inversión cuando éstas vayan superando los hitos establecidos en su plan de negocio hasta que, eventualmente, se pueda producir una desinversión que permita rentabilizar la inversión acometida asegurando la puesta en valor en el mercado del conocimiento generado en el

CSIC y su entorno.

Validation of the electrochemical technology for the regeneration of activated carbon at bench-scale

Validación de la tecnología electroquímica para la regeneración de carbón activado a escala de banco

Borja Ferrández Gómez^a, Diego Cazorla Amorós^b, Emilia Morallón^{a,*}

^a Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA) and Department of Physical Chemistry, University of Alicante, 03080 - Alicante, Spain. borja.ferrandez@ua.es, morallon@ua.es

^b Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA) and Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, 03080 - Alicante, Spain. cazorla@ua.es

Abstract

The validation study of the electrochemical regeneration process of activated carbons (AC) used in water treatment plants saturated under real conditions has been carried out. The study has been performed using a bench-scale electrochemical reactor and the recovery of the porous texture has been analysed. Saturated AC from different brands and manufacturing methods have been studied. The results showed that it is easier to recover the porosity of the AC prepared by agglomeration than those produced by direct activation process. In addition, it is shown that the larger the surface area of the spent AC, the better is the regeneration efficiency achieved. Specifically, to reach a good regeneration efficiency, the S_{BET} of the spent sample should be higher than 600 m²/g. This is a similar value as that requested by the thermal regeneration companies for a successful regeneration of the AC.

Resumen

El estudio de validación del método electroquímico a escala de banco para la regeneración de carbones activados (CA) utilizados en condiciones reales en plantas de tratamiento de agua se ha realizado empleando CAs de distinta procedencia y forma de fabricación. Los resultados mostraron que los CAs preparados mediante aglomeración presentaron una mayor facilidad para la recuperación de la textura porosa que los fabricados mediante el proceso de activación directa. Además, se pone de manifiesto que, a mayor área superficial del CA usado, mayor es la eficiencia de la regeneración electroquímica. En concreto, se ha determinado que, para lograr una buena eficiencia de regeneración, el S_{BET} del CA gastado debe ser superior a 600 m²/g. Este valor es el mismo que piden las empresas de regeneración térmica para que la regeneración del CA tenga éxito.

1. Introduction

Adsorption is considered a cost-effective and reliable method for wastewater treatment [1,2], achieving a removal efficiency of 99.9% [1]. Therefore, the United States Environmental Protection Agency declared the adsorption process one of the best techniques for water treatment [1,3]. One of the most used adsorbents is AC due to its lower price, which is 20% lower than zeolite or polymeric-based adsorbents [4].

AC production worldwide is estimated over 300000 tons/year [5], increasing by around 10% each year [6]. The AC are produced from different precursors such as bituminous coal, lignite, peat, coconut and almond husks [5,7]. The synthesis of AC consists of two basic steps: carbonisation and activation [8]. Carbonisation aims to reduce the volatile content of raw materials by pyrolysis of carbon precursors. Regarding activation, a process that is considered more important than carbonisation in terms of the final properties of AC, it is carried out to develop the porosity of the AC by opening closed pores and generating new ones [9].

It is important to highlight that ACs can be classified according to their manufacturing process into agglomerate (also called re-agglomerate) and direct activation. The agglomeration process consists of six steps: 1) pulverisation, 2) addition of binder, 3) re-agglomeration into briquettes, 4) grinding, 5) carbonisation and 6) activation of the carbon material [10]. In direct activation, the first three agglomeration steps are skipped and production starts with the grinding of the initial material [10].

The aim of this work was to validate the electrochemical technology for the regeneration of spent AC. Different ACs saturated in drinking water treatment plants (DWTP) in Portugal and Spain under real conditions were used. The electrochemical reactor used is a parallel plate electrodes reactor at bench-scale with 3.5 kg of AC capacity [11].

2. Experimental

2.1. Materials

The granular AC samples used were collected from different industries in Spain and Portugal saturated during 3-10 years in real conditions. The ACs studied were: AquaSorb®F23 (agglomerated) from Spain; this AC sample was named as F23_S. PQ-0602-04® (direct activation) from Spain; this AC sample was named as PQ. M950® (direct activation) from Spain La Presa; this AC sample was named as M950. AquaSorb®F23 (agglomerated) Portugal; this AC sample was named as F23_P. Carbsorb®30 (agglomerated) from Portugal; this AC sample was named as C30. Filtrasorb®TL820 (agglomerated) from Spain, which was used in the DWTP after a thermal regeneration and a *make-up* treatment with 10% Norit1020® (agglomerated); this AC sample was

named as TL820.

Sulphuric acid (H_2SO_4) was used for preparing all the aqueous electrolyte solutions using tap water. Two commercial electrodes were used, Ti mesh fully platinised (Pt/Ti) as anode and 304-stainless steel (SS) as cathode, both had a thickness of 1.5 mm with a geometrical area of 675 cm².

2.2. Electrochemical regeneration of activated carbon

To validate the electrochemical method at bench-scale, the parallel plate electrodes prototype previously described was used and we applied some of experimental parameters optimised in Ferrández-Gómez et al., (2021) [11,12]. Thus, 3.5 kg of spent AC was located in the cathodic compartment, connected through a cationic membrane and a constant current of 16.9 A, which corresponds to a current density of 250 A/m², was applied during 4 h of regeneration time. The separation between electrodes was set to 10.5 cm and the spent AC was in contact with the cationic membrane and the cathode; the height of the resulting AC bed was 13.5 cm and a volume of 18 L of electrolyte per tank was employed. Table 1 summarises the different operating conditions that have been tested for the AC regeneration at kg-scale using a bench-scale electrochemical reactor. The table also includes the initial and final voltages of the cell.

Table 1. Experimental parameters for the validation process at bench-scale using parallel plate electrodes reactor.

Tabla 1. Parámetros experimentales para el proceso de validación a escala de banco empleando un reactor de electrodos planos paralelos.

Variable	BSV_1	BSV_2	BSV_3	BSV_4	BSV_5	BSV_6	Units
AC sample	F23_S	PQ	M950	F23_P	C30	TL820	
[H ₂ SO ₄]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	M
Electrolyte flow	400	400	400	400	400	400	L/h
Cathode	SS	SS	SS	SS	SS	SS	
Anode	Pt/Ti	Pt/Ti	Pt/Ti	Pt/Ti	Pt/Ti	Pt/Ti	
Current	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	A
V _o -V _f	6.0-5.5	7.5-7.0	6.5-6.0	6.5-6.0	5.5-5.0	5.5-5.0	V

Regenerated AC samples were taken at different times of electrochemical treatment from several points of the AC bed. After each experiment, ACs were rinsed with deionised water until pH 7 and dried at 70 °C overnight.

2.3. Characterisation of the activated carbon samples

The porous texture of pristine, spent, and regenerated AC samples was determined by N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C using an automatic adsorption system (Autosorb-6B, Quantachrome Corporation, USA). 100 mg of sample was outgassed at 150 °C under vacuum for 8 h. Total volume of micropores (V_{DR,N₂}) was calculated applying the Dubinin-Radushkevich equation, the volume of mesopores (V_{meso}) was calculated by subtraction of

the adsorbed volume at relative pressures of 0.9 and 0.2 [13] and the apparent specific surface area (S_{BET}) was determined by the Brunauer-Emmet-Teller equation [14]. The pore size distribution (PSD) was calculated by applying the bidimensional non-local density functional theory method (2D-NLDFT) to the N₂ adsorption isotherm using SAIEUS software (version 2.0, Micromeritics Instrument Corp. 2000-2015) [15].

2.4. Evaluation of the efficiency of electrochemical regeneration

The percentage of recovery of porosity (%RP) was calculated as the ratio of regenerated to pristine BET surface area according to the equation (1), and it is the parameter used for evaluation of the recovery of porosity in the regeneration treatment:

$$\%RP = \frac{S_{BET \text{ of regenerated AC}}}{S_{BET \text{ of pristine AC}}} \cdot 100 \quad (1)$$

In this study, it has been considered that the AC is regenerated when the %RP is higher or equal to 80%.

3. Results and discussion

Table 2 summarises the main textural properties (S_{BET}, V_{meso} and V_{DR,N₂}), as well as the quantification of the %RP, calculated from the analysis of N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for the pristine, spent and regenerated samples between 1-4 h.

