

INDICE

Editorial.....	1
Entrevistamos a María Victoria López Ramón.....	2
PHOTOGRAPH: donde la producción fotoelectroquímica de hidrógeno se encuentra con las interfaces basadas en grafeno....	6
Synthesized carbon structure from local fruit using rapid thermal annealing process.....	12
Viernes del Carbono 2021	18
Catalytic conversion of cellulose using carbon nanostructures....	21
Reseña: XV Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC-20) - Granada	23

Editorial

En el Boletín del Grupo Español del Carbón llegamos al final del mes de junio con una grata sensación de normalidad que hacía tiempo no experimentábamos, en parte debido a que, tras muchos avatares y esfuerzo por parte del comité organizador local, por fin hemos podido celebrar la XV Reunión del GEC en Granada, una ciudad con sobrado encanto y personalidad que nos acogió a finales del mes de abril y donde, además de celebrar una reunión de alto nivel científico, pudimos volver a reencontrarnos en persona.

Con este buen sabor de boca, iniciamos este número con una interesantísima entrevista a M^a Victoria López Ramón, catedrática de la Universidad de Jaén en la que, entre otros muchos temas, aborda la acreditación del profesorado universitario a través del Programa Academia de ANECA, desde su perspectiva como actual presidenta de la Comisión A3-Química. Además, Victoria nos comenta el reciente lanzamiento de la Sociedad Española de Adsorción.

Seguimos potenciando las nuevas secciones del Boletín. Así, en este número os presentamos un artículo de divulgación sobre el proyecto PHOTOGRAPH, que se desarrolla en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) y persigue la producción fotoelectroquímica de hidrógeno mediante interfaces optimizadas basadas en grafeno.

Se incluyen en este número contribuciones de nuevos grupos, en este caso una procedente de la colaboración de varios grupos de investigación de Tlemcen, Algeria, y también nos hacemos eco de la iniciativa *Los Viernes del Carbono*, una serie de webinarios desarrollada por nuestros colegas colombianos organizadores del Congreso Colombiano del Carbono, y que contó con participación de miembros del GEC.

Contamos también con una reseña de tesis doctoral de Esther Frecha, del ICB-CSIC sobre la conversión

catalítica de celulosa mediante nanoestructuras de carbono.

Este número se cierra con una reseña de la XV Reunión del GEC para el recuerdo, y con las miras puestas en Asturias, y en la XVI Reunión del GEC.

Terminamos este Editorial anunciando el resultado de la 1^a edición de los premios anuales a artículos publicados en el Boletín del GEC desde junio de 2021 hasta marzo de 2022. En la categoría de mejor artículo científico, la ganadora es Cristina Martín, de la Universidad Carlos III de Madrid (publicado en el Boletín nº61). ¡Enhorabuena, Cristina!

El equipo editorial ha valorado el interés para el GEC, la novedad, originalidad y relevancia de la temática, y la calidad de la contribución, así como que el autor de correspondencia sea un socio joven del GEC (máximo 10 años de experiencia postdoctoral).

En la categoría de mejor artículo de divulgación y/o de investigación docente los ganadores son Mario García-Rodríguez y colaboradores, de la Universidad de Alicante. ¡Enhorabuena equipo!

Os animamos a seguir presentando contribuciones y, recordad, en el momento del envío debéis indicar si queréis optar a premio.

¡Buen verano!

María 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

José Luis Pinilla Ibarz
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Fabián Suárez García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Entrevistamos a ...

En este número del Boletín tenemos el placer de entrevistar a María Victoria López Ramón, enfocándonos en algunos puntos clave de su trayectoria. María Victoria es Catedrática de Química Inorgánica en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén, donde es la investigadora responsable del grupo de investigación 'Materiales de carbón y medio ambiente (RNM 366), grupo competitivo del Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI). Sus líneas de investigación abordan temas de interés estratégico en los sectores agroalimentario, ambiental y farmacéutico. Ha sido y es un miembro muy activo del GEC, habiendo formado parte de la Junta Directiva del mismo entre los años 2005 y 2011. Asimismo, se puede destacar su actividad en el ámbito de la gestión universitaria, habiendo sido Directora de Secretariado de Equipamiento Docente entre los años 2002 y 2007, Vicerrectora de Relaciones Internacionales y Cooperación de 2007 a 2011 y Vicerrectora de Internacionalización de 2011 a 2015 de la Universidad de Jaén. En la actualidad, es la Presidenta de la Comisión A3-Química de la ANECA.

María Victoria, queríamos comenzar nuestra entrevista abordando tu labor en ANECA. Nos gustaría que nos contaras desde cuando formas parte de la comisión de acreditación en el área de Ciencias, bloque de Química, cuáles son las principales tareas que desarrollas y cómo ha cambiado tu perspectiva respecto a los programas de evaluación del profesorado desde que formas parte de esta comisión.

Comencé formando parte de esta comisión de acreditación, como miembro vocal, en febrero de 2019, y desde abril de 2021 desempeño las funciones de presidenta.

El Programa ACADEMIA, a través de sus Comisiones de Acreditación, lleva a cabo el proceso de evaluación curricular para la obtención de la acreditación para el acceso a los cuerpos docentes universitarios de Profesor Titular de Universidad y Catedrático de Universidad. En concreto, la Comisión A3-Química está formada por 12 miembros (10 vocales, secretario y presidenta). Como presidenta de dicha comisión me corresponde velar por el buen funcionamiento de la misma, de manera que se cumplan los principios de transparencia e igualdad y la correcta aplicación de los criterios de evaluación que son públicos; también me corresponde organizar y dirigir las sesiones de evaluación, distribuir los expedientes que se evaluarán en cada sesión colegiada y, al igual que al resto de mis compañeros, participar en las evaluaciones. Por tanto, ser miembro de una de estas comisiones (como vocal, secretario o presidente) implica un gran esfuerzo, dedicación y responsabilidad.

Desde mi punto de vista, los programas de evaluación

del profesorado, tanto de las agencias nacionales como autonómicas, son una pieza fundamental en los sistemas de garantía de la calidad del sistema europeo de educación superior. En mis 30 años en la universidad, he participado a veces como solicitante, como, por ejemplo, en mi propio proceso de acreditación a cátedra o en la solicitud de los reconocimientos por actividad investigadora, y otras como evaluadora en diferentes programas de profesorado y de titulaciones. Por tanto, considero fundamental el tener una visión global del esquema de evaluación, considerando las perspectivas de los solicitantes, de las entidades evaluadoras (y de las personas que desempeñan dicha labor) y de las propias universidades, así como del sistema universitario y la sociedad en general.

Quizá mi primera idea al respecto es que, si bien los comienzos nunca son sencillos, se ha avanzado de una forma adecuada hacia una mayor madurez en los sistemas de evaluación en las diferentes componentes de nuestra actividad universitaria. Cada día se consideran como algo más natural, y se trabaja para que los procesos sean más transparentes, tanto a nivel de la gestión como de los criterios a aplicar en las evaluaciones, en la igualdad de oportunidades, en la conciliación y corresponsabilidad.

Asimismo, me gustaría destacar la profesionalidad de todo su personal, tanto técnico como evaluador, así como su gran capacidad de adaptación a todos los cambios que se han ido produciendo en estos últimos años y, sobre todo su dedicación y esfuerzo para que todo funcione adecuadamente tanto para solicitantes como para evaluadores.

Teniendo en cuenta tu participación en un buen número de comisiones de evaluación del profesorado nos gustaría, en base a tu visión general y global, preguntarte cuáles son los puntos fuertes de los docentes en la Universidad española y qué puntos o aspectos crees que se podría mejorar. Nos gustaría, si es posible, que los comentas tanto para aquellos que solicitan la acreditación a Profesor Titular como a Catedrático, y nos indiques posibles coincidencias, si las hay.

Dentro de los puntos fuertes de los docentes universitarios destacaría su gran vocación de servicio a la sociedad, su capacidad de compaginar una buena docencia, con la investigación y la gestión universitaria, y sobre todo el compromiso y esfuerzo con la formación de nuestros estudiantes, tanto de grado como de postgrado. Todo ello en un contexto no siempre sencillo en cuanto a estabilidad normativa y, en un contexto financiero que evidentemente siempre supone un problema en el desarrollo de nuestras actividades. Asimismo, es necesario destacar los problemas que implica la excesiva carga burocrática ligadas a nuestra actividad, a veces, necesaria, pero en otros muchos casos, totalmente suprimible.

En el apartado de docencia, de los méritos obligatorios evaluables para la acreditación nacional, tanto para la figura de Profesor Titular (TU) como para la de Catedrático de Universidad (CU), se requiere experiencia docente a tiempo completo en 4 cursos académicos para TU y en 11 para CU, con un mínimo de 500 y 1400 horas impartidas, respectivamente. En ambos casos, los solicitantes deberán contar con valoraciones positivas de su actividad docente. Actualmente, la mayoría de los docentes que llegan a la Universidad española lo hacen a través de contratos Ramón y Cajal, Juan de la Cierva, subvenciones a las universidades públicas para la recualificación del sistema español (Margarita Salas, María Zambrano, ...), entre otros. Esto significa que estas personas se incorporan contando con una trayectoria investigadora de alta excelencia, siendo un elemento de impulso a los grupos de investigación españoles.

Tanto para la acreditación al cuerpo de TU como al de CU se necesita alcanzar los denominados méritos obligatorios de docencia y de investigación. Evidentemente, en el caso de CU estos requerimientos son mayores. La principal diferencia entre ambas figuras, es que en el caso de CU es necesario acreditar méritos específicos, tanto en docencia como en investigación, con objeto de valorar la capacidad de liderazgo del solicitante y el reconocimiento internacional de su trayectoria científica.

Se habla mucho de la falta de vocaciones docentes e investigadoras ¿Qué consejos le darías a un/a joven graduado/a o ya doctor/a que desea continuar su trayectoria profesional en la Universidad española?

Si de verdad desea continuar su trayectoria profesional en la Universidad, yo le animaría a que apueste por conseguirlo ya que sin duda no hay una labor más gratificante que contribuir a mejorar el conocimiento y a transmitirlo, tanto al alumnado como a la propia sociedad. Es evidente que no se trata de un camino fácil pero que no pierda la ilusión, ya que con esfuerzo y perseverancia se pueden conseguir todos los objetivos que uno se proponga y cuando miras hacia atrás te das cuenta de los pasos que has avanzado. También les diría, que en una sociedad en la que estamos demasiado acostumbrados a pensar en nosotros mismos, se den cuenta que en realidad su papel es simplemente ser útiles para la sociedad, y en particular, para mejorar la calidad de vida de las personas tanto actual como futura.

¿Puedes resumirnos algunas cifras, tales como promedio de solicitudes de acreditación en el área de Química y tasas de “éxito”?

A título de ejemplo, os puedo facilitar los datos de 2021, año en el que el número de solicitantes fue de aproximadamente 190 y la tasa de éxito superior al 90%. También me gustaría destacar que en la comisión A3 de Química, el tiempo medio de

resolución de las solicitudes es inferior a 3 meses.

Nos encantaría también que nos resumieras tu experiencia como Vicerrectora de Relaciones Internacionales y Cooperación en la Universidad de Jaén. ¿qué fue lo más enriquecedor de esa etapa, y cuáles fueron los retos que tuviste que afrontar?

La verdad es que formar parte del equipo de gobierno de una Universidad siempre es una experiencia importante en tu propia trayectoria académica, es evidente que no todos los momentos son buenos, pero al final el tiempo hace que sean los que perduran más en la memoria. Algo es cierto, y es que al final cualquier persona que asuma esta responsabilidad debe tener en cuenta que va a tener que pasar por una fuerte crisis económica, que empiezan a ser cada vez más frecuentes, y a una importante serie de cambios normativos. No obstante, hacerte cargo de este Vicerrectorado en 2007, fecha en la que apareció el conocido RD 1393/2007, que nos abrió las puertas hacia el Espacio Europeo de Educación Superior, sin duda, fue un reto importante. Otros retos, no menos importantes, fueron conseguir incrementar considerablemente la movilidad internacional de estudiantes, profesores y personal de administración y servicios, establecer el primer Pla Propio de Cooperación al Desarrollo de la Universidad de Jaén, y, por último, lograr hacer que nuestra Universidad fuese la primera universidad española por el Comercio Justo.

Lo más enriquecedor de esta etapa fue poder contactar con otras realidades, tanto en la faceta de Relaciones Internacionales como en la propia de Cooperación al Desarrollo. Sin duda, considero importante que nuestro alumnado tome conciencia de esto y que forme parte de su propio currículum formativo. La internacionalización de nuestra actividad, no solo docente ligada a intercambio de estudiantes, profesorado y personal de administración y servicios, debe ser un objetivo estratégico que debe estar en la agenda de cualquier equipo de gobierno de una Universidad del siglo XXI. Si conseguimos colaborar con otras universidades, nuestra contribución al desarrollo de la sociedad será mucho más amplia y eficaz.

Centrándonos en la investigación, de especial interés para nuestros lectores, podemos destacar que las líneas de investigación en las que trabajas resultan de total actualidad, abordando sectores estratégicos (agroalimentario, ambiental, farmacéutico, etc.). Si pudieras resumir las aportaciones más importantes que los materiales de carbón y la ciencia y tecnología del carbón a estos sectores en los últimos 10-15 años, ¿cuáles serían? y, ¿cómo ves el futuro de los materiales y la ciencia y tecnología del carbón en los próximos 10-15 años?

