

INDICE

Editorial	1
Entrevista	2
Nanoestructuras de carbono unidimensionales: procesado sostenible en agua a través de nanocristales de celulosa.....	6
Bionanofabricación como principio sostenible de obtención de nanocelulosa bacteriana	11
Improvement of the electrocatalytic activity of carbon electrodes for redox flow batteries.....	15
Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants in aqueous solution under solar light	18
Design of organic, inorganic and hybrid materials via solgel processing for technological applications	21

Editorial

Iniciamos este número de junio del Boletín del Grupo Español del Carbón con una interesantísima entrevista a Diego Cazorla Amorós, Catedrático de la Universidad de Alicante y uno de los presidentes de nuestro grupo. En la entrevista, descubriremos la visión de un investigador con una brillante trayectoria en el mundo de los materiales de carbono, que abarca desde la investigación básica, hasta aspectos más aplicados de la misma.

Nos complace contar en este número con dos contribuciones científicas del ámbito “bio” procedentes del Instituto de Carboquímica de Zaragoza, en un caso en colaboración con el Instituto Agroalimentario de Aragón-IA2 (Universidad de Zaragoza-CITA). Así, vamos a descubrir las posibles transformaciones de nanocristales de celulosa en materiales de avanzados de carbón, y vamos a explorar la producción de nanocelulosa bacteriana.

En este número contamos también con las reseñas de tesis doctoral de Laura del Carmen García Alcalde sobre “Mejora de la actividad electrocatalítica de electrodos de carbono para baterías de flujo redox”, y Samantha Flores López sobre “Diseño de materiales orgánicos, inorgánicos e híbridos mediante procesamiento sol-gel para aplicaciones tecnológicas”, desarrolladas en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC) y la de Manuel Peñas Garzón sobre “Fotocatalizadores estructurados para la remoción de contaminantes emergentes en medio acuoso bajo luz solar”, desarrollada en la Universidad Autónoma de Madrid.

Este, además, ¡es el número en el que damos a conocer nuestros premios! El artículo ganador en la categoría de Mejor artículo de divulgación y/o de investigación docente es para el trabajo “PHOTOGRAPH: where PHOTOelectrochemical hydrogen production meets GRAPHene-based interfaces”, fruto de la colaboración entre el Instituto de Carboquímica y la Universidad de Zaragoza. En

la categoría Mejor aportación de un artículo científico en el ámbito de “Nuevos Grupos”, la contribución ganadora es “Procesamiento hidrotermal solar de biomasa: operación de reactor y características de los productos” cuya autora de correspondencia es del Instituto de Energías Renovables de la UNAM, México.

Y para finalizar este editorial, os recordamos que os esperamos en la XVI Reunión del GEC que se celebrará en Gijón del 22 al 25 de octubre.

María Ángeles Lillo Ródenas
Covadonga Pevida García

Síguenos en redes:

@GecBulletin 

@GrupoCarbon 

Boletín del Grupo Español del Carbón 

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 ...

Es un placer poder entrevistar en este número al Prof. Diego Cazorla Amorós, al que la mayoría de vosotros ya conocéis. A modo de presentación, indicar que el Prof. Cazorla es Catedrático de Química Inorgánica y miembro del Departamento de Química Inorgánica y del Instituto Universitario de Materiales (IUMA) en la Universidad de Alicante, donde ha ocupado cargos como Director del Departamento de Química Inorgánica, Director del Instituto Universitario de Materiales y Coordinador de Calidad de la Investigación en la Universidad de Alicante. Es el director del Grupo de Investigación Materiales Carbonosos y Medioambiente y un miembro muy activo del Grupo Español de Carbón, del que ha sido presidente entre los años 2011-2015. Quizás es menos conocido que bajo su dirección se ha desarrollado y patentado un equipo para realizar medidas de adsorción a alta presión en materiales, siendo socio fundador de la start-up G2MTech, que construye y distribuye este equipo (vendido como iSorb HP1/HP2) a nivel mundial en colaboración con Anton Paar (antes Quantachrome Co). Es asesor de diferentes empresas como Mindtechengineering (dedicada a la producción de supercondensadores y baterías de iones de litio) y Química del Nalón, una de las empresas carboquímicas más importantes de España, y ha colaborado intensamente con centros de investigación de excelencia relacionados con los materiales de carbono en Francia, Alemania, Japón, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, Bélgica, Luxemburgo y Estados Unidos. Como resultado de su estrecha interacción con la ciencia y la tecnología de los materiales de carbono en Japón, recientemente fue elegido miembro del consejo asesor de un proyecto conjunto Japón-Europa. Muchas gracias por tu tiempo, Diego.

¿Puedes comenzar resumiéndonos cuales son las líneas de investigación en las que actualmente se centra tu investigación?

Mis actividades se han centrado en la preparación de materiales para aplicaciones en energía y protección del medio ambiente y en la mejora de procesos químicos, abarcando, entre otros, los siguientes campos: preparación y caracterización de materiales de carbono, zeolitas y materiales compuestos, películas delgadas, rellenos, monolitos y membranas; catálisis heterogénea, electrocatálisis y fotocátalisis; eliminación de contaminantes; caracterización de materiales mediante técnicas basadas en radiación sincrotrón (SAXS, XAFS, SANS, LAD); fundamentos de la adsorción de gases a bajas y altas presiones; almacenamiento de metano e hidrógeno; almacenamiento de energía eléctrica (supercondensadores y baterías); sistemas de detección (sensores y biosensores) y química computacional.

Tres cuestiones, basadas en tu experiencia y visión general sobre los materiales de carbono, ¿dónde consideras que ahora mismo están los verdaderos “hot topics” para estos materiales?

¿Cuáles son los retos que se tiene que abordar en el futuro más próximo? ¿Qué problemas inmediatos deben resolver los materiales basados en carbono?

Recomiendo la lectura de los artículos que, desde 2016, publican Editores de la revista Carbon, en concreto, el titulado “Carbon science perspective in 2022: Current research and future challenges”. Estos artículos recogen de forma bastante completa los principales desafíos en investigación en materiales carbonosos.

En mi opinión, es necesario seguir trabajando con mayor intensidad en el almacenamiento y conversión de energía renovable para contribuir a la descarbonización del sistema energético. La investigación y desarrollo en estos campos son necesarios para sustituir los combustibles fósiles por energía renovable. Dentro de los diferentes campos de estudio, estoy muy interesado en los dispositivos electroquímicos, como supercondensadores, baterías y pilas de combustible. Otros temas que me llaman mucho la atención son el desarrollo de sensores y biosensores o la fotocátalisis.

En todas estas aplicaciones juegan un papel destacado los materiales carbonosos y, en concreto, sus propiedades eléctricas, texturales y de química superficial. Es necesario comprender la reactividad electroquímica y la naturaleza de los sitios activos para todas las reacciones que pueden suceder. En este sentido, creo que se puede tener una buena muestra de la investigación realizada hasta el momento si se revisan las publicaciones de grandes investigadores en esta área y, aunque históricamente estas propiedades han sido objeto de estudio en el área de la Ciencia de los Materiales de Carbón, sigue siendo un campo muy atractivo en el que aún existen muchos aspectos por abordar. Además, con la ayuda de técnicas experimentales mejoradas y el modelado computacional (cada vez con herramientas más accesibles), será posible avanzar con mayor rapidez.

Existen muchas otras áreas donde la investigación básica es necesaria, como es el caso de la síntesis de nuevas formas de materiales de carbono combinando, a escala nanométrica, las ya existentes o creando nuevas estructuras. En este campo, al igual que en los anteriores, el modelado computacional será de gran ayuda (incluyendo las herramientas de inteligencia artificial).

Finalmente, hay que prestar más atención a la fabricación y aplicación de los materiales carbonosos. Ya existen materiales con propiedades muy interesantes e, incluso, procesos con unos resultados muy positivos, pero principalmente a nivel de laboratorio, por lo que es necesario estudiar si estos materiales pueden ser aplicados a mayor escala y si su fabricación entra dentro de los parámetros de la sostenibilidad y economía circular. Sobre los problemas inmediatos que deben resolver los materiales de carbono, tendríamos que

reflexionar sobre el grado de inmediatez. Pienso que desde hace mucho tiempo los materiales de carbono son muy útiles y están contribuyendo a resolver problemas concretos; por ejemplo, los carbones activados y su uso en las estaciones de tratamiento de agua potable o en tratamiento de emisiones de gases, o los materiales carbonosos en las baterías de ion Li.

Si miramos hacia el futuro próximo, los materiales carbonosos serán determinantes en nuevas baterías que puedan complementar a las de Li, en las pilas de combustible y en el tratamiento más eficiente de contaminantes.

Pensando en “modas” en el ámbito de la investigación, ¿te llama la atención alguna línea o temática que fuera importante en tus inicios como investigador, que se “abandonara”, y que recientemente se haya retomado?

Creo que hay muchas. En realidad, no líneas que se abandonaran completamente y ahora se retomen, pero sí se dejó de trabajar mucho en algunas y ahora han vuelto a la primera línea de las publicaciones y desarrollos tecnológicos. Por poner algunos ejemplos, la síntesis de carbones activados a partir de residuos agrícolas, que en este momento está suscitando mucho interés en las industrias, o los procesos de gasificación de este tipo de materiales. De hecho, esto demuestra que los temas de investigación son cíclicos, aunque estos ciclos cada vez tienen mayor intensidad en el conocimiento alcanzado. Realmente esto pone de manifiesto la importancia de leer y hacer una revisión profunda de la bibliografía, no limitándose a los últimos años, ya que esto nos permitirá conocer lo que ya se sabía, y decidir en qué se puede contribuir para ampliar el conocimiento básico y aplicado.

Teniendo en cuenta tu conocimiento de la investigación a nivel internacional en nuestro ámbito Carbon, nos gustaría preguntarte tu opinión sobre cuáles son los puntos fuertes de la investigación que se desarrolla en nuestro país y en nuestro grupo.

En España y en el GEC el nivel de investigación en los materiales de carbón y en sus aplicaciones es muy alto, en todos sus ámbitos. Hay grupos muy potentes en síntesis de materiales nanoestructurados y en sus aplicaciones. Por tanto, nuestro nivel sigue siendo comparable al de otros países o grupos relacionados con los materiales carbonosos.

No se nos olvida que para poder investigar es necesario contar con la adecuada financiación y, en este sentido, cuentas con tu perspectiva como investigador principal de proyectos, ¿qué se podría mejorar respecto a la financiación de I+D+I en España y cómo piensas que podría hacerse esto?

Opino que lo más importante es que exista un

programa bien claro y bien detallado que aborde la incorporación de investigador@s al sistema público de investigación, para que las personas que aspiren a desarrollar su carrera profesional en este ámbito, conozcan el camino que deben seguir para conseguir una posición estable en un tiempo razonable, y no cerca de su edad de jubilación.

En tu caso, además, cuentas con una dilatada trayectoria como investigador principal de proyectos con empresas y con un buen número de patentes, por ejemplo y, de hecho, recientemente esta actividad ha sido reconocida con un Sexenio de Transferencia. ¿Como ves la evolución en España de la investigación más aplicada? y ¿qué medidas, posiblemente fiscales o económicas, piensas que se podrían promover o poner en valor, de cara a favorecer la transferencia de conocimiento al sector productivo?

Posiblemente la Política Científica de los últimos años ha “obligado” a que la investigación tenga un cariz más aplicado. De hecho, resulta más probable conseguir financiación si los proyectos se ajustan, en mayor o menor medida, a alguno de los retos que se proponen en las convocatorias. Por tanto, y en ese sentido, la investigación en España está orientándose cada vez más a la aplicación. Esto, además, se une a las convocatorias específicas en las que intervienen empresas, centros tecnológicos y centros de investigación y universidades.

Dicho esto, sigue siendo muy difícil transferir la investigación que hacemos a las empresas, y la responsabilidad de esto recae en ambos. Posiblemente I@s investigador@s no sabemos hacer esto bien, y las empresas habitualmente esperan otras cosas de nosotr@s como, por ejemplo, el que podamos proporcionarles un proceso terminado o un producto ya escalado en breve espacio de tiempo.

Seguro que much@s de nuestro@s lector@s tienen curiosidad por conocer cómo surgió la idea de patentar un equipo para realizar medidas de adsorción a alta presión en materiales y cuáles son los principales retos a los que hay que “enfrentarse” para fundar una start-up...