The results for the spent ACs show a clear decrease in porosity in comparison to the pristine ACs. It must be noted that the porosity available in the spent ACs is higher than 600 mg/g iodine number [16] (it is also considered BET surface areas higher than 600 m²/g); this is the minimum value set by the companies to be able to carry out the thermal regeneration. Thus, ACs with iodine numbers below this value are not regenerated.

Specifically, for BSV_1, the S_{BET} of the pristine AC sample decreased from 995 to 790 m²/g for the spent

AC, whereas the micropore volume had a reduction from 0.40 to 0.32 cm³. Regarding the changes in BSV_2, the S_{BET} of the pristine AC sample decreased from 960 to 645 m²/g for the spent AC and, accordingly, the micropore volume had an important decrease (from 0.38 to 0.22 cm³/g). For BSV_3 sample, the S_{BET} of the pristine AC sample diminished from 890 to 620 m²/g for the spent AC, whereas the micropore volume decreased from 0.36 to 0.25 cm³. Regarding the characteristics in BSV_4, the S_{BET} of the pristine AC sample changed from 995 to 765 m²/g for the spent AC, while the micropore volume decreased from 0.40 to 0.31 cm³/g. For BSV_5, the initial surface area of 1000 m²/g decreased to 650 m²/g after its use in the DWTP. Finally, for BSV_6 AC, that comes from a thermal regeneration treatment,

the S_{BET} of the pristine AC sample decreased from 945 to 700 m²/g, whereas the micropore volume had a smaller variation from 0.33 to 0.27 cm³/g compared to the other ACs. In all the cases, the change in V_{meso} is very small for the spent AC compared to the pristine material.

Table 2 shows the results obtained for AC obtained after the electrochemical regeneration at different times. Regarding the BSV_1 sample, agglomerated AC, at the end of the 1st h of the experiment, an increase of S_{BET} from 790 to 885 m²/g was achieved. The maximum %RP was reached after 4 h of treatment, reaching a value of 91%. The micropore volume for the regenerated samples was partially recovered (Table 2).

Table 2. Porous texture characterisation of activated carbons by N₂ adsorption-desorption isotherm at -196 °C for validation process of electrochemical regeneration method at bench-scale.

Tabla 2. Caracterización de la textura porosa de los carbones activados mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para la validación del proceso de regeneración electroquímica a escala de banco.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{DR,N2} (cm ³ /g)	%RP
BSV_1				
Pristine	995	0.04	0.40	
Spent	790	0.03	0.32	
Reg-1h	885	0.03	0.35	89
Reg-2h	890	0.04	0.36	89
Reg-3h	830	0.03	0.33	83
Reg-4h	905	0.04	0.36	91
BSV_2				
Pristine	960	0.06	0.38	
Spent	645	0.05	0.22	
Reg-1h	655	0.05	0.22	68
Reg-2h	680	0.06	0.24	71
Reg-3h	700	0.05	0.24	73
Reg-4h	695	0.05	0.25	72
BSV_3				
Pristine	890	0.05	0.36	
Spent	620	0.06	0.25	
Reg-1h	550	0.05	0.22	-
Reg-2h	600	0.04	0.24	-
Reg-3h	645	0.07	0.26	73
Reg-4h	720	0.07	0.29	81
BSV_4				
Pristine	995	0.04	0.40	
Spent	765	0.05	0.31	
Reg-1h	960	0.06	0.40	97
Reg-2h	955	0.06	0.39	96
Reg-3h	960	0.06	0.40	97
Reg-4h	820	0.05	0.34	82
BSV_5				
Pristine	1000			
Spent	650	0.08	0.26	
Reg-1h	695	0.08	0.28	70
Reg-2h	820	0.10	0.30	82
Reg-3h	710	0.08	0.27	71
Reg-4h	725	0.09	0.27	73
BSV_6				
Pristine	945	0.09	0.33	
Spent	700	0.08	0.27	
Reg-1h	800	0.10	0.28	85
Reg-2h	800	0.08	0.28	85
Reg-3h	805	0.09	0.28	85
Reg-4h	820	0.09	0.30	87

On the other hand, and as can be seen in Table 2, it was not possible to recover the textural properties of the BSV_2 sample, manufactured by direct activation technology. The maximum %RP obtained was 73%, and it was reached after 3 h of electrochemical treatment. Regarding BSV_3 sample, manufactured also by direct activation, some regeneration is not observed until the fourth hour of treatment, where 81% regeneration was reached, with a smooth recovery of the porosity. As shown in Table 2, this increase in porosity seems to be due to both the in the volume of micropores and mesopores. It must be noted that the surface area of both spent AC is very close to the limit imposed by the thermal regeneration companies to assure an efficient regeneration of the AC.

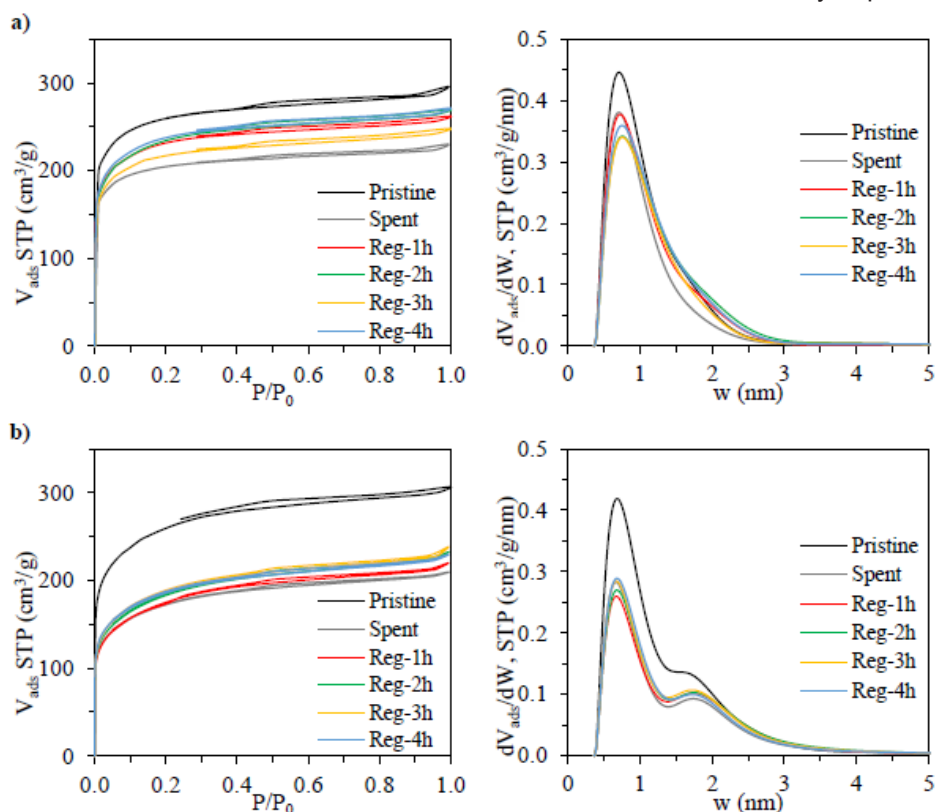
In the case of BSV_4 sample, agglomerated AC, the maximum value of %RP, 97%, is reached after the first hour of treatment and remained constant until the third hour of treatment. It must be noted that the volume of micropores for the regenerated samples reaches the value for the pristine AC. Interestingly, after the fourth hour of treatment the porosity of the AC decreases what can be a consequence of the adsorption of molecules generated during the regeneration treatment due to the long contact time of the experiment. However, some contribution from other mechanisms such as degradation of the AC due to the prolonged electrochemical treatment cannot be discarded. In summary, it should be highlight that the porosity of this AC is fully recovered after 1 h of process.

For the BSV_5 sample, agglomerated AC, an electrochemical regeneration efficiency of 82% was reached in the second hour of the experiment, increasing the S_{BET} from 650 to 820 m^2/g .

In relation to the regeneration attained for BSV_6 sample, which was previously thermally regenerated and after a make-up, it can be seen that, after the 1st h of the treatment, an increase of S_{BET} from 700 to 800 m^2/g was obtained. The maximum %RP was reached after 4 h of electrochemical treatment (%RP= 87% and the micropore volume is close to that of the starting material).