Sin duda, una de las principales aportaciones de los materiales de carbón ha sido en la potabilización y tratamiento de aguas residuales, tanto urbanas como industriales, mediante los procesos de adsorción y bioadsorción de contaminantes orgánicos (muchos de ellos emergentes) producidos en diferentes sectores: farmacéuticos, agroalimentarios, industria química, etc... Los materiales de carbón también están mostrando un papel importante en la mayoría de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) orientados al tratamiento de aguas contaminadas, actuando como iniciadores, promotores o catalizadores de los diferentes procesos.

La producción de materiales de carbón a partir de biomasa o material residual tiene un gran impacto económico y medioambiental. En este sentido, en los próximos años, y de acuerdo con los ODS, creo que se avanzará mucho, tanto desde un punto de vista de su bajo coste como de la sostenibilidad ambiental, en la obtención y desarrollo de adsorbentes carbonosos a partir de estos residuos. Además, en estos sectores, y debido al avance de los PAOs (fotocatálisis, fotoelectrocatalisis, ozonización, oxidación con peróxido de hidrógeno, ultrasonidos, sonólisis, etc), el futuro de estos materiales y de la tecnología del carbón puede estar en la aplicación de tratamientos terciarios de aguas, tanto residuales como en sistemas de potabilización, como garantía de eliminación de compuestos persistentes no deseados, para los cuales las tecnologías tradicionales no son eficientes.

En tus líneas de investigación, la protección del medio ambiente y la mejora de la calidad de las aguas son muy importantes. ¿cómo crees se puede legislar y, sobre todo, como se puede concienciar a la población en este ámbito?

La Constitución Española de 1978 regula en su artículo 45 el reconocimiento constitucional del derecho a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de la persona, así como el deber de conservarlo. La legislación medioambiental en España la tiene principalmente la administración central que tiene la responsabilidad de legislar sobre el medio ambiente (residuos, calidad de las aguas, contaminación atmosférica, etc...). Las comunidades autónomas pueden establecer en sus territorios niveles de protección complementarios o más altos si se consideran oportunos en determinadas situaciones. Todo ello siguiendo las directrices de la Unión Europea la cual se encuentra plenamente comprometida con la consecución de la Economía Circular. Y es en este ámbito donde considero que nuestro trabajo es esencial. Me gustaría señalar como ejemplo de ello, la nueva normativa europea que regula la reutilización segura del agua (REGULATION (EU) 2020/ of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse), la cual contempla no sólo el riesgo microbiano, sino que además introduce la necesaria regulación de los subproductos de la desinfección y los microcontaminantes emergentes. Por tanto, creo que en estos momentos existe una legislación

muy completa al respecto, a la que deben adherirse las actuales y futuras plantas de tratamiento de aguas, y para que esto sea una realidad, sí que es necesaria una mayor inversión en la transferencia del valioso conocimiento científico que aún está en los laboratorios.

En relación a cómo concienciar a la población creo que es básicamente un tema de educación, de manera que se generen hábitos y comportamientos adecuados entre la población y se cree conciencia de la necesidad del desarrollo sostenible para mejorar la calidad de vida de las personas, no solo de las actuales sino también de las generaciones venideras. Los más pequeños, y desde mi punto de vista los más concienciados, ya lo empiezan a estudiar desde primaria y para los más mayores quizás sean necesarias más actividades de divulgación científica, campañas publicitarias, documentales, etc. En este sentido es muy importante la integración transversal de la Agenda de Desarrollo Sostenible, cuyos objetivos (ODS) tienen metas específicas a alcanzar en 2030, y para que dichas metas se cumplan todos tenemos que hacer nuestra parte (gobiernos, sector privado y sociedad civil).

Cómo científica, y pensando en ese escenario de la investigación en los próximos 10-15 años, posiblemente una de las problemáticas con las que te encuentras habitualmente es la dificultad de conseguir financiación estable. ¿Qué mecanismos piensas que se pueden articular para mejorar este problema?

El principal mecanismo debe emerger de una política nacional que implique mayor inversión en I+D+i y una mayor estabilidad, tanto de los investigadores como de los grupos de investigación. Desde mi punto de vista, un nuevo modelo que aporte, en función de los méritos, una financiación repartida por criterios estables con los que se puedan realizar planificaciones en nuestros grupos de investigación a corto, medio y largo plazo, permitiría dar continuidad a los avances científicos. Esto evitaría los obstáculos que para nuestro progreso suponen la dependencia que los resultados tienen de un proyecto de investigación concreto que permite trabajar e incluso, condiciona el poder contar con personal de investigación en el grupo, necesitamos pensar también en el medio y largo plazo. Además, creo que es necesario trabajar de una forma mucho más clara en ambientes colaborativos, necesitamos disponer de clústeres de investigadores que nos permitan tener una suficiente masa crítica (tanto de recursos humanos como materiales) para poder así acceder a proyectos de alto nivel científico. Es importante dejar de ver a la persona de la Universidad de al lado, incluso del despacho de al lado, como un competidor a la hora de acceder a recursos, y empezar a verlo como un posible aliado estratégico para tal fin. Porque la ciencia es precisamente eso: compartir.

Desde tu experiencia como vocal de la Junta Directiva del GEC ¿cómo has visto evolucionar al Grupo en estos años?

De mi experiencia como vocal del GEC guardo un grato recuerdo. Coincidí con la etapa en la que la actual presidenta del CSIC, Rosa Menéndez, era la presidenta de la Junta Directiva y con M^a Jesús Lázaro, actual presidenta del GEC. En los últimos años la evolución del Grupo ha sido considerable, ya que además de la organización de las reuniones bienales, cursos y de la World Conference of Carbon en 2018, se llevan a cabo actividades de divulgación muy interesantes como por ejemplo charlas online y videoconferencias, entre otras. Por otro lado, también destacaría la gran labor que se está haciendo con la revista Boletín del Grupo Español del Carbón y la presencia activa del grupo en diferentes redes sociales.

Te has embarcado en la apasionante tarea de montar la Sociedad Española de Adsorción, ¿qué objetivos inmediatos tenéis por delante?

La iniciativa de crear esta nueva Sociedad en España la pone en marcha el Profesor D. Julián Garrido, catedrático de la Universidad Pública de Navarra, y actual presidente de la sociedad. La sea^D es una sociedad científica sin ánimo de lucro que ha nacido con el objetivo de promover el progreso científico-técnico y el conocimiento de la Adsorción. Para lograrlo pretendemos fomentar actividades relacionadas con la preparación, estudio y utilización de adsorbentes en aplicaciones de índole industrial y tecnológico, mediante: las próximas ediciones del curso “Caracterización químico-física de la superficie de adsorbentes y catalizadores” (Jarandilla de la Vera, Cáceres), formar parte de Sociedades Internacionales de Adsorción, la organización de seminarios especializados para investigadores en formación, premios a las mejores comunicaciones presentadas en congresos afines, etc... Actualmente estamos en proceso de creación de la página web de la sea^D, donde además de incluir toda esta información, pretendemos que sea un portal de divulgación e intercambio de conocimiento, ofertas de trabajo, difusión de los grupos de investigación, etc.

PHOTOGRAPH: where PHOTOelectrochemical hydrogen production meets GRAPHene-based interfaces

PHOTOGRAPH: donde la producción fotoelectroquímica de hidrógeno se encuentra con las interfaces basadas en grafeno

Carlos Martínez-Barón¹, Javier Hernández-Ferrer¹, Alejandro Galán-González¹, Alejandro Ansón-Casaos¹, José Carlos Ciria², Ana M. Benito¹, Wolfgang K. Maser¹

¹Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

²Universidad de Zaragoza (UNIZAR). Pedro Cerbuna, 12, 50009, Zaragoza

Corresponding author: cmartinez@icb.csic.es

Abstract

PHOTOGRAPH is subproject (Ref. PID2019-104272RB-C51) of a coordinated national project entitled NEXT-ENER, associated at the 2019 national R&D program “Proyectos de I+D+i – Retos” and led by the Group of Carbon Nanostructures and Nanotechnology (G-CNN) at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Within the overall frame of the coordinated project, devoted to the integration of new energy conversion and storage technologies and, being developed by five Spanish research groups, PHOTOGRAPH focuses on the photoelectrochemical hydrogen production using optimized graphene-based interfaces. The main motivation of PHOTOGRAPH is to improve the photoelectrochemical device performance while reducing costs and the ecological footprint, directly tackling several problems that humankind is facing nowadays. In this communication, a journey throughout past, present and future perspectives of PHOTOGRAPH is presented, especially emphasizing ongoing activities.

Resumen

PHOTOGRAPH es un subproyecto (Ref. PID2019-104272RB-C51) del proyecto coordinado a nivel nacional titulado NEXT-ENER, asociado al programa nacional de I+D “Proyectos de I+D+i – Retos” de 2019, liderado por el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología. Dentro del marco general del proyecto coordinado, dedicado a la integración de nuevas tecnologías de conversión y almacenamiento de energía y, estando desarrollado por cinco grupos de investigación españoles, PHOTOGRAPH se encarga de la producción fotoelectroquímica de hidrógeno mediante interfaces optimizadas basadas en grafeno. La principal motivación de PHOTOGRAPH es la de mejorar la respuesta de los dispositivos fotoelectroquímicos a la vez que se reduce el coste y la huella ecológica de los mismos, afrontando directamente algunos de los problemas a los que la humanidad se está enfrentando actualmente. En esta comunicación, se hará un recorrido a lo largo del pasado, presente y perspectivas futuras de PHOTOGRAPH, haciendo especial énfasis en las actividades se están llevando a cabo.

1. Introduction

Generation of storable fuels from sunlight and water is one of the greatest challenges of the modern age. Humankind is facing fossil fuels depletion and global warming, which will likely lead to a climatic and energetic crisis if no action is taken. In this context, solar energy is one of the most relevant technologies that can be potentially applied to alleviate the dependence on fossil fuels. Nevertheless, the relatively low power densities and its fluctuating nature are some issues that are hindering the rapid adoption of such solar technologies [1].

Regarding the storage of green energy sources, molecular hydrogen (H₂) strikes as a promising and sustainable alternative to fossil fuels only if produced from renewable resources. However, fossil fuels still stand as the main source of hydrogen over the last few years (**Figure 1**) [2]. It remains clear that novel and efficient technologies should be sought to fully exploit the potential of hydrogen. Under this scenario, photoelectrochemical water splitting (PECWS) is an emerging technology that combines both solar energy and electricity to produce hydrogen by the photoelectrolysis of water [3]. In other words, as sustainable energy sources are employed for this purpose, no greenhouse gases are emitted. Additionally, the direct conversion of sunlight allows producing hydrogen under milder conditions with respect to typical electrolytic processes.

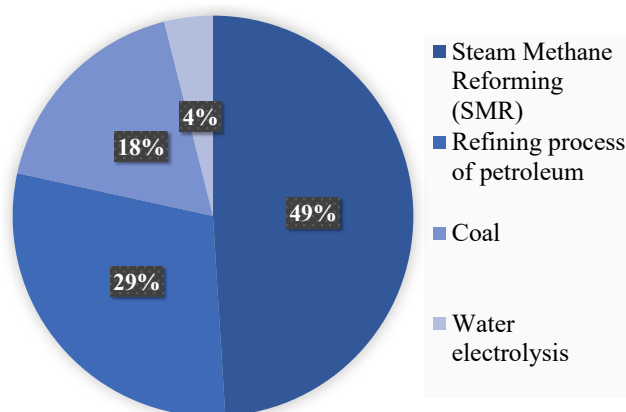


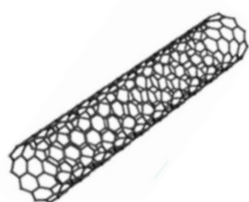
Figure 1. Relative proportions of hydrogen production and their provenance [2].

Figura 1. Proporciones relativas en la producción de hidrógeno y sus procedencias [2].

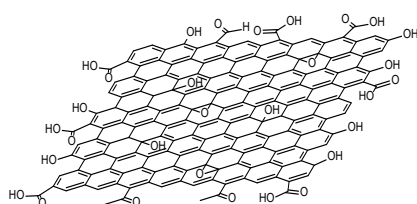
The PHOTOGRAPH project addresses the development of layered photoelectrode device structures for the production of green hydrogen by PEC-WS. Particularly, photoelectrodes composed of a nanoparticulated photoactive phase are tested to carry out that type of light-driven process. Furthermore, its combination with graphene-based interfaces, namely graphene oxide (GO), carbon nanotubes (CNTs) and carbon dots (CDs) (**Figure 2**), renders favorable combinations of photoelectrodes. Such versatility has been previously demonstrated by the Group of Carbon Nanostructures and Nanotechnology (G-CNN). For instance, GO not

only acts as a hole-transport layer in nanostructured TiO_2 and ZnO photoanodes [4,5], but also favors photoinduced charge-transfer in nanostructured conjugated polymer-based photocathodes [6]. Moreover, CNTs being processed into films of conductive network structures contribute to achieve impressive charge separation in TiO_2 photoanodes, which additionally improves the efficiency of the process [4,7]. Regarding CDs, their outstanding potential as sensitizers has been demonstrated in TiO_2 hybrid structures within perovskite solar cells and PEC electrodes with an improved photoactivity for cell hydrogen production [8].

Single-walled carbon nanotubes



Graphene oxide



Carbon dots

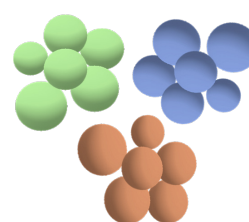


Figure 2. Different carbon nanomaterials selected in PHOTOGRAPH and their water-based inks and dispersions.