Nosotros llevábamos tiempo trabajando en almacenamiento de gases a alta presión con una balanza que funcionaba hasta 40 bares, centrándonos sobre todo en metano y dióxido de carbono. Nuestro siguiente objetivo, que era trabajar en almacenamiento de hidrógeno, requería alcanzar, al menos, presiones de hasta 200 bares. Los sistemas experimentales que se vendían para esto eran sumamente caros y, como no teníamos dinero suficiente, decidimos construir un equipo y un procedimiento de cálculo que pudiera tener esas características... En este caso la falta de financiación nos hizo buscar nuestras propias soluciones.

En ese momento, y en colaboración con Enrique Gadea, comenzamos a pensar cómo diseñar un equipo que pudiera funcionar en condiciones de alta

presión y a distintas temperaturas. Realmente, este diseño implicó no solo la construcción del equipo, sino plantear las ecuaciones para determinar las cantidades adsorbidas teniendo en cuenta las zonas frías y calientes y hacer los cálculos en condiciones de gases reales. Una de nuestras ventajas es que podíamos contrastar los resultados del equipo que estábamos construyendo con las medidas de la balanza a alta presión. De esa manera, conseguimos hacer un equipo y un software con el que podíamos hacer las medidas de adsorción a alta presión de forma correcta.

El uso de estos equipos nos llevó a empezar a publicar artículos sobre almacenamiento de hidrógeno a alta presión que fueron bastante interesantes, y una empresa, Quantachrome, se interesó por la idea y nos propuso que fuéramos nosotros los que fabricáramos los equipos para ellos. De aquí surgió la idea de la empresa de base tecnológica.

Respecto a los retos, efectivamente los retos a la hora de fundar una empresa de base tecnológica fueron muchos ya que, en general, no se cuenta apenas con ayuda. Los primeros años fueron especialmente duros, y los socios fundadores tuvimos que hacerla realidad a costa de nuestro dinero personal y de una gran implicación, pero se completó el diseño del equipo, éste se empezó a vender, y ahora se trata de un equipo que está consolidado.

Pensando en todas las vertientes de la investigación que aboradas, ¿puedes compartir con nosotr@s algún logro científico que te haya proporcionado una gran alegría/orgullo?

Creo que no hay ningún logro concreto porque, en general, me gusta mucho toda la investigación que realizo. De hecho, cuando trabajamos en un artículo y lo enviamos a publicar, tengo una gran ilusión, como la sigo teniendo con todos. Quizás mi mayor alegría y orgullo es el trabajar y haber trabajado con personas con las que he tenido y tengo una excelente relación personal.

Quisiéramos conocer algo más sobre tu actividad docente. Como docente universitario, ¿puedes comentarnos tu opinión sobre los cambios más importantes que ha vivido la universidad española en los últimos años y los retos a los que se enfrenta? En concreto, además, ¿Cuáles crees, que son los retos a los que nos enfrentamos actualmente los docentes universitarios?

Realmente el cambio más importante en la docencia, y otros ámbitos, es la burocracia. Ahora tenemos muchas más tareas burocráticas que antes. Pero desde el punto de vista del trabajo docente, este no ha cambiado mucho. Pienso que la labor más importante del profesor de universidad es la de poder enseñar a aprender a los alumnos que cada curso académico encontramos en el aula. Y es una gran satisfacción observar la evolución de los alumnos durante el curso académico. Sí me preocupa que la importancia de la docencia para el profesor

esté, cada vez más, un poco más relegada por la investigación. El profesor debe investigar para poder enseñar correctamente, pero debe enseñar para poder transmitir este conocimiento y para que el alumno pueda aprender a desarrollar sus propias competencias.

¿Qué consejo le darías a un@investigador@joven que está empezando su carrera investigadora (haciendo la Tesis)? ¿y haciendo un postdoc?

El consejo que le daría a un investigador joven que está haciendo su tesis es que disfrute, porque la tesis le va a permitir obtener el grado de doctor, el mayor grado académico que una persona puede conseguir, y que quede satisfecho del trabajo. Cuando eres doctor tienes muchas opciones profesionales, porque tienes los títulos de graduado, máster y doctor. Y se puede empezar una etapa formativa postdoctoral si se está interesado en la carrera investigadora o trabajar en empresas, centros tecnológicos, etc.

Respecto a los investigadores postdoctorales, les diría lo mismo. Si han decidido hacer de la carrera investigadora su carrera profesional, que la disfruten, y que aprendan mucho, sobre todo cosas nuevas, que aprovechen la oportunidad y hagan cosas diferentes a las que desarrollaron durante su tesis doctoral.

Y, teniendo en cuenta el sistema actual, en el que el número de publicaciones tiene un peso tan importante, nos gustaría conocer tu opinión y qué correcciones harías del mismo, pensando además en l@s investigador@s jóvenes y en su estabilización profesional.

Yo, en general, intento publicar mis artículos en revistas que me gustan y en las que creo que esos trabajos van a poder ser leídos por mucha gente que trabaja en algo similar, sin mirar el impacto.

Es cierto que hoy en día el número de publicaciones y su impacto tienen muchísima importancia, pero parece que va a haber cambios en la política científica. Las corrientes a nivel europeo y en Estados Unidos parecen indicar que, más que el número y el impacto, se va a valorar la repercusión y la calidad de las publicaciones en su conjunto.

Diego, ¿nos puedes hablar sobre tu rol como miembro del consejo asesor de un proyecto conjunto Japón-Europa y cómo surgió este "encargo"?

Yo colaboro con investigadores japoneses desde 1990 cuando hice una estancia durante mi tesis doctoral en la Universidad de Tohoku en Sendai. Desde entonces colaboro frecuentemente; hemos tenido proyectos conjuntos y hemos tenido relación con, al menos, 6 centros de investigación/universidades japonesas. A mí, personalmente, me parece el lugar más atractivo para colaborar, pero está muy lejos...

En el caso concreto de este proyecto Japón-Europa, mi labor es seguir la evolución del proyecto en las reuniones que organizan, opinar sobre los resultados y presentar alguna que otra conferencia.

Ya para terminar, y por curiosidad, ¿puedes indicarnos a cuantos congresos del GEC y Carbon Conference has asistido durante tu trayectoria investigadora?

Creo que he participado en casi todas las conferencias del Grupo Español del Carbón y también, como doctorando, participé en las conferencias previas en las que se gestó la fundación del GEC. De estas conferencias previas recuerdo especialmente mi asistencia con Ángel Linares y la participación de investigadores como Francisco Rodríguez Reinoso, Juan Rodríguez, José Luis Miranda, Rafael Moliner,...

Respecto a los congresos internacionales de Carbon comencé a participar en 1989, y, precisamente de ese año, tengo una anécdota curiosa. La primera comunicación que envié fue en el año 1989, pero como en esa época no teníamos dinero para asistir al congreso, el profesor Ljubisa Radovic la presentó por nosotros. Desde esa época he participado en un buen número de conferencias *Carbon*....

Diego, te agradecemos enormemente tu tiempo y tu disponibilidad. Muchas gracias por haber compartido con nosotr@s estas reflexiones tan interesantes.

One-dimensional carbon nanostructures: sustainable processing in water via cellulose nanocrystals

Nanoestructuras de carbono unidimensionales: procesado sostenible en agua a través de nanocristales de celulosa

B. Vázquez-Conejo, C. Martínez-Barón, V. Calvo, E. García-Bordejé, A. Ansón-Casaos, J. M. González-Domínguez,* W. K. Maser, A. M. Benito

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

*Autor de correspondencia: jmgonzalez@icb.csic.es

Abstract

Carbon nanostructures have attracted much attention in recent decades due to their extraordinary electrical and mechanical properties. These properties arise from the sp^2 hybridisation of carbon, subsequently forming a wide range of materials. In particular, unidimensional carbon nanostructures may be mainly classified into carbon nanofibers, single-walled and multi-walled carbon nanotubes. In order to exploit their properties, well defined processing strategies are needed for these nanostructures, preferably in water, which presents a great challenge as they are hydrophobic. Traditionally, non-volatile organic solvents have been used for such purpose, but the use of water as a solvent offers a less toxic and a more sustainable option. However, in order to comply with a full aqueous processing, carbon nanostructures require the use of surfactants, the majority of which are toxic and difficult to remove or their functionalization, thus altering their intrinsic electronic properties. For these reasons, novel and environmentally friendly alternatives are emerging, in particular through the use of natural or biologically-derived dispersants. Following this trend, we highlight the strategy developed in recent years by the G-CNN group involving cellulose nanocrystals, with a special focus on their applications in biomedicine and conductive inks.

Resumen

Las nanoestructuras de carbono han cautivado a la comunidad científica en las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Estas propiedades surgen de la hibridación sp^2 del carbono, capaz de derivar en una extensa gama de materiales. En particular, las nanoestructuras de carbono unidimensionales se clasifican mayormente en nanofibras de carbono, nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple. Debido a su naturaleza hidrofóbica, su procesado en fase líquida supone todo un reto, y tradicionalmente se han empleado disolventes orgánicos no volátiles para trabajar con ellas, siendo necesario buscar una alternativa menos tóxica y sostenible como el agua. Sin embargo, para procesarlas en medio acuoso, se necesitan surfactantes, la mayoría de los cuales pueden ser tóxicos y difíciles de eliminar, o si no hay que funcionalizar químicamente las nanoestructuras de carbono, alterando así sus propiedades

electrónicas intrínsecas. Por esta razón, están emergiendo nuevas alternativas más sostenibles, en particular mediante el empleo de dispersantes basados en fuentes renovables o biopolímeros. En el contexto de esta estrategia emergente, destacamos las investigaciones realizadas en el grupo de investigación G-CNN, basadas en nanocristales de celulosa, con énfasis en aplicaciones en el campo de la biomedicina o las tintas conductoras.

ACRÓNIMOS

1D = unidimensional

CNCs = nanocristales de celulosa

CNFs = nanofibras de carbono

CNTs = nanotubos de carbono

DMF = *N,N*-dimetilformamida

DMSO = dimetilsulfóxido

DOC = desoxicolato sódico

G-CNN = Grupo de Nanoestructuras de carbono y Nanotecnología

GO = óxido de grafeno

IPA = alcohol isopropílico

LPP = procesado en fase líquida

MWCNTs = nanotubos de carbono de pared múltiple

NMP = *N*-metilpirrolidona

PLA = Poli(ácido láctico)

PVP = polivinilpirrolidona

SDBS = dodecibencenosulfonato sódico

SWCNTs = nanotubos de carbono de pared simple

Las nanoestructuras de carbono han captado mucha atención en las últimas décadas, no sólo por sus notables propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas, sino también por su escalabilidad y biocompatibilidad [1–3], las cuales resultan prometedoras para aplicaciones en electrónica, biomedicina, almacenamiento de energía [2] o incluso sensores [3].

En particular, estas estructuras han sido ampliamente estudiadas debido a las particularidades propias de la hibridación sp^2 del carbono y también a su pequeño tamaño, presentando una variedad de características físicas y químicas que no están presentes en otros materiales. Entre ellas, su elevada resistencia mecánica en combinación con la

flexibilidad, la considerable estabilidad que poseen a pesar de tener una gran superficie expuesta, o las conductividades eléctricas y térmicas tan elevadas, debido a los electrones π deslocalizados de los orbitales p_z que sirven como portadores de carga [4].

Como resultado de la hibridación sp^2 , el carbono elemental puede formar una extensa gama de estructuras y nanoestructuras [5], que habitualmente se clasifican según su dimensionalidad. De esta forma, existirían nanoestructuras puramente de carbono sp^2 cerodimensionales (carbon dots, fullerenos), unidimensionales (nanotubos, nanofibras) y bidimensionales (grafeno) [6].

En la actualidad, la investigación y desarrollo de métodos de dispersión y funcionalización de las nanoestructuras de carbono unidimensionales (1D) se ha incrementado, con el fin de aprovechar sus excelentes propiedades [7]. Estas nanoestructuras de carbono 1D formalmente se pueden considerar de la familia del grafeno. De entre las diferentes estructuras posibles, los nanotubos de carbono (CNTs) de pared simple (SWCNTs) y CNTs de pared múltiple (MWCNTs) serían tubos simples o varios tubos concéntricos, respectivamente [8], y las nanofibras de carbono (CNFs) estarían formadas por conos de carbono apilados, formando una estructura más compleja [9]. Las propiedades de estas nanoestructuras de carbono son prometedoras para el desarrollo de dispositivos electrónicos, a través de películas conductoras basadas en sus dispersiones en medio líquido, adquiriendo un gran potencial como materiales para fabricar electrodos [10].