Figure 1 shows the N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C and PSD profiles. All the isotherms were type I [17] corresponding to essentially microporous ACs; the small slope for relative pressures above 0.2 and the small hysteresis, show that the contribution of mesopores is not important, in agreement with data in Table 2. Figure 1 also contains the PSD calculated for each sample.

In all the cases except for sample BSV_4 (Figure 1d), the isotherms for the pristine, spent and regenerated AC had a similar shape, but different adsorption capacities due to the different degree of micropores filling or blockage by adsorbed species. Interestingly, electrochemical regeneration of sample BSV_4 produces materials with similar adsorption capacity but with wider knees and higher slope at relative pressures higher than 0.2 in the N_2 adsorption isotherms. This indicates that the electrochemical regeneration produced some widening of the porosity of the AC. This widening of porosity suggests that some carbon gasification may occur as consequence of the surface oxidation processes that may happen with the oxidising species formed in the cathode from oxygen molecules dissolved in the electrolyte. It seems that this specific AC is the one with the highest reactivity although it cannot be discarded that this mechanism may have a significant contribution in the electrochemical regeneration that is detrimental towards the desired recovery of porosity.



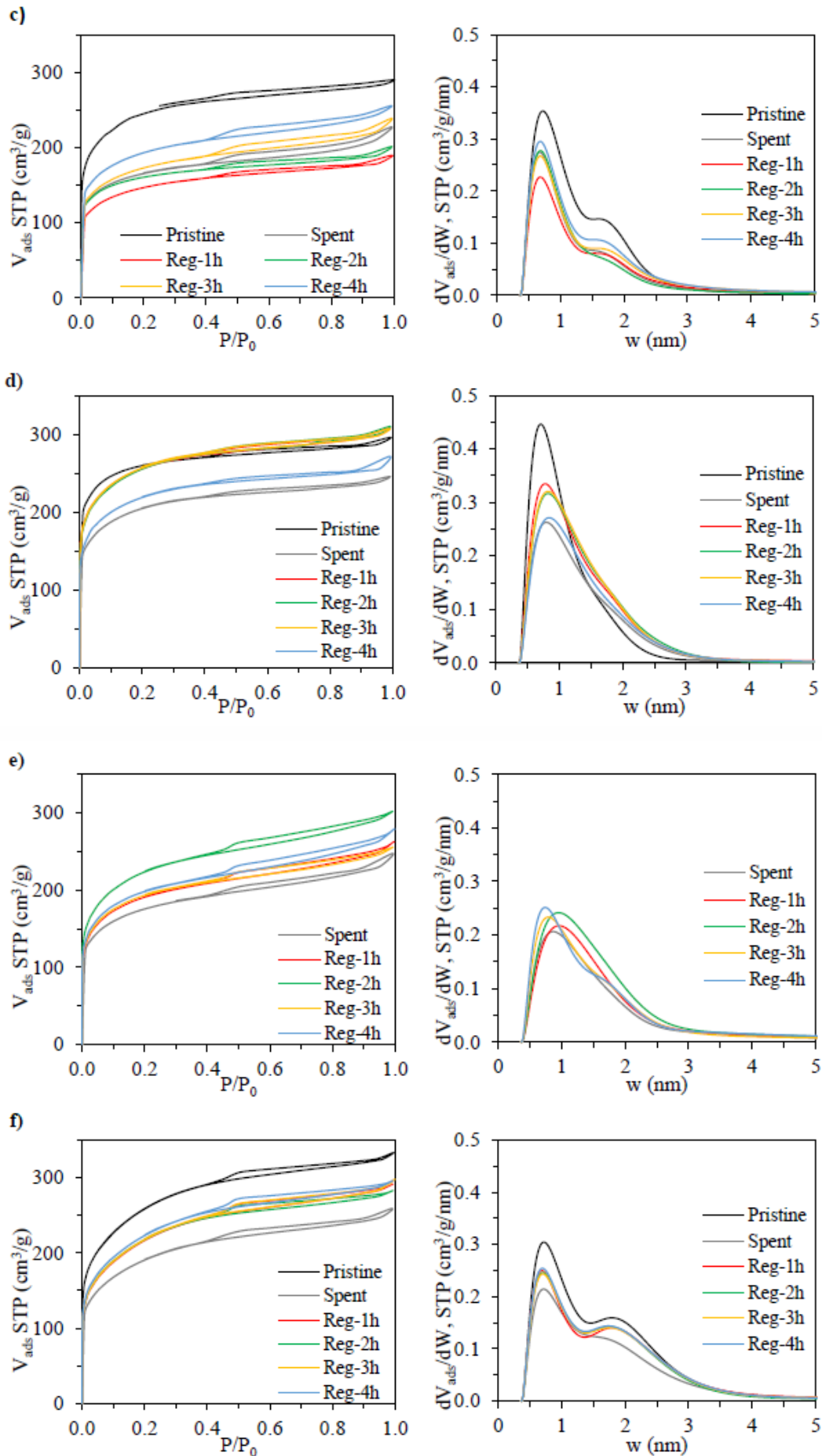


Figure 1. N_2 adsorption-desorption isotherm at -196°C and PSD profile for samples obtained for validation study at bench-scale from: a) BSV_1, b) BSV_2, c) BSV_3, d) BSV_4, e) BSV_5 and f) BSV_6 experiment.

Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a -196°C y PSD para las muestras obtenidas en el estudio de validación a escala de banco para los experimentos: a) BSV_1, b) BSV_2, c) BSV_3, d) BSV_4, e) BSV_5 y f) BSV_6.

4. Conclusions

The validation study of the electrochemical regeneration method applied to different spent ACs used in water treatment plants has allowed us to conclude that, in order to achieve a good regeneration efficiency, the S_{BET} of the spent AC should be higher than $600 \text{ m}^2/\text{g}$. This value is the same as that requested by thermal regeneration companies. Regeneration of agglomerated ACs is much more efficient than for AC prepared by direct activation method, reaching recoveries of porosity which, in some cases, is above 90%. However, it must be noted that the porosity of the spent ACs prepared by direct activation used in this study is very close to the limit imposed for the thermal regeneration. To get a conclusion about the feasibility of electrochemical regeneration of AC prepared by direct activation, materials with smaller decrease in porosity should be studied. Each spent AC needs a particular study of the experimental conditions for performing the electrochemical regeneration. Specifically, regeneration time must be controlled to avoid further degradation of the AC.

Acknowledgements

This work was supported by the European Union-Horizon 2020(PORTABLECRAC - SPIRE09 - 2017 No768905).

References

- [1] Rashid R, Shafiq I, Akhter P, Iqbal MJ, Hussain M. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021; 28:9050–9066.
- [2] Liu Q, Zhou Y, Lu J, Zhou Y. Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review. *Chemosphere.* 2020; 241:125043.
- [3] Anil I, Gunday ST, Bozkurt A, Alagha O. Design of crosslinked hydrogels comprising poly(vinylphosphonic acid) and bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as an efficient adsorbent for wastewater dye removal. *Nanomaterials.* 2020; 10.
- [4] Rashidi NA, Yusup S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chem. Eng. J.* 2017; 314:277–290.
- [5] González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018; 82:1393–1414.
- [6] Zanella O, Tessaro IC, Féris LA. Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. *Chem. Eng. Technol.* 2014; 37:1447–1459.
- [7] Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, Javedan G, Ali I, Sillanpää M. Methods for preparation and activation of activated carbon: A review. *Environ. Chem. Lett.* 2020; 18:393–415.
- [8] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. *Activated carbon.* Elsevier. 2006.
- [9] Gao Y, Yue Q, Gao B, Li A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Sci. Total Environ.* 2020; 746:141094.
- [10] McNamara JD, Franco R, Mimna R, Zappa L. Comparison of activated carbons for removal of perfluorinated compounds from drinking water. *AWWA.* 2018; 110:E2–E14.
- [11] Ferrández-Gómez B, Ruiz-Rosas R, Beaumont S, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. *Chemosphere.* 2021; 264:128399.
- [12] Ferrández-Gómez B, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Feasibility of electrochemical regeneration of activated carbon used in drinking water treatment plant. Reactor configuration design at a pilot scale. *Process Saf. Environ. Prot.* 2021; 148:846–857.
- [13] Lemus-Yegres LJ, Román-Martínez MC, Such-Basáñez I, Salinas-Martínez de Lecea C. Effects of confinement in hybrid diamine-Rh complex-carbon catalysts used for hydrogenation reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008; 109:305–316.
- [14] Lozano-Castelló D, Suárez-García F, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Porous texture of carbons, in: Beguin F, Frackowiak E. (Eds.) *Carbons Electrochem. Energy Storage Convers. Syst.* CRC Press. 2009; 115–63.
- [15] Jagiello J, Olivier JP. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon.* 2012; 55:70–80.
- [16] ASTM D4607-94, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon. *Astm Int.* 1999; 94:1–5.
- [17] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodríguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015; 87:1051–1069.