Figura 2. Distintos nanomateriales de carbono seleccionados para PHOTOGRAPH y sus respectivas tintas y dispersiones acuosas.

These were some examples of how versatile the interaction between graphene-based interfaces and photoactive nanostructured materials could be, leading to enhanced and/or new properties that can be easily tuned, stemming from the wide expertise of the G-CNN. However, the journey has just started, thus opening space for developing new ways of processing of nanomaterials and rendering its integration into suitable device structures to achieve enhanced optoelectronic/photoelectrochemical/photoelectrocatalytic properties and efficient photoelectrode combinations. In the following, we provide further insights on the current status of PHOTOGRAPH along with its future perspectives.

2. Objectives

PHOTOGRAPH focuses on the photoelectrochemical production of hydrogen by optimized graphene-based interface components. One of the PEC-WS strengths is that it allows reducing the electrical input, thus rendering a more affordable process. With this aim, a straightforward bottom-up approach in which three objectives are identified will be followed:

- Development and optimization of well-defined functional graphene-based materials

This refers to a broad set of carbon-based nanostructures such as GO, CNTs and CDs, as well as related functional hybrid materials

with photoactive compounds (e.g. TiO_2 , ZnO, conductive polymers), while not excluding other promising nanomaterials.

- Macroscopic assembly into optimized interface architectures and electrode materials

Dispersion and solution processing of nanomaterials into layered films is another key aspect being tackled. The emphasis lies on the control of surface chemistry, water-based dispersions, highly conductive and environmentally friendly functional inks and pastes, and optimized photoelectrochemically active interface architectures.

- Photoelectrochemical hydrogen production through water splitting in a photoelectrochemical cell

This alludes to the use of the developed interface structures as photoelectrodes in a photoelectrochemical cell, the understanding of solid-liquid interface processes, the optimization of hydrogen production and the evaluation of the overall performance and technological feasibility of the photoelectrocatalytic hydrogen production technology with respect to efficiency and environmental impact.

Summarizing, the aim of PHOTOGRAPH is not only devoted to hydrogen generation employing graphene-based interfaces, but also to the development of environmentally friendly formulations of the selected nanomaterials. Furthermore, such mixtures could be processed by using potentially scalable techniques (e.g. screen-printing, spray-coating). Thus, the as-prepared electrodes would be free of critical elements, demonstrating that new alternatives based on abundant and inexpensive nanomaterials may find their place along with the yet-established technologies for green hydrogen production.

3. Ongoing activities

This section describes promising ongoing activities with respect to the development of layered photoelectrodes based on carbon nanostructures towards enhanced PEC-WS performance. Particularly, it considers the specific aspects referring to the use of low cost abundant photoactive materials, the exploitation of liquid phase processing conditions compatible with aqueous media, as well as the combinations of materials and layer configurations which provide superior light absorption and photoelectrochemical and photoelectrocatalytic properties.

In this context, the chosen photoactive semiconductor should provide a favorable bandgap for efficient solar light absorption, great absorption coefficients,

appropriate conduction band and valence band edges and lastly, enough carrier lifetime and mobility to assure that the photogenerated entities effectively reach the interface [9]. Considering all of the previously mentioned requirements, TiO_2 stands as one of the best photoactive semiconductors as it exhibits a combination of desirable properties including low price, non-toxicity, good chemical stability and a suitable band structure that makes water splitting possible from a thermodynamic point of view [10].

One of the established objectives is to develop dispersions or inks of the desired nanomaterials, and given that TiO_2 is insoluble in water, stable colloids must be achieved to process them into photoactive films. Typically, TiO_2 is mixed with organic solvents and additives (e.g. ethanol, acetonitrile, terpineol, ethylcellulose) yielding highly viscous pastes in a non-environmentally friendly process [11]. Here, we have developed stable waterborne TiO_2 dispersions that can be easily processed into films (**Figure 3a**) by a highly-reproducible spray coating technique. Additionally, the porosity of the as-prepared photoanodes can be easily tuned, which will lead to a better PEC-WS performance presumably caused by a higher specific surface area exposed to the electrolyte. Furthermore, mathematical modelling of their photoelectrochemical response is being undertaken, which will allow delving much deeper into the light-based water splitting process.

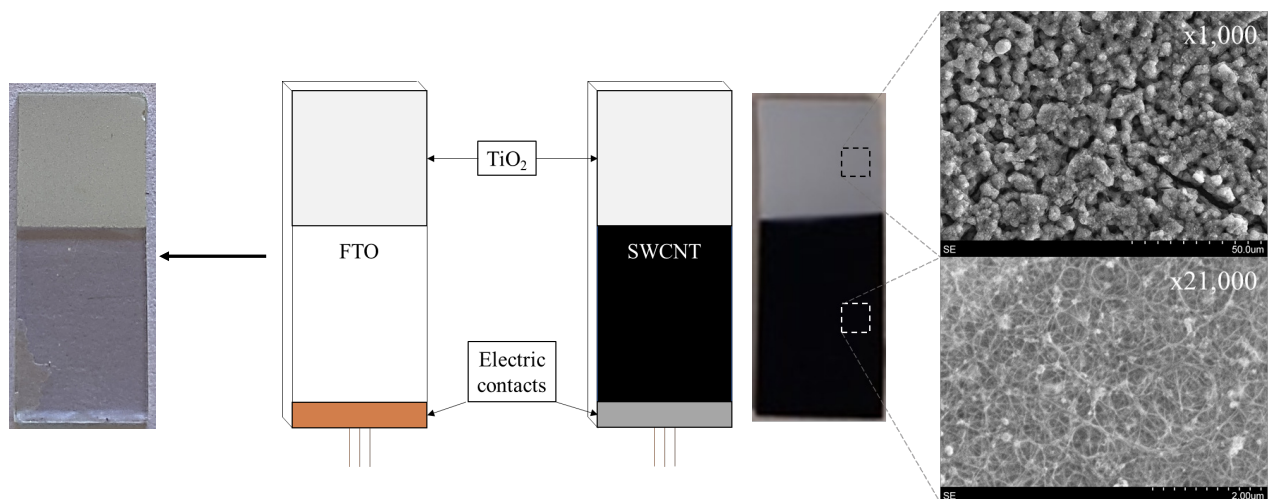


Figure 3. Ideal scheme of the chosen photoanode configuration. **a)** TiO_2/FTO electrode and **b)** $\text{TiO}_2/\text{SWCNTs}$ electrode combined with scanning electron microscopy images both films. Note that FTO is transparent whereas SWCNTs film is opaque.

Figura 3. Esquema ideal de la configuración elegida para los fotoánodos. **a)** Electrodo TiO_2/FTO y **b)** Electrodo $\text{TiO}_2/\text{SWCNTs}$ junto a imágenes de microscopía electrónica de barrido de ambas películas. Mientras que el sustrato de FTO es transparente, la película de SWCNTs es opaca.

Following the previous trends of sustainable processing principles, CNTs pose a great challenge in terms of dispersing them in aqueous media. It is well known that the use of surfactants (e.g. anionic, cationic and non-ionic) is widespread when it comes to stabilizing such carbon nanomaterial in water. However, most of the employed surfactants are not environmentally friendly, even detrimental to the applications in which CNTs dispersions are involved, underlining the need to search for alternatives. In

that sense, we have demonstrated that single-walled CNTs (SWCNTs) can be readily dispersed in aqueous media by employing nanocrystalline cellulose (NCC) [12]. Given that the resulting films display impressively low electrical resistivities (typically below $50 \Omega/\square$), they should serve as feasible electron collectors for our photoanodes as depicted in **Figure 3b**, thus rendering layered structures of photoactive materials without critical and expensive materials such as fluorinated tin oxide (FTO). Clear is that achieving

a highly homogeneous film and well-interconnected SWCNTs network is key for exploding this particular application of such graphene-based material.

However, due to the limited light absorption range of TiO_2 (Figure 4a), the efficiency of the overall process remains below the desired values. To overcome this problem, its interaction with CDs is another feasible combination, as they are well known sensitizers for solar applications. In particular, graphene quantum dots and polymeric dots are being synthesized in our group, whose versatility has been demonstrated by the fact that, when modifying different parameters during their synthesis, several CDs with different light absorption ranges can be obtained. This leads to a wide variety of possible combinations that could cover the entire visible range, as displayed in Figure 4b.

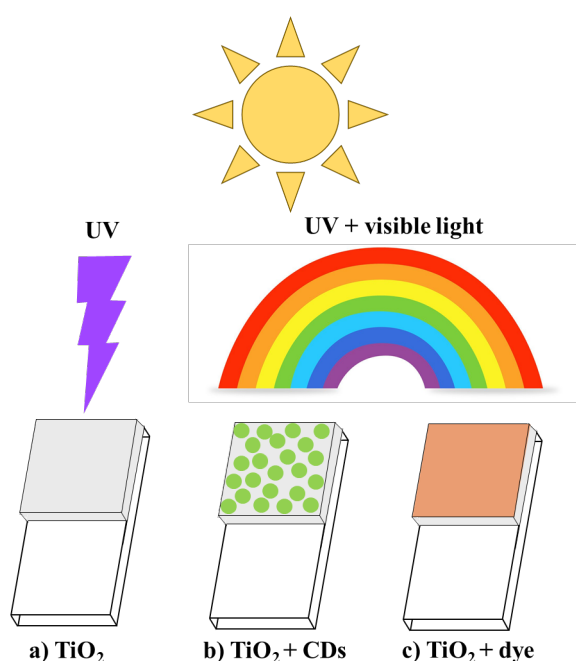


Figure 4. Scheme of different photoanodes along with their corresponding light absorption. **a)** Blank TiO_2 **b)** TiO_2 decorated with CDs and **c)** TiO_2 covered with an organic dye.

Figura 4. Esquema de distintos fotoánodos junto con su correspondiente absorción de luz. **a)** Solo TiO_2 **b)** TiO_2 decorado con puntos cuánticos de carbono y **c)** TiO_2 recubierto con un colorante orgánico.

Regarding sensitization of TiO_2 , dyes are other promising materials that must be taken into consideration owing to their impressive performance in terms of light harvesting capability [13]. Nevertheless, most of the common dyes require ruthenium and porphyrins, which do not have a simple synthetic pathway. Particularly, devices containing ruthenium dyes are not environmentally friendly, also being a scarce and expensive metal. In this context, metal-free dyes based on donor and acceptor components are excellent alternatives, mainly due to their more affordable synthesis and tailored light absorption properties [14]. Once both components are linked (Figure 4c), an extensive range of visible spectra is covered, thus confirming the great potential of these layered configurations for green hydrogen production.

Not only photoanodes are being studied within this project, but also photocathodes free of critical elements such as platinum are currently under scrutiny. Special focus is given to these photoelectrodes, in which layer-by-layer structures composed of carbon nanostructures and conjugated polymers may be outstanding alternatives to already-established devices. As previously commented, novel combinations could lead to unprecedented properties such as charge transfer and separation processes, highly desired to achieve greater photovoltages that will make PEC-WS more affordable.

4. Conclusion and future outlook

Sofar, the current status of PHOTOGRAPH concerning aqueous formulations of target nanomaterials (e.g. TiO_2 , SWCNTs, CDs) and their processing into layered architectures for photoelectrodes is given. Photoelectrochemical water splitting has been carried out using the as-prepared devices, demonstrating that the combination of photoactive nanostructured materials with well-defined graphene-based interfaces renders favorable photoelectrodes, suitable for green hydrogen generation (Figure 5). Nevertheless, some issues arise from the interaction between the formed interfaces. In particular, charge separation and carrier mobility within the device are key parameters that should be improved if competitive PEC-WS systems are sought. To this end, theoretical simulations of charge transfer processes at the interfaces are currently in progress. Another critical aspect is the electrode/electrolyte interface, which, in the case of sensitized photoelectrodes, leads to non-desirable processes, namely, the leaching of CDs in the electrolytic medium and the relatively low stability of dyes. Thus, a deep understanding of the interfacial processes is mandatory to solve them. For instance, functionalization of carbon nanomaterials, synthesis variations and post-treatments are different options that could help to tailor the previously mentioned interactions. In addition, the implementation of protective thin films is currently being studied to stabilize the employed sensitizers. Indeed, it has been reported that such films improve the photoelectrochemical performance of the device [3,8], as they can act as electron or hole transport layers depending on how and where they are deposited.

To sum up, in PHOTOGRAPH we are demonstrating that functional PEC-WS photoelectrodes can be developed with brand new methodologies, based on environmentally friendly processing of abundant, non-critical nanomaterials and potentially scalable technologies. There is still a long way ahead, in which improved devices, novel nanostructured materials and properties are yet to be discovered. Undoubtedly, we are on the right path and also, very excited and eager to see what kind of discoveries await us!