Los dispositivos electrónicos convencionales se fabricaban principalmente mediante métodos de varias etapas, entrañando un alto coste, como la fotolitografía o la deposición en vacío [11]. Una alternativa más asequible y escalable, pasaría por usar tintas conductoras que pudiesen ser precursoras de dichos componentes electrónicos. Sin embargo, para conseguir niveles de conductividad adecuados, comúnmente se añaden metales nobles (tales como oro, plata, cobre, u óxidos de indio y estaño) a la composición de dichas tintas, así como aditivos orgánicos, generalmente en altas concentraciones [12]. Estas concentraciones tan elevadas no sólo plantean problemas de estabilidad química e interacciones con otras especies en el aire o los disolventes, sino que también supone un coste elevado sumado a problemas de toxicidad y peligrosidad ambiental. Por eso es deseable un material conductor más económico, y estable, con menos peligrosidad, como pueden ser las nanoestructuras de carbono [13-14]. Como se ha comentado, las tintas acuosas conductoras con metales críticos han demostrado ser tóxicas, citotóxicas o incluso capaces de dañar el ADN. En cambio, las tintas conductoras basadas en nanomateriales de carbono se han estudiado en ensayos de citotoxicidad *in vitro* en diversas células humanas, resultando ser biocompatibles [15].

En cuanto a la fabricación, el procesado en fase líquida (LPP), como puede ser el recubrimiento por *spray* (*spray coating*) o deposición por goteo (*drop*

casting) son, de hecho, procesos muy interesantes hoy en día para fabricar componentes de dispositivos electrónicos. Para ello, es necesario dispersar las nanoestructuras de carbono, lo cual es todo un reto, considerando su naturaleza hidrofóbica. Como referencia, los disolventes orgánicos no volátiles son el medio de LPP más empleado en el desarrollo de tintas. Los primeros estudios en este campo utilizaron alquilamidas para fabricar suspensiones líquidas con nanoestructuras de carbono, siendo las que mejor funcionan la *N,N*-dimetilformamida (DMF), la *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), junto con el dimetilsulfóxido (DMSO) y el alcohol isopropílico (IPA) [16,17]. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos genera residuos tóxicos para el ser humano y el medio ambiente, que encarecen el procedimiento y lo hacen más contaminante.

Una alternativa es el uso de agua como disolvente, pero ésta no resuelve de forma inmediata los problemas de baja sostenibilidad, ya que exige la utilización de surfactantes, como la polivinilpirrolidona (PVP), el dodecilmecenosulfonato sódico (SDBS) [10], sales biliares como el desoxicolato sódico (DOC) [18], e incluso el detergente comercial Fairy® [19] cuyos procedimientos de eliminación son problemáticos al permanecer en la tinta indefinidamente, causando problemas medioambientales y de citotoxicidad [20]. Otras estrategias para mejorar la dispersabilidad de las nanoestructuras de carbono en agua consisten en modificar químicamente los nanotubos de carbono. Una de la más comunes es la oxidación, donde grupos como el ácido carboxílico ($-COOH$) se unen covalentemente a las paredes laterales de los nanotubos de carbono. Estos grupos son hidrófilos, por lo que aumentan la polaridad de la superficie, reduciendo la posibilidad de agregación de los nanotubos de carbono en medio acuoso. Sin embargo, los procesos químicos involucrados en la funcionalización no solo provocan una disrupción de la configuración sp^2 del nanotubo de carbono, sino que crean defectos sp^3 locales [21]. De esta forma, se ve reducida la conductividad de los nanotubos de carbono [13], obstaculizando su aplicación en dispositivos electrónicos. Para evitar estos problemas, sería deseable encontrar nuevos métodos para dispersar las nanoestructuras de carbono en fase líquida con enfoques más ecológicos (limitando los disolventes a agua o alcoholes). Los estudios más recientes que siguen esta tendencia utilizan biopolímeros que van desde el poliláctico (PLA) hasta la carragenina o la glicerina [22,23]. Sin embargo, su elevado coste, su lenta tasa de degradación y su baja conductividad térmica y eléctrica siguen limitando su empleo [23].

Siguiendo en esta línea conceptual de sostenibilidad y biocompatibilidad, la celulosa es una extraordinaria alternativa al ser el componente estructural de la pared celular de vegetales y, consecuentemente, el biopolímero más abundante del mundo, poseyendo numerosos grupos hidroxilos que le otorgan un carácter hidrofílico (Figura 1) [24].

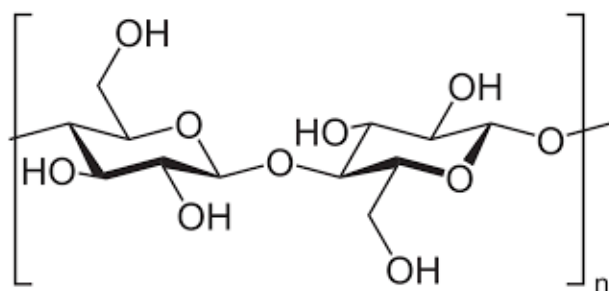


Figura 1. Esquema de la fórmula química estructural del polímero de la celulosa, formada por moléculas de β -D-glucosa unidas mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico.

Figure 1. Schematic of the chemical structural formula of the cellulose polymer, consisting of β -D-glucose molecules linked by β -1,4-O-glycosidic bonds.

Basados en esta idea ha surgido un enfoque nanotecnológico para el procesamiento de nanoestructuras de carbono, utilizando nanocristales de celulosa (CNCs). Estos nanocristales pueden presentar diferentes morfologías según el procedimiento sintético que se haya seguido, así como unas propiedades mecánicas excepcionales al tener una elevada resistencia a la tracción y módulos mecánicos de hasta 140 GPa [25]. Asimismo, posee una elevada área superficial y enorme posibilidad de funcionalización en superficie, que unido a su biocompatibilidad garantiza un futuro prometedor en el desarrollo de materiales y sensores.

En cuanto a su síntesis, los CNCs se obtienen a partir de biomasa celulósica utilizando procesos tanto químicos como mecánicos. Si bien, el más desarrollado se basa en la hidrólisis ácida selectiva de los dominios no cristalinos [24-26]. En términos estructurales, en función de la direccionalidad de las cadenas de celulosa, encontramos 2 tipos principales, los tipo I y II [27]. Por un lado, los CNCs tipo I son los predominantes en los recursos naturales con una organización paralela de las cadenas de celulosa, con una morfología en forma de aguja, mientras que los CNCs tipo II presentan cadenas poliméricas en disposición antiparalela, dando lugar a nanocristales con forma de trenza, y se sintetizan artificialmente siguiendo procesos agresivos como el de mercerización [28]. No obstante, varios estudios han demostrado la viabilidad de obtener tanto CNCs tipo I como tipo II sin mercerización, únicamente con

un tratamiento con ácido sulfúrico [26,29], facilitando el desarrollo de dispersiones acuosas coloidales de CNCs capaces de dispersar SWCNTs [26]. Recientemente, en el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN) del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) en Zaragoza, hemos obtenido resultados prometedores al dispersar SWCNTs en agua con CNCs (tanto de tipo I como II) [26,30,31], con concentraciones de al menos 0.1 mg/mL del nanomaterial de carbono [26] y hasta llegar a 0.75 mg/mL [31]. Sin embargo, no sólo los SWCNTs se han conseguido procesar en agua, sino que también el óxido de grafeno (GO) y los MWCNTs mediante un tratamiento hidrotérmal en autoclave [14]. Más específicamente, se realizó un estudio paramétrico de diferentes experimentos hidrotérmicos en un autoclave, mezclando cantidades variables de CNCs y CNTs con una cantidad constante de GO. De esta manera, se determinaron las condiciones precisas en las que se forman las tintas, pastas o hidrogeles, y se desarrollaron formulaciones de viscosidad a medida, ajustada al tipo de aplicación (tintas de baja viscosidad, pastas de alta viscosidad e hidrogeles) (Figura 2) [14]. Entre ellos, se desarrollaron nuevas películas conductoras mediante técnicas de deposición o materiales porosos derivados de hidrogeles, con un gran potencial en el campo de la electrónica.

Estos métodos de procesamiento, actualmente en estado de solicitud de patente europea (referencia EP22383184.3) han dado pie a la deposición de películas de carbono conductoras por distintos métodos (deposición por rodillo o por spray), con funcionalidad en el ámbito de los electrodos en dispositivos de generación o almacenamiento de energía, aplicaciones que están siendo ya investigadas en el G-CNN.

En el campo de la biomedicina, hemos demostrado que al dispersar SWCNTs usando CNCs de tipo cristalino II surge un nanomaterial híbrido con morfología diferente al caso de CNCs de tipo I, que influye en la bioactividad selectiva de las dispersiones acuosas resultantes frente a células de cáncer de colon en un modelo *in vitro* celular humano (Caco-2) (Figura 3) [26].

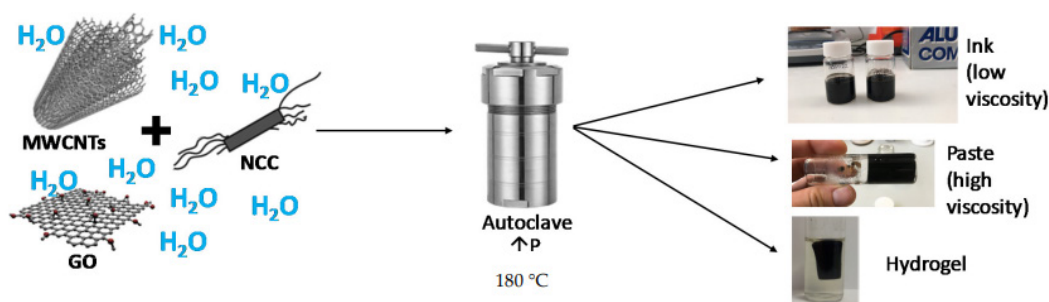


Figura 2. Esquema de las diferentes preparaciones de formulaciones conductoras basadas en nanoestructuras de carbono dispersadas en agua con la ayuda de los CNCs. Imagen reproducida de la referencia [14], de acceso abierto.

Figure 2. Diagram of the different preparations of conductive formulations based on carbon nanostructures dispersed in water with CNCs. Image reproduced from the open access reference [14].

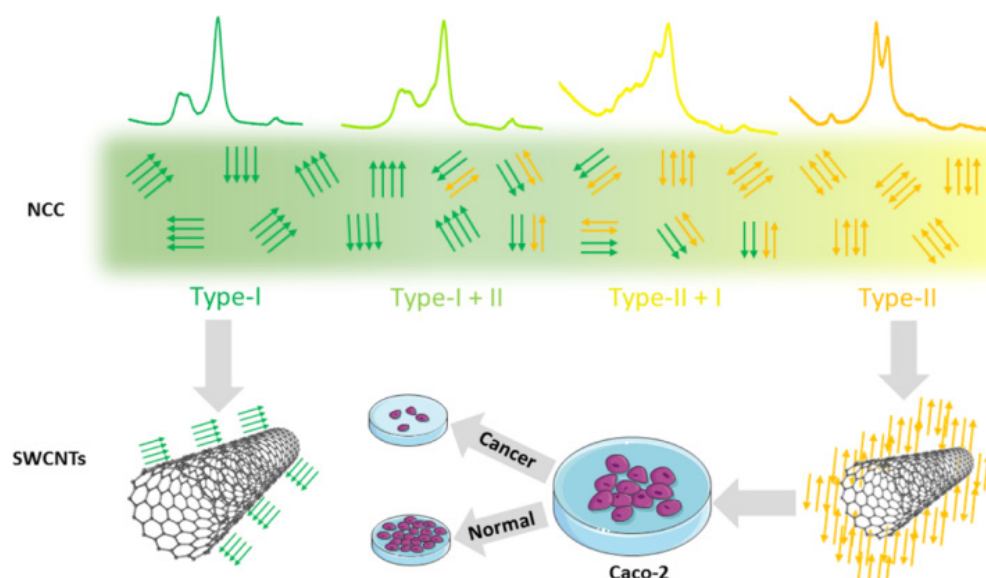


Figura 3. Esquema representativo de la diferente bioactividad en células de colon humano (Caco-2) con dispersiones de SWCNTs-CNCs con tipo I y tipo II. Imagen reproducida de la referencia [26]. Acceso abierto

Figure 3. Schematics of the different bioactivity in human colon cells (Caco-2) of SWCNTs-CNCs type I and type II dispersions. Image reproduced from the open access reference [26].