Regeneración electroquímica de carbón activado usado en plantas potabilizadoras de agua: escalado, optimización y validación de prototipos

Borja Ferrández Gómez

borja.ferrandez@ua.es

Presented in September 2021, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, 03690, Alicante, Spain

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

Objectives and Novelty

Adsorption onto activated carbons (AC) is an established technology to remove pollutants. However, one important drawback is the management of the material once its adsorption capacity is exhausted. Electrochemical regeneration is a greener alternative to the current thermal treatment method, due to the reduction of CO₂ emissions and lower energy consumption. However, this technology presents two main issues: the scaling up of the prototypes and the absence of studies with spent AC from real industries. For this purpose, in this PhD Thesis, the electrochemical regeneration of AC used in real conditions in water treatment plants using four reactors at different scales (Figure 1), has been studied as a more sustainable method.

The specific objectives of the PhD Thesis have been: i) the scaling up of the electrochemical reactors from

a TRL3 to a TRL7; ii) the optimisation of the different experimental variables to reduce the total costs as well as the environmental impact, of the process without affecting the regeneration efficiency (the studied variables are configuration of reactor, electrolyte concentration, cathodic or anodic regeneration, nature and flow rate of the electrolyte, chemical composition of anode and cathode, current density, regeneration time and the origin of the exhausted AC from different drinking water treatment plants); iii) validation of the electrochemical regeneration method of AC in the prototypes at laboratory, bench and pilot plant scales and iv) to study the adsorption capacity of an emerging pollutant such as bisphenol A on the electrochemically regenerated AC to check that the regenerated material can be reused in adsorption processes.

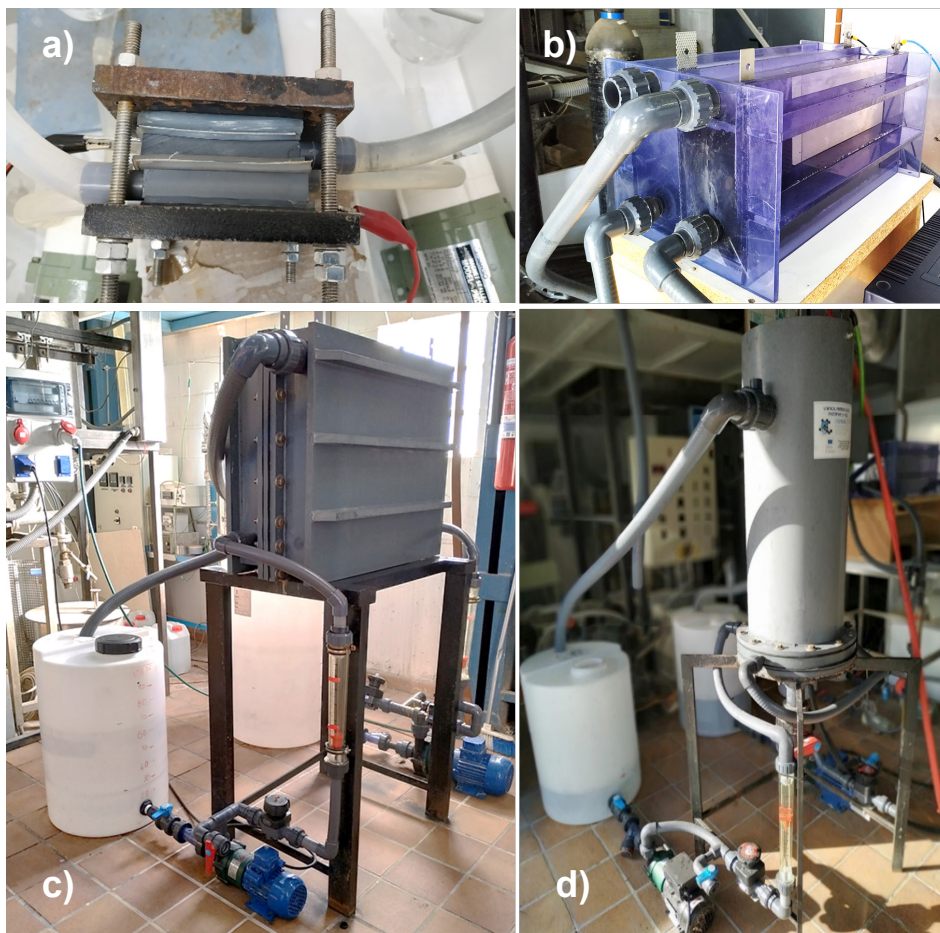


Figure 1. Electrochemical reactors used and developed in this PhD Thesis: a) filter-press cell at laboratory-scale (6 g of AC), b) parallel plate electrode reactor at bench-scale (3.5 kg of AC), c) parallel plate electrode configuration at pilot-plant-scale (15 kg of AC) and d) vertical reactor with concentric cylindrical electrodes configuration at pilot-plant-scale (10 kg of AC).

Results

The scaling-up study done from the laboratory scale reactor, showed that a direct scale-up was not feasible for building an electrochemical reactor at bench scale due to the resulting size and the required current. Therefore, modified upscaling with variation of parameters such as electrode distance, residence time and specific volume of electrolyte in the tank, resulted in easily operative and manageable reactor dimensions as well as desirable energy requirements. Thus, bench and pilot plant scale reactors were successfully built.

Regarding the AC regeneration with the laboratory scale reactor, Figure 2 shows that the pH of the process was more important than the reactor configuration. Thus, the highest recovery of the porous texture properties of AC took place using an acidic medium as electrolyte compared to a neutral or basic medium. Furthermore, although with a slight variation, a cell divided into two different compartments by a cationic membrane showed better regeneration efficiency of the carbon material compared to the configuration without separation of compartments.

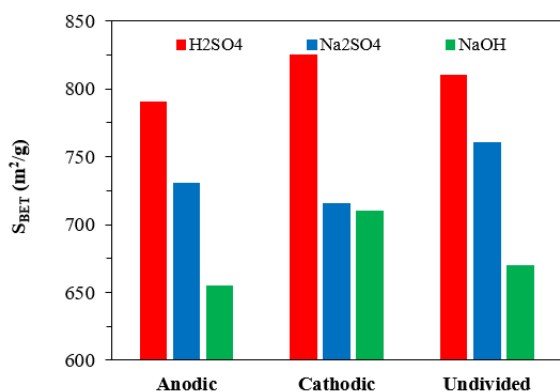


Figure 2. Effect of reactor configuration and regeneration type of AC using three different electrolytes.

The results achieved with the bench-scale reactor confirmed that using H₂SO₄ as electrolyte, a current density of 0.025 A/cm² and separation of compartments, the regeneration efficiency was higher than 90% after 4 h of treatment. It was also observed that the use of stainless steel as cathode, which is cheaper than the conventional Pt/Ti electrode, also produced regeneration values above 90%. In short, the results obtained on the bench-scale prototype confirmed those presented for the laboratory-scale cell, validating the scaling-up process.

Finally, the electrochemical regeneration of spent AC in a water treatment plant could be achieved using the reactors designed at pilot plant scale with parallel plane electrodes and vertical cylindrical configuration. Regarding the effect of the electrolyte concentration, it has found that the optimum concentration depends on the initial porosity of the spent AC and that the amount of inorganic matter contained in the exhausted AC has a great influence on the regeneration efficiency. Regarding the composition of the anode material, in both reactors, it was shown that dimensionally stable anodes (RuO₂/Ti and IrO₂/

Ti) could be used as cheaper and efficient electrodes as an alternative to the more expensive commercial Pt/Ti in the electrochemical regeneration of AC.