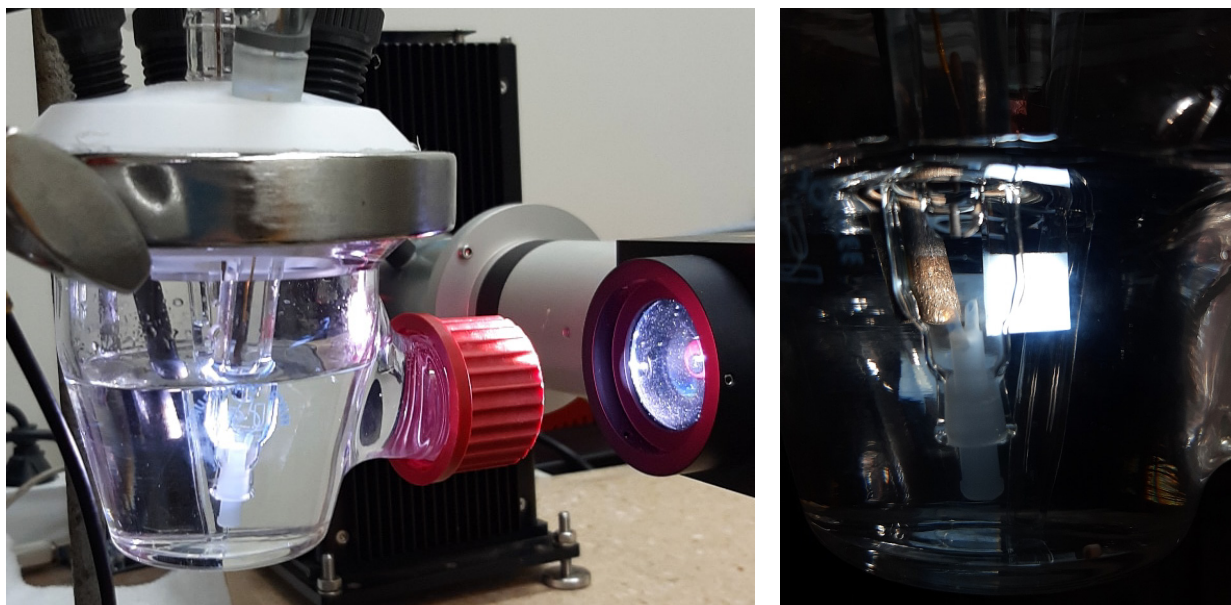


Figure 5. Left: Photoelectrochemical cell in which our electrodes are involved. Right: Photoelectrode under measurement conditions.

Figura 5. Izquierda: Celda fotoelectroquímica en la cual se encuentran involucrados nuestros electrodos. Derecha: Fotoelectrodo bajo condiciones de medida.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación / Agencia Estatal de Investigación (MICINN / AEI)* for financing the PHOTOGRAPH project under reference PID2019-104272RB-C51 /AEI/10.13039/501100011033).

References

- [1] Armaroli N, Balzani V. The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2007; 46 (1–2), 52–66.
- [2] Körner A, Tam C, Bennett S. Technology Roadmap – Hydrogen and Fuel Cells. International Energy Agency. 2015.
- [3] Ros C, Andreu T, Morante JR. Photoelectrochemical Water Splitting: A Road from Stable Metal Oxides to Protected Thin Film Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020; 8 (21), 10625–10669.
- [4] Hernández-Ferrer J, Ansón-Casaos A, Víctor-Román S, Santidrián A, Benito AM, Maser WK. Charge-Transfer Characteristics in Carbon Nanostructure/Metal Oxide Photoelectrodes Efficiently Probed by Hydrogen Peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018; 828, 86–90.
- [5] Hernández-Ferrer J, Ansón-Casaos A, Víctor-Román S, Sanahuja-Parejo O, Martínez MT, Villacampa B, Benito AM, Maser WK. Photoactivity Improvement of TiO₂ Electrodes by Thin Hole Transport Layers of Reduced Graphene Oxide. *Electrochimica Acta*. 2019; 298, 279–287.
- [6] Istif E, Hernández-Ferrer J, Urriolabeitia EP, Stergiou A, Tagmatarchis N, Fratta G, Large MJ, Dalton AB, Benito AM, Maser WK. Conjugated Polymer Nanoparticle–Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Advanced Functional Materials*. 2018; 28 (23), 1–10.
- [7] Ansón-Casaos A, Hernández-Ferrer J, Rubio-Muñoz C, Santidrián A, Martínez MT, Benito AM, Maser WK. Electron Trap States and Photopotential of Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes Filled with Single-Walled Carbon Nanotubes. *ChemElectroChem*. 2017; 4 (9), 2300–2307.
- [8] Ansón-Casaos, A.; Hernández-Ferrer, J.; Vallan, L.; Xie, H.; Lira-Cantú, M.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Functionalized Carbon Dots on TiO₂ for Perovskite Photovoltaics and Stable Photoanodes for Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021; 46 (22), 12180–12191.
- [9] Jian J, Jiang G, van de Krol R, Wei, B, Wang H. Recent Advances in Rational Engineering of Multinary Semiconductors for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Nano Energy* 2018; 51, 457–480.
- [10] Li R, Weng Y, Zhou X, Wang X, Mi Y, Chong R, Han H, Li C. Achieving Overall Water Splitting Using Titanium Dioxide-Based Photocatalysts of Different Phases. *Energy and Environmental Science*. 2015; 8 (8), 2377–2382.
- [11] Ito S, Chen P, Pascal C, Nazeeruddin MK, Liska P, Péchy P, Grätzel M. Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO₂ Powders for Dye-Sensitized Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2015, 15, 603–612.
- [12] González-Domínguez JM, Ansón-Casaos A, Grasa L, Abenia L, Salvador A, Colom E, Mesonero JE, García-Bordejé JE, Benito AM, Maser WK. Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants. *Biomacromolecules*. 2019; 20 (8), 3147-3160.
- [13] Grätzel M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*. 2005; 44 (20), 6841–6851.
- [14] Duerto I, Barrios D, Garín J, Orduna J, Villacampa B, Blesa MJ. Difunctionalized Dyes for DSSCs Based on Two Different Scaffolds: P-Tert-Butylcalix[4]Arene or Isophthalic Acid. *Dyes and Pigments* 2020, 182.



Miembros del Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN) en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). De izquierda a derecha: Miguel Ángel Álvarez, Eduardo Colom, Carlos Martínez, Matías Ulcuango, Clara Carrera, Wolfgang Maser, Alejandro Ansón, Ana Benito, Enrique García, Javier Hernández, Alejandro Galán, Víctor Calvo, José Miguel González.

Synthesized carbon structure from local fruit using rapid thermal annealing process

Anisse Chiali^{1,2,*}, Fayçal Dergal⁴, Meymoun Bellaoui², Lamine Nait Bouda³, Djamilia Atmani³, Nasr Eddine Chabane Sari², Nassera Ghellai², Noureddine Choukchou-Braham^{4,5}

¹ *École Supérieure en sciences appliquées de Tlemcen, ESSA-Tlemcen, 13000 - Algérie*

² *Unité matériaux et énergies renouvelables (URMER), University of Tlemcen, Algeria*

³ *The Center for the Development of Advanced Technologies (CDTA) 16000, Algiers*

⁴ *Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico - Chimiques (C.R.A.P.C). 42004, Tipaza Algeria*

⁵ *Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique. Département de Chimie, Faculté des Sciences. Université A. Belkaid – Tlemcen, B.P. 119 Tlemcen, Algérie*

* Correspondence: a.chiali.essat@gmail.com; Tel.: +213 (0) 557 866 231

Abstract

Structural and chemical characteristics of easily made graphite foam synthesized from the Arbutus Unedo fruit with rapid thermal process and have been studied using XRD, scanning electron microscopy and Raman micro spectroscopy. Chemically, the carbon atoms in these materials are found to have identical bonding states akin to those with pure graphite single crystals [1].

Herein a rapid thermal annealing (RTA) strategy is proposed to mass produce a mesoporous carbon structures (600 °C). Microstructural studies indicate that they have a similar cellular morphology, with the cell walls comprising carbon layers. The walls can be smooth or stepped depending upon the orientation of carbon layers with respect to the cells. The ligaments between the neighboring cells and the junctions of ligaments (corners of three or more cells) distinctly show layers of carbon planes, irregular flakes, and beam-like protruding structures made up of folded layers of graphite [2].

Keywords: porous carbon foam, carbon structure, acid dehydration, XRD, Raman spectroscopy, rapid thermal annealing.

1. Introduction

Biomass or bio waste derived from agricultural plants or forest residues, and marine, industrial or home wastes, are economical, renewable, and widely current all over the world. In latest decades, they are increasingly used as sources to enhance functional carbon materials. In addition, many natural biomass materials include heteroatoms like N, which can be in part retained in the resulting carbon, supporting to improve the electrical conductivity or catalytic activity. [1, 33]

Carbonaceous materials have been confirmed to be produced from a large range of biomass materials which include lignin,[34] corncob [35], ginkgo leaves,[36] cornstalk, [37] bacterial cellulose, banana peel, [38] peanut shells,[39] willow catkins, [40] [41] pinecone hull, bamboo chopsticks, [42] Camellia japonica, [43] pine core shells, [44] and so forth. As most biomass sources are insoluble, they are commonly hard to be assembled in the templating

routes; however, there still exist some examples realizing the conversion of the insoluble biomass into porous carbon substances through soft or hard-templating methods [45]. In addition, some biomass composed of hemicellulose, cellulose, sugar or lignin can be partly transformed into soluble organic compounds, which are then prepared to be used in templating routes. For instance, [46, 35, 47].

The soluble hemicelluloses hydrolysis products of spruce or corncob have been utilized together with silica nanoparticles to prepare hollow carbon spheres. [48] Also, sugar containing juices have been extracted from biomass materials like sugar cane, potato, watermelon and grape, which should be transformed into stable carbon sphere, hole carbon sphere, hole carbon bowl or hole multihole carbon bowl through using hydrothermal treatment and soft- templating method. [49]. Due to its elevate thermal conductivity, low density, and large specific surface area, carbon structure is identified as a suitable material for thermal administration [50, 51]. It is chiefly focused on electronic energy warmth sinks [52]. Many works have been carried out to better apprehend carbon shape heat transfer phenomena.

Till today, for an industrial solution, heat exchangers based totally on aluminum and copper are the most frequent thermal materials. Thus, countless issues restrict the development of carbon structure warmth exchangers, stopping them from being without problems on hand in the market.

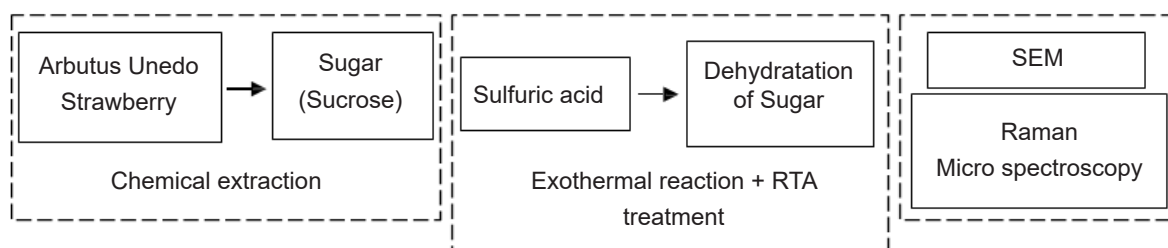
2. Materials and Methods

Arbutus Unedo Strawberry from Ain Fezza, Tlemcen, Algeria. Concentrated sulfuric acid (96%, Sigma Aldrich). D.I. water from URMER facilities. SEM JEOL JSM 6360.

LabRAM HR Evolution system (Horiba Jobin-Yvon) at CDTA (The Center for the Development of Advanced Technologies, Algiers).

2.1. Sucrose Extraction from (*Arbutus Unedo L.*) Strawberry

Strawberry fruits (*Arbutus Unedo L.*) were harvested near Ain Fezza in Tlemcen, Algeria in November 2017. Approximately 6 kg of fruits of uniform ripeness



Scheme 1. The flow chart for the experiment (extraction, reaction, and characterization).

(red color) were used for the experiment.

According to [8], sucrose, glucose, sucrose, and maltose were the soluble sugars identified and quantified in the amount of 27.8, 21.5, 1.8, and 1.11% dry weight, respectively.

The (*Arbutus Unedo* L.) strawberry was cut into pieces with a volume of about 1 cm³. The pieces were washed with acetone and immersed in DI water for 30 minutes. After rinsing several times, the samples (about 3 g) were crushed in a mortar until no obvious chunks were visible.

Then, we macerated the plant material to make pulp, finely mincing it with a knife, and grating and processing in a blender.

We poured the pulp into a glass container. Then we

added an equal amount of DI water to the container. We stirred the pulp and water for 30 minutes.

We lined a different glass container with a paper filter and placed the mixture in the filter. Then we filtered the juice into the second container. We scraped the pulp from the filter and mixed it with more warm DI water, as we did previously. Then we filtered the resulting juice in the same manner using a new paper filter. We repeated the process of extracting the juice from the pulp at least three more times.

We put the juice in a pot on a stove and turned the stove burner on low-medium heat, bringing the juice to a simmer. We then heated the juice for several minutes until its water portion cooked off and syrup developed.



Figure 2. Chemical reaction between sucrose and sulfuric acid.

Sucrose is a carbohydrate, so when we remove the water from the molecule, we will basically leave with elemental carbon. The dehydration reaction is a type of elimination reaction.

Although the sugar is dehydrated, the water isn't 'lost' in the reaction. Some of it remains as a liquid in the acid. Since the reaction is exothermic, much of the water is boiled off as steam.

A typical reaction is as follows: 5 ml of concentrated sulfuric acid was added to a 20 ml glass scintillation vial containing 1 g of sucrose. The mixture was stirred briefly, then placed on a 200°C hotplate and stirred vigorously. During this period, the colorless mixture first turned yellow, then a deep red-brown, and finally brown and black, coating the walls of the flask with an opaque film, a transformation that took roughly two minutes. The product was an opaque black porous material [9]. As final step, long thermal annealing is not recommended here because the carbons of the graphene flakes can rapidly decompose in air at high temperatures. After rapid thermal annealing (600 °C during 10 min), the resulting material was removed from the furnace and cooled down to room temperature naturally. After thermal annealing, the product was an opaque black porous material, and dehydrated. It has collected and stored as a powder.