En este estudio se ensayaron coloides acuosos únicamente formados por CNCs en células normales y cancerosas, resultando ser inocuos independientemente del tipo cristalino o de la concentración (0-5 ng/ μ L). En cambio, en los híbridos si se encontraron diferencias. Por su parte, el híbrido SWCNTs-CNC tipo I mostró inocuidad similar al de los coloides CNCs solos, mientras que los nanohíbridos SWCNTs-CNC con tipo II resultaron ser citotóxicos para células cancerosas a dosis de 5 ng/ μ L, a la vez que mejoraban el metabolismo mitocondrial de células de colon sanas [26]. Además, esta bioactividad pudo ser potenciada al funcionalizar los SWCNTs químicamente con fluoresceína y ácido fólico, hasta el punto de que el complejo SWCNTs-CNCs tipo II con nanotubos funcionalizados exhibió una mayor citotoxicidad frente a células cancerosas Caco-2 que el tratamiento solo con capecitabina (fármaco quimioterapéutico de referencia), unas 2.5 veces menor su parámetro farmacológico IC_{50} , manteniendo la inocuidad para las células de colon sanas [30].

Del mismo modo, se han llevado a cabo estudios relacionados con aplicaciones electroquímicas entre los CNCs tipo I y II, revelando diferencias entre las distintas situaciones. Este estudio evaluó el rendimiento analítico como sensores electroquímicos a electrodos fabricados a partir de los híbridos SWCNTs-CNC con tipo I y SWCNTs-CNC con tipo II, en comparación con electrodos serigrafiados de carbono y SWCNTs dispersados en DMF, mostrando ambos híbridos un rendimiento electroanalítico superior, en términos de sensibilidad y selectividad para la detección de compuestos diana de interés clínico. Esta diferencia fue notoria, pero lo que más sorprendió fue que SWCNTs-CNC tipo II mostró una sensibilidad 20 veces mayor que SWCNTs-CNC tipo I [31].

En definitiva, desde el grupo G-CNN hemos demostrado que la estrategia de dispersión con CNCs, y en especial con los CNCs tipo II, es una prometedora forma de aprovechar las propiedades de las nanoestructuras de carbono, ya que facilitan un acceso directo a su procesamiento en agua, preservando

todas sus propiedades a la vez que aportando nuevas ventajas a los coloides resultantes de su dispersión. Gracias a esto, se abre una importante vía hacia el procesamiento y deposición a mayores escalas (p.ej. por spray) con posibles aplicaciones en fabricación de componentes de sensores o de dispositivos electrónicos. El estudio toxicológico de los nanohíbridos resultantes, no solo muestra una inocuidad generalizada, sino que híbridos específicos (basados en SWCNTs y CNCs de tipo II) presentan una bioactividad selectiva que puede ser relevante en el campo de la medicina terapéutica. Esta metodología de procesamiento, diseñada en nuestros laboratorios del ICB-CSIC, supone una drástica mejora en el perfil de sostenibilidad de todo el proceso, haciéndolo verdaderamente compatible con los preceptos de la química verde, la economía circular y la biocompatibilidad en nanoestructuras de carbono de una manera escalable y asequible.

REFERENCIAS

- [1] H. Liu, L. Zhang, M. Yan, and J. Yu, "Carbon nanostructures in biology and medicine," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 5, no. 32. Royal Society of Chemistry, pp. 6437–6450, 2017. doi: 10.1039/c7tb00891k.
- [2] Y. Wang, H. Wei, Y. Lu, S. Wei, E. K. Wujcik, and Z. Guo, "Multifunctional carbon nanostructures for advanced energy storage applications," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2. MDPI AG, pp. 755–777, May 08, 2015. doi: 10.3390/nano5020755.
- [3] R. G. Mendes *et al.*, "Carbon nanostructures as a multi-functional platform for sensing applications," *Chemosensors*, vol. 6, no. 4. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Dec. 01, 2018. doi: 10.3390/chemosensors6040060.
- [4] V. Meunier, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus, "Physical properties of low-dimensional sp²-based carbon nanostructures," *Rev Mod Phys*, vol. 88, no. 2, May 2016, doi: 10.1103/RevModPhys.88.025005.
- [5] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: Properties and application," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 43, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 61–102, Jan. 15, 2004. doi: 10.1016/j.mser.2003.10.001.

- [6] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, "Carbon nanostructures," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 27, no. 3–4, pp. 227–356, 2002, doi: 10.1080/10408430208500497.
- [7] E. Hammel *et al.*, "Carbon nanofibers for composite applications," in *Carbon*, 2004, pp. 1153–1158. doi: 10.1016/j.carbon.2003.12.043.
- [8] M. Lamberti, P. Pedata, N. Sannolo, S. Porto, A. De Rosa, and M. Caraglia, "Carbon nanotubes: Properties, biomedical applications, advantages and risks in patients and occupationally-exposed workers," *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, vol. 28, no. 1. SAGE Publications Inc., pp. 4–13, Mar. 01, 2015. doi: 10.1177/0394632015572559.
- [9] D. Yadav, F. Amini, and A. Ehrmann, "Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review," *European Polymer Journal*, vol. 138. Elsevier Ltd, Sep. 05, 2020. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109963.
- [10] A. Ansón-Casaos, O. Sanahuja-Parejo, J. Hernández-Ferrer, A. M. Benito, and W. K. Maser, "Carbon nanotube film electrodes with acrylic additives: Blocking electrochemical charge transfer reactions," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061078.
- [11] A. Kamyshny and S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for printed electronics," *Small*, vol. 10, no. 17. Wiley-VCH Verlag, pp. 3515–3535, Sep. 10, 2014. doi: 10.1002/sml.201303000.
- [12] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, "Inkjet printing-process and its applications," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 6, pp. 673–685, Feb. 2010, doi: 10.1002/adma.200901141.
- [13] R. P. Tortorich and J. W. Choi, "Inkjet printing of carbon nanotubes," *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3. MDPI, pp. 453–468, Sep. 01, 2013. doi: 10.3390/nano3030453.
- [14] J. M. González-Domínguez *et al.*, "Waterborne graphene-and nanocellulose-based inks for functional conductive films and 3d structures," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/nano11061435.
- [15] P. G. Karagiannidis *et al.*, "Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks," *ACS Nano*, vol. 11, no. 3, pp. 2742–2755, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b07735.
- [16] J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of defect-free graphene," *Acc Chem Res*, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, Jan. 2013, doi: 10.1021/ar300009f.
- [17] C. Backes *et al.*, "Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1. American Chemical Society, pp. 243–255, Jan. 10, 2017. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03335.
- [18] Y. Shi, L. Ren, D. Li, H. Gao, and B. Yang, "Optimization Conditions for Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion," *J Surf Eng Mater Adv Technol*, vol. 03, no. 01, pp. 6–12, 2013, doi: 10.4236/jsemat.2013.31002.
- [19] K. R. Paton *et al.*, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids," *Nat Mater*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014, doi: 10.1038/nmat3944.
- [20] L. Dong, K. L. Joseph, C. M. Witkowski, and M. M. Craig, "Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes suspended in various surfactants," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 25, Jun. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/25/255702.
- [21] J. Zhao, H. Park, J. Han, and J. P. Lu, "Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 14, pp. 4227–4230, Apr. 2004, doi: 10.1021/jp036814u.
- [22] M. P. Motloung, T. G. Mofokeng, V. Ojijo, and S. S. Ray, "A review on the processing–morphology–property relationship in biodegradable polymer composites containing carbon nanotubes and nanofibers," *Polymer Engineering and Science*, vol. 61, no. 11. John Wiley and Sons Inc, pp. 2719–2756, Nov. 01, 2021. doi: 10.1002/pen.25798.
- [23] M. Almoiqli, A. Aldalbahi, M. Rahaman, P. Govindasami, and S. Alzahly, "Influence of biopolymer carrageenan and glycerine on the properties of extrusion printed inks of carbon nanotubes," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 10, Oct. 2018, doi: 10.3390/polym10101148.
- [24] A. H. Bhat, Y. K. Dasan, I. Khan, H. Soleimani, and A. Usmani, "Application of nanocrystalline cellulose: Processing and biomedical applications," in *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*, Elsevier Inc., 2017, pp. 215–240. doi: 10.1016/B978-0-08-100957-4.00009-7.
- [25] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites," *Chem Soc Rev*, vol. 40, no. 7, pp. 3941–3994, Jun. 2011, doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [26] J. M. González-Domínguez *et al.*, "Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants," *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 8, pp. 3147–3160, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.biomac.9b00722.
- [27] N. H. Kim, T. Imai, M. Wada, and J. Sugiyama, "Molecular directionality in cellulose polymorphs," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 1, pp. 274–280, Jan. 2006, doi: 10.1021/bm0506391.
- [28] H. Kargarzadeh *et al.*, "Advances in cellulose nanomaterials," *Cellulose*, vol. 25, no. 4. Springer Netherlands, pp. 2151–2189, Apr. 01, 2018. doi: 10.1007/s10570-018-1723-5.
- [29] G. Sèbe, F. Ham-Pichavant, E. Ibarboure, A. L. C. Koffi, and P. Tingaut, "Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose i substrates," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 2, pp. 570–578, Feb. 2012, doi: 10.1021/bm201777j.
- [30] J. M. González-Domínguez *et al.*, "Intrinsic and selective activity of functionalized carbon nanotube/nanocellulose platforms against colon cancer cells," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 212, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfb.2022.112363.
- [31] S. Dorte *et al.*, "Effect of nanocellulose polymorphism on electrochemical analytical performance in hybrid nanocomposites with non-oxidized single-walled carbon nanotubes," *Microchimica Acta*, vol. 189, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.1007/s00604-021-05161-w.

Bionanofabrication as a sustainable principle for obtaining bacterial nanocellulose

Bionanofabricación como principio sostenible de obtención de nanocelulosa bacteriana

L. Fuentes¹, V. Calvo¹, D. Berdejo², W.K. Maser¹, J. M. González-Domínguez^{1*}, A. M. Benito¹

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

² Departamento de Producción Animal y Ciencia de los Alimentos, Facultad de Veterinaria, Instituto Agroalimentario de Aragón-IA2 (Universidad de Zaragoza-CITA), Zaragoza, 50013, Spain.

*Corresponding author: jmgonzalez@icb.csic.es

Abstract

Bionanofabrication refers to the production of nanomaterials derived from living beings. Within this strategy, bacterial nanocellulose (BNC) finds its place, which is produced by specific bacteria directly in the nanoscale. This concept emerges as a sustainable alternative, since it is generated in its pure form, being able to dispense with the purification steps typically required to obtain cellulose of vegetable origin. BNC is initially produced as a hydrogel and can be subsequently dried through a variety of methods to yield an aerogel or a xerogel, each having numerous beneficial characteristics that allow it to be used across diverse fields, ranging from the food industry to biomedicine. Due to its excellent properties and enormous potential, it becomes necessary to explore new methodologies and strategies that can reduce production time while aiming for improved BNC generation, encompassing new features and functionalities.

Resumen

La bionanofabricación hace referencia a la producción de nanomateriales a partir de seres vivos. Dentro de esta estrategia se encuentra la producción de nanocelulosa bacteriana (NCB), la cual se produce directamente a partir de determinadas bacterias en la nano escala. Este concepto surge como una alternativa sostenible, ya que se genera de manera aislada, pudiendo prescindir de las etapas de purificación requeridas en la obtención de la celulosa de origen vegetal. La NCB inicialmente se produce en forma de hidrogel y después se puede secar por diversos métodos para tener un aerogel o un xerogel, contando cada opción con numerosas características beneficiosas que permiten su empleo en diversos campos, que van desde la industria alimentaria hasta la biomedicina. Debido a sus excelentes propiedades y enorme potencial, es necesario investigar nuevas metodologías y estrategias que ayuden a reducir el tiempo de producción, a la vez de que busquen la generación de NCB mejorada, abarcando nuevas características y funcionalidades.

El término 'bionanofabricación' alude al uso de seres vivos para producir nanomateriales a partir de la acción cooperativa de biomoléculas, mayormente biopolímeros y enzimas [1]. De esta manera, una metodología que se puede asociar a este término es

la producción de nanocelulosa bacteriana (NCB), la cual sigue un procedimiento "bottom-up" en el que la nanocelulosa se sintetiza por ciertas especies bacterianas aerobias, como un componente puro integrante de las biopelículas que forman.

A pesar de que existe celulosa de diversas fuentes renovables que pueden ser utilizadas como materia prima (algodón, residuos agrícolas, desperdicios de comida, y/o pulpa de madera), la celulosa de esta procedencia se suele encontrar en presencia de otros biopolímeros que no son tan útiles, o no gozan de las mismas propiedades, como son las hemicelulosas o la lignina [2], tal y como se muestra en la *Figura 1*. Esto hace que sea necesario la extracción de la celulosa mediante procedimientos de separación, utilizando reactivos como ácidos o bases concentradas, disolventes orgánicos o líquidos iónicos, por nombrar algunos, lo cual supone un impacto medioambiental muy negativo en términos de escalado.