Conclusions

In this PhD thesis, the electrochemical regeneration of AC at different reactor scales was reached, demonstrating that this technology can be a real alternative to the conventional thermal method used nowadays. In this work, the effect of the experimental conditions on regeneration efficiency was explored for the different prototypes designed and built. The scale-up process from laboratory (6 g) to bench scale (3.5 kg) and pilot plant (15 kg) electrochemical reactors with parallel plate electrode configuration was successfully fulfilled.

Electrochemical regeneration of spent AC used in water treatment plants, was achieved with a regeneration efficiency above 95% in the different reactors designed and built using the appropriate experimental conditions. In this sense, a reduction in energy consumption of 98% compared to the production of AC and more than 90% compared to conventional thermal regeneration technology can be achieved.

The adsorption of bisphenol A by electrochemically regenerated ACs had slightly slower kinetics than the pristine AC due to the presence of oxygen groups on the surface of the material which were mainly formed during the use of the AC in the drinking water treatment plant. However, the adsorption capacity at equilibrium conditions was similar because the regenerated AC had similar micropore volumes as the original AC.

From the validation process at laboratory scale, it was concluded that, in order to achieve a satisfactory regeneration efficiency, the surface area of the spent AC must be similar as that requested by thermal regeneration companies. The validation of the bench-scale prototype showed the feasibility of the electrochemical method for the regeneration of spent AC under real industrial conditions. Therefore, this technology can be considered as an economically and environmentally sustainable alternative to the current thermal regeneration method.

Related publications

[1] Ferrández-Gómez B, Ruiz-Rosas R, Beaumont S, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. *Chemosphere* 2021; 264:128399.

[2] Ferrández-Gómez B, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Feasibility of electrochemical regeneration of activated carbon used in drinking water treatment plant. Reactor configuration design at a pilot scale. *Process Safety and Environmental Protection* 2021; 148:846-857.

[3] Ferrández Gómez B, Medina Ruiz FJ, Cazorla Amorós D, Morallón Núñez E. Reactor electroquímico para la regeneración electroquímica de carbón activado. Patent [P202030510] 2020; PCT international [PCT/ES2021/070334]; University of Alicante, Spain.

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

Chemical functionalization of carbon materials for energy storage and generation

Funcionalización química de materiales carbonosos para almacenamiento y generación de energía

María José Mostazo López

mj.mostazo@ua.es

Presented in 2019, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante

Supervisors: Diego Cazorla Amorós and Emilia Morallón Núñez (Universidad de Alicante)

Objectives and Novelty

The research on the field of energy storage and conversion systems have attracted considerable attention in the last decades due to the increasing demand of energy. One of the main challenges of the scientific community is focused on the development of more efficient and sustainable technologies. In this context, the use of electrochemical devices (such as supercapacitors and fuel cells) is a promising alternative to reach a sustainable energy production.

Supercapacitors are energy storage devices of great interest due to their high-power density and long cycle life. However, their energy needs to be increased to expand their use to different applications. For this, it is necessary to use electrodes and electrolytes able to provide high capacitance and operation voltage. Carbon materials have been extensively used as electrodes for electric double layer capacitors (EDLC) due to their well-developed porosity, tunable surface chemistry and high electrochemical stability. Moreover, the presence of nitrogen functionalities can improve the performance by increasing the electrochemical stability, wettability, conductivity or pseudocapacitance. However, the role of the different nitrogen groups is still not well understood, since the performance is strongly affected by other properties, such as the porous texture and the co-existence with other heteroatoms (such as oxygen).

Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical energy of a fuel into electricity. However, the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR), that takes places in the cathode, make necessary the development of new electrocatalysts to improve the performance. Platinum-based catalysts show the highest activity, but their high cost, low availability and poor durability compromises their large-scale implementation. Heteroatom-doped carbons are one of the most promising candidates to replace electrocatalysts based on noble metals, mainly due to their high surface area, electrical and mechanical properties, and low cost. Specifically, N-doped carbon electrodes show remarkable performance. However, the heterogeneity of carbon surface makes difficult to elucidate the nature of the active sites. Moreover, several works pointed out that the enhancement of surface area increases the electrocatalytic performance.

For these reasons, this thesis focused on the development of new functionalization strategies with

nitrogen functional groups of highly microporous carbon materials and the study of its effect on their performance as electrodes for supercapacitors and electrocatalysts for the ORR. The specific objectives of this work were: (i) N-functionalization of activated carbons (ACs) through organic chemistry protocols at mild conditions and thermal treatments; (ii) evaluation of the effect of nitrogen groups on the performance of different carbon materials as electrodes for supercapacitors in aqueous, organic and ionic liquid electrolytes; (iii) study of the effect of nitrogen groups on the performance of highly microporous ACs as electrocatalysts for the ORR.

Results

N-doped activated carbons prepared at mild conditions as electrodes for supercapacitors

N-functionalization of highly microporous AC (>3000 m²/g) was carried out using post-modification methods based on organic chemistry reactions at low temperature (chemical oxidation, amidation and amination reactions) [1,2]. The functionalization protocol produced the incorporation of large content of nitrogen (up to 4.1 at. % N XPS) in form of different surface groups (amines, amides, pyrroles, etc.). The attachment of nitrogen moieties did not produce significant modifications in the porous texture of the carbon materials, preserving most part of the microporosity of the pristine material (70-100 %). Thus, the evaluation of the electrochemical properties of these materials makes possible to elucidate the role of surface heteroatoms in their performance as electrodes for supercapacitors. Their electrochemical properties were assessed by using different configurations (symmetric and asymmetric in mass) and electrolytes (aqueous [2], organic [3] and ionic liquids [4]). The capacitors based on these materials provided large capacitance and energy values in all tested electrolytes: 41-72 F/g and 8-14 Wh/kg in aqueous electrolyte (1M H₂SO₄, 1.4 V); 36-41 F/g and 31-37 Wh/kg in organic medium (1M TEMABF₄/PC, 2.5 V); and 37-40 F/g and 44-48 Wh/kg in ionic liquid-based electrolyte (1M Pyr₁₄TFSI/PC, 3V). The large values were associated to their high microporosity development and tailored porous texture, which was mostly preserved after the incorporation of nitrogen moieties. Moreover, the devices based on N-doped carbon materials evidenced larger stability, improved rate performance and efficiency when working

under high voltage conditions. The enhancement of the supercapacitor characteristics is associated to the effects of the post-modification treatment, that produces the incorporation of stable nitrogen surface groups (pyrroles, lactams, etc.) and avoids the formation of detrimental oxygen groups during the operation of the device. This improvement was demonstrated in all tested media by using different durability conditions: cycling and floating tests under severe conditions of temperature and voltage (3.2 V and 70°C). Furthermore, the N-functionalization treatment was applied to other carbon materials commonly used in supercapacitors and produced a further improvement of the durability [3,5].

N-doped zeolite templated carbons as electrodes for high power-density supercapacitors

Non-doped and N-doped zeolite templated carbons (ZTC and N-ZTC) were synthesized by chemical vapor deposition using a zeolite Y as template and different carbons sources [6].

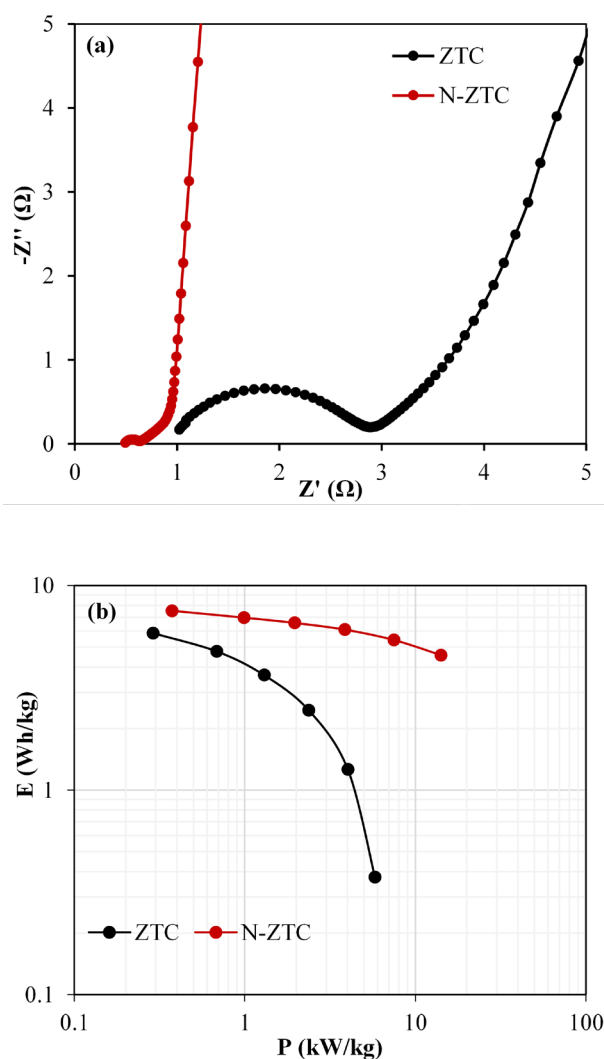


Figure 1. (a) EIS spectra for ZTC and N-ZTC based capacitors. $V = 0.05$ V. (b) Ragone plot obtained for ZTC and N-ZTC based capacitors. $j = 1-20$ A/g. $V = 1.2$ V. $1M$ H_2SO_4 .