2.2 Characterization Methods

The surface morphologies of the samples were examined by scanning electron microscopy (SEM jeol JSM 6360).

3. Results and discussion

3.1 Microstructural Features Observed in the SEM

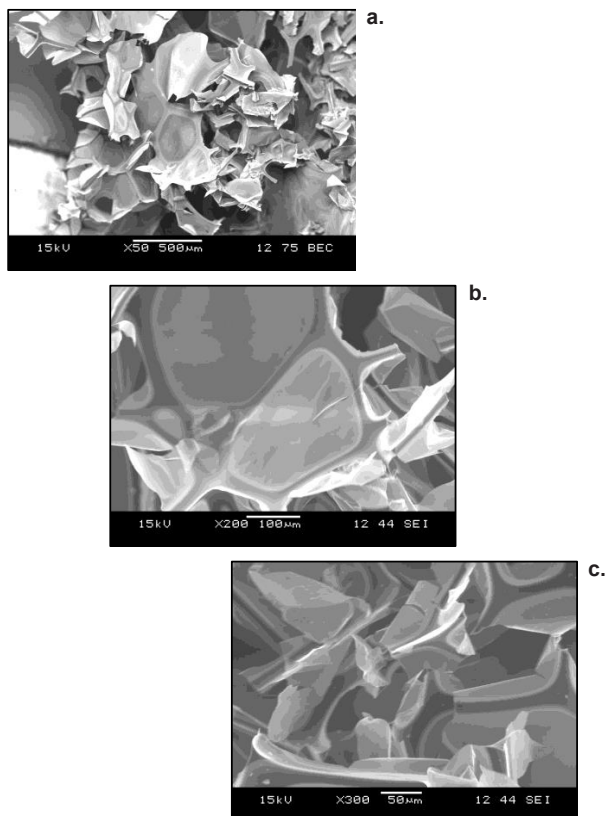


Figure 3. SEM pictures with different zoom (500µm, 100µm and 50µm) of the cellular structure of the graphite foam obtained.

Raman spectra were obtained on an HR Evolution (HORIBA JOBIN YVON) with 532 nm laser. XRD characterization was obtained on Figure 3 shows the microstructure of graphitized foam taken with SEM. Some observations can be made directly from this image. It is clear that these foams are not reticulated networks of linear rods as seen in typical glassy carbon foams [10]. They are similar to the structures reported by Klett et al. At Oak Ridge, they exhibited a cellular morphology in which the cell walls were made up of layers of carbon material. Cell diameters vary, mostly in the vicinity between 60 to 100 μm . The cell structure of these graphitized samples is significantly less smooth and less uniform than that of foam that has been carbonized but not graphitized.

The cell walls have an open, interconnected pore structure. Pores in the graphitized sample appear to be larger and the majority of the pore openings have irregular ruptured edges and sharp corners, indicating brittle fracture during formation. Figure 3 shows a close-up view of such pores (figures 3a, 3.b and 3.c). The morphology of these openings, especially the sharpness of the cracks, is expected to be important for the failure mechanisms of these structures [11]. It may be worth investigating how the shape and crack sizes of pore openings depend upon various parameters such as variation of temperature and sulfuric acid concentration with time.

3.2 Microstructural Features Analyzed by Raman Micro Spectroscopy

The heat transfer in solids is mainly governed by the properties of photon propagation. Therefore, the use of Raman spectroscopy should be great for the characterization of the carbon foams. The unique Raman spectra of graphite normally consist of mainly three strong features [12].

Raman spectroscopy was used to evaluate the chemical functionalization of the carbon foam (Figure 5).



Figure 4. Optical image of the carbon foam showing an overall view of the porous structure of the foam. The squares show the areas of the carbon foam where the Raman spectra were obtained.

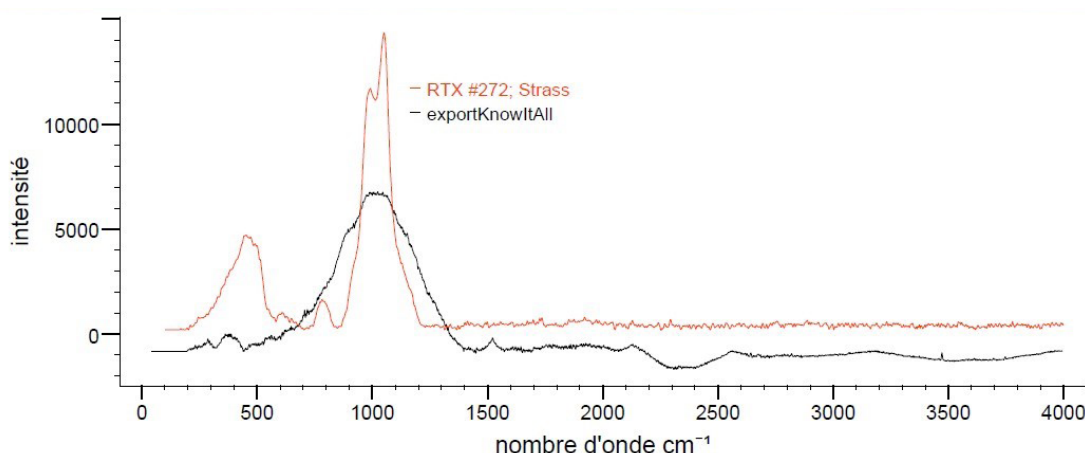


Figure 5. Raman spectrum of dark area in optical image with the signature of amorphous carbon residue. According to the Raman database, the carbon structure obtained looks like strass carbon.

The Raman spectrum (Fig. 5.) of the structure showed a broad background with a weak broad peak at 1000 cm^{-1} and a shoulder at 1500 cm^{-1} . The peak at 1500 cm^{-1} indicated the presence of sp^2 polyaromatic carbon networks, whereas the origin of the peak at 1500 cm^{-1} is hypothesized to be trans-polyacetylene like chains at grain boundaries.

This peak also appears in the Raman spectra of nanodiamonds with significant disorder [13]. The Raman spectrum strongly resembles that of other disordered pyrolytic carbons [14, 15] and differs substantially from multilayer graphene, which shows a much more ordered structure [16].

We noted in the introduction that the acid-mediated dehydration of sugar has a long history, both as

a classroom demonstration and as an object of intensive scientific study. The reaction mechanism is complex, but we speculated that it begins with elimination and rearrangement reactions through a hydroxymethylfurfural pathway [17]. The sulfuric acid removes H_2O units from the sugar, resulting in extensively sp^2 bonded molecular precursors such as hydroxymethylfurfural. These precursors then most likely dehydratively polymerize and coalesce into larger polyaromatic species.

This sequence of events is reflected in our observations, in particular, the Raman spectrum of the unannealed films. For shorter dehydration times, the Raman spectra are essentially featureless with a broad high background. For longer dehydration times,

the Raman spectra are essentially featureless with a broad high background. For longer dehydration times, the peak begins to develop along with a shoulder at 1500 cm^{-1} that is attributed to the development of conjugated polyacetylene chains.

In this model, small (~50 nm) domains of carbon carbon are randomly oriented and are weakly linked by non-carbon carbon chains. Indeed, while graphitizing, carbons tend to be quite soft; our carbons were hard and brittle, which can be easily seen when scraping the film with a set of forceps. This brittleness is attributable to the strong cross-linking and random orientations of nanocrystalline graphite.

4. Conclusions

We have presented a structural study of carbon carbon structure rapidly with thermal process and based on a simple acid dehydration of sucrose. The precursor was extracted from a common fruit in Tlemcen: *Arbutus Unedo* L. In addition, their chemical material (carbon structure) can be tuned by choosing different starting carbohydrates (fructose, glucose).

Acknowledgments

Anisse Chiali thanks Prof. N.E. Chabane-Sari and Prof. N. Ghellai for their support and advice and Prof. Ghouti Merad, Director of CDTA – Algiers for his continued support and invaluable help. I thank Dr. Nait Bouda Lamine for the SEM and Raman Spectroscopy characterizations as well as Dr. Athmani Djamila for the XRD characterizations.

References

- [1] Papaioannou, N., Marinovic, A., Yoshizawa, N., Goode, A. E., Fay, M., Khlobystov, A. & Sapelkin, A. (2018). Structure and solvents effects on the optical properties of sugar-derived carbon nanodots. *Scientific reports*, 8(1), 1-10.
- [2] Ding, C., Wu, S., Zhang, Y., Wu, Y., Geng, X., Huang, X., ... & Wang, A. (2021). Sugar blower protocol enabling superior electromagnetic wave absorption of porous micro pipeline carbon materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(30), 16395-16404.
- [3] Liu, X., Wu, Y., Ye, H., Chen, J., Xiao, W., Zhou, W., ... & Yuan, Z. (2021). Modification of sugar-based carbon using lanthanum and cobalt bimetal species for effective adsorption of methyl orange. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101769.
- [4] Vannarath, A., & Thalla, A. K. (2021). Synthesis and characterisation of an ultra-light, hydrophobic and flame-retardant robust lignin-carbon foam for oil-water separation. *Journal of Cleaner Production*, 325, 129263.
- [5] Ye, X., Wang, H., Chen, Z., Li, M., Wang, T., Wu, C., ... & Shen, Z. X. (2021). Maximized pseudo-graphitic content in self-supported hollow interconnected carbon foam boosting ultrastable Na-ion storage. *Electrochimica Acta*, 371, 137776.
- [6] Guo, Z., Long, B., Gao, S., Luo, J., Wang, L., Huang, X., ... & Gao, J. (2021). Carbon nanofiber based superhydrophobic foam composite for high performance oil/water separation. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123838.
- [7] Bois, R., Pezron, I., Rotureau, P., Van Hecke, E., Fayet, G., & Nesterenko, A. (2021). Foaming behavior of sugar-based surfactants: influence of molecular structure and anticipation from surface properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-12.
- [8] Rodríguez, E., Díez, M. A., Antuña-Nieto, C., López-Antón, M. A., García, R., & Martínez-Tarazona, M. R. (2021). An insight into the role of biomass, biocompounds and synthetic polymers as additives to coal for the synthesis of carbon foams. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160, 105359.
- [9] Wang, J., Chaemchuen, S., Chen, C., Heynderickx, P. M., Roy, S., & Verpoort, F. (2022). N-functionalized hierarchical carbon composite derived from ZIF-67 and carbon foam for efficient overall water splitting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 105, 222-230.
- [10] Mäkelä, E. (2021). Hydrotreatment of lignocellulose-derived molecules to renewable fuels and chemicals.
- [11] Ganiyu, S. O., de Araújo, M. J. G., de Araujo Costa, E. C., Santos, J. E. L., dos Santos, E. V., Martinez-Huitle, C. A., & Pergher, S. B. C. (2021). Design of highly efficient porous carbon foam cathode for electro-Fenton degradation of antimicrobial sulfanilamide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283, 119652.
- [12] N. N. Wang, Y. X. Wang, X. Xu, T. Liao, Y. Du, Z. C. Bai, S. X. Dou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 9353.
- [13] Wu, S., Chen, D., Zhao, G., Cheng, Y., Sun, B., Yan, X., ... & Zhang, X. (2022). Controllable synthesis of a robust sucrose-derived bio-carbon foam with 3D hierarchical porous structure for thermal insulation, flame retardancy and oil absorption. *Chemical Engineering Journal*, 134514.
- [14] Singh, S., Chaudhary, P., Srivastava, R., Tripathi, R. K., Kumar, R., & Yadav, B. C. (2021). Improved growth of nano tin ferrites with their decoration on carbon foam for wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100546.
- [15] Ye, X., Wang, H., Chen, Z., Li, M., Wang, T., Wu, C., ... & Shen, Z. X. (2021). Maximized pseudo-graphitic content in self-supported hollow interconnected carbon foam boosting ultrastable Na-ion storage. *Electrochimica Acta*, 371, 137776.
- [16] a) J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson, *Carbon* 2000, 38, 1873; b) S. Ucar, M. Erdem, T. Tay, S. Karagoz, *Clean Technol. Environ. Policy* 2015, 17, 747; c) L. M. Yue, Q. Z. Xia, L. W. Wang, L. L. Wang, H. DaCosta, J. Yang, X. Hu, *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 511, 259.
- [17] Wu, S., Chen, D., Zhao, G., Cheng, Y., Sun, B., Yan, X., ... & Zhang, X. (2022). Controllable synthesis of a robust sucrose-derived bio-carbon foam with 3D hierarchical porous structure for thermal insulation, flame retardancy and oil absorption. *Chemical Engineering Journal*, 134514.
- [18] a) Y. Li, S. Xu, X. Wu, J. Yu, Y. Wang, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Huang, *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 71; b) L. Jiang, L. Sheng, Z. Fan, *Sci. China Mater.* 2018, 61, 133.
- [19] Wang, P., Zhang, G., Li, M. Y., Yin, Y. X., Li, J. Y., Li, G., ... & Guo, Y. G. (2019). Porous carbon for high-energy density symmetrical supercapacitor and lithium-ion hybrid electrochemical capacitors. *Chemical Engineering Journal*, 375, 122020.

- [20] Oyedotun, K. O., Barzegar, F., Mirghni, A. A., Khaleed, A. A., Masikhwa, T. M., & Manyala, N. (2018). Examination of high-porosity activated carbon obtained from dehydration of white sugar for electrochemical capacitor applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 537-546.
- [21] S. W. L. Ng, G. Yilmaz, W. L. Ong, G. W. Ho, *Appl. Catal., B* 2018, 220, 533.
- [22] Ukkakimapan, P., Sattayarut, V., Wanchaem, T., Yordsri, V., Phonyiem, M., Ichikawa, S., ... & Endo, M. (2020). Preparation of activated carbon via acidic dehydration of durian husk for supercapacitor applications. *Diamond and Related Materials*, 107, 107906.
- [23] Deshan, A. D. K., Forero, J. J., Bartley, J. P., Marasinghege, C., Tuiatua, K., Beltramini, J., & Doherty, W. O. (2021). Structural features of cotton gin trash derived carbon material as a catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Fuel*, 306, 121670.
- [24] Marsudi, M. A., Ma, Y., Prakoso, B., Hutani, J. J., Wibowo, A., Zong, Y., ... & Sumboja, A. (2020). Manganese oxide nanorods decorated table sugar derived carbon as efficient bifunctional catalyst in rechargeable Zn-air batteries. *Catalysts*, 10(1), 64.
- [25] a) S.-E. Bae, K.-J. Kim, I.-H. Choi, S. Huh, *Carbon* 2016, 99, 8; b) Y. Kwon, K. Kim, H. Park, J. W. Shin, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 4955.
- [26] Chithra, A., Wilson, P., Vijayan, S., Rajeev, R., & Prabhakaran, K. (2021). Thermally insulating robust carbon composite foams with high EMI shielding from natural cotton. *Journal of Materials Science & Technology*, 94, 113-122.
- [27] Matsagar, B. M., Yang, R. X., Dutta, S., Ok, Y. S., & Wu, K. C. W. (2021). Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(7), 3703-3728.
- [28] García-Bordejé, E., Pires, E., & Fraile, J. M. (2021). Carbon materials functionalized with sulfonic groups as acid catalysts. In *Emerging Carbon Materials for Catalysis* (pp. 255-298). Elsevier.
- [29] Ishikawa, M., Egami, Y., & Shimizu, T. (2021). S-Encapsulated Micropore Carbon Cathode. *Next Generation Batteries: Realization of High Energy Density Rechargeable Batteries*, 357.
- [30] L. Jiang, L. Sheng, Z. Fan, *Sci. China Mater.* 2018, 61, 133.
- [31] Morgado, Sandra, et al. "Arbutus Unedo L.: From Traditional Medicine to Potential Uses in Modern Pharmacotherapy." *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 225, 2018, pp. 90-102, DOI:10.1016/j.jep.2018.07.004.
- [32] Zou, X., Zhu, C., Wang, Q., & Yang, G. (2019). Catalytic dehydration of hexose sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(1), 153-173.
- [33] Fernandes, F. A., Braga, T. R., Silva, E. O., & Rodrigues, S. (2019). Use of ultrasound for dehydration of mangoes (*Mangifera indica* L.): kinetic modeling of ultrasound-assisted osmotic dehydration and convective air-drying. *Journal of food science and technology*, 56(4), 1793-1800.
- [34] Tran, T. T. V., Kongparakul, S., Karnjanakom, S., Reubroycharoen, P., Guan, G., Chanlek, N., & Samart, C. (2019). Highly productive xylose dehydration using a 16 sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. *Fuel*, 236, 1156-1163.
- [35] Jansrimanee, S., & Lertworasirikul, S. (2020). Synergetic effects of ultrasound and sodium alginate coating on mass transfer and qualities of osmotic dehydrated pumpkin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 69, 105256.
- [36] Aljammal, N., Jabbour, C., Thybaut, J. W., Demeestere, K., Verpoort, F., & Heynderickx, P. M. (2019). Metal-organic frameworks as catalysts for sugar conversion into platform chemicals: State-of-the-art and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 401, 213064.
- [37] Ciftiyurek, E., Bragg, D., Oginni, O., Levelle, R., Singh, K., Sivanandan, L., & Sabolsky, E. M. (2019). Performance of activated carbons synthesized from fruit dehydration biowastes for supercapacitor applications. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(3), e13030.
- [38] Lucas, N., Nagpure, A. S., Gurralla, L., Gogoi, P., & Chilukuri, S. (2020). Efficacy of clay catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural in biphasic medium. *Journal of Porous Materials*, 27(6), 1691-1700.
- [39] Cháfer, M., Ortolá, M. D., Chiralt, A., & Fito, P. (2019). Orange peel products obtained by osmotic dehydration. In *Osmotic Dehydration & Vacuum Impregnation* (pp. 93-109). CRC Press.
- [40] Nowacka, M., Dadan, M., & Tylewicz, U. (2021). Current applications of ultrasound in fruit and vegetables osmotic dehydration processes. *Applied Sciences*, 11(3), 1269.
- [41] Perez, G. A. P., & Dumont, M. J. (2021). Polyvinyl sulfonated catalyst and the effect of sulfonic sites on the dehydration of carbohydrates. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129573.
- [42] Rezaie, M., Dinari, M., Chermahini, A. N., Saraji, M., & Shahvar, A. (2020). Preparation of kappa carrageenan-based acidic heterogeneous catalyst for conversion of sugars to high-value added materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1129-1138.
- [43] Morawa Eblagon, K., Malaika, A., Ptaszynska, K., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2020). Impact of Thermal Treatment of Nb₂O₅ on Its Performance in Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Water. *Nanomaterials*, 10(9), 1685.
- [44] Poon, J. J., Tan, M. C., & Geow, C. H. (2020). Effects of Osmotic Dehydrated and Ultrasound Pre-Treated Orange Peel on Dye Removal. *International Journal of Chemical and Process Engineering Research*, 7(1), 1-11.
- [45] Samilyk, M., Helikh, A., Bolgova, N., Potapov, V., & Sabadash, S. (2020). The application of osmotic dehydration in the technology of producing candied root vegetables. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(11), 105.
- [46] Kesavan, G., & Chen, S. M. (2020). Carbon-modified kaolin clay using sugar dehydration technique for the electrochemical detection of quercetin. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(23), 21670-21681.
- [47] Estes, C. S., Gerard, A. Y., Godward, J. D., Hayes, S. B., Liles, S. H., Shelton, J. L., ... & Webster, H. F. (2019). Preparation of highly functionalized carbon nanoparticles using a one-step acid dehydration of glycerol. *Carbon*, 142, 547-557.
- [48] Nicolae, S. A., Au, H., Modugno, P., Luo, H., Szego, A. E., Qiao, M., ... & Titirici, M. M. (2020). Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy. *Green Chemistry*, 22(15), 4747-4800.

[49] Mahajan, A., & Gupta, P. (2020). Carbon-based solid acids: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 299-314.

[50] Fernández-Sanromán, Á., Lama, G., Pazos, M., Rosales, E., & Sanromán, M. Á. (2021). Bridging the gap to hydrochar production and its application into frameworks of bioenergy, environmental and biocatalysis areas. *Bioresource Technology*, 320, 124399.

[51] Kabbour, M., & Luque, R. (2020). Furfural as a platform chemical: From production to applications. *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, 283-297.

[52] Cichowska, J., Figiel, A., Stasiak-Róžańska, L., & Witrowa-Rajchert, D. (2019). Modeling of osmotic dehydration of apples in sugar alcohols and dihydroxyacetone (DHA) solutions. *Foods*, 8(1), 20.

[53] James, O. O., & Maity, S. (2022). Carbon-carbon (CC) bond forming reactions for the production of hydrocarbon biofuels from biomass-derived compounds. In *Hydrocarbon Biorefinery* (pp. 297-325). Elsevier.

[54] Sangregorio, A., Muralidhara, A., Guigo, N., Thygesen, L. G., Marlair, G., Angelici, C. Sbirrazzuoli, N. (2020). Humic based resin for wood modification and property improvement. *Green Chemistry*, 22(9), 2786-2798.

[55] Xu, L., Nie, R., Xu, H., Chen, X., Li, Y., & Lu, X. (2020). One-Pot Tandem Dehydration–Hydrogenation of Xylose with Formic Acid over Co Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(7), 2754-2760.

Viernes del Carbono 2021

Nelson Briceño-Gamba¹, Helena García-Rosero¹, Yazmin Agámez-Pertuz², Diana López López³, Zulamita Zapata-Benabithé^{4*}

¹Universidad de los Llanos

²Universidad Nacional de Colombia – sede Bogotá

³Universidad de Antioquia

⁴Escuela de Ingenierías – Universidad Pontificia Bolivariana

*Autora de correspondencia zulamita.zapata@upb.edu.co

Los seminarios web “Viernes del Carbono” nacieron con el propósito de darle continuidad a la iniciativa del primer Congreso Colombiano del Carbono que se tenía planeado realizar en la ciudad de Villavicencio entre 1 al 3 de abril de 2020, y que debido a las restricciones y políticas sanitarias implementadas por causa de la epidemia del coronavirus (COVID-19) en Colombia y otros países fue necesario su suspensión. El comité organizador está conformado por profesores de diferentes instituciones del país: Universidad de los Llanos (Villavicencio, Meta), Universidad Nacional de Colombia (Bogotá, D.C.), Universidad de Antioquia (Medellín, Antioquia) y Universidad Pontificia Bolivariana (Medellín, Antioquia).

Durante el año 2021 se programaron ocho encuentros virtuales o comúnmente llamados *webinars* (Figura 1), los cuales fueron presentados por medio de la plataforma ZOOM y transmitidos por el canal de Youtube por el comité organizador como *#Viernesdelcarbono*. En estos encuentros se contó con la participación de investigadores reconocidos en el campo del carbono a nivel nacional e internacional incluyendo diversas temáticas de interés actual.

El seminario inaugural denominado “Perspectivas de investigación en materiales carbonosos”, se llevó a cabo el 26 de marzo de 2021 a las 10:00 a.m. (Hora de Colombia) y contó con la participación de la Dra. Rosa Menéndez, presidenta del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC); el Dr. Juan Matos Lale, profesor de la Universidad Autónoma de Chile y el Dr. Francisco Carrasco Marín, profesor catedrático de la Universidad de Granada. En el marco de este primer encuentro, sirvió de antesala a los materiales carbonosos avanzados y algunas de sus aplicaciones principales; los expositores presentaron las charlas tituladas “Materiales de carbono avanzados”, “Carbon-based materials for Energy-Related Applications” y “Aplicaciones ambientales de los materiales de carbón”, respectivamente. Durante dicho encuentro se llevó a cabo un panel de discusión acerca de las perspectivas del uso e investigación de materiales carbonosos; las limitantes para el desarrollo de investigaciones acerca de dichos materiales y las posibles estrategias a implementar para fortalecer los procesos de investigación acerca de estos materiales en el contexto actual (<https://www.youtube.com/watch?v=qbPMBA5Ad7M>).

La 2ª sesión de los seminarios web “VIERNES DEL CARBONO”, se realizó el 16 de abril de

2021, teniendo como tema central la preparación, caracterización, simulación y modelamiento de materiales carbonosos; contó con la participación de la Dra. Astrid Elena Sánchez Pino, Docente investigadora de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín con experiencia en la simulación y modelado de reacciones, quien compartió la charla titulada “Simulación de reacciones de combustión de carbonizados por el método ab initio” y el Dr. Juan Carlos Moreno Piraján de la Universidad de los Andes, quien cuenta con una amplia trayectoria en la caracterización de materiales carbonosos por medio de técnicas como la adsorción de gases y calorimetría de inmersión; quien participó con la charla “Alcance de la calorimetría de inmersión y de adsorción en la caracterización de materiales porosos” (https://www.youtube.com/watch?v=vy4Qp_q_OMY).

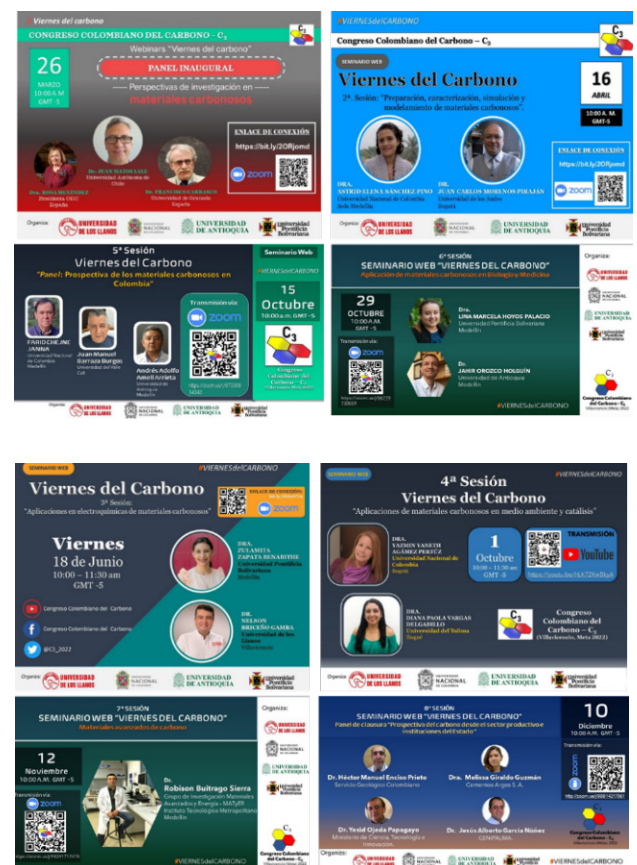


Figura 1. Encuentros virtuales “Viernes del Carbono” 2021.

Figure 1. Webinars “Viernes del Carbono” 2021.

La 3ª sesión se realizó el 18 de junio de 2021, en la cual se presentaron las aplicaciones de materiales carbonosos en el área electroquímica. La primera presentación estuvo a cargo de la Dra. Zulamita Zapata-Benabithé de la Universidad Pontificia Bolivariana con el tema “Materiales carbonosos para electrodos de supercondensadores”, y la segunda a cargo del Dr. Nelson Briceño Gamba de la Universidad de los Llanos con el tema “Sensores electroquímicos basados en materiales carbonosos”. En ambas presentaciones se indicaron los tipos de materiales carbonosos que han sido implementados para este tipo de aplicaciones y algunas de las características más relevantes que influyen en el desempeño electroquímico (<https://www.youtube.com/watch?v=shR7kMjoqQI>).

La 4ª sesión se llevó a cabo el 1 de octubre de 2021 y estuvo dedicada a las aplicaciones de materiales carbonosos en medio ambiente y catálisis. Esta sesión se inició con la participación de la Dra. Yazmin Agámez-Pertuz de la Universidad Nacional de Colombia y su presentación “Carbo-Catálisis y Medio Ambiente”, seguida por la Dra. Diana Paola Vargas Delgado de la Universidad del Tolima con el tema “Materiales carbonosos para la remoción de mercurio desde solución acuosa”. En este Webinar se mostraron nuevos usos de los carbones presentando alternativas en carbocatálisis más amigables con el ambiente y se plantearon estrategias de preparación de materiales carbonosos que permitieran la remoción de agentes contaminantes de fuentes hídricas que afectan la biodiversidad y el equilibrio de los ecosistemas (<https://www.youtube.com/watch?v=hxw9ZRM7UM4>).

La 5ª sesión se realizó el 15 de octubre de 2021 teniendo como invitados profesores de instituciones públicas nacionales con alto reconocimiento en el país. Con ellos se organizó un panel sobre “Prospectivas de los materiales carbonosos en Colombia”, los tres invitados tienen una larga trayectoria en temas sobre procesos termoquímicos de los combustibles fósiles y biomásas para la generación de energía, calor y productos de valor agregado. El profesor Farid Chejne es el director del grupo TAYEA de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, el profesor Manuel Barraza es el director del **Laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón** de la Universidad del Valle y el profesor Andrés Amell director del grupo GASURE de la Universidad de Antioquia (<https://www.youtube.com/watch?v=xt9Yz23-xIs>).

La 6ª sesión se realizó el 29 de octubre de 2021 donde el tema central fue “Aplicaciones de

materiales carbonosos en Biología y Medicina”. En esta ocasión la primera presentación estuvo a cargo del Dr. Jahir Orozco Holguín de la Universidad de Antioquia con el tema “Carbonaceous material-based devices to tackle biomedical and environmental practical problems” y la segunda con la Dra. Lina Marcela Hoyos Palacio de la Universidad Pontificia Bolivariana con la conferencia “Funcionalización de nanotubos de carbono para aplicaciones médicas”. En esta sesión se resaltaron las oportunidades de los materiales carbonosos en los desarrollos de nanomateriales funcionales para el tratamiento de enfermedades en humanos (<https://www.youtube.com/watch?v=pD-MxFDkSdc>).

La 7ª sesión se llevó a cabo el 12 de noviembre de 2021 y estuvo a cargo del profesor Robison Buitrago Sierra del grupo Materiales Avanzados y Energía del Instituto Tecnológico Metropolitano quien participó con el tema: Materiales avanzados de carbono, en esta charla abordó la síntesis, caracterización y aplicaciones de diferentes materiales entre ellos, grafeno, nanotubos de carbono y puntos cuánticos de carbono (<https://www.youtube.com/watch?v=CzTRu14ccZI>).

La 8ª sesión correspondió a la sesión de clausura de los viernes del carbono, se realizó el 10 de diciembre de 2021, y en la cual se desarrolló un panel denominado “Prospectiva del carbono desde el sector productivo e instituciones del Estado”. En este panel intervinieron expertos de diferentes sectores industriales como gubernamentales. Los panelistas del sector industrial fueron el Dr. Héctor Manuel Enciso Prieto director de Laboratorios del Servicio geológico colombiano, la Dra. Melissa Giraldo Guzmán Digital Operation Transformation Manager de Cementos Argos S.A., y el Dr. Jesús Alberto García Núñez director División de Procesos y Usos, Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite (Cenipalma). Como representante por parte del gobierno se contó con la participación del Dr. Yesid Ojeda Papagayo director de Generación de Conocimiento del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación. Durante esta sesión se abordaron temas como disminución de CO₂, Transición energética en Colombia, y Economía circular. Al finalizar las presentaciones se les hizo la invitación a los panelistas para que contestaran algunas preguntas desde su perspectiva relacionadas principalmente con la toma de decisiones, desarrollos tecnológicos o implementación de nuevas tecnologías que permitan mitigar el impacto ambiental. (<https://youtu.be/GQa6KEGRfbl>).



8 sesiones virtuales



721 asistentes



286 visualizaciones

Figura 2. Resumen de número de asistentes y visualizaciones de los "Viernes del Carbono" 2021.

Figure 2. Summary of assistance and visualizations of Webinars "Viernes del Carbono" 2021.

En los encuentros virtuales se registraron asistentes de diferentes países de Iberoamérica, alcanzando 286 visualizaciones hasta la fecha (Figura 2). La comunidad de los viernes del carbono conformada durante el desarrollo de los seminarios virtuales fue invitada a participar en el próximo **CONGRESO COLOMBIANO DEL CARBONO 2022 (C3-2022)** se realizará en Villavicencio del 2 al 4 de noviembre de 2022. Este evento busca la divulgación de los últimos avances de la comunidad académica, el sector público y el sector privado en investigación sobre ciencia y aplicaciones del carbono en Colombia y el exterior. Este congreso nace para disponer de un espacio donde los grupos de investigación que trabajan en el país en este campo puedan fortalecer redes de colaboración académica, científica y tecnológica, conformando el Nodo Colombia de la Federación Latinoamericana del Carbono y recoge las banderas del **Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón y Combustibles Alternativos (CONICCA)** del cual se realizaron 10 versiones en diferentes ciudades del país.

Por lo anterior, consideramos que, al finalizar el **Congreso Colombiano del Carbono-2022**, conseguiremos ampliar nuestra agenda de cooperación con investigadores de universidades e institutos de ciencia nacionales y del exterior, promocionar nuestros laboratorios ante el sector industrial a fin establecer oportunidades de contratos de extensión y ofrecer al sector gubernamental apoyo en la toma de decisiones en este campo. Confiamos en que los asistentes disfrutarán del congreso y que la interacción con colegas estimulará un intercambio creativo de ideas, una visión general innovadora y completa en el desarrollo del carbono. También esperamos que disfrute de su visita a Villavicencio, la capital del Meta, una ciudad cosmopolita y amigable con una agradable vida diurna, nocturna y hermosos paisajes que se disfrutaran desde el amanecer.

Fuentes imágenes:

Youtube iconos creados por Rakib Hassan Rahim - Flaticon: <https://www.flaticon.es/iconos-gratis/youtube>

Conferencia iconos creados por Freepik - Flaticon: <https://www.flaticon.es/iconos-gratis/conferencia>

Reunión en línea iconos creados por Flat Icons - Flaticon: <https://www.flaticon.es/iconos-gratis/reunion-en-linea>

Catalytic conversion of cellulose using carbon nanostructures

Esther Frecha (efrecha@icb.csic.es)

Presented in April 2022, Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza. Instituto de Carboquímica-CSIC, Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza, Spain.

Supervisors: José Luis Pinilla Ibarz, Isabel Suelves Laiglesia (Instituto de Carboquímica-CSIC).

Objectives and Novelty

Developing effective strategies for the selective conversion of cellulose is one of the first subjects for an eventual realization of bio-based industries. In this framework, this Thesis applied modern trends in the catalyst design based on carbon nanostructures for cellulose transformation through various processing options: acid carbons for the hydrolysis reaction into glucose and metal supported catalysts for the synthesis of sorbitol via hydrolytic hydrogenation (*one-pot* conversion).

The study was divided into three main blocks. The first part of the work aims to provide a fundamental understanding on how the structure and surface composition of the catalyst impact on their hydrolyzing activity. To this end, *fishbone* carbon nanofibers (CNF) were used as the starting material to modify their structural and chemical features as per the reaction requirements. Optimization of reaction conditions was conducted under alternative heating sources: conventional and microwave (MW) radiation.

In a second approach, a series of Ni-based catalysts supported on carbon nanofibers were assessed for direct transformation of cellulose into sugar alcohols. In this system, the role of carbon is the metal dispersion onto a large surface area, whereas the acid species involved in the hydrolysis stage are *in situ* generated from water under hydrothermal conditions. A quantitative description on the influence of catalyst design details (metal composition, mass fraction and crystallite size), process severity (temperature and time) and structural features of cellulose on catalytic results (cellulose conversion and products distribution) was outlined. A significant advance in this field was the substitution of noble metals to earth abundant metals, bringing down the catalyst costs.

Lastly, an example of comprehensive use of biomass was depicted using almond hulls as raw material. Herein, a process for extracting nanocellulose from almond hulls was used as the reference to evaluate different waste management possibilities. For this purpose, a broad set of soluble products was recovered from the spent liquors and further upgraded via catalytic hydrogenation reactions.

Results

Controlling the surface chemistry of CNF becomes essential for defining their reactivity. Pristine CNF are inert and hydrophobic in nature. The surface modification with different oxygenated and acid moieties turns the graphitic material into a catalyst potentially active towards the hydrolysis of cellulose (*carbocatalysis*). Initially, various oxidative treatments were explored to unravel the nature of the active sites

and modulate their acid density and strength. These included the immersion in nitric acid (HNO_3) and the chemical treatment with KMnO_4 and HNO_3 in H_2SO_4 according to a modified Hummer's method. This last treatment allowed for the extensive functionalisation of CNF, giving rise to a material denoted as graphene oxide nanofibers (GONF). Structurally, GONF reserves the filamentous morphology of CNF but showing an expansion on the interlayer distance (0.81 vs 0.33 nm) to accommodate the large variety of O- and S- functionalities (-OH, -COOH, -SO₃H), accounting to 45.6 wt. % and 1.9 wt. % of the bulk composition. This results in the surface overlay of multiple chemical groups with various pK_a , whose relative abundance can be subsequently adjusted through a hydrothermal treatment (180 °C, 6h). Noteworthy, a further level of control on these functionalities in terms of chemical nature, distribution and density could be attained through the fine tune of the layered structure, planar size and edges-to-basal planes ratio. Thus, an obvious increase on the oxidation degree was noted for their exfoliated and dimensionless counterparts: 47.2% of O for sheets of few layers (FLGO) and 54.7 % from zero-dimensional domains based on graphene quantum dots (GOQD). Sulphur percentage was also much higher on these morphologies (2.1 and 6.1 % on FLGO and GOQD, respectively).

The interest of tailoring the graphene domain size at nanometric scale not only arises as a neoteric strategy for surface modification but also may help to suppress mass transfer limitations. From a holistic perspective, the catalytic activity of different GO-derivatives was compared. Zero-dimensional GOQD, featuring the smallest size and the highest content in surface functionalities showed the best catalytic activity. However, its behaviour was still dependent on the crystalline properties of the starting cellulose and the substrate-to-catalyst interaction degree. Thus, only 17.8 % of raw cellulose was depolymerized into sugars after 24 h at 135 °C, which rose to 60.1 % upon enhancing its reactivity by ball-milling (8h, 600 rpm). Moreover, a simple mix-milling of the cellulose with the catalyst for 10 min enabled an effective solid-solid contact, rendering complete conversion and 83.5 % of glucose. In comparison, 71.3% and 60.4 % of glucose was obtained from their sister counterparts: FLGO and GOQD, respectively (Figure 1) [1].

Seeking to harness the good dielectric properties of carbon materials, a follow-up study explored the benefits of MW radiation on the GO-catalyzed hydrolysis of amorphous cellulose. Experimental results revealed that similar glucose yields can be attained from both heating sources once the

operational conditions are optimized for each technology. Thus, whereas conventional heating requires soft conditions (135 °C) and high dilution ratios (inlet solution of 0.25 wt. % of cellulose), shorter time runs in MW-systems (20-120 min) become compatible with higher processing temperatures (150-165 °C) and cellulose loading (2.0 wt. %), which is a significant contribution towards the process intensification. The maximum productivity of glucose, in the range of 60.1- 63.7 %, was assessed over GOQD. The most highlighted influence of the GO morphology was noticed during the first reaction interval, with an activation energy that ranked in the following decreasing order: 171.6 KJ/mol (GONF) > 148.9 KJ/mol (FLGO) > 135.2 KJ/mol (GOQD). However, all GO morphologies underwent a gradual decay on their hydrolysis performance over time, which likely prevented from a better glucose production.

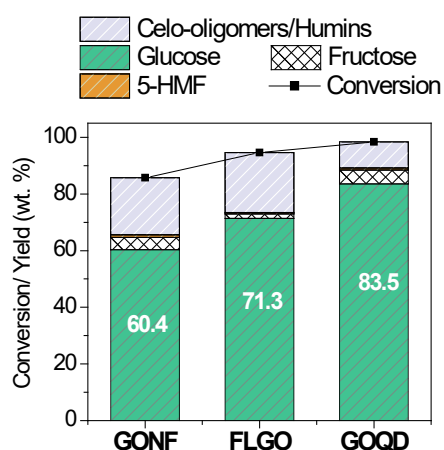


Figure 1. Catalytic activity of different graphene oxide mix-milled with cellulose for 10 min. Reaction conditions: 135 °C, 24h [1].

Direct synthesis of sorbitol from cellulose (*one-pot* conversion) is another promising route to limit the sugars reactivity under hydrothermal conditions. The rational control of product distribution, however, requires for a detailed understanding of the operational conditions, catalyst compositions and mass transport limitations (primarily determined by the cellulose crystallinity and H₂ gas pressure). All these aspects can be individually studied by starting from feedstocks with different polymerization degree and crystalline ordering. Correlations between Ni metal loading (3-14 wt. %) and particle size (2.1-20.4 nm) were established using the *one-pot* conversion of cellobiose as the hydrogenation test (190 °C, 3h, 4.0 MPa H₂). An optimum yield of sorbitol (81.2 wt. %) was found from catalyst prepared by dry impregnation (10.7 wt. % of Ni, mean diameter of 11.3 nm). The ease oxidation of Ni at smaller particle sizes impeded the use of low-loaded catalysts with high metal dispersion. This tendency could be somewhat reverted upon doping it with small quantities of noble metals (Ni:noble metal=3:0.5 wt. %). A remarkable synergetic effect was noted for the Ni-Pt/CNF and Ni-Pd/CNF combinations, since the yield to hydrogenations products (sum of cellobiose and sorbitol) exceeded the sum of activity of their pure constituents. In turn, the Ru/CNF catalyst enabled the

practically total hydrogenation of cellobiose, making unnecessary the Ni-Ru alloy formation [2].

To extent the conversion of cellulose, a further parametric optimization was mandatory. The interplay between reaction temperature (190-230 °C) and time (3-26 h) and cellulose crystallinity (0-80 %) was studied following a Box Wilson Face Centered (CCF) Design of Experiments at a fixed pressure of 4.0 MPa H₂. The highest productivity to polyols (49.7%; 37.6 % of hexitols) could be obtained after treating amorphous cellulose for 26 h at 190°C. This value improved up to 61.5 % (77.0 % of total sugar alcohols) upon including an additional mix-milling stage of 30 min and increasing the hydrogen pressure from 4.0 to 8.0 MPa (RT) to overcome plausible gas internal diffusion resistances.

Finally, this Thesis demonstrates the feasibility of a biorefinery concept based on the nanocellulose extraction from almond hulls using the aforementioned hydrogenation technologies for downstream processing. For instance, sugars from hemicellulose appear as an intermediate stream that can be catalytically hydrogenated to sugar alcohols (sorbitol and xylitol) with relatively high yield (47.4 %) after 3h at 165 °C and 5.0 MPa H₂ in contact with a Ru/CNF loaded at 0.5 wt. %. A best suited valorisation approach for the MW-hydrolysate stream was to combine solvent extraction with mild hydro-treatment. By this means, an organic oil product rich in bioactive molecules based on 3-hydroxypyridines was directly extracted from this effluent. The oligomeric portion of this phase was chemically stabilized through a catalytic hydro-treatment (230 °C, 60 min, 4.0 MPa H₂, Ru/CNF) to produce additional chemicals (diethyl succinic acid) and fuel intermediates. As compared with the early scheme based on a single production of nanocellulose, this multi-product layout introduces an enhancement on the resource recovery from 21.8 to 37.8 wt. %.

Conclusions

Carbon nanostructures offer a great potential in biomass conversion reactions. In this Thesis, several catalysts based on carbon nanofibers were prepared, characterized and tested for the conversion of cellulose into high-value added products (glucose and sorbitol). Further advances in understanding interrelationships between cellulose reactivity, catalyst properties and process conditions allowed for the rational control of products distribution and a better reaction efficiency.

Related Publications

[1] E. Frecha, D. Torres, I. Suelves, J.L. Pinilla, Custom-sized graphene oxide for the hydrolysis of cellulose, *Carbon* 175 (2021) 429-439.

[2] E. Frecha, D. Torres, A. Pueyo, I. Suelves, J.L. Pinilla, Scanning different Ni-noble metal (Pt, Pd, Ru) bimetallic nanoparticles supported on carbon nanofibers for one-pot cellobiose conversion, *Applied Catalysis A: General* 585 (2019) 117182.

Full thesis can be downloaded from Digital.CSIC at <http://hdl.handle.net/10261/266635>.

RESEÑA: XV Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC-20) Granada, 24 - 27 abril, 2022

Agustín F. Pérez Cadenas

Universidad de Granada - Secretario del Comité Organizador del GEC-20.

Fue allá por 2018 cuando el Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, de la Universidad de Granada, recibió el encargo para la organización de la XV Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC-20). La presentación del mismo se llevó a cabo en Alicante, durante la celebración del CESEP de 2019, y las fechas elegidas fueron del 26 al 29 de abril de 2020. Puestos manos a la obra con mucha ilusión, estando ya el programa científico terminado, y las inscripciones pagadas nos sobrevino la pandemia, sus consecuencias, y tuvimos que suspender la Reunión. Esto implicó la cancelación de los acuerdos, precontratos y contratos con las empresas e entidades participantes, tanto del programa científico como social del GEC-20, así como la devolución de las cuotas, tarea administrativa singularmente tediosa. Hubo algunos intentos de reactivar el GEC-20, otoño 2020 y primavera de 2021, pero la inseguridad constante tanto desde el punto de vista sanitario, como jurídico-administrativo, nos hizo desistir. Finalmente, y de acuerdo con la Junta Directiva del GEC, cruzamos los dedos y nos lanzamos a una segunda aventura organizativa con vistas al 24 al 27 de abril de 2022, fechas en las que finalmente se pudo celebrar.



Recogida de documentación. Tarde del 24 abril.



Cóctel de bienvenida. Tarde del 24 abril.

Comenzamos la tarde del 24 de abril de 2022, durante la cual la mayoría de participantes recogió la tradicional documentación de la Reunión, finalizando con un cóctel-cena de bienvenida en la sede de la XV Reunión del GEC, el Hotel Abades Nevada

Palace. A la mañana siguiente, 25 de abril, tuvo lugar la inauguración oficial presidida por la Dra. Pilar Aranda Excma. Rectora de la Universidad de Granada, la Dra. María Jesús Lázaro Presidenta del Grupo Español del Carbón, el Prof. Francisco Carrasco Presidente del Comité Organizador y el Dr. Carlos Moreno, Presidente de Honor del Congreso. Tras la puesta en contexto de lo que es y significa el GEC, y sus Reuniones, se rindió un improvisado y merecido homenaje a Carlos Moreno, Prof. Emérito de la UGR. Así, la Rectora destacó el papel relevante de la investigación que ha realizado Carlos Moreno Castilla y su grupo, en el ámbito de los materiales de carbono y sus aplicaciones energéticas y medioambientales, concluyendo con una larga y emotiva ovación, sostenida y en pie, por parte de todos participantes.



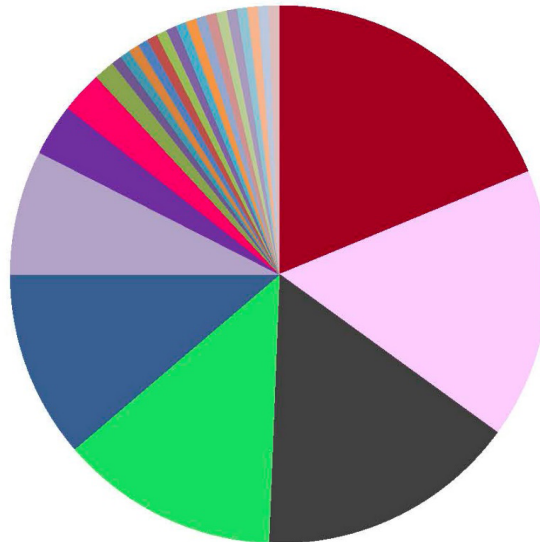
Acto de inauguración. Mañana del 25 abril.

El programa científico se organizó alrededor de las siguientes temáticas: preparación y caracterización de materiales de carbono, tecnologías para la generación sostenible de energía, nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados (1D, 2D, 3D), aplicaciones energéticas, aplicaciones medioambientales, aplicaciones catalíticas, y otros campos de aplicación de los materiales de carbono. Además, dicho programa se organizó con el objetivo inicial e inquebrantable de dar la máxima cobertura posible a las comunicaciones orales solicitadas, especialmente por nuestros investigadores noveles. Así, se constituyeron 10 sesiones que albergaron un total de 70 comunicaciones orales. A esto hay que sumarle otra cifra record, en este caso de comunicaciones tipo cartel, con un total de 99, que pudieron discutirse durante 5 sesiones tipo póster-café. En resumen, se han presentado en el GEC-20 169 comunicaciones de 26 centros de investigación diferentes, con más de 160 participantes de 9 países de todos los continentes, y siendo más de 70 participantes estudiantes.

XV REUNIÓN DEL GRUPO ESPAÑOL DEL CARBÓN

Granada, 24-27 de abril, 2022

Distribución de participantes por Centros



- Instituto de Carboquímica (ICB - CSIC)
- Universidad de Alicante
- Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR - CSIC)
- Universidad de Granada
- Universidad Autónoma de Madrid
- Universidad de Málaga
- Universidad de Jaén
- Universidad de Zaragoza
- Instituto de Catálisis y Petroleoquímica - CSIC
- Maria Curie-Skłodowska University
- Universidad de Córdoba
- Universidad de Extremadura
- Universidad de Sevilla
- Universidad Sultan Moulay Slimane, Marruecos
- Universidad Complutense de Madrid
- Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón
- Université de Lorraine
- Isfahan University of Technology
- Materials and Energy Research Center (Teheran)
- UNED
- Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC
- CIC energiGUNE
- CIEMAT
- Federal University of Santa Catarina
- Fundación IMDEA Energía
- Universidad Abdelmalek Essaadi



Sala de la reunión. Comunicaciones orales.



Ganador del Premio JJII-GEC.



Sala de carteles.

El desarrollo de las sesiones orales contó con una alta participación tanto de asistencia, como de debate y aclaraciones con los ponentes, siendo muchas las ocasiones en las que los presidentes de sesión tuvieron que interrumpir y posponer la discusión. A este respecto también hay que destacar y agradecer la disposición infinita por parte de todos los miembros "senior" del GEC que colaboraron como presidentes/moderadores de las diferentes sesiones, muchas gracias. Durante las sesiones póster-café también se adivinaron interesantes discusiones científicas. A este respecto hubo tres premios patrocinados por la recién creada Sociedad Española de Adsorción, cuyos galardonados fueron, con el primer premio Adriana Isabel Moral Rodríguez, correspondiendo los dos segundos a María Nerea Rivas Márquez y Jessica Alejandra Chaparro Garnica.

Como es también costumbre coincidiendo con nuestras Reuniones, y aunque no pertenezcan intrínsecamente a ellas, cabe mencionar la celebración de la fase final de los 10º Premios de Jóvenes Investigadores (JJII) del GEC, durante la tarde del 27 de abril, destinado a los jóvenes doctores miembros del GEC que defendieron su tesis doctoral en los años 2019 y 2020, y cuyos galardonados, todo ellos con un altísimo nivel formativo y expositivo, fueron Javier Quílez Bermejo (primer premio), María José Mostazo López, y Nausika Querejeta Montes.



Patio de los Leones, Alhambra. Noche del 26 de abril.

Respecto al programa social, la noche del lunes 25 comenzó con la degustación de tapas locales en un conocido restaurante de la ciudad, y finalizó con buena parte de nuestros jóvenes, y algunos menos jóvenes, disfrutando de la música y baile de la noche granaina, lo que provocó algunas bajas tanto locales como foráneas durante la sesión matutina posterior. Aunque sin duda, el evento más singular, fue la visita nocturna que realizamos a los Palacios Nazaríes de

la Alhambra durante una noche mágica, la del 26 de abril, en la que hasta la lluvia nos brindó una tregua: suficiente.

La tarde del 27 de abril, tras el almuerzo de costumbre en la sede-hotel y la celebración de los premios JJII anteriormente comentados, se llevó a cabo la obligada Asamblea del GEC, donde además de otros asuntos, se celebró la renovación parcial de la Junta Directiva del GEC, siendo el cambio más notorio, la salida de Francisco Carrasco Marín como vicepresidente y miembro de la Junta Directiva tras casi 20 años. La asamblea le reconoció su dedicación e implicación en el GEC con un emotivo aplauso. Muchas gracias, Paco.



Cena de clausura. Noche del 27 de abril.

Finalmente, los supervivientes del GEC-20 nos dimos cita en la Cena de Clausura. Durante la misma, una relajación generalizada y diversión merecida se hizo notoria entre bailes, cantes y despedidas entrañables.

No quiero acabar esta reseña sin dejar constancia de nuestro más sincero agradecimiento, en primer lugar, a todos los participantes de la XV Reunión del GEC, por venir a Granada, por su compromiso con la misma en todas sus facetas, por la comprensión con los inconvenientes, por el cariño mostrado, porque somos GEC. Agradecemos a la Junta Directiva del GEC el soporte, la ayuda, y la confianza depositada en el Comité Organizador en todo momento. Y finalmente, gracias también a todos los estudiantes y visitantes del Grupo de Investigación en Materiales de Carbón de la UGR, que no figuran en el comité organizador, pero que sin su ayuda tampoco hubiera sido posible la celebración de esta Reunión. Gracias a todos.



Asistentes a la XV Reunión del GEC. Granada, 26/04/2022

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