El cultivo de NCB se muestra como una alternativa que mejora la sostenibilidad de la producción de celulosa, a la vez que proporciona propiedades innatas de mayor calidad a partir de la producción de un nanomaterial de alta pureza con una generación mínima de residuos. Así, esta metodología no requiere el uso de tratamientos químicos agresivos para el aislamiento o purificación de la celulosa. En esta aproximación *bottom-up*, la NCB se sintetiza directamente en la nanoescala y de manera aislada por medio del metabolismo de las propias bacterias, como un producto extracelular. Existen varios géneros en los que se engloban especies capaces de hacer esto, tales como las *Komagataeibacter*, *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Dickeya*, *Sarcina*, y *Rhodobacter* [3]. Todas ellas tienen algo en común: son bacterias aerobias. Esto se debe a que el proceso metabólico involucrado necesita oxígeno, ya que la NCB se obtiene a partir de la fermentación oxidativa de azúcares simples como, por ejemplo, fructosa, glucosa o sacarosa [4]. El proceso metabólico que tiene lugar comienza con la entrada de los azúcares en el citoplasma bacteriano, donde sufren diversas transformaciones hasta obtener UDPG (glucosa uracilo-difosfato). Este compuesto es suministrado al complejo celulosa sintasa, localizado en la membrana celular. Así, la celulosa se va polimerizando en el exterior, en la interfaz existente entre el medio de cultivo y el aire,

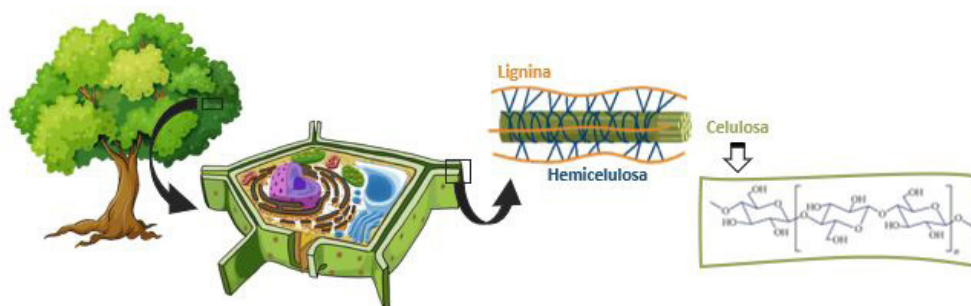


Figura 1. Biopolímeros asociados a las fibras de celulosa que tienen que ser eliminados en el proceso de obtención de celulosa de origen vegetal

Figure 1. Biopolymers associated to the cellulose fibers that have to be eliminated in the plant-based cellulose obtaining process.

dando lugar a la formación de nanofibras de celulosa que se enmarañan progresivamente, resultando macroscópicamente en un hidrogel de NCB (Figura 2).

Los hidrogeles obtenidos se pueden utilizar como tal en un sinfín de aplicaciones, pero también se pueden secar, produciendo xerogeles o aerogeles (Figura 3), según las necesidades de la aplicación

prevista. Los xerogeles, más compactos y rígidos, se obtienen mediante el secado al aire y permiten estudiar parámetros como el rendimiento del proceso de producción; mientras que los aerogeles, de muy baja densidad y alta compresibilidad, se obtienen por liofilización, permitiendo conservar el grado de hinchamiento y la porosidad del hidrogel original en el material final [5].

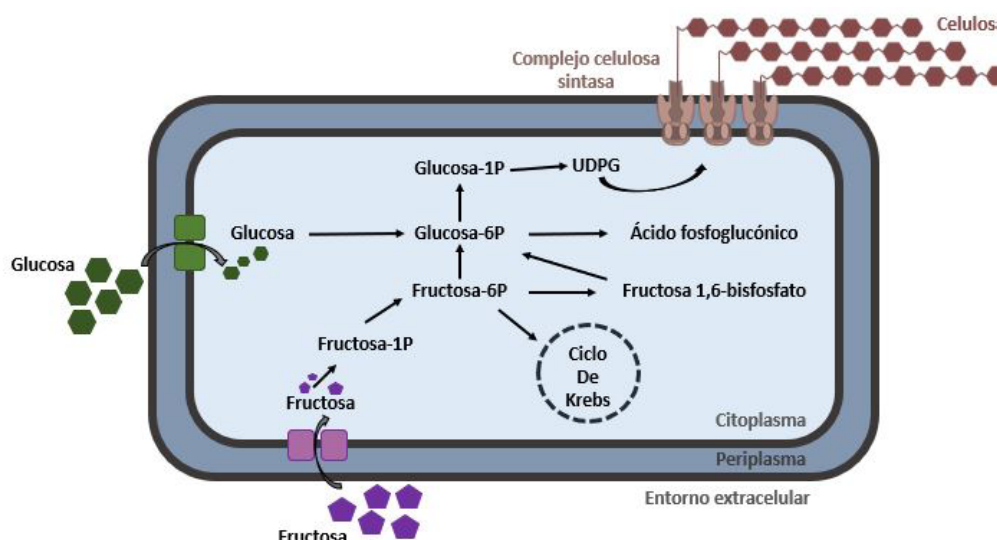


Figura 2. Esquema del proceso metabólico involucrado en la producción de NCB

Figure 2. Schematics of the metabolic process involved in the BNC production.

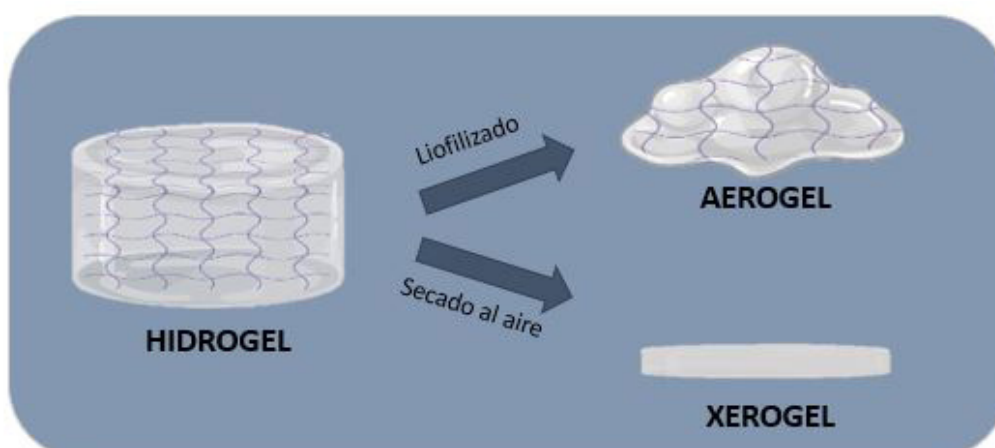


Figura 3. Esquema de la morfología en ambas formas de secado de los hidrogeles: xerogeles y aerogeles

Figure 3. Schematics of the morphology in both hydrogel drying forms: xerogels and aerogels.

Pese a que la composición de la NCB es la misma que la de la celulosa vegetal ($(C_6H_{10}O_5)_n$), sus propiedades físico-químicas son diferentes por el tamaño de las fibras y el método de producción. Especialmente, la NCB se caracteriza por tener un alto grado de cristalinidad (84-89%), sin perjuicio de la posibilidad de modificación química intrínseca de la celulosa [6] (debido a la presencia de un gran número de grupos hidroxilo en su estructura), buenas propiedades mecánicas con alta resistencia a la tracción en comparación con otros biomateriales debido a la red fibrilar entrecruzada por la que está formada [7], buena flexibilidad, alta porosidad, y una capacidad excelente de retención de agua [8].

Gracias a todas estas propiedades, este nanomaterial puede tener muchas aplicaciones en campos diversos. La NCB ha sido reconocida como un material seguro por la *Food and Drug Administration* (FDA), permitiendo su uso en la producción de envases inteligentes para comida [9]. Además, su biocompatibilidad, durabilidad y baja respuesta inflamatoria probada *in vivo*, posibilita la producción de implantes para el cuerpo humano fabricados a partir de este nanomaterial [10]. Ejemplo de ello es la preparación de apósitos para la piel [11], o para inducir la regeneración de tejidos [12]. También presenta una gran habilidad de mantener su forma y una alta velocidad de transmisión del sonido en amplios rangos de frecuencia, lo cual permite su uso como diafragma para altas frecuencias en altavoces y auriculares [13].

En este sentido, el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN,) perteneciente al Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), está investigando la posibilidad de emplear la NCB en la remediación de aguas para la eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales, como pueden ser metales pesados, compuestos orgánicos y sustancias químicas tóxicas [14]. Para ello, la producción de los hidrogeles se está optimizando en base al cultivo bacteriano y a sus propiedades físicas, de manera que se aprovecha la elevada porosidad y el carácter hidrofílico de los aerogeles resultantes para fabricar adsorbentes eficientes que permitan capturar y retener estos contaminantes, mejorando la calidad del agua tratada [14]. Además, por su estructura porosa y capacidad de retención de partículas, los aerogeles también pueden ser empleados en la fabricación de membranas o filtros para purificación de agua, actuando así, como una alternativa más segura para la eliminación de contaminantes químicos.

Es importante tener en cuenta que, si bien la nanocelulosa bacteriana muestra un gran potencial en la remediación de aguas, su aplicación a gran escala está en desarrollo y requiere más investigación y optimización. En este sentido, actualmente, GCNN está trabajando en la mejora del cultivo de bacterias con el objetivo de reducir los tiempos de producción e incrementar los rendimientos del proceso, manteniendo sus propiedades físicas intactas. También están investigando en otras aplicaciones,

carbonizando la NCB para hacer materiales de carbono nanoporosos que puedan emplearse como soporte en catálisis [15] [16].

En resumen, las propiedades únicas de la nanocelulosa bacteriana la posicionan como un material muy prometedor para contribuir a la mejora de la calidad del agua y la protección del medio ambiente. Para poder implementar la fabricación de NCB y llevarla a aplicaciones de interés, los tiempos de producción y el coste deben ser reducidos, por ejemplo, a partir de la revalorización de residuos como precepto de economía circular. Además, el futuro de la NCB se encamina hacia el desarrollo de nuevas metodologías que permitan controlar la dimensionalidad y morfología de este material, a la vez que se generen anisotropías que den lugar a nuevas propiedades y funcionalidades. De esta manera, se podrían mejorar, incluso desarrollar nuevas aplicaciones de la NCB utilizando tecnologías avanzadas como la impresión 3D [17] o la microencapsulación [18] para aplicaciones en áreas como agricultura, alimentación y cosmética, entre otras.

REFERENCIAS

- [1] V. Calvo, J. M. González-Domínguez, A. M. Benito, and W. K. Maser, 'Synthesis and Processing of Nanomaterials Mediated by Living Organisms', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, no. 9, Feb. 2022, doi: 10.1002/anie.202113286.
- [2] F. Esa, S. M. Tasirin, and N. A. Rahman, 'Overview of Bacterial Cellulose Production and Application', *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, vol. 2, pp. 113–119, 2014, doi: 10.1016/j.aaspro.2014.11.017.
- [3] D. Lin, Z. Liu, R. Shen, S. Chen, and X. Yang, 'Bacterial cellulose in food industry: Current research and future prospects', *Int J Biol Macromol*, vol. 158, pp. 1007–1019, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.230.
- [4] S. S. de Souza *et al.*, 'Nanocellulose biosynthesis by *Komagataeibacter hansenii* in a defined minimal culture medium', *Cellulose*, vol. 26, no. 3, pp. 1641–1655, Feb. 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2178-4.
- [5] M. Zeng, A. Laromaine, and A. Roig, 'Bacterial cellulose films: influence of bacterial strain and drying route on film properties', *Cellulose*, vol. 21, no. 6, pp. 4455–4469, Nov. 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0408-y.
- [6] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, 'Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, May 30, 2005. doi: 10.1002/anie.200460587.
- [7] S. Gorgieva and J. Trček, 'Bacterial cellulose: Production, modification and perspectives in biomedical applications', *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, MDPI AG, Oct. 01, 2019. doi: 10.3390/nano9101352.
- [8] M. Moniri *et al.*, 'Production and status of bacterial cellulose in biomedical engineering', *Nanomaterials*, vol. 7, no. 9, MDPI AG, Sep. 04, 2017. doi: 10.3390/nano7090257.
- [9] Z. Shi, Y. Zhang, G. O. Phillips, and G. Yang, 'Utilization of bacterial cellulose in food', *Food Hydrocolloids*, vol. 35, pp. 539–545, Mar. 2014. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.012.