The materials showed high apparent surface area (2760-3600 m^2/g) and different surface groups (3.7 at. % N XPS). The electrochemical characterization of these materials revealed that N-ZTC evidenced higher resistance to electro-oxidation upon positive polarization and, consequently, N-ZTC based capacitor provided larger durability upon cycling. Moreover, N-ZTC showed significant increase of electrical conductivity (EIS spectra, Fig. 1.a) associated to the large content of quaternary nitrogen. Consequently, this device showed outstanding maximum power density (4 times larger than ZTC-based capacitor) (Ragone plot, Fig. 1.b).

N-doped activated carbons as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction

The performance of N-doped ACs as electrocatalysts for the ORR was evaluated in alkaline electrolyte. The materials were synthesized by different post-functionalization treatments of an activated carbon: polymerisation of aniline, organic chemistry reactions and post-thermal treatments under inert atmosphere. These treatments led to the generation of materials with different nitrogen groups (amines, pyrroles, etc.) and different content (1-4 % N XPS). The study of their performance towards ORR revealed that N-doped carbon electrodes thermal treated at 800 °C were more selective towards water formation. The best performance was evidenced by polyaniline-derived activated carbon carbonized at 800 °C (onset potential of 0.88V and an electron transfer number of 3.4) due to its large concentration of N-C-O sites [7].

Conclusions

Nitrogen doping methods based on organic chemistry reactions were employed to attach a wide variety of N groups in activated carbons while preserving most part of the microporosity. The modification of surface chemistry by this method produced an increase of the electrochemical stability due to the generation of stable nitrogen surface groups (pyrroles, lactams, etc.) and the removal of detrimental oxygen functionalities. Thus, the capacitors based on these materials demonstrated a remarkable enhancement of durability. This improvement was also observed in different carbon materials and electrolytes (aqueous, organic and ionic liquids).

N-doped and non-doped ZTC were employed to evaluate the role of nitrogen in their electrochemical performance as electrodes for supercapacitors. The results revealed an outstanding enhancement of the power density for N-ZTC based capacitor due to its large electrical conductivity (which was associated to the large content of quaternary nitrogen).

The evaluation of the electrocatalytic activity towards ORR of different highly microporous activated carbons showed an enhancement of the performance for the materials thermal treated at high temperature and with large content of N-C-O sites.

Related publications

[1] M.J. Mostazo-López, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Generation of nitrogen functionalities on activated carbons by amidation reactions and Hofmann rearrangement: Chemical and electrochemical characterization, *Carbon* 91 (2015) 252–265.

[2] M.J. Mostazo-López, R. Ruiz-rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Nitrogen doped superporous carbon prepared by a mild method. Enhancement of supercapacitor performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19691–19701.

[3] M.J. Mostazo-López, R. Ruiz-Rosas, T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Nitrogen doped activated carbons prepared at mild conditions as electrodes for supercapacitors in organic electrolyte, *J. Carbon Res.* 6 (2020) 1–19.

[4] M.J. Mostazo-lópez, J. Krummacher, A. Balducci, E. Morallón, D. Cazorla-amorós, Electrochemical performance of N-doped superporous activated carbons in ionic liquid-based electrolytes, *Electrochim. Acta* 368 (2021) 137590.

[5] T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, H. Tsukada, M.J. Mostazo-López, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Nitrogen-doped seamless activated carbon electrode with excellent durability for electric double layer capacitor, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 60523.

[6] M.J. Mostazo-López, R. Ruiz-Rosas, A. Castro-Muñiz, H. Nishihara, T. Kyotani, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Ultraporous nitrogen-doped zeolite-templated carbon for high power density aqueous-based supercapacitors, *Carbon* 129 (2018) 510–519.

[7] M.J. Mostazo-López, D. Salinas-Torres, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Nitrogen-doped superporous activated carbons as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Materials* 12 (2019).

Full thesis can be downloaded from:
www.rua.ua.es/dspace/

Relationship between organic porosity and thermal maturity from cretaceous source rocks in the middle Magdalena Valley Basin, Colombia

Tatiana Milena Juliao Kemus

tatiana.juliao@ecopetrol.com.co

Presented in 2021, Programa de Doctorado en Biogeociencias, Universidad de Oviedo, España

Supervisors: I. Suarez Ruiz and B. Ruiz Bobes (INCAR-CSIC, Oviedo, España)

Objectives an Novelty

In accordance with the interest of Colombia in the evaluation of its USHR (Unconventional Shale Reservoir), this work has been focused on the study of the Cretaceous sedimentary rocks, from the Middle Magdalena Valley (MMV) basin in central Colombia, to know if they can be considered as USHR. For this, the following 4 objectives were established and accomplished: (1) To evaluate the type, amount and quality of the organic matter in the Cretaceous series, its sedimentary paleoenvironments and its degree of thermal maturity; (2) To determine the potential hydrocarbon levels, and to identify the sedimentary intervals as Unconventional Generating Rock Reservoirs in these Cretaceous series; (3) To understand the porosity system in the organic matter and its evolution with increasing thermal maturity; and (4) To determine if the reflectance of solid bitumen can be used as a paleothermometer for Colombian rocks void of vitrinite or with high thermal maturity. To accomplish these objectives an organic geochemistry, organic petrography, palynofacies and textural research was carried out. TOC-Leco and Rock Eval pyrolysis data were analyzed for 4235 samples, organic petrography analyses to 104 samples and palynofacies analyses to 469 samples; these samples are distributed in 6 wells of the MMV Basin. In addition, a set of samples were artificially matured by hydrolysis to reproduce the evolution of organic matter and to analyze the development of its porosity.

Results

The evaluation of the Cretaceous sedimentary sequences in the central part of the MMV basin shows two different intervals of interest as USHR. The original organic matter in the Early Cretaceous is, in general, a type II of Kerogen derived from pseudo-amorphous organic matter, but with some contributions of kerogen type III towards the bottom and to the east of the study area. The presence of solid bitumen (a secondary organic product derived from the hydrocarbon generation) is significant. The proposed sedimentary paleoenvironment for this series is a carbonate platform, with fluctuations in the mid-shelf to proximal marine environment. The Late Cretaceous sequence is very rich in organic matter of type II kerogen, except in the case of the Middle Turonian(?) interval (with a mix of kerogen type II and III). The sedimentary paleoenvironment of this sequence is fluctuations in a distal marine

platform and a proximal suboxic-anoxic basin. The sedimentary environment for the Middle Turonian(?) is shallow, an environment from medium to proximal marine platform.

The organic matter in the Early Cretaceous is highly thermally evolved, but this thermal evolution is variable both, along the sedimentary series (with increasing burial depth) and laterally in the basin. This thermal maturity ranges from: rocks at the peak of liquid hydrocarbon generation to those in the phase of volatile oil window (north of the study area); rocks in the volatile oil window to rocks in the wet gas window (northwest of the study area); rocks in the wet gas window to rocks in the phase of dry gas window (southeast of the study area). Due to the organic richness of this series and the appropriate thermal maturity it was identified an interval of 30.5 m (north of the study area) with potential for oil production and, a second interval (southeast of the study area) with gas, associated to a sequence of approximately 129 meters.

The thermal maturity of the Late Cretaceous is at / or near the hydrocarbon generation peak and shows intervals of interest for hydrocarbons (oil) generated by the rock itself of more than 30 meters thickness in the Cenomanian - Coniacian. The Coniacian - Campanian sequence is in an early thermal maturity stage with some intervals of interest as producible reservoirs for oil along the entire sequence, probably as result of a mixture of migrated and non-migrated hydrocarbons.

The textural study shows a porosity development in rocks artificially evolved by hydrolysis processes under increasing temperature from the beginning of the oil window to the gas generation window (Figure 1). Mercury porosimetry shows that the raw sample free of hydrocarbons displays a higher pore volume than the raw sample with hydrocarbon in pores. N₂ adsorption isotherms shows that the total pore volume increased in the raw sample free of hydrocarbons (VTOT: 0,004 cm³/g in raw sample vs 0,009 cm³/g in raw sample free HCs). The ultramicropore volume, also increased in the raw sample free of hydrocarbons (W0: 0,002 cm³/g in raw sample vs 0,007 cm³/g in raw sample free HCs). All this indicates an important contribution of porosity (macro-meso-micro-pores and ultra-micro-pores) to the pore volume of these rocks and the important role of free hydrocarbons occluded in the rock porosity. Mercury porosimetry also shows a macro-mesopore volume increase with the thermal evolution of the organic matter (Pore Vol.,

5.5-12000 nm: from 0.046 to 0.072 cm³/g). Nitrogen adsorption shows an increase in total pore volume and a specific surface area (SBET) with increasing thermal maturity (VTOT from 0,016 to 0,024 cm³/g and SBET from 3,1 to 9,6 m²/g, Figure 2-a. Finally, there is also a small increase in the ultra-micropore volume with increasing thermal maturity (W₀ from 0.004 to 0.006 cm³/g), Figure 2-b. During the hydrolysis process, there is a porous space that is filled by hydrocarbons generated by primary and/or secondary cracking of the organic matter. This is confirmed by the most evolved sample (365°C/72 h) which, after 110 washes with DCM still presents a high S₁ value (1.56 mgHC/gR). All this indicates a significant porosity increase in these rocks, in which hydrocarbons can be stored, however, since the pores are so small, the extraction capacity of these hydrocarbons (producibility) is limited.

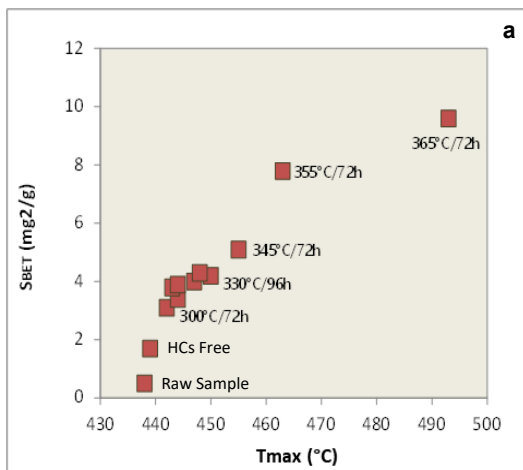


Figure 2. a) Evolution of the specific surface BET (S_{BET}) with thermal maturity (T_{max}); b) Evolution of the ultramicropore volume (W_0) with thermal maturity (T_{max}).

The study of solid bitumen as a potential paleothermometer has made it possible to propose an equation ($Roequibs = 0.8607Robs + 0.2358$) to obtain the degree of thermal maturity by transforming the reflectance of solid bitumen into the equivalent reflectance of vitrinite. This equation, developed using multiple samples from different basins, ages, and parameters, is applicable to Colombian rocks.

CONCLUSIONS

The Cretaceous sedimentary sequences in the central part of the MMV basin can be described as unconventional source rock reservoir, in which the Early Cretaceous sequence shows good potential as producible hydrocarbons for gas, while the Later Cretaceous, shows characteristics to produce liquid hydrocarbons. The study of the porosity system shows a gradual increase of pores (Hg porosimetry), particularly in the amount of macropores and mesopores (sizes: 5.5-12000 nm) with the increase in thermal maturity of organic matter. The nitrogen adsorption also shows a significant increase in the total volume of adsorbed gas representing an increase in micro-mesopores and small macropores, and in the specific surface area BET. The CO₂ adsorption isotherms display a substantial increase

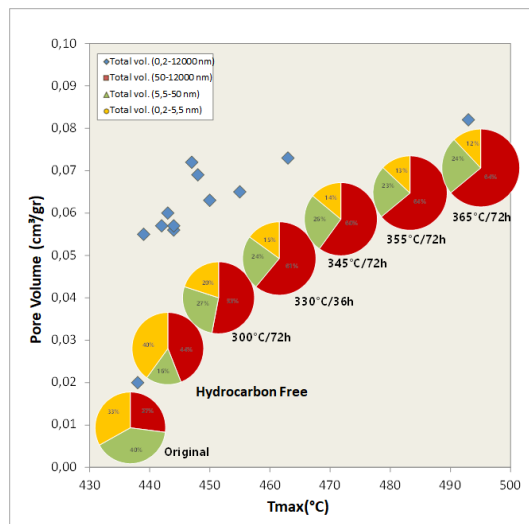
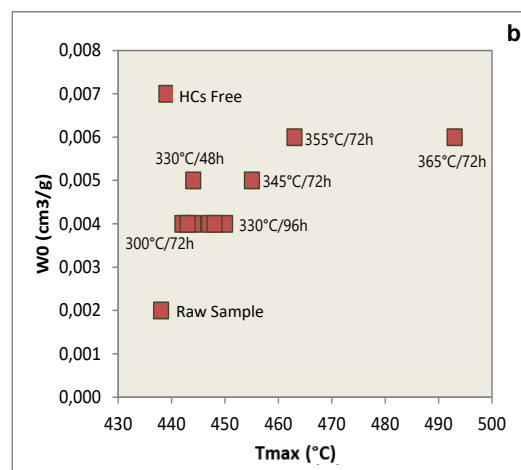


Figure 1. Evolution of different ranges of pores in the total pore volume with the thermal maturity given by the values of the maximum pyrolysis temperature (T_{max}).



in the volume of ultra-micropores. All this is due to the cracking of the primary organic matter to produce oil and, later to the cracking of solid bitumen in gas.

RELATED PUBLICATIONS

Juliao, T., Suárez-Ruiz, I., Márquez, R., Ruiz, B., 2015. The role of solid bitumen in the development of porosity in shale oil reservoir rocks of the Upper Cretaceous in Colombia. *International Journal of Coal Geology* 147-148, 126-144.

Juliao, T., Márquez, R., Suárez-Ruiz, I., 2017 (a). Shale Oil Resource Systems and Solid Bitumen. The role of organic petrology in the exploration of conventional and unconventional hydrocarbon systems (Suárez-Ruiz and Mendonça Filho, eds.). Published by Bentham Science Publishers. Chapter 6, 169-204.

Juliao, T.M., Márquez, R.E., Plata, A., Carvalho, M., 2017 (b). Estudio de Palinofacies de la formación La Luna en el sector norte y centro de la Cuenca Valle Medio del Magdalena. *Memorias del XVI Congreso Colombiano de Geología y III Simposio de Exploradores*. Santa Marta, Colombia. ISBN: 978-958-57950-3-7.

Suárez-Ruiz I, Juliao T, Suárez-García F, Marquez R, Ruiz B., 2016. Porosity development and the influence of pore size on the CH₄ adsorption capacity of a shale oil reservoir (Upper Cretaceous) from Colombia. *Role of solid bitumen*. *Int J Coal Geol*; 159: 1-17.

LiON-HD project to improve lithium ion batteries

A national project was started in Spain to significantly improve the energy density, cost and sustainability of lithium-ion (Li-ion) batteries. Batteries with such improved parameters are highly sought-after in the growing electric vehicle (EV) industry.

Project LiOn-HD brings together 9 research centers and 8 companies to investigate advanced active and inactive materials and their synergic combinations for the different components of the electrochemical cell.

The role of Graphenea in the consortium is to investigate graphene oxide (GO) materials in both the anode and the cathode, and the potential synergies between GO and other advanced materials available in the consortium, such as metallic sulfurs and carbons. Our aim is to increase the cyclability performance of new silicon-based batteries with high energy densities.