- [10] G. Helenius, H. Bäckdahl, A. Bodin, U. Nannmark, P. Gatenholm, and B. Risberg, 'In vivo biocompatibility of bacterial cellulose', *J Biomed Mater Res A*, vol. 76, no. 2, pp. 431–438, Feb. 2006, doi: 10.1002/jbm.a.30570.
- [11] L. Fu, J. Zhang, and G. Yang, 'Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair', *Carbohydr Polym*, vol. 92, no. 2, pp. 1432–1442, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.10.071.
- [12] W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawecki, and R. M. Brown, 'The Future Prospects of Microbial Cellulose in Biomedical Applications', *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2007, doi: 10.1021/bm060620d.
- [13] M. Iguchi, S. Yamanaka, and A. Budhiono, 'Review Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts', 2000. doi: 10.1023/A:1004775229149.
- [14] V. Calvo *et al.*, 'Optimizing Bacterial Cellulose Production Towards Materials for Water Remediation', P. Petkov, M. E. Achour, and C. Popov, Eds., in NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Dordrecht: Springer Netherlands, 2020, pp. 391–403. doi: 10.1007/978-94-024-2018-0_31.
- [15] Y. Wan, F. Zhang, C. Li, G. Xiong, Y. Zhu, and H. Luo, 'Facile and scalable production of three-dimensional spherical carbonized bacterial cellulose/graphene nanocomposites with a honeycomb-like surface pattern as potential superior absorbents', *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 48, pp. 24389–24396, 2015, doi: 10.1039/c5ta07464a.
- [16] Y. Huang *et al.*, 'Amorphous Fe₂O₃ nanoshells coated on carbonized bacterial cellulose nanofibers as a flexible anode for high-performance lithium ion batteries', *J Power Sources*, vol. 307, pp. 649–656, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.026.
- [17] M. Schaffner, P. A. Rühs, F. Coulter, S. Kilcher, and A. R. Studart, '3D printing of bacteria into functional complex materials', *Sci Adv*, vol. 3, no. 12, Dec. 2017, doi: 10.1126/sciadv.aao6804.
- [18] M. Pepicelli, M. R. Binelli, A. R. Studart, P. A. Rühs, and P. Fischer, 'Self-grown bacterial cellulose capsules made through emulsion templating', *ACS Biomater Sci Eng*, vol. 7, no. 7, pp. 3221–3228, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsbmaterials.1c00399.

Improvement of the electrocatalytic activity of carbon electrodes for redox flow batteries

Laura del Carmen García Alcalde

laura.dga@incar.csic.es

Presented in 2023, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC, Universidad de Oviedo, 33011 Oviedo, Spain.

SUPERVISORS: Clara Blanco (INCAR-CSIC, Spain) and Ricardo Santamaría (INCAR-CSIC, Spain)

OBJECTIVES AND NOVELTY

The development of energy storage devices with higher energy efficiency is necessary to achieve a sustainable energy system based in renewable energy sources. Vanadium redox flow batteries (VRFB) stand out among the variety of energy solutions for stationary storage, nevertheless, one of the main limiting factors of the performance of these devices are the electrodes, which need to be optimized.

The main objective of this thesis is the modification of carbon fibre felts, typically used as electrodes in VRFB, to improve their electrochemical performance towards the vanadium redox reactions occurring during battery charge and discharge. Carbon-felts are relatively inexpensive, present good electrical conductivity, are resistant to the electrolytic media normally used and are easy to handle. Their architecture also favours the contact with the electrolyte that can flow through the network of fibres. The main drawback of carbon fibre felts is the poor electrocatalytic activity of the raw carbon surfaces together with the development of secondary unwanted reactions, such as hydrogen evolution in negative electrodes or fibre oxidation in positive ones.

Two different pathways to improve the carbon fibre felt have been proposed in order to obtain novel, efficient and easily scale-up materials. The first method consisted of the incorporation of carbon nanomaterials (graphene materials or multiwalled carbon nanotubes) on the fibre surface by electrophoretic deposition (EPD). The second method proposed was the electrochemical modification of the carbon felt electrodes, which were submitted to electro-oxidation and electro-reduction treatments in different acidic media, seeking to study the influence of the developed oxygen containing functional groups on the electrochemical performance of the electrodes.

Another challenge faced by the scientific community working in this field is the need to define a standardized method for the electrochemical characterization of electrode materials. The limited information regarding the used experimental conditions together with the lack of similitudes on cell geometries and electrode configuration impede the comparison between different results published. In this thesis a reproducible and reliable protocol for the electrochemical characterization of carbon-felt materials has been proposed. The compression

degree of the felt and the electrode configuration setup have been studied, evaluating the influence of both parameters on the resistance and the electrochemical performance of graphitized carbon felts towards vanadium reactions redox.

RESULTS

The comparison of the electrochemical performance between the electrodes modified with nanotubes or graphene-like materials (RY-oMWCNTs and RY-GrO, respectively) and an electrode modified under the same experimental conditions but without nanomaterial deposition (RY-EO), revealed that the key factor for the improvement of the felt electrocatalytic activity is the underlying oxidation suffered by fibres during the EPD treatment [1]. According to the results obtained, the electro-oxidized felt exhibits the best electrochemical behavior (**Figure 1**), suggesting that the improved performance shown by the electrodes modified with nanocarbons could be mainly ascribed to the structural modifications and surface chemistry enrichment of the raw fibers experienced during the electrophoretic deposition treatment (**Table 1**), in spite of SEM images confirm the nanomaterial deposition on the fibers (**Figure 2**). Although the presence of the carbon nanostructures can also positively contribute to the electrochemical response of the corresponding electrodes, it is difficult to identify their role in such improvement. The excellent performance of the electro-oxidized sample allows us to point out the relevance of electrochemical methods for the modification of carbon fibre. This simple, low-cost and easy pre-conditioning of rayon-based carbon felt is shown as a promising approach to improve the large-scale storage on VRFB.

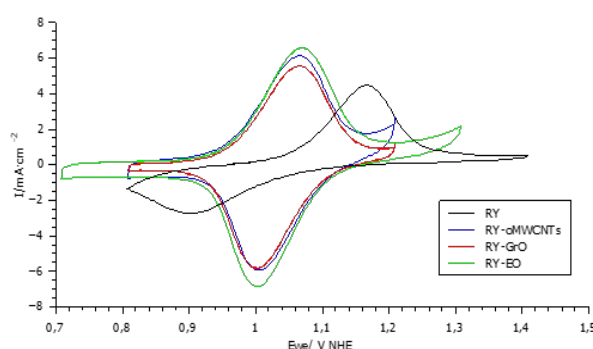


Figure 1. CVs recorded on the different electrodes in 0.05M $VOSO_4/1.0M\ H_2SO_4$ at scan rates of $1\ mVs^{-1}$.

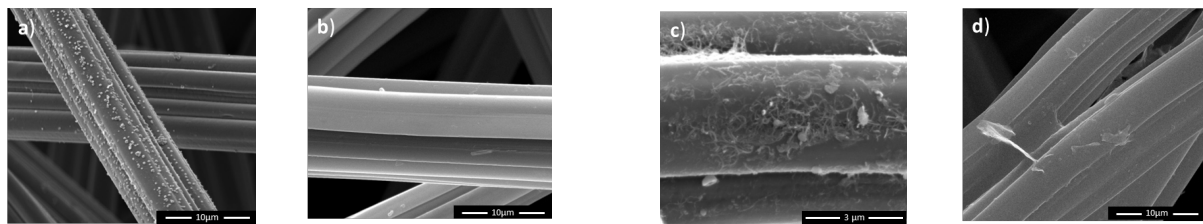


Figure 2. SEM images of RY (a), RY-EO (b), RY-oMWCNTs (c) and RY-GrO (d).

Table 1. Characteristics of the different carbon felts obtained by N₂ adsorption at 77 K (S_{BET}), elemental microanalysis (O (at %)) and C1s XPS spectra (Csp² (%), Csp³ (%), COH (%), C=O (%) and COOH (%)).

Samples	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	O (at %)	Csp ² (%)	Csp ³ (%)	C-OH (%)	C=O (%)	COOH (%)
RY	2	3.45	79.1	11.7	5.6	1.9	1.7
RY-EO	20	12.7	58.0	18.4	10.1	5.3	8.2
RY-oMWCNTs	37	9.9	66.7	14.9	7.0	4.1	7.3
RY-GrO	25	13.7	59.0	19.2	9.3	4.9	7.6

Aiming to further understand the role of oxygenated functional groups on the electrocatalytic activity towards vanadium faradaic processes, in a second study we investigated the influence of electro-oxidation and electro-reduction treatments performed in different acidic media (H₂SO₄ or HNO₃ solutions), on their subsequent electrochemical response towards VO²⁺/VO₂⁺ and V³⁺/V²⁺ redox reactions [2]. The chemical and electrochemical properties of the modified felts were studied (Figures 3 and 4), concluding that two key parameters affect the vanadium reaction catalysis: the depth and oxidation degree of the fibres. An aggressive treatment with HNO₃, a strong oxidizing agent, leads to a deep oxidation of the fibre and the development of a high

density of oxygenated functional groups, mainly C=O, which hinder the redox reactions of vanadium, especially for the faradaic reactions from the catholyte. A moderate electro-oxidation treatment in sulphuric acid provides the adequate type (mainly –OH and –COOH) and proportion oxygen functional groups to achieve the best electrochemical performance on VRFBs. A slight increment of the oxygen content has positive impact not only in the improvement of the wettability of the felt, but also has a relevant role on its electrochemical behaviour, providing available and stable active sites that promote the kinetics of the anodic/cathodic redox processes and facilitate the electron and oxygen atom transfer for the vanadium ions.

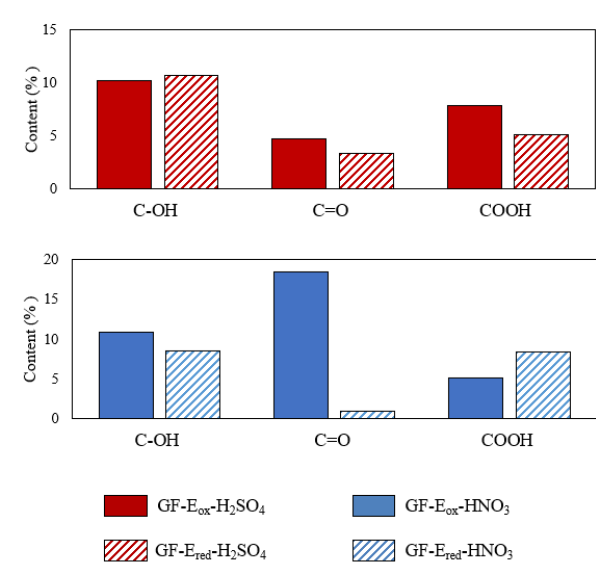


Figure 3. Evolution of the oxygen functional groups percentages determined by XPS for felts after electrooxidation (plain) and electroreduction (striped) treatments in H₂SO₄ (a) and HNO₃ (b) media.

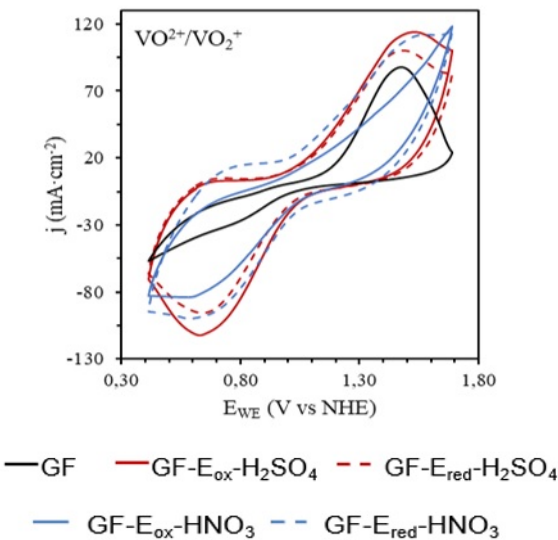


Figure 4. CVs recorded, at 50 mVs⁻¹ and towards positive potential values, on the felts electrochemically oxidized and reduced in 1.0 M H₂SO₄ and HNO₃ solutions with 0.05 M VOSO₄/1.0M H₂SO₄ as electrolyte. CVs corresponding to the starting material (GF) were also included for comparative purposes.

Regarding the appropriate characterization of the modified materials, our last study discusses the influence of two key parameters (the compression percentage of the working electrode and the relative position of the three electrodes in the whole cell set-up) on cyclic voltammetry and impedance measurements of carbon-based felts towards vanadium redox reactions [3] demonstrating the impact of both, the felt compression percentage (CP) (**Figure 5**) and the relative position of the three electrodes setting up the cell (WE, RE and CE) used for carrying out the electrochemical experiments under static conditions. Regarding the felt CP, researchers have to find a compromise between avoiding electrolyte leakages and ensuring an appropriate current collector/WE/electrolyte contact, thus providing quality electrochemical signals and data (optimized at CP = 50 % in this work). On the other hand, when assessing the most suitable allocation of the electrodes set up of the electrochemical cell, the relative positions of both, the RE and the CE with respect to the WE have to be also evaluated and fixed, as this parameter also has a marked impact on the electrochemical measurements. Thus, both of them should be placed close to the WE in order to decrease the uncompensated electrical resistance, which negatively impacts of the development of the redox processes of interest thus underestimating the performance of the tested electrodes. The results obtained provide reliable information which could be useful when planning electrochemical tests for assessing active electrode materials towards vanadium redox reactions (or even other chemistries).

[3] García-Alcalde, L., González, Z., Concheso, A., Blanco, C., Santamaría, R., Impact of electrochemical cells configuration on a reliable assessment of active electrode materials for Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochimica Acta*, 2022; 432, 141225.

Full Thesis can be download from digital.csic.es (<http://hdl.handle.net/10261/306944>)

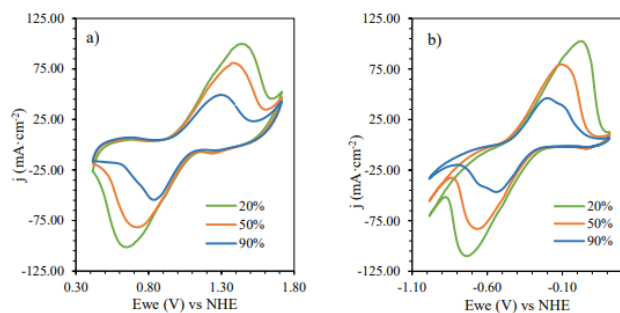


Figure 5. CVs recorded on TTGF electrodes at three different compression percentages, in a 0.05M VOSO_4 /1.0M H_2SO_4 solution at scan rates of 20 mVs^{-1} , for $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$ (a) and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ (b) redox reactions.

RELATED PUBLICATIONS

[1] García-Alcalde, L., González, Z., Barreda, D., G. Rocha, V., Blanco, C., Santamaría, R., Unraveling the relevance of carbon felts surface modification during electrophoretic deposition of nanocarbons on their performance as electrodes for the $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$ redox couple, *Applied Surface Science*, 2021; 569, 151095.

[2] García-Alcalde, L., Concheso, A., G. Rocha, V., Blanco, C., Santamaría, R., Z. González, Influence of the oxygen surface functionalities introduced by electrochemical treatment on the behavior of graphite felt electrodes in VRFBs, *Batteries*, 2022; 8 281.

Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants in aqueous solution under solar light

Manuel Peñas Garzón

manuelpgarzon@gmail.com

Presented in 2022, Department of Chemical Engineering. Universidad Autónoma de Madrid. 28049, Madrid, Spain.

Supervisors: Juan José Rodríguez Jiménez and Carolina Belver Coldeira (Department of Chemical Engineering. Universidad Autónoma de Madrid).

OBJECTIVES AND NOVELTY

The aim of this investigation is the synthesis of structured photocatalysts and their evaluation in the removal of emerging contaminants under solar radiation.

The materials synthesized were TiO_2 -based heterostructures and metal-organic frameworks (MOFs). The first group includes two approaches, consisting on carbon-modified TiO_2 , and the immobilization of TiO_2 on carbonaceous supports, such as activated carbons (ACs) and carbon-microspheres. These approaches have in common the use of lignin as carbon source, thus providing a promising way for the valorization of this large-scale industrial residue from cellulose pulp manufacture and the future biorefinery based on lignocellulosic wastes. Regarding the MOFs, the attention is focused on the synthesis of materials with remarkable optical and structural properties. The synthesized materials were tested as photocatalysts for removing emerging contaminants, particularly some pharmaceuticals and personal care products, using solar light. The performance was followed by the removal efficiency and stability upon successive cycles. The oxidation mechanisms and degradation pathways of the target contaminants were also investigated.

RESULTS

This work aimed to outline the results presented through a compendium of six papers published in peer-reviewed scientific journals.

The first paper, "C-modified TiO_2 using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophen" (Chemical Engineering Journal 358 (2019) 1574-1582), deals with the synthesis of carbon-modified TiO_2 photocatalysts for the degradation of acetaminophen (ACE). The doping of TiO_2 with C as interstitial carbon provoked distortions in the TiO_2 lattice in those materials heated under N_2 . In the air-treated samples, C atoms were removed by means of partial combustion, leading to Ti^{3+} defects and oxygen vacancies. All synthesized materials were tested in the photocatalytic removal of ACE under solar light. The improved efficiency compared to bare TiO_2 can be attributed to the presence of those oxygen vacancies and defects in the TiO_2 lattice, acting as trap centers and reducing the recombination rate of the photogenerated charge carriers.

Besides the C doping of TiO_2 , another approach investigated in this research is the preparation of carbon supports to build heterostructures

with photocatalytic applications. This is the aim of the second paper, "Effect of activating agent on the properties of TiO_2 /Activated Carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen" (Materials 12 (2019) 378-395). Following the chemical activation of lignin with FeCl_3 , ZnCl_2 , H_3PO_4 and KOH as activating agents, several activated carbons (ACs) were obtained. Subsequently, TiO_2 was solvothermally anchored on the surface of those activated carbons (Figure 1a). The nature of the activating agent affected both the values of surface area and the superficial charge. Regarding the optical properties, the heterostructures showed band gap (E_g) values almost equal or slightly higher than the TiO_2 counterpart, suggesting that the construction of the heterostructures did not modify the band gap nor the light absorption edge due to the limited interaction between the AC and the TiO_2 . Based on the promising results obtained with TiO_2 /Fe-C heterostructure, a more detailed study was conducted exploring the influence of the synthesis conditions on the photocatalytic activity towards different pharmaceuticals. This was the aim of the third paper, "Degradation pathways of emerging contaminants using TiO_2 -activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light" (Chemical Engineering Journal 392 (2020) 124867). Different TiO_2 /AC heterostructures were prepared by three different methods, namely solvothermal (ST), microwave-assisted (MW) and sol-gel (SG) synthesis. XRD patterns demonstrated that the MW procedure achieved the anatase crystallization without needing subsequent thermal treatment, being the fastest synthesis route, requiring only 30 min to obtain the heterostructure. TiO_2 /AC-MW achieved the highest conversion and mineralization in the breakdown of ACE, ibuprofen (IBU) and antipyrine (ANT). The proposed degradation pathway of the pharmaceuticals mainly involved ring cleavage, hydroxylation, decarboxylation and dealkylation reactions, leading to different short-chain compounds (but also to the formation of coupled species).

Hydrothermal carbonization (HTC) of lignin with FeCl_3 and the subsequent use of the resulting hydrochar as support to prepare TiO_2 -carbon photocatalysts for the removal of pharmaceuticals from water under solar light irradiation was also investigated. This was the aim of the fourth paper, " TiO_2 -carbon microspheres as photocatalysts for effective remediation of pharmaceuticals under simulated solar light" (Separation and Purification Technology 275 (2021) 119169). This study was carried out in collaboration

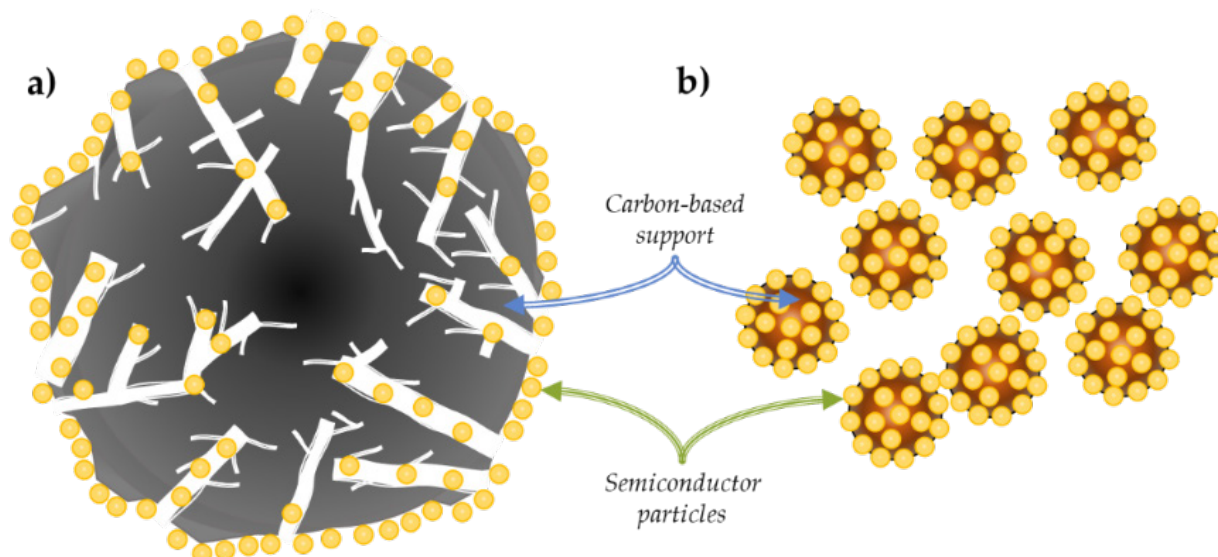


Figure 1. Illustration of TiO_2 anchoring on (a) AC and (b) C-spheres.

with the University of Cincinnati (Ohio, USA), under the supervision of Professor Dionysios D. Dionysiou. In this study, spherical carbon microparticles (Figure 1b) were prepared by means of an innovative two-step approach (FeCl_3 -mediated HTC of lignin followed by pyrolysis of the resulting hydrochar). Increasing the HTC holding time led to a larger average particle size and lower surface area and microporosity.

With the aim of exploring other types of structured photocatalysts, the following two papers were focused on the investigation of metal-organic frameworks (MOFs). The fifth paper of this research, "Mixed Ti-Zr metal-organic-frameworks for the photodegradation of acetaminophen under solar irradiation" (Applied Catalysis B: Environmental 253 (2019) 253-262), assesses the synthesis of $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ modified through the incorporation of a Zr precursor, leading to different MOFs by varying the molar ratio of Zr. The results of photoluminescence tests suggested the decrease of the recombination rate and promotion of the photocatalytic activity probably because the Zr-doping added energy levels that can act as electron-hole traps. The sixth work, "Solar photocatalytic degradation of parabens using UiO-66-NH_2 " (Separation and Purification Technology 286 (2022) 120467), is the result of a collaboration with the Universidade do Porto (Portugal) under the supervision of Dr. Maria José Sampaio. In this study, UiO-66-NH_2 (a Zr-based MOF) was tested for the removal of methylparaben (MP) in different water matrices. The almost complete conversion was achieved after 1 h of solar radiation in both distilled and river water samples, whereas the efficiency decreased in the effluent of a wastewater treatment plant secondary treatment, most probably due to the turbidity and the higher content of organic matter. A continuous flow study demonstrated the high stability and steady performance of the MOF upon 30 h on stream. The photocatalytic performance of the MOF was also tested in the removal of ethylparaben and propylparaben, being observed that the efficiency was influenced by the length of the alkyl side chain.

CONCLUSIONS

Regarding the preparation of different heterostructured photocatalysts, it can be concluded that: i) the heat treatment in air of carbon-modified TiO_2 produces partial combustion of carbon atoms, allowing the formation of oxygen vacancies and defects in the TiO_2 lattice, thus reducing the recombination rate; ii) different agents for the lignin activation affected the porous texture and the acidic character of the carbonaceous surface. The anchoring of TiO_2 on carbon supports did not modify the E_g but increases the settling rate; iii) FeCl_3 -assisted hydrothermal carbonization of lignin yielded carbon microspheres.

On the other hand, and regarding the evaluation of the photocatalytic performance under solar light: i) structured photocatalysts demonstrated good performance under solar light in the elimination of emerging contaminants; ii) the oxidation mechanism mainly ascribed to $\text{O}_2^{\bullet-}$ radical, with significant contribution of h^+ and $\text{HO}^{\bullet}$. Different reaction pathways proposed, involving hydroxylation, dealkylation, decarboxylation and ring-opening reactions; iii) the reusability of the photocatalysts depicted no significant variations in the performance and in the main properties of the heterostructures.