The project is funded by the Centre for Technological and Industrial Development's (CDTI) Missions Programme, the flagship of the institution aimed at financing large strategic R&D initiatives in Spain, promoted by business groups in collaboration with technology centres, research bodies and universities. LiOn-HD was selected for financing as result of the first ever Missions Programme call for proposals.

The consortium is led by Silicio Ferrosolar, with participation of Química del Nalón, NANOKER, RIMSA, ABCRLabs, GRAPHENEA, CUANTUM and Hi-IBERIA. The research centers involved in the project are CETIM, CIDETEC, University of La Coruña, University of Santiago, University of Alicante, Autónoma de Barcelona, Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN), Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) and Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB).



Image: Pictorial representation of project LiOn-HD. The target improvements over conventional Li-ion batteries is shown on the left: 20% increase of energy density, 15% cost reduction, and 20% reduction of CO₂ emissions.

NANOSHIELD, o cómo vencer la degradación climática del patrimonio pétreo mediante recubrimiento con materiales basados en carbono

Proyecto Nacional perteneciente a la convocatoria Retos I+D+i 2020, modalidad A, que aspira a contribuir de manera decisiva al deterioro del patrimonio pétreo mediante el diseño de recubrimientos altamente protectores basados en la nanotecnología del carbono.

IP-1: María Fernández Raga (Universidad de León);
IP-2: Jose Miguel González Domínguez (Instituto de Carboquímica ICB-CSIC)

Equipo de Investigación: Gabriel Búrdalo Salcedo (Universidad de León); Fernando Jorge Fraile (Universidad de León); Almudena Ortiz Marqués (Universidad de León); Covadonga Palencia Coto (Universidad de León)

Equipo de Trabajo: Pablo Caldevilla Domínguez (Universidad de León); Víctor Calvo Peña (Instituto de Carboquímica ICB-CSIC); Sagrario Fernández Raga (Universidad de Valladolid); David González Campelo (Universidad de León); Marta Martínez Benavides (Universidad de León); Rebeca Martínez García (Universidad de León); Carlos Rodríguez Fernández (Universidad de Valladolid); Flavia Zelli (Universidad de Valladolid)

Financiación concedida: 157,000 €

Temporalidad: Septiembre 2021 – Agosto 2024

Investigadores principales



Equipo



Investigadores



Colaboradores



Contexto

Cada año se notan más los efectos del cambio climático, que conllevan episodios de lluvia más agresivos y cambios térmicos más acusados. Estos cambios meteorológicos suponen un impacto muy grave, como el daño que pueden generar al patrimonio pétreo, altamente amenazado sobretodo en piedras blandas debido a su susceptibilidad a daños ocasionados por el agua. Las administraciones responsables de la protección del patrimonio tratan de paliar este desgaste con medidas que buscan proteger el bien de interés, pero bajo la máxima de que sean tratamientos que no alteren la apariencia física del mismo y que sean reversibles. Estos tratamientos que se realizan, si bien no son agresivos con el monumento, resultan muy costosos e ineficaces cuando, por causa de la escasez de recursos, no pueden realizarse con la frecuencia

requerida (al menos una vez cada 5 años). Y esto conduce a que muchos monumentos esperando el tratamiento van abandonándose a su suerte.

Planteamiento

Nuestro equipo ya ha logrado encontrar y patentar una posible alternativa de protección basada en óxido de grafeno [1,2], de excelentes características: un recubrimiento transparente, más duradero, resistente e inocuo para la piedra. Además, se cumplen los requerimientos específicos de la protección monumental, que es no poner en riesgo el aspecto físico ni la estética del monumento. Además, mediante la actual financiación del MICINN se explorarán otros nanomateriales sostenibles y biodegradables [3]. Esta prometedora idea supondrá que no resulten afectados ni la economía, pues es barato y perdura su protección periodos superiores a los 10 años, ni el medio ambiente, pues buscamos

recubrimientos que cumplan con los principios de sostenibilidad ambiental. Y además este proyecto combina estos trabajos y pruebas con el desarrollo de una herramienta digital GIS que permita evaluar y calcular el mejor tratamiento y su coste para distintos

monumentos de un territorio, así como gestionar mejor los limitados recursos de las administraciones que custodian estos monumentos, indicando la fecha y localización de las aplicaciones y la prioridad de actuación bajo criterios objetivos.

Problema-Solución



Objetivos generales y específicos

El proyecto NANOSHIELD es un enfoque interdisciplinar dirigido a un problema global que requiere una respuesta urgente y mundial: detener los efectos devastadores de las agresiones climáticas sobre los materiales patrimoniales de base pétreo que están expuestos a la intemperie. Para abordar tal labor, la solución clave será basarse en nanomateriales específicos (a saber, óxido de grafeno, nanocelulosa y nanoquitina) que se aplicarán como recubrimientos superficiales a las piedras carbonatadas (las más sensibles a la erosión y, por tanto, las más amenazadas), con el fin de estudiar su capacidad para evitar la meteorización causada por las lluvias y los cambios de temperatura, las principales amenazas a las que se enfrentan los monumentos de piedra. Dentro de este objetivo general, se perseguirán también diferentes aspectos específicos, relacionados con la novedad del planteamiento y la proyección a largo plazo de los resultados previstos.

- Ofrecer un recubrimiento protector verdaderamente duradero para los monumentos de piedra, capaz de soportar cualquier inclemencia meteorológica con la mejor eficacia y validez de protección.
- Trabajar en un escenario respetuoso con el medio ambiente y plenamente sostenible. Dado que el éxito de este enfoque supondrá la extensión a muchos emplazamientos, así como la cobertura de grandes superficies, el enfoque debe ser asequible, no contaminante y sin suponer ningún tipo de riesgo para la ciudadanía o la naturaleza.

Para ello, el recubrimiento de la piedra en medios acuosos sin aditivos será crucial.

- Proteger las piedras sin alterar en absoluto su aspecto y estética originales, una cuestión importante cuando se trata de piedras ornamentales y bienes culturales. Para ello, se realizará un análisis exhaustivo de cualquier cambio de color o textura, y sólo se permitirán las cantidades de nanomateriales de recubrimiento que no supongan ninguna variación en el aspecto de las piedras.
- Crear una herramienta de gestión integral de sistemas (GIS) para contribuir al manejo de los recursos de la manera más eficiente, evaluando la escalabilidad, y teniendo en cuenta diferentes aspectos de geolocalización, resistencia del monumento, detalles climáticos, tamaño, desarrollo económico y particularidades locales. De este modo, se podría aplicar una priorización racional de los recursos para el uso de los mejores candidatos a recubrir en bienes monumentales reales.

Este proyecto tendrá sin duda un enorme impacto debido al enfoque práctico para obtener recubrimientos nanotecnológicos y sostenibles (mínimo impacto ambiental, escalabilidad...) siendo superiores al estado actual de la técnica.

Síntesis y Aplicación

Óxido de grafeno
Nanocrisales de Celulosa
Nanocrisales de quitina

Experimentos: simulaciones de lluvia y cambios térmicos

Revisión bibliográfica

Análisis

Colorimetría

Reflectancia difusa

Espectroscopía XPS

Microscopía

Escáner de luz estructurada 3D

Presa hidráulica

ENAC ENSAYOS

- Absorción de Agua UNE-EN 16302:2016
- Porosidad y densidad UNE EN 1936
- Resistencia Compresión Uniaxial UNE-EN 1926
- Propiedades en secado UNE-EN 16322:2016
- Cambios Térmicos UNE-EN 14066:2014
- Cambios coloración UNE-EN 15886:2011

12 PRODUCCIÓN Y CONSUMO RESPONSABLES

Arc GIS

Referencias

- [1] J. M. González-Domínguez, M. Fernández-Raga. *Procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie*. Patente española P201930277 y europea PCT/ES2020/070177.
- [2] D. González-Campelo, M. Fernández-Raga, Á. Gómez-Gutiérrez, M. I. Guerra-Romero, J. M. González-Domínguez. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 2101012. DOI: 10.1002/admi.202101012.
- [3] Overcoming the climatic degradation of the stone-based cultural heritage by shielding with sustainable nanomaterials (NANOSHIELD). Proyecto MICINN Retos PID2020-120439RA-I00.

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