RELATED PUBLICATIONS

Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Bedia, J., Rodríguez, J.J., Belver, C. C-modified TiO_2 using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Chemical Engineering Journal* 358, 2019, 1574-1582. (doi: 10.1016/j.cej.2018.10.154)

Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Bedia, J.; Rodríguez, J.J.; Belver, C. Effect of Activating Agent on the Properties of TiO_2 /Activated Carbon Heterostructures for Solar Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. *Materials* 12, 2019, 378-395. (doi:10.3390/ma12030378)

Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Belver, C., Rodríguez, J.J., Bedia, J. Degradation pathways of emerging contaminants using TiO_2 -activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal* 392, 2020, 124867. (doi: 10.1016/j.cej.2020.124867)

Peñas-Garzón, M., Abdelraheem, W.H.M., Belver, C., Rodriguez, J.J., Bedia, J., Dionysiou, D.D. TiO₂-carbon microspheres as photocatalysts for effective remediation of pharmaceuticals under simulated solar light. *Separation and Purification Technology* 275, 2021, 119169. (doi: 10.1016/j.seppur.2021.119169)

Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Bedia, J., Dionysiou, D.D., Rodriguez, J.J., Belver, C. Mixed Ti-Zr metal-organic-frameworks for the photodegradation of acetaminophen under solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 253, 2019, 253-262. (doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.040)

Peñas-Garzón, M., Sampaio, M.J., Wang, Y.L., Bedia, J., Rodriguez, J.J., Belver, C., Silva, C.G., Faria, J.L. Solar photocatalytic degradation of parabens using UiO-66-NH₂. *Separation and Purification Technology* 286, 2022, 120467. (doi: 10.1016/j.seppur.2022.120467)

Full Thesis can be downloaded from:

<https://repositorio.uam.es/handle/10486/702568>

Design of organic, inorganic and hybrid materials via solgel processing for technological applications

Samantha L. Flores-López

samantha.f@incar.csic.es

Presented in 2023, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, 33006-Oviedo, Spain.

Supervisors: Ana Arenillas de la Puente and Miguel A. Montes Morán (Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, 33011-Oviedo, Spain).

OBJECTIVES AND NOVELTY

Materials with a wide variety of shapes and chemical, porous, and structural properties can be easily obtained by the sol-gel process, prompting a strong interest due to the versatility of this methodology and the application of these materials in many different technologies. Based on this fact, the search for even more efficient processes on an industrial scale includes continuous innovation in the applicability of the sol-gel synthesis, through the optimization of raw materials and energy consumption. In this regard, the use of microwave heating (MW) stands out as a successful technology for the reduction of operating times and costs in the sol-gel synthesis of organic and carbon gels with controlled porous properties. However, further knowledge to extend its use to other gels and/or other specific applications is still needed.

The aim of this work is **to develop organic, inorganic and hybrid materials using the sol-gel process assisted by microwave heating for technological applications**, exploring the possibility of extending the use of MW technology to the synthesis of monolithic materials, as well as its applicability in syntheses of gels with different chemical composition (such as silica gels and RF/ or C/Si hybrid gels). The established methodologies will be applied to obtain materials with specific properties to fulfil the requirements of technologies of growing interest including the demand for sustainable and clean energy and environmental protection. Specifically, and based on the nature of the gels, the objective for the application of carbon gel derivatives is **to achieve competitive performance in the extraction of micropollutants and to evaluate their role as catalysts/catalyst supports in the revalorization of glycerol**. While, for the hybrid materials, the objective is **to develop strategies to take advantage of the presence of hybrid bonds to improve their thermal insulation properties and to produce crystalline species of interest (Si, SiC) in the development of anodes for lithium-ion batteries (LIBs)**.

RESULTS

Studies on the use of MW heating for the synthesis of sol-gel materials showed a considerable reduction of the synthesis time of about 90%. The work on the synthesis of monoliths revealed the need for a different configuration of the MW device control system, since the dimensions of the containers limit the precise control of the temperature, thus affecting

the reproducibility of the synthesis. Despite these limitations, it was possible to obtain monolithic RF gels with high porosity and controlled macropore size. Further characterization of such monoliths proved their good mechanical properties, and the possibility to modulate the tortuosity of the polymeric network by tuning the variables of the sol-gel process. Furthermore, a possibility to synthesize monoliths incorporating fiber arrays in their structure was found by simply reducing the temperature prior to gelation. On its part, the good response of organic orthosilicates to MW radiation improved the synthesis of silica and hybrid gels. In the case of RF/Si gels, keeping the homogeneity of the sol along the process was an important issue, which was successfully managed by fixing appropriated rates of ethanol in the precursor mixtures and by the addition of an aminosilane, which favoured the interaction between RF and silica species.

The MW-assisted sol-gel methods were used to synthesise materials with properties adjusted to the needs of different technologies. On one hand, macroporous carbon monoliths with good permeability were obtained, but only the addition of graphene oxide to promote highly ordered domains favoured their interaction with aromatic compounds. The resultant graphene aerogels (GA) were competitive to graphene sponges (GS) in the extraction of micropollutants, since recoveries of about 80% and no matrix effects were found (Figure 1a). On the other hand, mesoporous carbons with developed surface area and different concentration of oxygen functionalities showed good catalytic activity and selectivity in the oxidation of glycerol (Figure 1b).

In the case of hybrids, the method developed allowed the synthesis of gels with silica contents of 10-90%, porosity higher than 70% and controlled pore size in the entire range. It was found that, in comparison with RF or silica gels, RF/Si materials with low silica content (ca. 10%) showed a slightly higher thermal insulating capacity due to their hybrid microstructure (Figure 2a). In addition, by adjusting the porous properties, their thermal conductivity can be further reduced reaching values of 25 mW/mK (superinsulators). However, C/Si hybrid gels with high silica content (> 50%) proved to be potential precursors of crystalline silicon species (Si and SiC). In comparison with composites (i.e., physical mixtures of the involved species), the materials obtained from C/Si hybrids showed higher development of SiC and better stability (Figure 2b), favouring the electrochemical performance of LIBs anodes based on those materials.

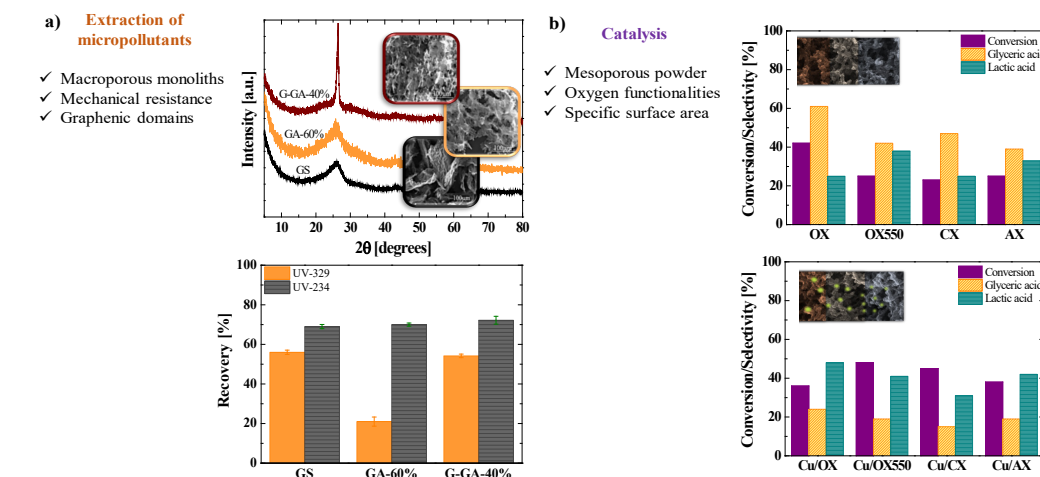


Figure 1. Carbon gel designed properties and their performances as a) extracting material in SPE of micropollutants (benzotriazoles UV-329 and UV-234) and b) catalyst in the oxidation of glycerol.

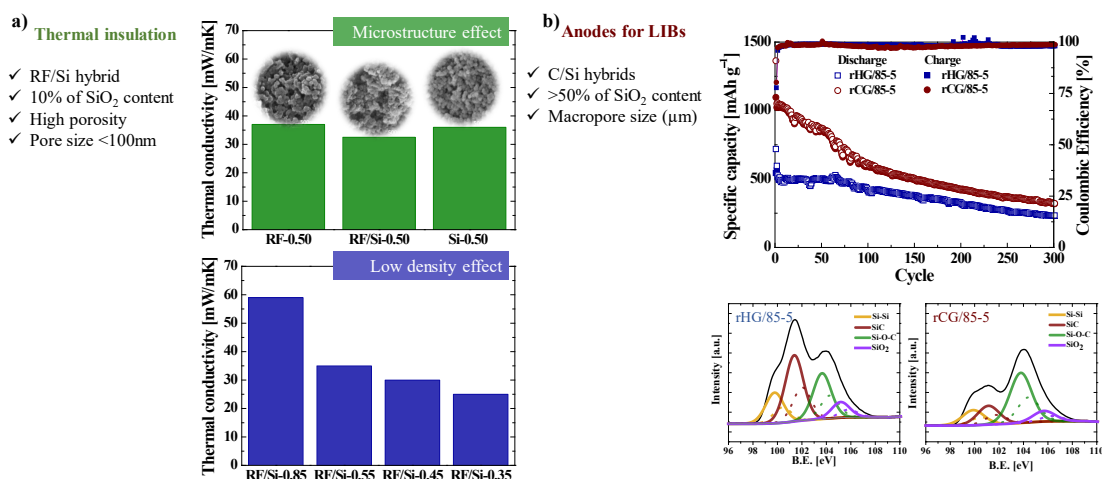


Figure 2. Hybrid gel designed properties and their performances as a) insulation materials and b) precursor for anode materials in LIBs.

CONCLUSIONS

The microwave-assisted sol-gel process is an efficient alternative for the synthesis of materials with different chemical nature and tailored properties. However, for their scale-up application, it is important to take into account the configuration and specific design of the microwave device, in order to have an optimised and effective production. Nevertheless, through this method it was possible to obtain RF gels (powders and monoliths), their carbon derivatives, silica gels and hybrid gels with properties (such as high porosity, controlled pore size, good mechanical properties, and in the case of RF monoliths, also modulating their tortuosity through the sol-gel variables), all designed to fulfil the requirements of specific applications.

The tailored sol-gel materials exhibited varied chemical and textural properties suitable for surface interaction, diffusion and electrochemical processes, which added value to the proposed synthesis methods. An excellent performance for the extraction of aromatic micropollutants from water was reached with the introduction of graphenic domains in the RF gels, being a competitive alternative to graphene sponges. Thanks to their suitable surface chemistry,

RF-derived gels showed a great catalytic potential in the oxidation of glycerol. On the other hand, superinsulator materials were developed from RF/Si hybrids, which were able to combine accurately microstructure, high porosity and pore size. Finally, the C-Si species derived from hybrid gels facilitated the development of materials with crystalline Si and SiC for use in LIBs, performing more stable cycling.

RELATED PUBLICATIONS

- [1] S.L. Flores-López, B. Karakashov, L.A. Ramírez-Montoya, J. Angel Menéndez, V. Fierro, A. Arenillas, M.A. Montes-Morán, A. Celzard. Effect of the porosity and microstructure on the mechanical properties of organic xerogels. *J. Mater. Sci.* 2021; 56:10312-10325.
- [2] S.L. Flores-López, L.A. Ramírez-Montoya, M. Dolores Casal, M.A. Montes-Morán, J. Angel Menéndez, A. Arenillas. Tortuosity of the porous structure of carbon gels. *Carbon* 2021; 171:921-930.
- [3] S.L. Flores-López, S.F. Villanueva, M.A. Montes-Morán, A. Arenillas. Synthesis of carbon fibers arrays by the sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Techno* 2021; 98:31-34.

[4] S.L. Flores-López, S.F. Villanueva, M.A. Montes-Morán, G. Cruz, Julián J. Garrido, A. Arenillas. Advantages of microwave-assisted synthesis of silica gel. *Colloids and Surfaces A* 2020; 604(125248).

[5] S.L. Flores-López, M.A. Montes-Morán, A. Arenillas. Carbon/silica hybrid aerogels with controlled porosity by a quick one-pot synthesis. *J Non Cryst Solids* 2021; 569(120992).

[6] S.L. Flores-López, A. Arenillas, I. Mikšík, J.A. Menéndez, M.A. Montes-Morán. Reduced graphene oxide aerogels cartridges for solid phase extraction of benzotriazoles. *Materials* 2023; 16(2519).

[7] S.L. Flores-López, S.F. Villanueva, N. Rey-Raap, A. Arenillas. Hybrid RF/Si Xerogels: A Cost-Effective Proposal for Insulator Materials. *Materials* 2022; 15(256).

[8] S.L. Flores-López, B. Lobato, N. Rey-Raap, I. Cameán, A.B. García, A. Arenillas. Role of Crystalline Si and SiC species in the performance of reduced hybrid C/Si gels as anodes for Lithium-ion batteries. *Nanomaterials* 2023; 13 (458).

Full Thesis can be downloaded from digibuo.uniovi.es (available from 2024).

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem