

Editorial

Siguiendo la línea de las ediciones anteriores del Boletín del Grupo Español del Carbón, en las que ya comenzamos a recoger contribuciones presentadas en nuestras reuniones científicas, dedicaremos los dos próximos números a recoger los trabajos presentados en la XVII Reunión del Grupo Español del Carbón, celebrada en Zaragoza del 19 al 22 de octubre de 2025. Como no podía ser de otra manera, el encuentro fue un éxito en todos los aspectos: alta participación, elevado nivel científico y, por supuesto, un excelente programa social y gastronómico que acompañó de forma inmejorable el desarrollo del evento. Desde aquí queremos transmitir nuestras felicitaciones al comité organizador y local por el magnífico trabajo realizado.

Este primer número especial dedicado a la XVII Reunión del GEC presenta las contribuciones incluidas en las áreas temáticas de Aplicaciones catalíticas, medioambientales y en salud, así como Materiales de carbono, nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados, tanto en formato póster, como en comunicación oral. Agradecemos a todas las personas participantes el esfuerzo realizado y la alta calidad de los trabajos presentados.

Por último, tenemos el placer de anunciar las comunicaciones ganadoras de los premios anuales 2025 del Boletín del GEC en sus distintas categorías:

- Artículo científico: *Hidrogenación de CO₂ para obtener metanol usando catalizadores basados en fibras de carbono*, cuyo autor de correspondencia es R. Jiménez Gómez, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga.
- Artículo de divulgación y/o investigación docente: Desierto.
- Contribución en la sección "Nuevos Grupos": *Graphene-derived borocarbonitrides as electrocatalysts for hydrogen production in alkaline media*, cuya autora de correspondencia es Paula Sánchez, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla La Mancha.

¡Nuestra enhorabuena a todas las personas premiadas! Aprovechamos para animar a todos los socios y socias del GEC -y muy especialmente a los más jóvenes- a enviar sus contribuciones al Boletín, y así optar a los premios anuales que reconocen la labor investigadora de nuestro grupo.

Sin más, os presentamos este número, más extenso de lo habitual, que esperamos sea de máximo interés para toda la comunidad del GEC.

Editores Jefe:

Juana María Rosas Martínez
Universidad de Málaga

José Luis Pinilla Ibarz
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Editores:

Víctor Karim Abdelkader Fernández

Universidad de Granada

Noelia Alonso Morales

Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián

Universidad de Alicante

Francisco Heras Muñoz

Universidad Autónoma de Madrid

María Victoria García Rocha
(INCAR-CSIC)

Fabián Suárez García

Instituto de Ciencia y Tecnología
del Carbono (CSIC)



José Luis Pinilla Ibarz
Juana María Rosas

Síguenos en redes:

@GecBulletin



@GrupoCarbon



Boletín del Grupo
Español del Carbón





Índice de Abstracts XVII Reunión GEC 2025

Aplicaciones catalíticas, medioambientales y en salud

ORALES

- Estudio del efecto de los grupos nitrogenados en catalizadores basados en paladio soportados sobre materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa para la deshidrogenación del ácido fórmico (pag. 6)
- Aerogeles de carbono con estructuras grafénicas para su utilización en la generación de hidrógeno (pag. 8)
- Catalizadores de Fe disperso en fibras de carbono: influencia de las condiciones de preparación en la síntesis de Fischer-Tropsch (pag. 10)
- Gasificación con CO₂ de biocarbones FE/C: efecto estructural y catalítico (pag. 12)
- Catalizadores derivados de biomasa residual para la producción de metanol mediante hidrogenación de CO₂ (pag. 14)
- Valorización de residuos plásticos mediante pirólisis: impulsando su economía circular a escala relevante (pag. 16)
- Preparación de catalizadores a partir de residuos de biomasa para procesos electrocatalíticos (pag. 18)
- Aerogeles grafénicos como soporte para catalizadores de níquel: estudio de la incorporación de hierro y su papel en OER (pag. 20)
- Producción de hidrógeno mediante la reacción de water gas shift sobre catalizadores bimetálicos de base carbonosa (pag. 22)
- Síntesis sostenible de catalizadores Fe₃C/Fe-N-C a partir de biomasa vinícola para la reacción de reducción de oxígeno (pag. 24)
- Influencia del método de síntesis y del soporte carbonoso en la actividad de catalizadores de níquel para electro-oxidación de xilosa (pag. 26)
- Conversión electroquímica de CO₂ utilizando carbones de origen biomásico dopados con cobre (pag. 28)
- Hacia la intensificación del proceso de síntesis de DME: nuevos catalizadores, tecnologías y reactores (pag. 30)
- Chemical looping CO₂ splitting como alternativa sostenible para producción de combustibles de aviación: prueba de concepto (pag. 32)
- Catalizadores de rodio soportados sobre materiales de carbono con P y Mg para la hidroformilación de 1-octeno (pag. 34)
- Eliminación de colorantes catiónicos en aguas: evaluación de estudios en continuo y discontinuo para una economía circular (pag. 36)
- Agitadores biocatalíticos de carbono en 3D para la eliminación de colorantes en agua (pag. 38)
- Tratamiento de aguas contaminadas con plomo y selenio mediante espumas de carbono derivadas de sacarosa: mecanismo de adsorción (pag. 40)
- Diseño de catalizadores multifuncionales basados en bivo₄ soportado sobre geles de carbono para la degradación de tetraciclina mediante procesos foto-electro-fenton (pag. 42)
- Óxido de grafeno funcionalizado como nanotransportador para la liberación selectiva de fármacos antitumorales (pag. 44)



Aplicaciones catalíticas, medioambientales y en salud

POSTERS

- Carbón activado a partir de residuos de romero como catalizador en el proceso electro-fenton para el tratamiento de aguas (pag. 46)
- BiOBr/ECO-Grafeno/Ag soportado sobre xerogeles de carbono dopados como electrodos polifuncionales para la eliminación de contaminantes emergentes mediante el proceso electro-fenton foto-asistido (pag. 48)
- Desarrollo de fotobiomateriales para la captura y conversión de dióxido de carbono basados en cianobacterias y bioplantillas carbonosas (pag. 50)
- Evaluación multisistémica de la biotoxicidad de trazadores convencionales y puntos cuánticos de carbono (pag. 52)
- Low-value coal tar products as precursors of hypercrosslinked polymers for gas separation (pag. 54)
- Sensor electroquímico basado en materiales de carbono sol-gel para la detección de analitos de interés clínico: monitorización de paracetamol en sudor (pag. 56)
- Carbocatalizadores ácidos en la síntesis verde de dihidroquinazolinonas (pag. 58)
- Grafito de alta superficie como soporte de materiales de doble función para la captura de CO₂ y su conversión a CH₄ (pag. 60)
- Síntesis y evaluación fotocatalítica de composites de xerogeles de carbono con óxido de zinc para la degradación de tetraciclina (pag. 62)
- Degradación de atracina mediante el proceso foto-fenton usando materiales bidimensionales (pag. 64)
- Nuevo composite TiO₂ / Fe₃O₄ / Hydrochar como fotocatalizador para la degradación de tetraciclina (pag. 66)
- Degradación fotocatalítica de tetraciclina mediante composites de nitruro de carbono y ferrita de cinc (pag. 68)
- Membranas de óxido de grafeno y materiales de carbono para la nanofiltración de fármacos (pag. 70)
- Aprovechamiento de la fracción sólida de la pirólisis de residuos biomásicos como adsorbente para la separación de CO₂ de corrientes gaseosas (pag. 72)
- Estudio de estabilidad de catalizadores ácidos derivados de biomasa residual durante la pirólisis rápida catalizada de hueso de aceituna (pag. 74)
- Catalizadores de Fe disperso en fibras de carbono: influencia de las condiciones de preparación en la síntesis de Fischer-Tropsch (pag. 76)
- Catalizadores fibrilares para la obtención de metanol mediante hidrogenación de CO₂ (pag. 78)
- Sensores electroquímicos basados en biocarbón de café para la determinación de contaminantes de preocupación emergente en agua residual industrial (pag. 80)
- Materiales bidimensionales para la degradación fotocatalítica de CO₂ (pag. 82)
- Estudio de catalizadores Cu-N-CXG: impacto de la matriz carbonosa y las especies nitrogenadas en la reducción electroquímica de CO₂ (pag. 84)
- Generación de hidrógeno utilizando fotocatalizadores de nitruro de carbono y agentes de sacrificio de origen biomásico (pag. 86)
- Papel destacado de los materiales de carbón en el proyecto europeo CropSafe (pag. 88)
- Hidrotalcitas de Zn/Al soportadas como catalizadores bifuncionales: hacia una síntesis eficiente y selectiva de heterociclos nitrogenados (pag. 90)
- ZnO soportado sobre carbones activados: una alternativa sostenible para la síntesis de 2-aminoquinolinas (pag. 92)



Aplicaciones catalíticas, medioambientales y en salud

POSTERS

- *Síntesis ecosostenible de tacrina catalizada: carbones activados modificados con CuFe_2O_4 (pag. 94)*
- *Biocarbón activado e hidrocarbón a partir de biomasa lignocelulósica: comparación de procesos en términos de rendimiento (pag. 96)*
- *Hydroformilación de olefinas sobre catalizadores de rodio dispersos en fibras de carbono con grupos funcionales de fósforo obtenidas mediante electrohilado de lignina (pag. 98)*
- *Síntesis asistida por microondas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ para una eficiente degradación fotocatalítica del 5-fluorouracilo (pag. 100)*
- *Catalizadores estructurados de carbón para la producción de HMF a partir de biomasa (pag. 102)*
- *Efecto de la estructura porosa de catalizadores Fe-N-C basados en xerogeles de carbono en su estabilidad para pilas de combustible (pag. 104)*
- *Carbones activados producidos por activación química de cáscaras de crustáceos para la adsorción de nicotina en fase acuosa (pag. 106)*
- *Estudio cinético de la descomposición térmica de biomasa lignocelulósica mediante un modelo computacional en python (pag. 108)*
- *Catalizadores de paladio basados en carbones activados derivados de residuos de biomasa para la producción de hidrógeno por hidrólisis de borazano (pag. 110)*
- *Optimización de la eficiencia catalítica en la reacción de metanación de CO_2 empleando monolitos moduladores de presión diseñados mediante impresión 3D (pag. 112)*
- *Captura de CO_2 y SO_2 en el proceso de producción de cobre (pag. 114)*
- *Synthesis of high surface-activated carbons from plastic wastes for the removal of micropollutants in the framework of quaternary wastewater treatment (pag. 116)*
- *Adsorption of contaminants of emerging concern using activated carbons derived from agro-industrial wastes (pag. 118)*
- *Aplicación del análisis del ciclo de vida a catalizadores basados en fibras de carbono para la producción de hidrógeno mediante la reacción de water gas shift (pag. 120)*
- *Biochar como soporte catalítico sostenible para la metanación de CO_2 : influencia de los métodos de activación química (pag. 122)*



Materiales de carbono, nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados

ORALES

- *Modulación de la química del grafeno mediante exfoliación anódica para aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía basado en zinc acuoso (pag. 124)*
- *Sensores de fibra óptica basados en resonancias de modos con pérdidas con materiales de grafeno (pag. 126)*
- *Optimización de la carbonización hidrotermal de huesos de aceituna para una mayor captura de CO_2 : impacto de la activación con cloruro de zinc (pag. 128)*
- *Hidrogeles y aerogeles de nanocristales de celulosa y de quitina como precursores de carbones porosos nanoestructurados (pag. 130)*
- *Carbones activados a partir de lodo de depuradora estructurados en 3D para adsorción de citostáticos (pag. 132)*
- *Electrodos basados en nanotubos de carbono: fabricación a partir de tintas acuosas con biopolímeros nanoestructurados (pag. 134)*
- *Electrosynthesis of oxidized carbon nitride towards superior photocatalytic properties (pag. 136)*

POSTERS

- *Aprovechamiento integral de residuos de macroalgas para la producción de biocombustibles y la mejora del biogás mediante adsorbentes carbonosos (pag. 138)*
- *Carbón activado magnético de alto valor añadido a partir de residuos de macroalga: un enfoque de activación química sostenible (pag. 140)*
- *Desarrollo de materiales de carbono de altas prestaciones a partir de fracciones de bajo coste de carbones de alto rango (pag. 142)*
- *Remediación de suelos contaminados con arsénico mediante carbones activados magnéticos obtenidos de biomasa residual: un enfoque sostenible y circular (pag. 144)*
- *Estrategias sostenibles para la retención de uranio en agua: uso de óxidos de grafeno derivados de biomasa residual (pag. 146)*
- *Carbones activados a partir de biomasa para su uso en la reducción electrocatalítica de CO_2 (pag. 148)*
- *Materiales sostenibles tipo grafeno para aplicaciones biomédicas a partir de posidonia oceánica (pag. 150)*
- *Supramolecular peptide assemblies as functional coatings for mapping MoS_2 and graphene domains (pag. 152)*
- *Ultra-low palladium electrodeposition on graphene for hydrogen production (pag. 154)*
- *MOS_2 /Carbon nanotube hybrid resistive sensors for NO_2 detection (pag. 156)*



Estudio del efecto de los grupos nitrogenados en catalizadores basados en paladio soportados sobre materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa para la deshidrogenación del ácido fórmico

P. Riquelme-García, M. Navlani-García, D. Cazorla-Amorós

Departamento Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España

paula.riquelme@ua.es

Palabras clave: carbón activado, grupos nitrogenados, ácido fórmico, hidrógeno.

Introducción

El almacenamiento físico de hidrógeno presenta limitaciones debido a su baja densidad volumétrica, lo que dificulta su compresión y motiva la búsqueda de alternativas como el almacenamiento químico mediante líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs). Entre ellos, el ácido fórmico (FA) destaca por su alta densidad de hidrógeno (53 g H₂/L) [1,2]. El paladio es la fase activa más eficiente conocida para la reacción de deshidrogenación de FA, aunque presenta baja estabilidad en ciclos sucesivos [2]. En cuanto al soporte, los materiales carbonosos son atractivos por su versatilidad y propiedades únicas. La modificación de su química superficial, especialmente mediante la incorporación de grupos nitrogenados ha demostrado mejorar la estabilidad de los catalizadores de Pd en la deshidrogenación de FA [3]. Resultados previos de nuestro grupo de investigación han demostrado que los catalizadores de Pd soportados sobre materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa muestran resultados muy prometedores [4]. Por estos motivos, los objetivos de este trabajo son: 1) la preparación de carbones activados a partir de residuos de biomasa y la funcionalización con grupos nitrogenados, 2) sintetizar catalizadores basados en paladio y estudiarlos en la reacción de deshidrogenación de FA y 3) estudiar el efecto de los grupos nitrogenados en la reacción mediante la caracterización físico-química y cálculos computacionales.

Experimental

Los soportes carbonosos preparados a partir de residuos de cáscara de almendra se prepararon siguiendo la metodología descrita anteriormente [4]. En este trabajo se prepararon los catalizadores Pd/AS y Pd/NAS, sin y con nitrógeno, respectivamente, y con un contenido de Pd del 1 % en peso. Los catalizadores se caracterizaron mediante distintas técnicas fisicoquímicas como ICP-OES, XPS, TEM y XAS. La reacción de deshidrogenación de FA en fase líquida se estudió a 75 °C registrando el volumen de gas generado durante 30 min. Respecto al estudio computacional mediante DFT, se empleó el software ORCA usando el funcional M06L, las bases def2-TZVP y ECPs que son útiles para hacer cálculos con átomos pesados, y la presencia de agua se simuló usando el modelo CPCM.

Resultados y discusión

El soporte AS se caracterizó mediante isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C, comprobando que es un material micro- y mesoporoso con un área superficial de 2000 m²/g. Mediante los resultados de XPS N 1s para el soporte NAS se identificó la presencia de grupos nitrogenados tipo piridina, piridona/pirrol, amina/amida. Tras las medidas de la actividad catalítica para la deshidrogenación del FA (Figura 1A) se observó que el catalizador Pd/NAS mostró una actividad superior que Pd/AS.

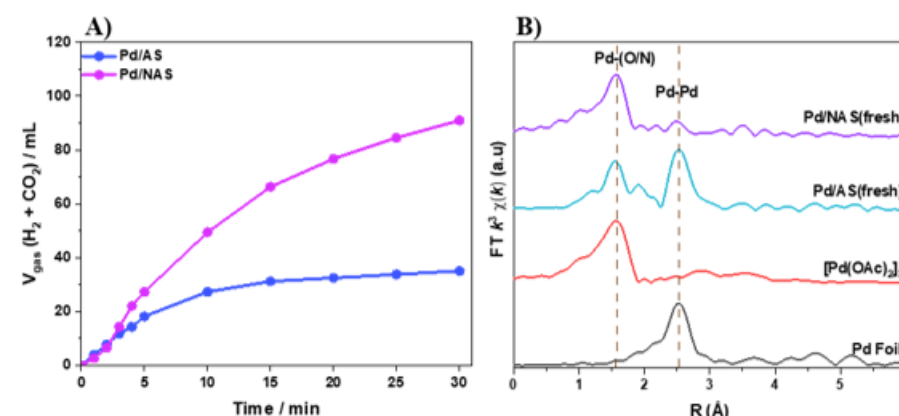


Figura 1. A) Volumen de gas generado por los catalizadores para la deshidrogenación de FA. B) Espectros normalizados EXAFS Pd K-edge.



Las micrografías obtenidas por TEM revelaron que la incorporación de los grupos nitrogenados favorece la formación de nanopartículas de tamaño más pequeño (3.8 nm y 3.0 nm para Pd/AS y Pd/NAS, respectivamente). Además, mediante los espectros EXAFS (Figura 1B), se observó una mayor intensidad del pico correspondiente a enlaces Pd/(O-N), en comparación con el pico relacionado con enlaces Pd-Pd, para el catalizador Pd/NAS comparado con Pd/AS, lo que también se atribuye a partículas más pequeñas en presencia de los grupos N. Para el estudio computacional, se diseñaron diferentes clústeres de Pd en una lámina de grafeno con los distintos grupos de N obtenidos por XPS. Los resultados de los cálculos DFT mostraron que todos los grupos de N disminuyen la energía de la etapa limitante (desorción de H₂) y que el grupo que favorece más esta etapa es el grupo piridina.

Conclusiones

En este trabajo se han preparado materiales carbonosos porosos a partir de residuos de cáscara de almendra y se han funcionalizado con grupos nitrogenados para su uso como soportes de catalizadores de Pd. Pd/NAS mostró mejores resultados en los ensayos catalíticos de la descomposición del FA. El efecto de los grupos nitrogenados en la mejora catalítica se puede explicar por un menor tamaño de partícula y una modificación electrónica y estructural de las NPs de Pd que conducen a una reducción en la energía de la etapa que parece la limitante de la reacción.

Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto TED2021-131324B-C22, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea «NextGenerationEU»/PRTR. Los autores agradecen también al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 por el proyecto PID2021-123079OB-I00. MNG agradece el contrato Ramón y Cajal (RYC2021-034199-I) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea «NextGenerationEU»/PRTR.

Referencias

- [1] E. N. Voskresenskaya, V. M. Kirilets, O. P. Taran, B. N. Kuznetsov, Hydrogen Production by the Heterogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid: A Review, *Catalysis in Industry* 2024; 16:339-349.
- [2] P. Riquelme-García, M. Navlani-García, D. Cazorla-Amorós, Hydrogen Storage System Attained by HCOOH-CO₂ Couple: Recent Developments in Pd-Based Carbon-Supported Heterogeneous Catalysts, *Energies*, 2024; 17:260.
- [3] D. Salinas-Torres, M. Navlani-García, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, Nitrogen-doped carbon materials as a promising platform toward the efficient catalysis for hydrogen generation 2019:25-41.
- [4] J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Salinas-Torres, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Highly Stable N-Doped Carbon-Supported Pd-Based Catalysts Prepared from Biomass Waste for H₂ Production from Formic Acid, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020; 8: 15030–15043.



Aerogeles de carbono con estructuras grafénicas para su utilización en la generación de hidrógeno

F.J. Ayllón¹, Beatriz Alonso², Amaya Ortega², Tobias Kuhn², A. Arenillas¹, N. Rey-Raap¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Carbono, INCAR-CSIC. Grupo de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis, MATENERCAT. Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, España.

² GRAPHENEA S.A., Mikeletegi 83, 20009, San Sebastián.

francisco.ayllon@incar.cisc.es

Palabras clave: aerogel de carbono, conductividad eléctrica, porosidad, electrocatálisis, electrólisis, hidrógeno.

Introducción

El diseño de nuevos soportes catalíticos sigue siendo clave para el avance de catalizadores heterogéneos, con impacto en sectores como la industria química, energía sostenible y medioambiente. Entre éstos, los aerogeles de carbono basados tradicionalmente en la polimerización de resorcinol-formaldehído destacan por su gran versatilidad, ya que sus propiedades porosas y funcionales pueden ajustarse durante la síntesis [1]. Además, permiten la incorporación controlada de heteroátomos o nanomateriales, como el óxido de grafeno (GO), que mejora notablemente la conductividad eléctrica sin comprometer el control de otras propiedades [2]. La naturaleza y el grado de oxidación del GO influyen de forma directa en las propiedades fisicoquímicas finales y, por tanto, en el rendimiento catalítico del material. En este trabajo se evalúan aerogeles de carbono dopados con distintos tipos de óxido de grafeno, como soportes de aerogeles metálicos, para su uso como electrocatalizadores en la producción de hidrógeno verde mediante la electrólisis del agua, buscando maximizar la eficiencia del proceso y minimizar la dependencia de materiales como el Pt o el Ir.

Experimental

La síntesis del aerogel de carbono de resorcinol-formaldehído dopado con óxido de grafeno (GO) se realizó mediante el método sol-gel asistido por microondas, manteniendo la mezcla a 85 °C durante 3 horas. Tras este proceso, el gel obtenido se secó en estufa durante 12 horas, y posteriormente, se sometió a distintos tratamientos térmicos para optimizar sus propiedades, por un lado, una carbonización a 1000 °C durante 2 horas en atmósfera de N₂ y, por otro lado, una activación química con KOH a 750 °C durante 2 horas, ambos realizados en un horno eléctrico tubular. Por otro lado, los aerogeles metálicos empleados para dopar el soporte carbonoso se sintetizaron también mediante el método sol-gel asistido por microondas, utilizando como precursores los cloruros metálicos (NiCl₂ y CoCl₂), ácido glioxílico y carbonato sódico. En este caso, la síntesis se llevó a cabo a 70 °C durante 1 hora, seguida de un secado mediante liofilización. Para incorporar los aerogeles metálicos al soporte carbonoso, se empleó la metodología de impregnación húmeda. Para ello, tanto la fase activa como el soporte se dispersaron en una disolución acuosa y se sometieron a agitación mecánica a 65 °C hasta casi la completa eliminación del agua. Seguidamente, el sólido obtenido se secó completamente en estufa a 60 °C. Los materiales obtenidos se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM); se determinó su porosidad mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂; y la conductividad eléctrica mediante el método de cuatro puntas. Por otro lado, su comportamiento electrocatalítico en las reacciones de evolución de oxígeno (OER) e hidrógeno (HER) se evaluaron mediante voltamperometrías de barrido lineal.

Resultados y discusión

La actividad electrocatalítica del Co en OER y la del Ni en HER hacen que, la combinación de un soporte de carbono con porosidad y conductividad eléctrica excelentes con el aerogel bimetalico NiCo, de lugar a electrocatalizadores muy prometedores para la electrólisis del agua.

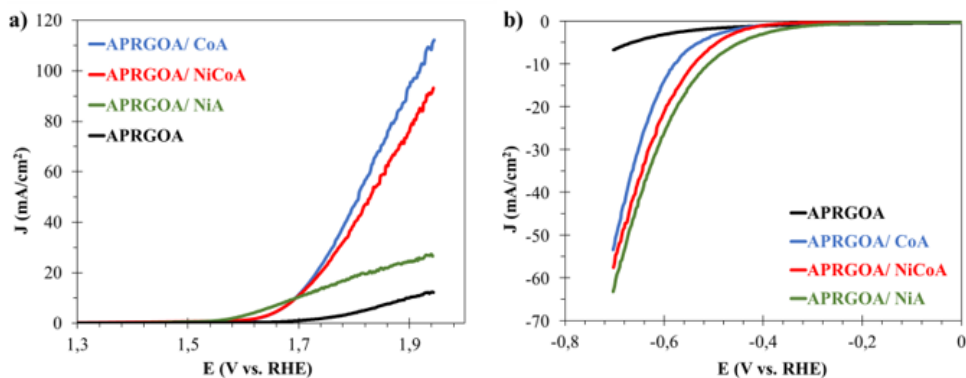


Figura 1. Voltamperometrías de barrido lineal obtenidas para uno de los aerogeles de carbono dopado con grafeno (APRGOA), y los aerogeles de Ni, Co y NiCo soportados para el estudio de su electroactividad frente a las reacciones de evolución de oxígeno (a) y evolución de hidrógeno (b).



Conclusiones

El presente estudio demuestra que los aerogeles de carbono dopados con óxido de grafeno (GO), combinan una alta porosidad, superficie específica y conductividad eléctrica, y por lo tanto se comportan como un excelente soporte electrocatalítico. Por otra parte, la combinación de dicho soporte con aerogeles metálicos y sobre todo bimetalicos permite disponer de una estrategia muy eficaz para producir de forma sencilla electrocatalizadores para la electrólisis del agua.

Agradecimientos

This research was funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER-UE through the PID2022-139493OA-I00 project, MITECO/IDAE and the European Union-NextGenerationEU/PRTR through the PR-H2CVAL4-C2-2023-000052 project, and by the Principado de Asturias (ID/2024/000749). NRR is grateful for the RyC2021-031456-I and CNS2023-144627 grants funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and the European Union NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

- [1] Rey-Raap N, Arenillas A, Menéndez JA. Formaldehyde in the synthesis of resorcinol-formaldehyde carbon gels. Carbon, 2010; 48(11):2925–2933.
- [2] Canal-Rodríguez M, Menéndez JA, Montes-Morán MA, Martín-Gullón I, Parra JB, Arenillas A. The role of conductive additives on the performance of hybrid carbon xerogels as electrodes in aqueous supercapacitors. Carbon, 2020; 158:302–312.

Catalizadores de Fe disperso en fibras de carbono: influencia de las condiciones de preparación en la síntesis de Fischer-Tropsch

M. Guerrero-Alba, F. J. García-Mateos, M. J. Valero-Romero, R. Ruiz-Rosas, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga España.

martaguerrero@uma.es

Palabras clave: síntesis de Fischer-Tropsch, electrohilado, fibras de lignina, catalizadores de Fe.

Introducción

La creciente demanda de combustibles a nivel mundial genera presión sobre los recursos que, junto a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, resaltan la importancia de encontrar alternativas sostenibles para su obtención. En este sentido, la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) representa una tecnología de gran interés para la transición energética por su capacidad de producir combustibles líquidos y productos petroquímicos (olefinas) a partir de fuentes no convencionales y renovables, como los residuos biomásicos, al emplear gas de síntesis obtenido mediante su gasificación, lo que reduce la dependencia de los combustibles fósiles.

Este trabajo propone la preparación de catalizadores de hierro disperso sobre fibras submicrométricas de carbono, obtenidas mediante electrohilado de soluciones de lignina, para la producción de hidrocarburos mediante la SFT. Los catalizadores fibrilares ofrecen una elevada dispersión de la fase activa y, al mismo tiempo, reducen la pérdida de carga y los problemas difusionales en reactores continuos de lecho fijo catalíticos.

Experimental

Los catalizadores han sido preparados empleando disoluciones de lignina/etanol/nitrato de hierro con una relación másica de 0.86/1/0.2. Las fibras de lignina han sido estabilizadas a 200 °C en aire y, posteriormente, carbonizadas a distintas temperaturas (400-800 °C) y tiempos (0-12 h) en atmósfera inerte. Los catalizadores se han denominado Fe@CF-T-x, siendo T la temperatura de carbonización (°C), y x el tiempo de carbonización (h). La SFT se ha realizado en un reactor de lecho fijo catalítico a 20 bar, 320 340 °C, distintas velocidades espaciales (120-200 Lgas gFe⁻¹ h⁻¹) y relaciones de H₂/CO (1 y 2).

Resultados y discusión

Los catalizadores presentan superficies específicas en el rango de 300-400 m² g⁻¹, con una estructura esencialmente microporosa y una mejora en el desarrollo de la mesoporosidad cuando aumenta la temperatura de carbonización. El contenido másico de Fe se encuentra entre el 4 y el 6 % m/m, siendo mayor a temperaturas y tiempos de carbonización más elevados.

Se ha observado mediante TEM-EDX que una menor temperatura de carbonización favorece la dispersión del Fe, mientras que el aumento de esta temperatura favorece la sinterización y formación de especies menos activas para la reacción de interés, como es la formación de cementita, Fe₃C (identificadas mediante XRD) (Figura 1). La Tabla 1 resume los datos de conversión, selectividad y relación olefina/parafina (O/P) para los catalizadores estudiados después de 48 horas de reacción. Se observa un aumento en la conversión de CO para los catalizadores obtenidos a 500 °C cuando se carbonizan a mayores tiempos, particularmente durante 3 y 6 horas (Fe@CF-500-3 y Fe@CF-500-6), posiblemente asociado a un aumento de la concentración y mayor estabilización de las fases de carburos de hierro activas en la SFT. Además, se observa una mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadena corta para estos sistemas catalíticos. No obstante, para aquellos catalizadores preparados a temperaturas de carbonización superiores a 650 °C o tiempos prolongados de carbonización la conversión de CO disminuye notablemente, siendo los catalizadores carbonizados durante 3 horas a 650 °C, y durante 1 hora a 800 °C inactivos para la reacción de FT. Se han obtenido relaciones O/P entre 0.8 y 1.4, y selectividades a hidrocarburos de cadena corta en torno al 30 % (Tabla 1), comparables a los mejores resultados publicados en bibliografía para catalizadores de Fe contenidos en materiales de base carbonosa [1].

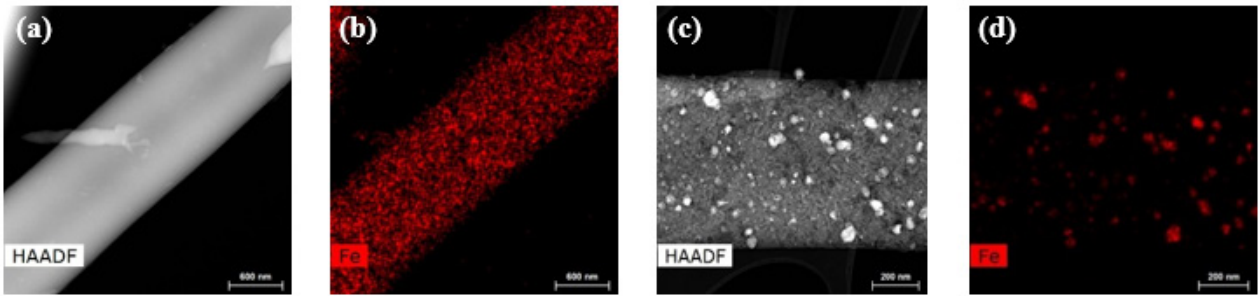


Figura 1. Imágenes HAADF y mapeo EDX del Fe para los catalizadores Fe@CF-500-1h (a y b) y Fe@CF-800-1h (c y d), respectivamente.

Tabla 1. Conversiones y selectividades para la FTS a t = 48 h (340 °C; 20 bar; H₂/CO = 1; 200 Lgas gFe⁻¹ h⁻¹).

Catalizador	X _{CO} (%)	S _{CH4} (%)	S _{CO2} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	O/P (C ₂ -C ₄)
Fe@CF-400-6	68.2	13.8	44.3	27.0	14.9	1.04
Fe@CF-500-0	50.4	13.4	49.3	27.3	10.0	0.92
Fe@CF-500-3	82.6	12.8	45.1	27.3	14.8	0.88
Fe@CF-500-6	85.5	13.4	47.5	29.0	10.1	0.92
Fe@CF-650-0	50.4	14.3	44.1	31.6	10.0	0.84
Fe@CF-800-0	10.3	12.9	31.4	42.8	12.9	1.02
38Fe@C [1]	77.0	15.5	46.0	28.0	10.5	1.00

[1] 340 °C; 20 bar; H₂/CO = 1; 160 L_{gas} gFe⁻¹ h⁻¹

Conclusiones

Los catalizadores fibrilares a partir de biomasa residual son activos y muy estables para la producción de hidrocarburos mediante la SFT. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores publicados en bibliografía para catalizadores de Fe sin promotores, con el valor añadido de utilizar lignina en su preparación, un subproducto de la industria papelera, aumentando así la sostenibilidad del proceso.

Agradecimientos

Ayuda CNS2022-135418 y PID2022-140844OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

[1] V. Santos, T. Wezendonk, J. Jaén et al. Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts. Nat Commun, 2015; 6: 6451.



Gasificación con CO₂ de biocarbones FE/C: efecto estructural y catalítico

D. Chaos-Hernández, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón-INMA (CSIC-Universidad de Zaragoza), España.

dchaos@unizar.com

Palabras clave: gasificación, CO₂, Carbones Catalíticos.

Introducción

El incremento de emisiones de CO₂ representa un desafío ambiental crítico. La gasificación con CO₂ de biocarbones ofrece una vía de valorización al convertirlo en CO, un compuesto intermedio clave en procesos de síntesis química e ingeniería energética. Aunque la reacción de Boudouard es lenta y requiere altas temperaturas, la gasificación de biocarbones obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos, como la madera de haya, presenta ventajas sobre la gasificación directa de la biomasa original [1]. La adición de hierro mejora la cinética de la reacción, modificando además la estructura del carbón y facilitando la accesibilidad del CO₂[2]. Este trabajo analiza el efecto estructural y catalítico de biocarbones de haya dopados con Fe durante la gasificación con CO₂.

Experimental

En este estudio se utilizó un residuo de madera de haya (RHa) como precursor carbonoso. El material fue impregnado con Fe(NO₃)₃·9H₂O mediante el método de humedad incipiente con diferentes concentraciones de Fe(1-5%wt) y sometido a descomposición térmica controlada en un horno tubular Carbolite-Gero®, bajo atmósfera reductora (50%H₂/50%N₂, 300 mLN/min) a 800 °C durante 1 h (β=50°C/min), obteniéndose biocarbones catalíticos (Fe(wt%)/CRHa). La caracterización incluyó: DRX, TGA-Aire, y adsorción-desorción de N₂ a 77 K para analizar las propiedades de los materiales. La reactividad frente a CO₂ se evaluó en un sistema termogravimétrico MK2-M5, que registra con precisión la pérdida de masa durante la reacción. Se realizaron ensayos dinámicos (5 °C/min hasta 950 °C) e isoterms (750–950 °C), con mezclas de CO₂/N₂ (8.3, 16.6 y 33.3 %) y un flujo total constante de 300 mLN/min. Las muestras (~50 mg) se precalentaron en N₂ antes de introducir el CO₂.

Resultados y discusión

La caracterización estructural indica que la incorporación de Fe durante la síntesis modifica significativamente las propiedades del biocarbón. El análisis por DRX revela la presencia de NPs de Fe⁰, confirmando la formación del metal en su forma activa. Además, el aumento en la intensidad de los picos con la carga metálica sugiere una mayor cristalinidad y crecimiento de partículas, con tamaños de cristalita de 21.6 nm (1%Fe) y 30.6 nm (5%Fe). Los ensayos TGA_Aire permitieron calcular el porcentaje de Fe en las muestras tras la síntesis del biocarbón, aumentando del 1 y 5% en peso inicial a 3.6 y 10.9% respectivamente, debido a la descomposición del carbón durante la síntesis. La incorporación de Fe en el biocarbón modifica drásticamente su estructura porosa, reduciendo la microporosidad del 98 % en CRHa a 24 % y 12 % en las muestras con 3.6wt% y 10.9wt% de Fe, respectivamente. Este cambio estructural se acompaña de un incremento en el tamaño medio de poro, que pasa de 15.9 Å a 32.1 y 47.8 Å conforme aumenta la carga metálica. En conjunto, estos resultados indican que el Fe no solo actúa como catalizador en reacción, sino que también modifica las propiedades texturales del biocarbón en su síntesis, lo que mejora la accesibilidad del CO₂ y favorece la actividad del carbón, elementos clave para mejorar la cinética de la gasificación.

Los resultados de gasificación con CO₂ muestran que la incorporación de hierro metálico (Fe) mejora notablemente la reactividad del biocarbón (CRHa). En ensayos dinámicos, el CRHa comienza a descomponerse a ~900 °C, mientras que las muestras dopadas con Fe presentan una activación a temperaturas más bajas: ~740 °C, además de alcanzar mayores velocidades de descomposición, lo que confirma el efecto catalítico del Fe (Fig. 1a). En los ensayos isotermos se puede observar que el aumento de temperatura incrementa simultáneamente la cinética de gasificación y de oxidación del metal, observándose el mejor balance en la muestra Fe (3.6wt%) a 800 °C con 8.3% de CO₂ (Fig. 1b), donde se logra una alta gasificación y solo un 4.5% de carbón residual. Un mayor contenido de Fe (10.9wt%) no mejora el proceso, ya que intensifica la oxidación del metal desde bajas temperaturas, reduciendo su actividad (resultados no mostrados). La concentración de CO₂ también influye en el rendimiento catalítico: a temperaturas moderadas (800–850 °C), una concentración de 8.3% proporciona el mejor equilibrio entre velocidad y conversión; a mayores temperaturas, una mayor concentración de CO₂ acelera el proceso, pero sin mejorar la conversión debido a la desactivación del Fe por oxidación (resultados no mostrados). Estos resultados indican que una carga moderada de Fe (3.6wt%) y condiciones de operación entre 800–850 °C con una concentración controlada de CO₂ representan el mejor compromiso entre eficiencia catalítica, estabilidad y rendimiento del proceso de gasificación.

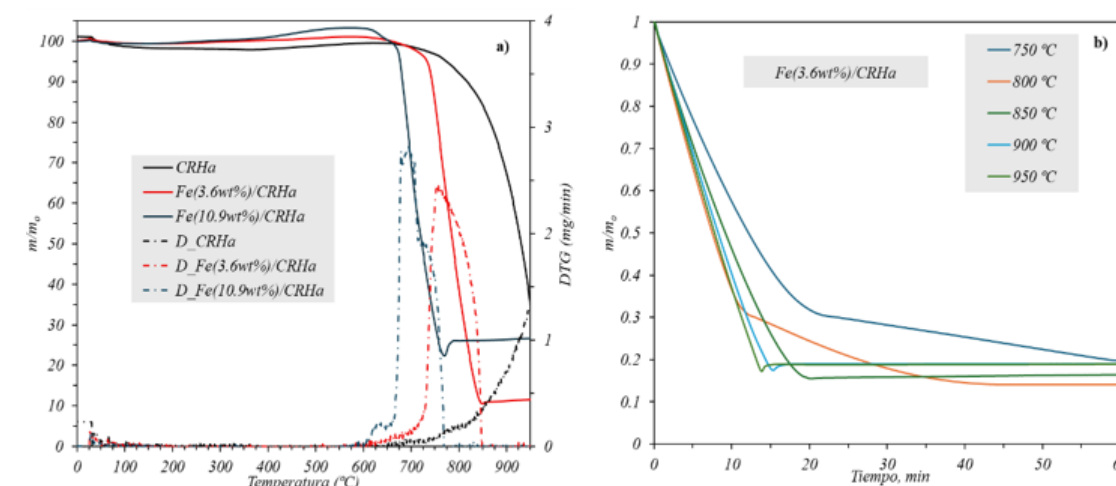


Figura 1. a) Ensayos de gasificación con CO₂ en condiciones dinámicas y b) Efecto de la Temperatura para Fe(3.6wt%)/CRHa. 8.3%CO₂/ 91.7%N₂.

Conclusiones

La incorporación de Fe metálico en CRHa mejora la reactividad frente a CO₂ al reducir la temperatura de activación y acelerar la conversión. Además, modifica la porosidad del material, facilitando el acceso del gas. Con una carga de Fe(3.6wt%) se alcanza un balance adecuado entre la actividad catalítica y estabilidad térmica, disminuyendo los efectos de desactivación por oxidación del Fe. Estos resultados suponen un avance en el uso de biocarbones catalíticos como vía eficiente y sostenible para la valorización de CO₂.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del MICINN, Proyectos PID2020-113809RB-C31 y PID2023-147861OB-C21. D. Chaos-Hernández agradece al MICINN la financiación del contrato predoctoral. Ref.: PRE2021-09794.

Referencias

- [1] Chaos-Hernández D, Latorre N, Tarifa P, Romeo E, Monzón A, Biomass and Bioenergy, 2025; 197: 107834.
- [2] Ye L, Zhang J, Xu R, Xia J, Zhang N, Jia G, Lan D, Energy, 2025; 316:134318.



Catalizadores derivados de biomasa residual para la producción de metanol mediante hidrogenación de CO₂

R. Jiménez-Gómez, M.N. Rivas-Márquez, R. Ruiz -Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España.

mrociojg@uma.es

Palabras clave: hidrogenación de CO₂, metanol, carbones activos.

Introducción

La hidrogenación de CO₂ para la producción de metanol es una ruta prometedora dentro de la economía circular baja en emisiones del carbono, ya que permite obtener una molécula plataforma que actúa como vector energético del hidrógeno, al mismo tiempo que contribuye a la reducción de gases de efecto invernadero. Esta reacción se ve favorecida cinéticamente mediante el uso de catalizadores basados en Cu/ZnO. Con el fin de incrementar la sostenibilidad del proceso, en este trabajo se propone el uso de carbones activados obtenidos a partir de residuos biomásicos, como el hueso de aceituna, actuando como soporte catalítico de las fases metálicas Cu/ZnO. En este sentido, se ha evaluado la influencia de distintas relaciones másicas de las fases activas en la conversión, selectividad y rendimiento de la reacción de hidrogenación de CO₂ a metanol.

Experimental

Para la preparación de los catalizadores, se carbonizó el hueso de aceituna a 800 °C en atmósfera inerte y, posteriormente, se sometió a una etapa de gasificación en atmósfera de CO₂ a 800 °C. Sobre los soportes obtenidos, se depositaron los precursores de las fases activas Cu y ZnO en distintas relaciones másicas (3:1, 3:2 y 3:3, respectivamente), fijando un 15 wt. % de Cu y variando la cantidad de ZnO en el sistema catalítico final, mediante el método de impregnación de humedad en exceso. Tras la impregnación, los carbones fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 400 °C, con el fin de descomponer las sales precursoras de las fases metálicas. Los catalizadores resultantes se evaluaron en la reacción de hidrogenación de CO₂ en un reactor de lecho fijo, operando a una presión de 30 bar, con una relación molar H₂/CO₂ de 3:1 y un caudal total de 75 mL/min STP, usando 400 mg de catalizador. El rango de temperatura empleado fue de 180 a 340 °C.

Resultados y discusión

Los catalizadores preparados presentan una estructura predominantemente microporosa, como lo indican los valores del volumen de microporos ($V_{micro} \sim V_{0.98}$), cuyos resultados se recogen en la Tabla 1. Asimismo, se observa que al incrementar la cantidad de ZnO, el área superficial (A_{BET}) disminuye progresivamente. Los análisis de XPS muestran cantidades superficiales próximas a las teóricas, sugiriendo que la mayor parte de la fase activa se encuentra en la superficie externa del soporte catalítico.

El catalizador HA-3Cu/3ZnO destaca por su mayor actividad, a pesar de presentar la menor área superficial (550 m²·g⁻¹). Este comportamiento se atribuye a su mayor contenido de ZnO (14.9 wt. %), el cual favorece la dispersión del cobre sobre el soporte. Este catalizador alcanza una conversión máxima del 26 % a 360 °C. No obstante, a temperaturas más elevadas, la selectividad hacia metanol disminuye hacia la formación de metano. Estos resultados evidencian que es posible obtener un catalizador más renovable y sostenible, con resultados prometedores para la hidrogenación de CO₂ a metanol mediante la combinación de una estructura microporosa adecuada y una proporción óptima de Cu/ZnO.

Tabla 1. Parámetros texturales, contenido en óxidos metálicos evaluado mediante termogravimetría y contenido en Cu y Zn determinado mediante análisis XPS.

	Adsorción-desorción de N ₂			TG	XPS	
	A _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _{0.98} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	CuO - ZnO wt. %	Cu wt. %	Zn wt. %
HA-Cu	730	0.30	0.28	15.1	8.4	-
HA-3Cu/1ZnO	685	0.28	0.26	20.4	11.8	4.0
HA-3Cu/2ZnO	670	0.29	0.25	26.3	12.9	8.1
HA-3Cu/3ZnO	550	0.25	0.22	29.4	11.0	14.9

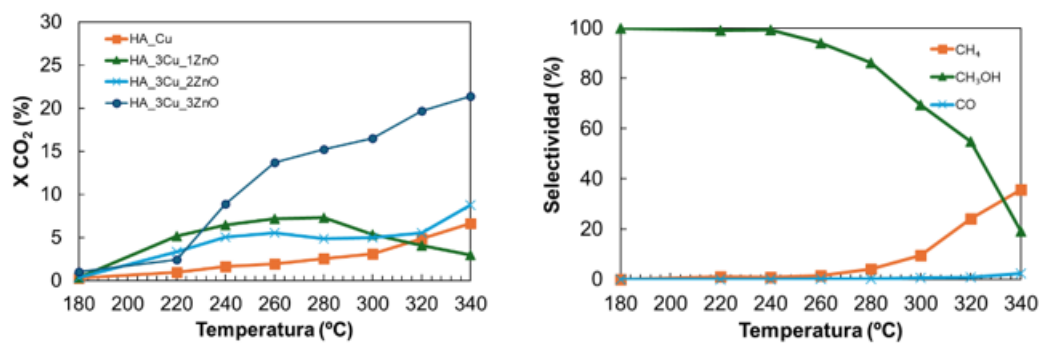


Figura 1. Conversión de CO₂ a las distintas temperaturas de reacción (30 bar, F_T=75 mL/min, H₂/CO₂=3/1) y selectividades a los productos de reacción para el catalizador HA_3Cu/3ZnO.

Conclusiones

Es posible preparar catalizadores de Cu/ZnO activos para la síntesis de metanol empleando como soporte carbones activos derivados de biomasa residual. Todos los catalizadores estudiados mostraron actividad en la reacción de hidrogenación de CO₂, siendo el catalizador HA-3Cu/3ZnO el más activo. La temperatura óptima para la reacción bajo las condiciones estudiadas se encuentra en el rango de 260–280 °C, donde se alcanza un rendimiento máximo de metanol cercano al 13%.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN (TED2021-131324B-C21 y PID2022-140844OB-I00) y a la UE “Next Generation EU”/PRTR (MCIN/AEI/10.13039/50110001103). R.J.G agradece a MCIN la concesión del contrato predoctoral PRE2022-00329.



Valorización de residuos plásticos mediante pirólisis: impulsando su economía circular a escala relevante

D. Royuela García, A. Veses Roda, J. D. Martínez Ángel, J. M. López Sebastián, M.S. Callén, T. García Martínez, R. Murillo Villuendas

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

droyuela@icb.csic.es

Palabras clave: economía circular, pirólisis, residuos, plásticos.

Introducción

La producción mundial de plásticos ha experimentado un crecimiento exponencial, aumentando de 1,5 millones de toneladas en 1950 a 413,8 millones en 2023 [1]. A pesar de ello, la tasa de reciclaje mundial apenas alcanza un 20%. En el caso específico de la Unión Europea, únicamente el 35% de los 29,5 millones de toneladas de residuos plásticos generados en 2020 se sometieron a labores de reciclaje. Esta situación ha originado una crisis ambiental considerable, que ha dado lugar a la adopción de múltiples estrategias encaminadas a promover la transición hacia una economía circular. En este contexto, el reciclaje químico se perfila como una solución prometedora para alcanzar los objetivos de sostenibilidad, al posibilitar la conversión de residuos plásticos complejos en productos de valor. Entre las tecnologías emergentes, la pirólisis sobresale por su flexibilidad operativa, su capacidad para procesar residuos heterogéneos y sus relativamente bajos requerimientos energéticos. No obstante, la mayoría de los estudios disponibles se concentran en pruebas a escala de laboratorio (nivel de madurez tecnológica TRL-3), lo que evidencia una brecha importante respecto a su escalado industrial (TRL \geq 7).

Experimental

En este trabajo se estudió la pirólisis de residuos de poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA) en un reactor Auger a escala piloto (TRL-5). Ambos materiales fueron caracterizados por análisis inmediato, elemental y poder calorífico. Para el PS se evaluó el efecto de la temperatura (450–600 °C) y el caudal de alimentación (6 y 9 kg/h) [2]. En el caso del PMMA, se realizaron ensayos a 475, 500 y 525 °C con 5 kg/h, así como a 500 °C con caudales de alimentación de 7 y 9 kg/h. El pyro-oil se caracterizó mediante GC, GC/MS y destilación simulada, mientras que la fracción gaseosa se analizó mediante GC. Posteriormente, el pyro-oil fue purificado con una columna Pilodist® (TRL-4), evaluando el efecto de la presión y de la relación de reflujo (2, 4 y 6). Al igual que para el pyro-oil, los líquidos purificados fueron caracterizados mediante GC y GC/MS.

Resultados y discusión

La caracterización previa realizada a ambos materiales muestra una composición rica en carbono, compuesta principalmente por materia volátil (>99.5% en peso), mostrando así su idoneidad para someterse a un proceso de reciclaje termoquímico, como la pirólisis. En esta línea, la pirólisis de residuos de PS reportó una producción de pyro-oil de entorno a un 88-92% en peso. La composición del pyro-oil resultante presentó un alto contenido de monómero de estireno (62,9–76,1 % en peso), con concentraciones máximas a 500 °C-6 kg/h y 550 °C-9 kg/h. Tal y como muestra la Figura 1, el aumento de la temperatura conllevó una reducción de la concentración de monómero, misma tendencia mostrada por los oligómeros de estireno debido a reacciones secundarias de craqueo térmico que favorecieron la formación de compuestos aromáticos ligeros, como los BTEX. Por otra parte, la pirólisis de residuos de PMMA dio lugar a un rendimiento máximo de pyro-oil del 91,6% en peso, con un contenido mayoritario de metil metacrilato (MMA). Al igual que para el PS, la Figura 1 muestra una reducción de la concentración del monómero de MMA tras incrementar la temperatura de 475 °C a 525 °C. En cambio, al aumentar el caudal de alimentación de 5 a 9 kg/h a 500 °C, la concentración de MMA se incrementó del 81% al 86,5%.

Finalmente, aunque la polimerización directa del pyro-oil es técnicamente viable [3], la baja calidad de los polímeros obtenidos ha propiciado la incorporación de etapa adicional de purificación. Tras ello, los resultados experimentales demostraron su potencial para incrementar la concentración de monómero de estireno por encima del 95 % en peso, y hasta un 99 % en peso para el caso del MMA a 100 mmHg. Así, si bien aún hay margen de mejora, los líquidos purificados han permitido sintetizar polímeros reciclados con propiedades equivalentes a las de sus homólogos comerciales.

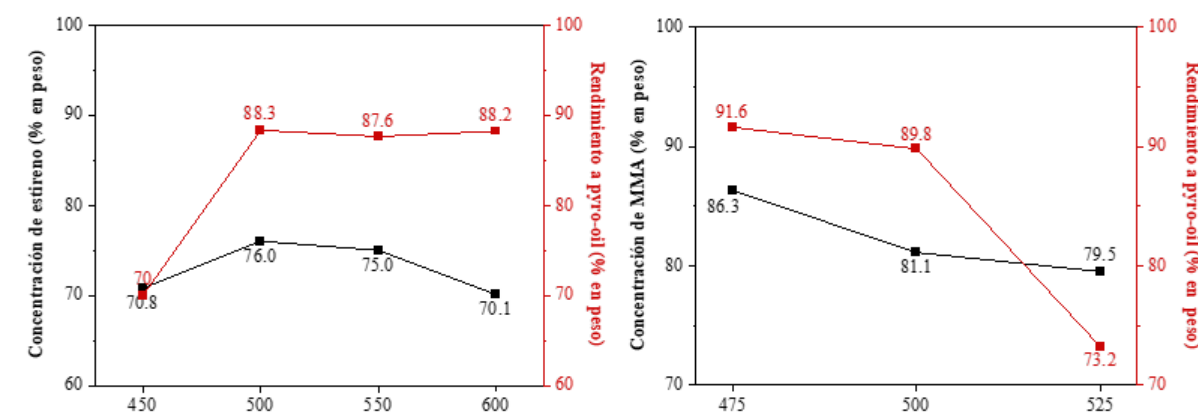


Figura 1. Rendimientos de obtenidos tras la pirólisis de PS (6 kg/h) y PMMA (5 kg/h).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran la robustez de la tecnología Auger para llevar a cabo con éxito la pirólisis a escala piloto a partir de residuos de PS y PMMA. Así mismo, este estudio también ha logrado demostrar el potencial para producir un líquido purificado rico en sus respectivos monómeros con el que sintetizar nuevos polímeros de gran calidad, promoviendo así la transición hacia una economía circular.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Gobierno de Aragón (DGA) a través del programa de apoyo a grupos de investigación. Asimismo, agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España y a la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033), así como a la Unión Europea a través de los fondos NextGenerationEU/PRTR, por la financiación de la subvención PID2021-123759OB-I00 (cofinanciada por MCIN/AEI y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional – FEDER), y del proyecto TED2021-130093B-C21 (financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea – NextGenerationEU/PRTR).

Referencias

- [1] Plastics Europe. Plastics - the fast Facts, 2024.
- [2] Royuela D, Veses A, Martínez JD, Callén MS, López JM, García T, Murillo R. Thermochemical recycling of polystyrene waste by pyrolysis using a pilot-scale auger reactor: Process demonstration in a relevant environment. Resources,



Preparación de catalizadores a partir de residuos de biomasa para procesos electrocatalíticos

F.A. Guerrero-Román, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Pastrana-Martínez

NanoTech - Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España).

franguerrero00@ugr.es

Palabras clave: biomasa, heteroátomos, ORR, electrocatálisis.

Introducción

A pesar del crecimiento de la inversión en energías limpias, la dependencia de los combustibles fósiles sigue siendo alta, con aproximadamente un 80% de la demanda energética mundial. [1] Con el objetivo de poder llegar a la neutralidad climática es necesario el uso a gran escala de dispositivos como las pilas de combustible, cuya implementación industrial se ve limitada por la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Siendo necesario el uso de catalizadores basados en platino (Pt) o metales de transición, los cuales son caros y escasos o presentan una baja durabilidad. En este contexto, los materiales derivados de carbono, sobre todo aquellos derivados de residuos de la industria agroalimentaria se han presentado como una solución eficaz, duradera y económicamente rentable, demostrando excelentes propiedades cuando son dopados con heteroátomos o soportan pequeñas cantidades de metales. [2,3]

Experimental

En este trabajo, se han sintetizado carbones activos (CAs) por diferentes métodos (pirólisis, tratamiento con FeCl_3 y tratamiento con $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$), siendo los materiales más prometedores los obtenidos tras un tratamiento de dopado con heteroátomos (N/S) y soportando una pequeña cantidad de metal de 2%wt. de Co/Ni. La caracterización fisicoquímica fue realizada por SEM, TEM, XRD, Raman, adsorción física de N_2 , ICP y XPS. La actividad de los diferentes catalizadores en ORR fue evaluada en una celda electrocatalítica compuesta por un electrodo de trabajo RRDE (Disco de GC y Anillo de Pt), un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgCl. En dicha celda los materiales fueron adicionalmente caracterizados mediante ECSA, Tafel, EIS y pruebas de durabilidad.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de SEM y TEM muestran que aquellos CAs mediante FeCl_3 presentan un desarrollo de capas grafénicas más ordenadas que en aquellos activados mediante $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$. Los resultados de DRX muestran la aparición de un gran pico a 26° correspondiente al plano (002) del grafito, como consecuencia de que el FeCl_3 induce una mayor cristalinidad y grafización de los carbones, mientras, la mezcla $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ produce materiales más amorfos. Los parámetros texturales de los CA fueron obtenidos a través de isothermas de N_2 . Aquellos materiales activados mediante FeCl_3 poseen SBET alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un gran desarrollo de la mesoporosidad mientras que los materiales activados mediante $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ poseen SBET alrededor de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ y un mayor desarrollo de la microporosidad. La composición total de los metales fue obtenida mediante ICP-OES, los resultados verificaron el correcto lavado de los metales usados como agentes activantes y el correcto soporte de las fases activas de Co y Ni. La composición superficial fue obtenida mediante XPS comprobando la presencia de contenidos similares de heteroátomos, así como de Co y Ni en los diferentes soportes. La evaluación de los diferentes catalizadores en ORR mostró que aquellos carbones dopados con heteroátomos y usados como soportes no solo presentan mejores parámetros electroquímicos, también mejoran la selectividad de los catalizadores por la vía de los 4 electrones (Figura 1).

El estudio de ECSA mostró que aquellos catalizadores activados mediante $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ poseen un mayor número de sitios activos como consecuencia de su mayor desarrollo de la microporosidad. Las pendientes de Tafel obtenidas mostraron que independientemente del proceso de activación todos los catalizadores poseen la misma etapa limitante. Los resultados de EIS fueron tratados mediante diagramas de Nyquist y Bode, indicando que los catalizadores seleccionados mostraban transferencias de carga similares, pero aquellos activados mediante $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ poseen transferencias de masa más rápidas. Las pruebas de durabilidad mostraron excelentes retenciones de densidad corriente en todos los catalizadores tras 2500 ciclos de trabajo, lo que supone aproximadamente 19 horas de trabajo ininterrumpido.

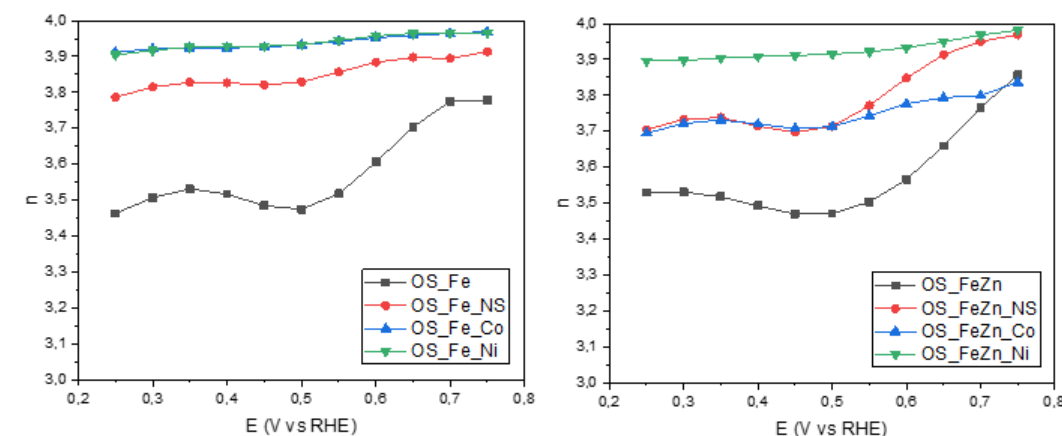


Figura 1. número de electrones implicados en el mecanismo de ORR en disolución 0,1 M de KOH saturada de O_2 a 1600 rpm.

Conclusiones

En este trabajo se han obtenido diferentes catalizadores a partir de una fuente abundante y económica como es la biomasa. Tras un sencillo proceso de dopado con heteroátomos y soporte de metales se obtuvieron una serie de catalizadores con parámetros electroquímicos comparables a los catalizadores Pt/C y con una gran selectividad por la vía de los 4 electrones, siendo los catalizadores activados mediante $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ los que presentan resultados más prometedores en ORR.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Junta de Andalucía – Conserjería de Universidad, Investigación e Innovación - Proyecto P21_00208.

Referencias

- [1] Institute, E., Statistical Review of World Energy. Energy Institute, 2024. 73rd edition.
- [2] Pérez-Mayoral, E., et al., Eco-sustainable Synthesis of N-containing Heterocyclic Systems Using Porous Carbon Catalysts. 2023. 15(23): p. e202300961.
- [3] Ma, J., et al., A facile preparation of nitrogen-doped porous carbons from renewable as efficient catalysts for oxygen reduction reaction. Journal of Solid State Chemistry, 2020. 291: p. 121609.



Aerogeles grafénicos como soporte para catalizadores de níquel: estudio de la incorporación de hierro y su papel en OER

González-Ingelmo, M.¹, López, M.¹, Ruiz-Esquius, J.¹, Oropeza, F.², Usoltsev, O.³, Blanco, C.¹, Santamaría, R.¹, Álvarez, P.¹, Rocha, V.G.¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono-INCAR, CSIC, 33011-Oviedo, España.

² Photoactivated Processes Unit, IMDEA Energy Institute, 28935-Madrid, España.

³ ALBA Synchrotron, 08290-Barcelona, España.

maria.ingelmo@incar.csic.es

Palabras clave: aerogeles grafénicos, freeze-casting, incorporación de hierro, sincrotrón.

Introducción

Entre los óxidos de metales de transición no nobles, los catalizadores basados en níquel y hierro destacan como materiales de referencia para la reacción de evolución de oxígeno (OER) en electrolitos alcalinos. La sinergia entre ambos metales es tal que incluso la incorporación de impurezas de Fe, frecuentemente presentes en el electrolito, en catalizadores basados en Ni ha demostrado mejorar significativamente su actividad OER, con un incremento en la densidad de corriente alcanzada de hasta 2.5 veces respecto a la inicial [1]. Sin embargo, las caracterizaciones realizadas no han permitido esclarecer con claridad qué cambios estructurales o electrónicos induce la incorporación de Fe, ni identificar con precisión los sitios activos responsables de la mejora. Por ello, y considerando la relevancia para el diseño de catalizadores eficientes, el objetivo de este trabajo es realizar estudios de absorción de rayos X (XAS) en materiales especialmente sensibles a la incorporación de Fe. En un trabajo previo del grupo, se desarrollaron aerogeles grafénicos dopados con nanopartículas de Ni ultradispersas, postulados como candidatos ideales para este tipo de estudios [2].

Experimental

La muestra, denominada rGO-Ni, se preparó mediante moldeo por congelación de una mezcla de óxido de grafeno y precursor de hidróxido de níquel y posterior reducción térmica a 650°C en atmósfera inerte, siguiendo un procedimiento publicado previamente [2]. Para los experimentos electroquímicos, rGO-Ni se dispersó en isopropanol:agua (80:20) con 0.02 % en peso de nafion y se depositó mediante spray-coating en papel de carbono (TGP-H-60) con una carga aproximada de 0.25 mg cm⁻². Los electrodos así preparados se sometieron a distintos potenciales (OCP, 1.3-1.7 V vs RHE) durante 1 hora en KOH 1 M con 5 µM de Fe³⁺ añadido. Adicionalmente, se ensayó un tiempo de 12 horas a 1.7 V en ese electrolito y en KOH purificado. Las muestras tras la catálisis se caracterizaron mediante XAS, registrando los bordes K del Ni (8.31 keV) y Fe (7.1 keV) en modo fluorescencia en la línea CLAES del Sincrotrón ALBA.

Asimismo, y siguiendo un procedimiento de preparación similar a rGO-Ni, se prepararon muestras con distintos ratios de Ni-Fe (98:2, 90:10 y 75:25) [3]. La relación entre la intensidad de fluorescencia obtenida para el Ni y el Fe en estas muestras de composición conocida permitió obtener una curva de calibración para la cuantificación del Fe.

Resultados y discusión

El procesado mediante moldeo por congelación, seguido de reducción térmica, permitió la obtención de rGO-Ni como un aerogel grafénico poroso (Figura 1a), dopado con un 10% en peso de Ni, determinado mediante ICP-MS. Las partículas de Ni se encuentran distribuidas uniformemente a lo largo de las láminas de óxido de grafeno reducido, con un tamaño medio de 20 nm (Figura 1b). El análisis mediante XAS, junto con un ajuste por combinación lineal utilizando estándares de Ni metálico y NiO, mostró que el estado de oxidación del níquel en la muestra rGO-Ni se corresponde con una composición aproximada del 50% de NiO y 50% de NiO (Figura 1c).

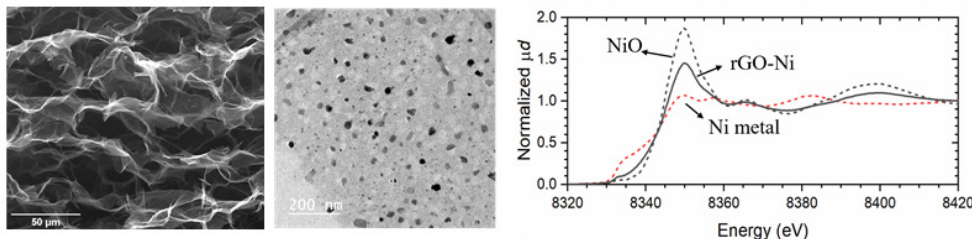


Figura 1. Imágenes SEM (a) y TEM (b) de rGO-Ni. Espectro XAS de rGO-Ni junto con los estándares de Ni metálico y NiO (c).



La mejora en la actividad OER reportada para esta muestra tras la incorporación de Fe es de 10 veces la actividad inicial, lo que indica que es especialmente sensible a la presencia de Fe y, por tanto, un material ideal para estudiar este fenómeno. A partir de los espectros de XAS de la muestra rGO-Ni tratada a distintos potenciales y la calibración anteriormente descrita, se ha podido determinar la concentración de Fe (relativa al Ni) presente tras aplicar cada uno de los potenciales. De esta forma, fue posible definir el potencial al que comienza la incorporación y la máxima concentración de Fe incorporado. Estos resultados, junto con la comparación del estado de oxidación, estructura local y entorno de coordinación del Ni al ensayar rGO-Ni en ambos electrolitos aporta información relevante acerca de los cambios que se producen en catalizadores basados en Ni en presencia de Fe, contribuyendo a esclarecer el papel del Fe y a mejorar el diseño de futuros catalizadores.

Conclusiones

Los aerogeles grafénicos dopados con nanopartículas de Ni se postulan como sistemas modelo especialmente sensibles a la incorporación de Fe, lo que los convierte en herramientas clave para profundizar en la comprensión del papel del Fe en la mejora de la actividad OER y orientar el desarrollo de catalizadores más eficientes.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de los proyectos PID2022-138442OB-C21 y CNS2022-135465, financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea- Next Generation EU/PRTR. También ha contado con financiación del Gobierno del Principado de Asturias por el proyecto BP20-168 en el marco del Programa “Severo Ochoa y por la ayuda IDE/2024/000737 (SEKUENS y EU-FEDER).

Referencias

[1] Farhat R, Dhainy J, Halaoui LI. OER catalysis at activated and codeposited NiFe-oxo/hydroxide thin films is due to postdeposition surface-Fe and is not sustainable without Fe in solution. ACS Catal. 2020;10(1):20-35.

[2] González-Ingelmo, M., García, M. L., Oropeza, F. E., et al. Ultra-high dispersion of Ni-based OER catalysts on graphene 3D networks enhances the in situ Fe 3+ catalytic activation. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(44), 24248-24260.

[3] García, M. L., María, G. I., Usoltsev, O., et al. NiFe and NiCo core-shell nanoparticles supported on graphene as efficient catalysts for oxygen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 130, 313-323.



Producción de hidrógeno mediante la reacción de water gas shift sobre catalizadores bimetálicos de base carbonosa

M.N. Rivas-Márquez¹, P. Riquelme-García², R. Ruiz-Rosas¹, M. Navlani², J.M. Rosas¹, D. Cazorla-Amorós², J. Rodríguez-Mirasol¹, T. Cordero¹

¹ Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, 29010, Málaga, España.

² Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante.

nerearivasmarquez@uma.es

Palabras clave: carbones activados, catalizadores Cu-Zn, hidrógeno, water gas shift.

Introducción

La reacción de *water gas shift* (WGS) es uno de los procesos catalíticos más importantes en la producción industrial de hidrógeno, en la que el CO y el H₂O reaccionan para formar CO₂ e H₂. Debido a su exotermicidad, la conversión de CO se encuentra termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas, aunque limitada por la cinética, haciendo necesario el uso de catalizadores que aumenten la velocidad de la reacción a esas temperaturas. A pesar de que, los catalizadores tradicionales de Cu/ZnO/Al₂O₃ son efectivos, su baja resistencia térmica y vulnerabilidad motivan la búsqueda de alternativas más duraderas y sostenibles, como los catalizadores basados en carbono. En este trabajo se propone el empleo de catalizadores bimetálicos de Cu/ZnO soportados sobre carbones activados, derivados de biomasa residual, como el hueso de aceituna.

Experimental

El carbón activado, con elevada área superficial ($A_{\text{BET}} = 1188 \text{ m}^2/\text{g}$), se preparó por activación física de un carbonizado de hueso de aceituna a 800 °C y posterior gasificación con H₂O, a 850 °C. Sobre el mismo se depositó, por impregnación húmeda, diferentes cargas de Cu (12, 15 y 20 %m/m). Para la preparación de los catalizadores bimetálicos de Cu/ZnO, se mantuvo fija la carga de Cu en un 12 % y se variaron las cantidades de ZnO entre el 5 – 15 %. La nomenclatura utilizada para denotar los materiales se basa en el nombre del soporte (HAG), seguido del porcentaje en masa de Cu y ZnO, respectivamente.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo catalítico de corriente descendente, utilizando 500 mg de catalizador. Se usó una corriente de alimentación de 75 ml/min, con una composición del 16 % CO, 32 % H₂O y balanceada con N₂, y temperaturas comprendidas entre 150 – 360 °C. Previo a la reacción, el catalizador se redujo *in situ* con H₂ a 300 °C.

Resultados y discusión

Las conversiones de CO en estado estacionario se representan en función de la temperatura de reacción en la Figura 1. (A). Con el catalizador HAG/12/0 se alcanzó la mayor conversión de CO, con una productividad a hidrógeno de 213 $\mu\text{mol H}_2 \cdot (\text{s} \cdot \text{g Cu})^{-1}$ a temperaturas superiores de 330 °C. Estos resultados sugieren que la adición de ZnO no es necesaria, probablemente debido a la alta porosidad del soporte de carbono (HAG), que favorece una adecuada dispersión del cobre sin requerir la presencia de ZnO. De hecho, la incorporación de ZnO en cantidades elevadas puede resultar contraproducente, al bloquear parcialmente los sitios activos y reducir la eficiencia catalítica, como se puede observar para el caso del HAG/12/15. Además, el catalizador HAG/12/0 alcanzó conversiones próximas al equilibrio termodinámico a temperaturas superiores a 300 °C, lo que evidencia una alta actividad intrínseca del Cu soportado. La estabilidad de este catalizador se evaluó durante 24 h a 300 °C, Figura 1. (B). Los resultados demuestran la elevada estabilidad y selectividad del catalizador, en el que todo el CO se convierte equimolecularmente en CO₂ e H₂, alcanzando una conversión estable de CO de aproximadamente el 80 % durante todo el experimento.

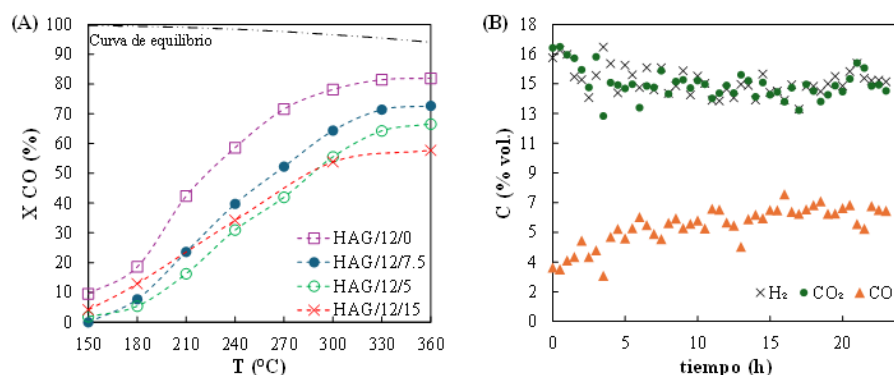


Figura 1. (A) Conversión de CO en función de la temperatura para los distintos catalizadores evaluados en la reacción de *water gas shift*. (B) Perfiles de concentración volumétrica de H₂, CO₂ y CO durante 24 h de reacción con el catalizador HAG/12/0, a una temperatura de reacción de 300 °C.



Conclusiones

Los resultados sugieren que, mediante el uso de un soporte de carbono poroso, preparado a partir de biomasa residual lignocelulósica, es posible obtener un catalizador de cobre activo y estable para la reacción de *water gas shift*, sin requerir la presencia de ZnO, alcanzando conversiones de CO cercanas al equilibrio termodinámico.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos PID2022-140844OB-I00 y TED2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "Next GenerationEU"/PRTR. M.N.R.M agradece a Junta de Andalucía/CUII y FSE+ por la concesión del contrato predoctoral DGP_PRED_2024_01095.



Síntesis sostenible de catalizadores Fe₃C/Fe-N-C a partir de biomasa vinícola para la reacción de reducción de oxígeno

I. Vela, S. Pérez-Rodríguez, M. J. Lázaro

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

ivela@icb.csic.es

Palabras clave: residuos vinícolas, materiales de carbono Fe₃C/Fe-N-C, reacción de reducción de oxígeno.

Introducción

El hidrógeno se perfila como una fuente energética clave en la transición hacia una economía baja en carbono. Las pilas de combustible alcalinas destacan por su sostenibilidad, al permitir el uso de catalizadores sin metales preciosos [1]. Sin embargo, la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) limita su eficiencia [2]. Para superar este reto, los catalizadores tipo Fe-N-C han surgido como alternativas prometedoras al platino, gracias a su alta actividad y estabilidad [3]. Su rendimiento depende de la estructura porosa del soporte y de la presencia de sitios activos como Fe-N_x [4]. Además, la incorporación de nanopartículas de Fe₃C encapsuladas en carbono grafitico mejora la actividad catalítica mediante efectos sinérgicos [5].

Este trabajo propone una estrategia sostenible basada en el uso de residuos vinícolas, como orujos (GP) y raspones de uva (GS), como fuente de carbono para sintetizar catalizadores Fe-N-C. La síntesis se realiza mediante tratamientos térmicos e hidrotermales, seguidos de lixiviación ácida. Los materiales obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente y evaluados electroquímicamente en medio alcalino (KOH 0,1 M), utilizando una celda de tres electrodos con electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE).

Experimental

Se utilizaron residuos vinícolas, orujos (GP) y raspones (GS) de uva, como precursores carbonosos. Estos se sometieron a una carbonización hidrotermal (HTC) a 180 °C. Los hidrochares obtenidos se impregnaron con urea y FeCl₃ en un molino planetario, y luego se carbonizaron a 900 °C bajo atmósfera de N₂. El producto se lixivió con HCl para eliminar metales residuales. Se realizó un segundo tratamiento térmico en las mismas condiciones para aumentar la densidad de sitios activos Fe-N_x y reestructurar la red de carbono.

La caracterización incluyó técnicas como análisis elemental, ICP-AES, XPS, XRD, HRTEM/STEM y fisisorción de N₂/CO₂. Se analizaron la composición química, estructura, morfología y las propiedades texturales de los materiales sintetizados. La actividad electrocatalítica para la ORR se evaluó en una celda de tres electrodos con RRDE a temperatura ambiente y en un electrolito de KOH 0,1 M saturado con oxígeno. Se usó una tinta catalítica sobre disco de carbono vítreo, y se depositó una carga de 650 μg cm⁻¹.

Resultados y discusión

La caracterización mediante HRTEM/STEM reveló la presencia de Fe₃C y átomos de hierro dispersos en la matriz de carbono. Los materiales sintetizados con urea y/o cloruro de Fe presentaron una incorporación efectiva de nitrógeno y hierro, con contenidos determinados por AE-ICP de hasta 6.7 y 5.4 % en peso, respectivamente. Los catalizadores codopados exhibieron áreas superficiales en el rango de 228 a 651 m²g⁻¹, con una proporción de mesoporosidad que alcanzó hasta el 67 % en el caso de los materiales derivados de raspones. Mediante el análisis de XPS y la deconvolución del orbital N 1s, se identificó un pico característico de enlaces N-Fe, lo cual evidencia la presencia de especies tipo Fe-N_x en la superficie del material. En la Figura 1a se muestra cómo el tratamiento hidrotermal optimizado en orujos (Fe-N-GPH4) mejora el comportamiento electroquímico en comparación con la muestra sin HTC (Fe-N-GP), mejora que se potencia cuando se le aplica un segundo tratamiento térmico (Fe-N-GPH4*2). Las muestras óptimas para cada set de biomasa resultan de ajustar adecuadamente el tiempo de HTC y la posterior aplicación de un segundo tratamiento térmico. Estos materiales presentan un rendimiento comparable, e incluso superior en algunos parámetros, al de un catalizador comercial Pt/C, tal y como se observa en la Figura 1b.

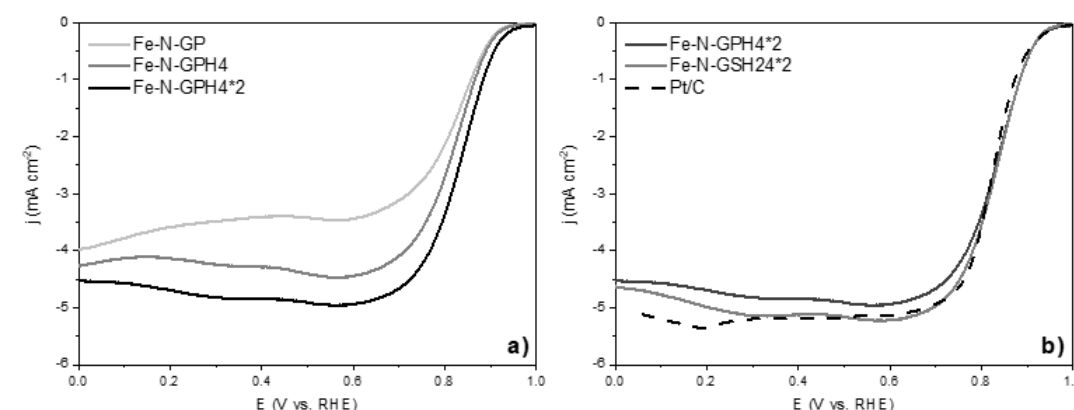


Figura 1. a) LSV a 1600 rpm y 5mV s⁻¹ de los catalizadores codopados derivados de orujos, b) LSV a 1600 rpm y 5mV s⁻¹ de los catalizadores óptimos para cada tipo de biomasa y de un catalizador comercial Pt/C.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores Fe-N-C a partir de residuos vinícolas mediante tratamientos hidrotermales y térmicos sencillos. Los materiales presentaron porosidad desarrollada, dopado efectivo de N y Fe, y formación de sitios activos Fe-N_x y Fe₃C. El tratamiento hidrotermal mejoró la actividad hacia la ORR, especialmente en los derivados de orujos. Los catalizadores con mejores prestaciones alcanzaron un rendimiento electroquímico comparable o superior al Pt/C comercial en medio alcalino.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR por la financiación recibida por el proyecto de investigación CNS2023-144433 y PID2023-150998OB-I00, así como al Gobierno de Aragón por la financiación al grupo T06_23R.

Referencias

- [1] S. Shin, E. Lee, J. Nam, J. Kwon, Y. Choi, B.J. Kim, H.C. Ham, H. Lee, Adv Energy Mater, 2024, vol. 14, 2400599.
- [2] M. Ma, L.X. Shen, J. Liu, B. Xu, Y.L. Zhang, L. Zhao, Z.B. Wang, Rare Metals, 2024, vol. 43, 4198–4221.
- [3] Y. Lian, J. Xu, W. Zhou, Y. Lin, J. Bai, Molecules, 2024, vol. 29, 771.
- [4] T. Asset, P. Atanassov, Joule, 2020, vol. 4, 33–44.
- [5] S. Pérez-Rodríguez, D. Torres, M.T. Izquierdo, A. Zitolo, N. Bibent, M. Sougrati, F. Jaouen, A. Celzard, V. Fierro, Small, 2024, vol. 20, 2406887.



Influencia del método de síntesis y del soporte carbonoso en la actividad de catalizadores de níquel para electro-oxidación de xilosa

M. Savich Kurlenya, F. Dorado, P. Sánchez, A.R. de la Osa

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad Castilla-La Mancha.

Mikita.Savich@uclm.es

Palabras clave: electro-oxidación, xilosa, ánodo de níquel, biochar.

Introducción

El escenario energético global actual exige una transición hacia alternativas sostenibles. En este contexto, la producción de H₂ verde se posiciona como un vector energético para la descarbonización del sistema. Una vía prometedora para la producción de hidrógeno es el aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica, rica en azúcares como la xilosa, mediante el proceso de electro-oxidación. En este proceso además de generar H₂ puro también se producen compuestos de valor añadido. Este trabajo se centra en el desarrollo y la optimización de catalizadores anódicos de níquel, un metal de bajo coste, abundante y no crítico, soportados en carbón Vulcan XC-72R, y soportes basados en biomasa. Para ello, se ha optimizado un método de síntesis en el que se combinan el método del poliol modificado y la reducción química con KBH₄. Esta metodología ha permitido estudiar la influencia de variables clave como el precursor metálico, la cantidad de etilenglicol (EG) como agente complejante-disolvente, y la relación Ni: agente reductor, con el objetivo de mejorar la eficiencia de los catalizadores de níquel para la electro-oxidación de xilosa. Además, con el objetivo de desarrollar soportes más sostenibles se ha estudiado la influencia del tratamiento de obtención (pirólisis lenta (P600) o carbonización hidrotérmica (HTC)) y activación química (KOH o FeCl₂) del biocarbón en el rendimiento electrocatalítico de estos materiales.

Experimental

El método de síntesis de catalizadores combina la reducción química de especies de níquel con borohidruro potásico (KBH₄) y la acción complejante-disolvente del EG. Se prepara una solución de etilenglicol 50 mL, agua desionizada en una relación 1:4 respecto EG y carbón Vulcan XC-72R (Fuel Cell) con una carga de metal del 10% en peso. Posteriormente, se añade el precursor de níquel (NiCl₂·6 H₂O (Panreac) o citrato de níquel, Ni₃(C₆H₅O₇)₂·xH₂O (Alfa Aesar)), en relación precursor: agente reductor de 1:5, 1:10 o 1:15. La mezcla se agita a temperatura ambiente 30 minutos y luego se deja en reposo durante 12 horas para decantación. Finalmente, el material catalítico se filtra, se lava con agua desionizada, se seca en una estufa de vacío a 40 °C durante la noche y se tamiza para obtener un tamaño máximo de 32 µm.

Para obtener hidrocarbón mediante carbonización hidrotérmica (HTC), la biomasa se seca (100 °C, 24 h), muele y tamiza (2 mm). El proceso de HTC se realiza en autoclave (acero inoxidable/PTFE interno) a 240 °C, durante 8 h, con una relación agua:biomasa de 10:1 (mL/g). A continuación, el sistema se enfría a temperatura ambiente, la fase sólida se filtra, se lava con agua desionizada y se seca (105 °C, 12 h). Para activar el hidrocarbón, se mezcla con cloruro de hierro (FeCl₂·6H₂O) o KOH (proporciones 1:8 y 1:4 en peso, respectivamente). El biocarbón se piroliza en un horno tubular (Hobersal) a 700 °C durante 1 h (300 mL/min de nitrógeno) y posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente [2].

Resultados y discusión

El catalizador 10Ni(Cit)/C 50-1:10 demostró ser el más eficaz para la electro-oxidación de D-xilosa, logrando la mayor densidad de corriente 30,6 mA/cm² y el menor potencial de inicio. Este catalizador presenta la mayor proporción de área mesoporosa respecto al área total BET (90%) y un volumen de mesoporos de 0,59 cm³/g, con un diámetro medio de poro de 17,2 nm, lo que facilita la difusión de reactivos y productos. En cuanto a las fases presentes, mediante DRX se sugiere una mayor dispersión y menor tamaño de cristalito del níquel tras utilizar citrato como precursor. Los perfiles de TPR-H₂ indican que una proporción adecuada de especies precursoras de óxido e hidróxido de níquel y una interacción metal-soporte equilibrada favorecen la formación de la fase activa NiOOH. La relación 1:10 Ni:KBH₄ permitió mejorar la accesibilidad y la disponibilidad de sitios activos, dando lugar a una actividad catalítica Figura 1a que supera en un 51% los resultados reportados en la literatura [2]. Por otro lado, en la Figura 1b, se muestra que los biocarbones obtenidos por pirólisis muestran un rendimiento pobre, inferior al del carbón Vulcan de referencia. No obstante, la combinación de HTC con activación química mejora significativamente el rendimiento (sin fase activa), siendo el tratamiento con cloruro de hierro el más efectivo, logrando una densidad de corriente de 8 veces superior al soporte convencional.

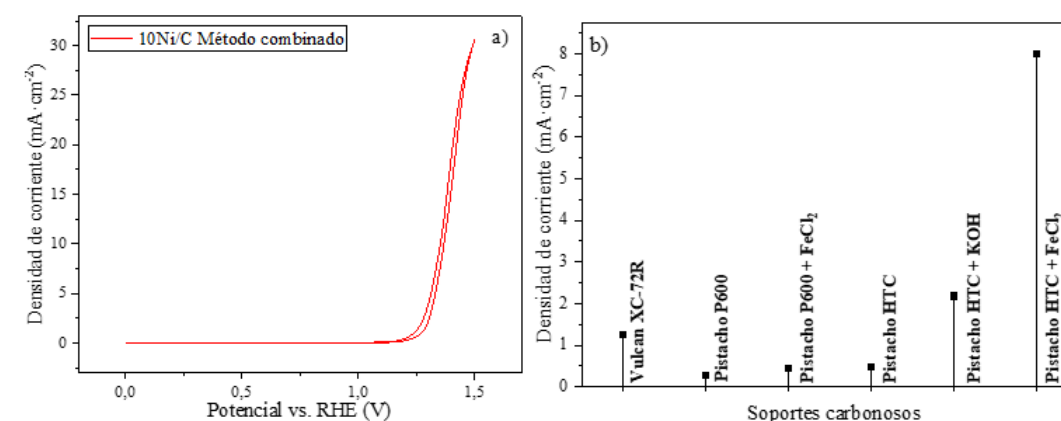


Figura 1. CVs 0 - 1,5 V vs RHE, 10 mV/s. 1 M KOH + 0,1 M D-xilosa, 25 °C, P_{atm}, densidades de corriente obtenidas a 1,5 V: a) método combinado desarrollado, y b) comparativa de materiales carbonosos (sin fase activa).

Conclusiones

Los catalizadores anódicos Ni/C Vulcan desarrollados mejoran la actividad de los propuestos en literatura PtNi/C en un 51%. Por otro lado, la combinación de un proceso optimizado HTC de cáscara de pistacho con activación química mediante FeCl₂ permite valorizar estos residuos dando lugar a materiales sostenibles superando casi 8 veces los resultados correspondientes al carbón Vulcan XC-72R en ausencia de fase activa.

Agradecimientos

Se agradece al Proyecto PID2022-142502OB-I00 financiado por MICIU/AEI /10.13039/501100011033 / y por FEDER, UE.



Referencias

- [1] L. Gallego-Mena, R. Campana, F. Dorado, L. Sánchez-Silva, Optimisation of hydrothermal carbonisation of olive stones for enhanced CO₂ capture: Impact of zinc chloride activation, 2025.
- [2] J. Serrano-Jiménez, A.R. de la Osa, P. Sánchez, A. de Lucas-Consuegra, Boosting the Electrolysis of Monosaccharide-Based Streams in an Anion-Exchange Membrane Cell, 2024.



Conversión electroquímica de CO₂ utilizando carbones de origen biomásico dopados con cobre

A. C. Giménez-Rubio, S. Pérez-Rodríguez, M. J. Lázaro

Instituto de Carboquímica.

agimenez@icb.csic.es

Palabras clave: electro-reducción de CO₂, materiales de carbono, biomasa.

Introducción

El aumento sostenido de las emisiones de CO₂ ha impulsado el desarrollo de tecnologías para su valorización. Entre ellas, la electro-reducción de CO₂ (CO₂RR) permite convertir este gas en productos útiles como monóxido de carbono, ácido fórmico o etanol. Esta conversión no solo contribuye a la descarbonización del sistema energético, sino que también ofrece una vía sostenible para el almacenamiento de energía.

Sin embargo, la CO₂RR presenta desafíos importantes. La alta estabilidad del CO₂ requiere sobrepotenciales elevados y genera mezclas de productos difíciles de controlar, además de competir con la reacción de evolución de hidrógeno (HER), lo que reduce la eficiencia. Por ello, el desarrollo de catalizadores activos y selectivos es esencial.

Recientemente, se han desarrollado catalizadores basados en átomos metálicos no nobles (M = Cu, Fe, Ni) dispersos en soportes de carbono dopados con nitrógeno, generando centros activos tipo M-N_x. Esta configuración muestra favorece la reducción de CO₂ a CO a bajos sobrepotenciales y minimiza la HER [1].

El soporte carbonoso también influye en el rendimiento catalítico. Características como alta área superficial, estructura micro-mesoporosa y la presencia de grupos nitrogenados mejoran la accesibilidad a los sitios activos. Frente a los precursores fósiles, la biomasa es una alternativa renovable que además da lugar a materiales con un alto contenido de microporos, los cuales sirven de punto anclaje para las especies M-N_x. [2].

En este estudio se sintetizaron catalizadores Cu-N-C con materiales carbonosos derivados de biomasa lignocelulósica y dopados con N y Cu. La evaluación de su actividad electrocatalítica se llevó a cabo con el uso de electrodo disco-anillo rotatorio (RRDE), una metodología recientemente explorada en el ámbito de la CO₂RR [3].

Experimental

Se utilizaron raspones como precursores para sintetizar materiales carbonosos dopados con N mediante pirólisis y activación física, tras los cuales se incorporó Cu para obtener catalizadores Cu-N-C. Se exploraron distintas rutas sintéticas, ajustando las condiciones de carbonización y dopado, con el objetivo de mejorar la actividad catalítica y, al mismo tiempo, desarrollar un proceso de síntesis que minimice el consumo de recursos.

La caracterización de los materiales incluyó análisis químicos (elemental, ICP-OES, XPS), estructurales (XRD, TEM) y texturales (fisisorción de N₂). La evaluación electrocatalítica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos con disolución de KHCO₃ 0,1 M saturada con CO₂, utilizando un RRDE que permitió estudiar simultáneamente la actividad para la CO₂RR y la detección de los productos.

Resultados y discusión

En el análisis por XRD no se observaron fases cristalinas de Cu. Sin embargo, el contenido metálico (0,2-0,3 % en peso) y dispersión en los materiales se confirmó mediante ICP-OES y microscopía TEM. Además, los espectros de XPS revelaron la presencia de grupos nitrogenados como los piridínicos y pirrólicos, los cuales pueden actuar como sitios activos en la CO₂RR [1]. Por último, las muestras presentaron una estructura micro-mesoporosa con una mayor contribución de microporos, que permiten la generación de sitios activos Cu-N_x [2].

El análisis electroquímico se realizó utilizando un RRDE trabajando a 1600 rpm. El disco se mantuvo a potencial constante mientras que en el anillo se llevó a cabo un barrido de potencial de 0 a 1,4 V vs. RHE, permitiendo así la detección de la oxidación de los productos formados en el anillo. En la Figura 1a se muestra el perfil correspondiente a uno de los catalizadores evaluados, donde se identifican señales atribuibles a la oxidación de CO y mezclas CO/H₂, en concordancia con estudios previos [3].

La densidad de corriente en el disco, una vez alcanzado el estado estacionario, se comparó entre distintos materiales (Figura 1b). Los resultados muestran que la ruta de síntesis influye en el desempeño catalítico, siendo la metodología con menor demanda experimental (Cu-N-C-1) la que presenta una mayor actividad.

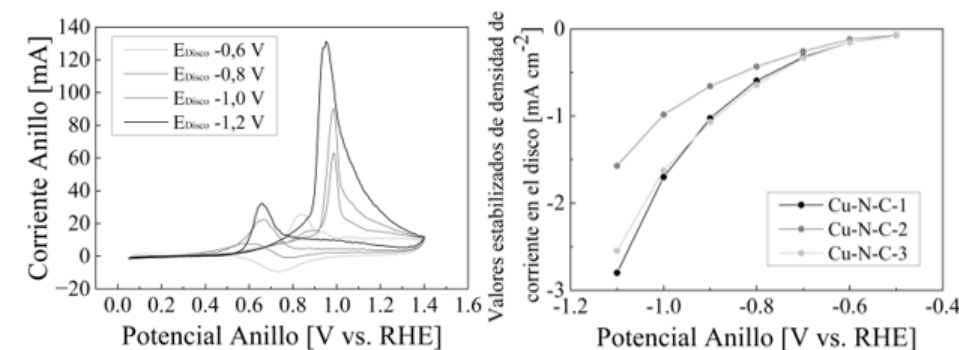


Figura 1. (a) Voltametrías cíclicas en el anillo a diferentes potenciales fijos del disco en KHCO₃ 0,1 M saturado con CO₂ para Cu-N-C-1. (b) Densidad de corriente en estado estacionario en el disco a distintos potenciales para varios catalizadores.

Conclusiones

La metodología de síntesis empleada ha demostrado ser eficaz para la formación selectiva de centros activos Cu N_x. Los catalizadores obtenidos presentan una buena actividad y selectividad hacia la conversión de CO₂ a gas de síntesis. Además, se observó que las rutas sintéticas con menor complejidad experimental favorecen una mayor producción de CO, lo que refuerza el interés por estrategias de preparación más simples y eficientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el proyecto CNS2023-144433 a MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR, así como al Gobierno de Aragón por la financiación recibida por el grupo T06-23R.

Referencias

- [1] A. S. Varela, W. Ju, A. Bagger, P. Franco, J. Rossmeis, P. Strasser, Electrochemical Reduction of CO₂ on Metal–Nitrogen–Doped Carbon Catalysts, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 7270–7284.
- [2] F. Jaouen, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, M. Cai, Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5553–5558.
- [3] S. Pérez-Rodríguez, M. Gutiérrez-Roa, C. Giménez-Rubio, D. Ríos-Ruiz, P. Arévalo-Cid, M.V. Martínez-Huerta, A. Zitolo, M.J. Lázaro, D. Sebastián, *Journal of Energy Chemistry*, 88, 169-182 (2024).



Hacia la intensificación del proceso de síntesis de DME: nuevos catalizadores, tecnologías y reactores

S. Renda¹, M. Leclercq², J. Soler¹, J. Herguido¹, M. Menéndez¹

¹ Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor S7N 50018, Zaragoza, España.

² Ecole Nationale Supérieure en génie des Technologies Industrielles, Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), Rue Jules Ferry BP, 64075 Pau, France.

srenda@unizar.es

Palabras clave: éter dimetilico; lecho fluidizado; procesos asistidos por adsorción.

Introducción

El éter dimetilico (DME) es un compuesto clave en la industria química; sus propiedades, en términos de calor de combustión, número de cetano y productos de combustión, lo hacen atractivo para su uso en motores de combustión interna. Puede considerarse un sustituto del diésel en la transición ecológica, ya que es posible producirlo de forma sostenible mediante la hidrogenación de CO₂ empleando H₂ verde y CO₂ capturado. No obstante, el proceso de síntesis presenta retos importantes como los bajos rendimientos y la limitada estabilidad de los catalizadores, temas candentes de la investigación actual en este ámbito [1]. Este estudio aborda los desafíos del proceso a través de diversas estrategias: desarrollo de nuevos catalizadores que mejoren la estabilidad y la selectividad; evaluación del rendimiento en condiciones de reacción mejorada por sorción (SER por su acrónimo en inglés); y diseño de reactores innovadores para la síntesis de DME mejorada por sorción con flujo continuo de sorbente (CSF-SEDMES por su acrónimo en inglés).

Experimental

Los catalizadores se sintetizaron a través del proceso de impregnación incipiente, utilizando óxido de circonio (Thermo Fisher Scientific) como soporte. Tras una primera etapa de deposición de óxido de indio (9% p/p de In metálico) usando como precursor In(NO₃)₃·xH₂O (Sigma-Aldrich), se depositaron metales nobles cuales paladio y platino (1% p/p) respectivamente usando Pd(NO₃)₂·2H₂O y H₂PtCl₆·xH₂O (8% p/p de Pt). Los catalizadores se calcinaron a 300 °C durante 5 horas, y se activaron con una corriente reductora (10% v/v de H₂ en N₂) a 300 °C durante 1 hora.

Resultados y discusión

La investigación de nuevas formulaciones catalíticas para la síntesis de DME se pone como objetivo el abandono de los tradicionales catalizadores de cobre-cinc, los cuales sufren una severa desactivación hidrotermal atribuible tanto a la alta carga metálica como a la tendencia del cobre a sinterizarse, especialmente en presencia de agua. Se desarrollaron nuevas formulaciones basadas en Pt y Pd (Pt/In₂O₃/ZrO₂ y Pd/In₂O₃/ZrO₂), estudiándose su desactivación hidrotermal. Como se muestra en la Figura 1, a pesar de tener estructuras similares, los catalizadores presentan diferencias notables debido a la distinta interacción de Pt y Pd con el soporte In₂O₃/ZrO₂. Pt demostró decorar homogéneamente el soporte a nivel atómico, mientras que Pd tiende a anclarse preferentemente sobre los sitios de In₂O₃, formando agregados mayores. Esta diferencia en la morfología atómica se tradujo en una variación en la selectividad y estabilidad de los catalizadores a lo largo del tiempo, siendo Pt/In₂O₃/ZrO₂ el más eficiente.

Con el fin de superar la limitación de saturación del sorbente en procesos SEDMES convencionales – que puede provocar la desactivación prematura del catalizador durante su regeneración – se propuso un reactor de lecho fluidizado con flujo continuo de sorbente (CSF-SEDMES). Para ello, fue necesario estudiar la segregación entre el catalizador y el sorbente, siendo la pérdida de catalizador un parámetro crítico. Se evaluaron varias configuraciones de reactor modificando geometría y posición de entrada del sorbente. La configuración R1 permitió optimizar las condiciones de operación, minimizando inicialmente la pérdida de catalizador. Posteriormente, se simuló una recirculación parcial del sólido (3.5% p/p de catalizador), alcanzando un estado estacionario con equilibrio entre entrada y salida del catalizador. Este enfoque demostró que es posible extender la vida útil del catalizador regenerando solo una fracción mínima junto al sorbente.

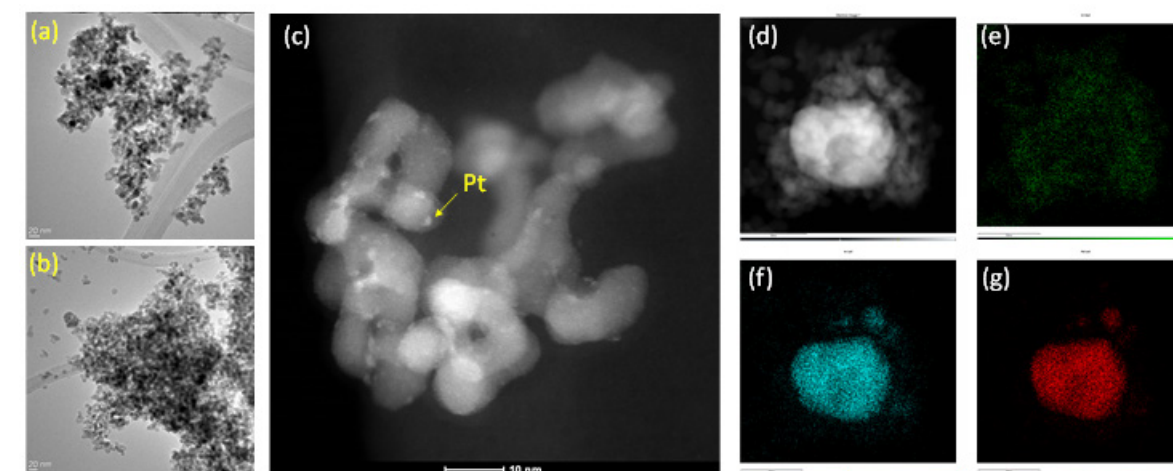


Figura 1. Imágenes TEM: (a) Pd/In₂O₃/ZrO₂ y (b) Pt/In₂O₃/ZrO₂; STEM-HAADF de (c) Pt/In₂O₃/ZrO₂ y (d) Pd/In₂O₃/ZrO₂; STEM-EDS de Pd/In₂O₃/ZrO₂ con mapeo de (e) Zr, (f) In and (g) Pd.

Conclusiones

Las nuevas formulaciones basadas en Pd y Pt demostraron ser prometedoras en la síntesis de DME, siendo el catalizador Pt/In₂O₃/ZrO₂ más activo y estable, debido a la elevada dispersión del platino. El desarrollo de la nueva tecnología CSF-SEDMES permitió lograr una condición de funcionamiento en que solo el 3.5% p/p de catalizador sufre la regeneración del sorbente, mientras que la restante parte permanece en las condiciones de proceso.

Agradecimientos

Esta investigación forma parte del proyecto CIMZATE, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y NextGenerationEU/PRTR (n.º de subvención PLEC2022-009239). S.R. agradece la financiación de la ayuda Juan de la Cierva (n.º de subvención JDC2023-052947-I) otorgada por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 y FSE+. S.R. también agradece el uso de instrumentación y el asesoramiento técnico proporcionado por la Infraestructura Nacional ELECMI-ICTS, nodo Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA). El grupo consolidado CREG, T43-23R cuenta con el apoyo financiero del Gobierno de Aragón a través del Fondo Social Europeo – FEDER.

Referencias

- [1] Renda S.; Menéndez M. Process Intensification for CO₂ Hydrogenation to Liquid Fuels. *Catalyst* 2025, 15, 509.
- [2] Renda S.; Soler J.; Herguido J.; Menéndez M. Effect of particles size and density on the segregation of catalyst-sorbent mixtures for direct sorption-enhanced DME synthesis: Experimental and mathematical study. *Biomass and Bioenergy* 2025, 197, 107764.



Chemical looping CO₂ splitting como alternativa sostenible para producción de combustibles de aviación: prueba de concepto

Alberto O. García-Domínguez, Arturo Cabello, Francisco García-Labiano, María T. Izquierdo, Luis F. de Diego

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

agarcia@icb.csic.es

Palabras clave: CO₂ Splitting, transportador de oxígeno, Chemical Looping, materiales de Fe.

Introducción

El cambio climático ha impulsado la transición de los combustibles fósiles a una economía basada en el hidrógeno para cumplir los objetivos del Pacto Verde Europeo y alcanzar la neutralidad climática en el año 2050. Sin embargo, el sector de la aviación requiere combustibles de alta densidad energética, lo que ha motivado la búsqueda de combustibles de aviación sostenibles (SAF, por sus siglas en inglés), como el e-queroseno. A pesar de su potencial, la síntesis de estos combustibles es actualmente costosa e ineficiente. Para hacer frente a este desafío, la tecnología Chemical Looping CO₂ Splitting (CLCO2SPLIT) surge como una opción prometedora para la obtención de CO a partir de CO₂ e H₂ verde como ruta para la producción de e-queroseno en el sector de la aviación a través del proceso de síntesis Fischer-Tropsch (F-T) [1]. El principio del proceso CLCO₂SPLIT es similar al del proceso Chemical Looping Combustion (CLC), con la diferencia de que el primero se lleva a cabo en tres reactores y el segundo únicamente en dos. En el reactor de reducción (RR), el transportador de oxígeno (TO) se reduce con H₂ verde, que se oxida a H₂O. El TO reducido pasa al Reactor de CO₂ (RC) donde es parcialmente oxidado con CO₂, generándose CO que se utilizará en la relación H₂/CO adecuada para el proceso F-T. Finalmente, en el Reactor de Oxidación (RO) el TO se oxida con aire, quedando preparado para un nuevo ciclo.

Un aspecto clave de este proceso es que se han de obtener altas conversiones de CO₂ a CO en el RC a las temperaturas habituales de operación (800 – 1000 °C). En este sentido, estudios termodinámicos previos han demostrado que los TOs basados en Fe son los más adecuados para este proceso [2]. Tras un riguroso proceso de selección en el que se analizó la resistencia mecánica, reactividad, tendencia a la aglomeración y capacidad de producción de CO de más de una veintena de materiales basados en hierro, dos materiales, denominados como HTZr(syn)/Fe y ZrMg/Fe, exhibieron unas propiedades óptimas para su uso como TOs en un proceso CLCO₂SPLIT [3]. En el presente trabajo se ha llevado a cabo la prueba de concepto del proceso CLCO₂SPLIT en una planta piloto en continuo de 1 kW_{th} recientemente construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC).

Experimental

Los materiales HTZr(syn)/Fe y ZrMg/Fe fueron sintetizados mediante el método de granulación empleando un granulador de lecho fluidizado (spouted fluidized bed en inglés). El contenido de Fe₂O₃ en ambos materiales fue del 17% en peso y como soportes se emplearon mezclas de óxidos metálicos: MgO:MgAl₂O₄:ZrO₂(60:30:10, % en peso) en HTZr(syn)/Fe y ZrO₂:MgO (96:4, % en peso) en ZrMg/Fe. Las partículas resultantes fueron calcinadas durante 6 h a 1200 – 1300 °C en una mufla y tamizadas posteriormente para obtener el tamaño de partícula adecuado (100 – 400 µm). Los experimentos para llevar a cabo la prueba de concepto del proceso CLCO₂SPLIT se llevaron a cabo en una unidad en continuo que consta de tres reactores de lecho fluidizado interconectados.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la capacidad de producción de CO de los materiales HTZr/Fe y ZrMg/Fe para el proceso CLCO₂SPLIT. Este parámetro se evaluó mediante dos parámetros diferentes: 1) el caudal de CO generado en el RC y 2) la conversión del CO₂ (X_{CO₂}) alimentado en dicho reactor. Para ello, se realizaron varios experimentos modificando la concentración de CO₂ alimentada al RC. Tal y como se muestra en la Figura, con el material HTZr/Fe únicamente se obtuvieron valores de producción de CO cercanos al equilibrio termodinámico a bajas concentraciones de CO₂. Al aumentar esta concentración, la cantidad de CO generada apenas se incrementó, lo que provocó una disminución significativa de la conversión de CO₂. Este resultado sugiere que el material se estaba desactivando a lo largo del tiempo de operación. Sin embargo, cuando se evaluó el comportamiento del material ZrMg/Fe en la unidad en continuo, los resultados fueron excelentes. En este caso, la conversión de CO₂ fue significativamente superior a la correspondiente al equilibrio termodinámico para el par redox Fe-FeO. Este fenómeno sólo podía explicarse si la adición de Mg o Zr a las partículas del TO modificaba el equilibrio Fe-FeO puro. En este sentido, un análisis termodinámico reveló que la adición de Mg al sistema redox Fe-FeO aumentaba la cantidad máxima de CO₂ que puede ser convertida en CO.

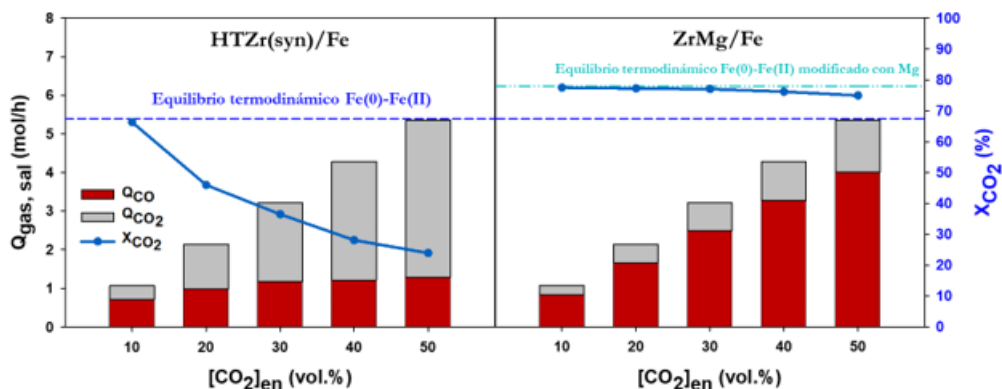


Figura 1. Capacidad de producción de CO de los materiales HTZr(syn)/Fe y ZrMg/Fe.

Específicamente, a una temperatura de 900 °C, la conversión de CO₂ a CO aumenta del 70% al 79% y en la Figura 1 se observa que los valores experimentales se alinearon perfectamente con el equilibrio termodinámico recién calculado.

Conclusiones

Este trabajo ha demostrado con éxito la prueba de concepto del proceso CLCO₂SPLIT. En concreto, el material ZrMg/Fe mostró un comportamiento satisfactorio en la unidad en continuo en términos de alta producción de CO y resistencia a la aglomeración.

Agradecimientos

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i “CO₂SPLIT”, PID2020-113131RB-I00, financiado por MICIN/AEI/10.13039/501100011033. A. García-Domínguez agradece al MICIN y al FSE+ la concesión de la ayuda predoctoral PRE2021-098211.

Referencias

[1] International Energy Agency. *The Future of Hydrogen. Seizing Today's Opportunities.*; 2019.
[2] Kim, Y.; Lim, H. S.; Kim, H. S.; Lee, M.; Lee, J. W.; Kang, D. J. CO₂ Util. 2022, 63,102139.
[3] García-Domínguez, A. O.; Cabello, A.; García-Labiano, F.; Izquierdo, M. T.; de Diego, L. F. *Energy Fuels* 2024, 38, 15410–15420.



Catalizadores de rodio soportados sobre materiales de carbono con P y Mg para la hidroformilación de 1-octeno

C. M. Giménez-Eiras, J. Torres-Liñán, M. García-Rollán, M. J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España.

carlosgimenez@uma.es

Palabras clave: hidroformilación, lignina, carbón activo, rodio.

Introducción

La reacción de hidroformilación es una reacción catalizada en fase homogénea de gran relevancia industrial, la cual es responsable de la producción anual de más de 10 millones de toneladas de aldehídos al año. La reacción utiliza como reactivos olefinas insaturadas y gas de síntesis para producir aldehídos, muy demandados en la industria farmacéutica y cosmética. Actualmente, se utilizan catalizadores homogéneos basados en complejos de cobalto o rodio con ligandos de fósforo, que presentan alta actividad y selectividad. No obstante, su reutilización implica procesos de separación de elevado coste [1,2], por lo que el uso de catalizadores heterogéneos se plantea como una alternativa más económica para facilitar la separación y evitar el vertido de fósforo y metales preciosos. En este trabajo se ha estudiado la eficacia de carbones activos preparados mediante activación química con H_3PO_4 de distintas ligninas, que contienen Mg o Na, como soporte de rodio (Rh) en la reacción de hidroformilación de 1-octeno.

Experimental

Este trabajo estudia el uso de tres tipos de ligninas como precursores carbonosos para la preparación de los soportes catalíticos; el lignosulfonato de magnesio (Lignex) y el lignosulfonato sódico (HANSA), que contienen Mg y Na, respectivamente, y una lignina tipo organosolv (AST), sin contenido inorgánico. Las dos primeras ligninas se activaron químicamente con H_3PO_4 (relación de impregnación 3/1 (H_3PO_4 /lignina)) a 800 °C en atmósfera inerte durante 2 horas, y se impregnaron con $Rh(OAc)_3$, resultando en $XRh/ACPMg$ y XRh/ACP , obtenidas del Lignex y de la HANSA, respectivamente. X indica la cantidad de Rh en % m/m y ACP significa carbón activo con fósforo (P) y magnesio (Mg). Los carbones preparados a partir del Lignex se prepararon con distintas relaciones molares de P/Rh en superficie, y los carbones derivados de la lignina HANSA se impregnaron con distintas cantidades de Mg por humedad incipiente, resultando en $1RhYMg/ACP$, donde Y es la cantidad de Mg en % m/m depositada. La lignina AST se activó físicamente con vapor de agua a 900 °C durante 2 h y se impregnó con un 1 % m/m de Rh. La hidroformilación de 1-octeno se realizó en un reactor semicontinuo a 70 °C, 40 bar, $H_2/CO = 1$ y relación molar 1-octeno/Rh de 4400 y 9800. Se tomaron muestras con el tiempo hasta 8 horas de reacción.

Resultados y discusión

La activación de las distintas ligninas con H_3PO_4 ha dado lugar a carbones activos con una elevada superficie específica y volumen de mesoporo (Tabla 1) y con grupos superficiales de fósforo, principalmente en forma de C-O- PO_3 , C-P-O $_3$, que muestran una alta estabilidad química y térmica, lo que los hace muy interesantes como soportes catalíticos de Rh para la reacción de hidroformilación de 1-octeno. Se ha observado que la presencia de P y Mg actúan de promotores en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, mejorando la actividad y selectividad hacia los aldehídos (nonanal y 2-metiloctanal). Por otro lado, la elevada porosidad favorece la dispersión de la fase metálica y minimiza los problemas difusionales durante la reacción. Los catalizadores con una relación P/Rh = 14 ofrecieron los mejores resultados en conversión de 1-octeno y selectividad hacia la producción de nonanal (Figura 1). Además, la presencia de Mg en el soporte carbonoso mejora la conversión de 1-octeno, siendo superior en catalizadores de rodio preparados a partir del Lignex en el que contiene Mg (3.3 % m/m por XRF) incorporado en el residuo, frente a los que tiene Mg depositado en su superficie (interna y externa). En este último caso, se obtuvo la mayor conversión cuando se depositó 0.25 % m/m de Mg en superficie, $1Rh0.25Mg/ACP$. Por otro lado, el catalizador que no contiene ni P ni Mg, Rh/AC, es el que peores resultados catalíticos muestra (Figura 1). En las condiciones de reacción optimizadas, se alcanzaron relaciones entre el aldehído lineal y el ramificado (L/R) de 2.2-2.4, comparables al sistema homogéneo $RhH(CO)(PPh_3)_3$ (L/R = 2.5) en condiciones de iso-conversión [1].



Tabla 1. Caracterización soportes y catalizadores.

Soporte/Cat.	Adsorción-desorción de N ₂			XPS	
	A _{BET} m ²	V _{poro} cm ³ /g	V _{meso} cm ³ /g	P/Rh mol/mol	Mg (% at.)
ACPMg	305	0.37	0.29	-	0.36
ACP	1267	1.94	1.65	-	0
AC	780	0.32	0.00	-	0
1.3Rh/ACPMg	210	0.30	0.29	14.0	1.61
1Rh/ACP	1253	1.98	1.71	8.3	0
1Rh0.25Mg/ACP	1242	2.02	1.74	7.8	0.14

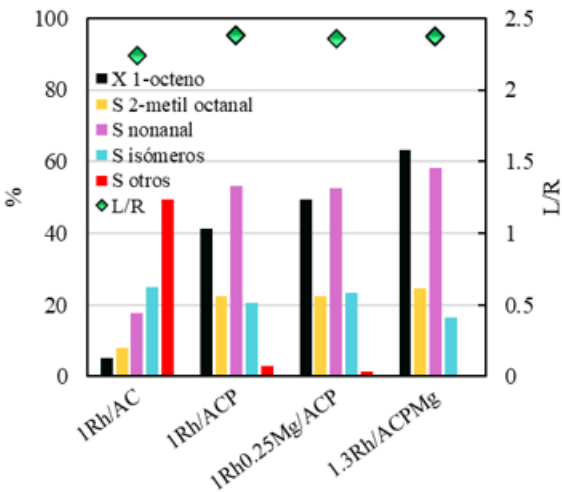


Figura 1. Hidroformilación de 1-octeno y selectividades para los catalizadores optimizados de los distintos soportes. Condiciones de reacción: 2 h, 1-octeno/Rh=9800.

Conclusiones

La presencia de P y Mg en los catalizadores de Rh soportados sobre carbones activos produce altas conversiones para la hidroformilación de 1-octeno, manteniendo una alta selectividad hacia los aldehídos lineal y ramificado (L/R = 2.3), principalmente para aquellos preparados a partir de un residuo como el Lignex que contiene Mg en su composición. Además, se ha establecido una relación molar de P/Rh en superficie óptima de 14 para este catalizador. Se obtienen selectividades similares en condiciones de iso-conversión cuando se compara con el catalizador industrial en fase homogénea, con la ventaja de que estamos utilizando un catalizador en fase heterogénea a partir de la revalorización de un residuo y fácil de separar.

Agradecimientos

Estos resultados son parte del proyecto de I+D+i CNS2022-135418, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

- [1] S. Sartipi, M.J. Valero-Romero, E. Rozhko, Z. Que, H.A. Stil, J. de With, F. Kapteijn, J. Gascon. Dynamic Release-Immobilization of a Homogeneous Rhodium Hydroformylation Catalyst by a Polyoxometalate Metal-Organic Framework Composite. *ChemCatChem*; 2015, 7:3243-3247.
- [2] Y. Lan, D. Yun, C.Xia, B.Qian, J.Liu. Containing nitrogen and phosphorus porous organic polymer-supported rhodium catalyst for hydroformylation of olefins. *Catalysis Letters*; 2024, 154:3911-3923.



Eliminación de colorantes catiónicos en aguas: evaluación de estudios en continuo y discontinuo para una economía circular

E. Muñoz, P. Díaz, M. Díaz-Somoano, B. Ruiz

Biocarbono, Circularidad y Sostenibilidad (BC&S), Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

e.muniz@incar.csic.es

Palabras clave: biosorción, residuos de cáñamo, tintes industriales, tratamiento de aguas.

Introducción

En los últimos años, se ha evidenciado un incremento notable en el cultivo del cáñamo, impulsado en gran medida por su integración en diversos sectores industriales [1]. En este contexto, la presente investigación tiene como objetivo la caracterización de las cáscaras de semilla de cáñamo (HSS), un residuo generado durante el proceso de extracción de aceite de cáñamo, y la evaluación de su potencial como biosorbente en procesos de tratamiento de aguas para la eliminación de colorantes catiónicos como verde de malaquita (VM) y Azure B (AB). Para ello, el residuo seleccionado se sometió a tratamientos químicos suaves: uno básico (HSS-MER) y otro ácido (HSS-CA), para evaluar e identificar el biosorbente más eficiente. Los ensayos se realizaron tanto en modo discontinuo como continuo.

Experimental

Los residuos de cáñamo fueron suministrados por una industria agroalimentaria ubicada en el norte de España (Asturias). Las cáscaras de semillas modificadas por tratamiento básico (HSS-MER), se prepararon sumergiendo la biomasa en una solución de NaOH al 5 % (50 g de cáscaras por litro) durante una hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se neutralizaron con HCl 0,2 M y se lavaron con agua destilada hasta pH constante. Por último, se secaron en estufa a 100 °C durante 12 horas. Para el tratamiento ácido, las cáscaras se modificaron utilizando una solución de ácido cítrico al 5 %. Como material de referencia se utilizaron cáscaras de semillas de cáñamo lavadas con agua destilada (HSS-WW), las cuales también fueron secadas en estufa a 100 °C durante 12 h.

Los experimentos de adsorción se diseñaron para evaluar el efecto de distintos parámetros de operación y así determinar las condiciones óptimas del proceso. Se estudió el efecto del pH, concentración inicial de colorante (C), dosificación de biosorbente (D), tiempo de contacto (t) y temperatura (T). Una vez determinada la condición operativa más favorable, se llevó a cabo un estudio de regeneración para evaluar la vida útil de los biosorbentes. Finalmente, se llevaron a cabo ensayos en modo continuo con el material que había dado mejores resultados en las fases previas. Para determinar la concentración de colorante en la fase líquida, se utilizó espectroscopia VIS-UV a la longitud de onda máxima de los colorantes (618 nm (VM) y 649 nm (AB)). Los ensayos se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de biosorción (Tabla 1) indican que HSS-MER presenta una mayor capacidad de adsorción en comparación con el HSS-CA y HSS-WW. Este comportamiento sugiere que la mercurización ha inducido una modificación de la estructura química del material favoreciendo la interacción con los colorantes catiónicos. Cuando se modifican y optimizan las condiciones de reacción (Tabla 1), es posible conseguir casi el 100 % de eliminación con HSS-MER. Las pruebas de desorción muestran que la regeneración es escasa con MG pero podría ser posible en un entorno ácido para regenerar materiales contaminados con AB, utilizando ácido acético 0,1 M como eluyente.

Tabla 1. Capacidades de retención (q) y eficiencias (E) de los biosorbentes en los estudios preliminares para la eliminación de verde malaquita (VM) antes y después de la optimización de los parámetros de reacción.

Muestra	Condiciones de reacción	q (mg/g)	E (%)
HSS-WW	pH: 6-7, C: 10 mg/l, D: 1 g/l, t:1 h, T: 293 K	6,21	62,9
HSS-MER	pH: 6-7, C: 10 mg/l, D: 1 g/l, t:1 h, T: 293 K	9,21	93,9
HSS-CA	pH: 6-7, C: 10 mg/l, D: 1 g/l, t:1 h, T: 293 K	4,32	44,4
HSS-WW*	pH: 6-7, C: 25 mg/l, D: 1 g/l, t: 24 h, T: 333 K	20,8	83,3
HSS-MER*	pH: 6-7, C: 50 mg/l, D: 1 g/l, t: 24 h, T: 333 K	49,1	98,6
HSS-CA*	pH: 6-7, C: 25 mg/l, D: 1 g/l, t: 24 h, T: 333 K	24,0	97,6

*Ensayos tras la optimización de los parámetros de reacción



Las pruebas realizadas en columna de lecho fijo para los estudios de biosorción con HSS-MER en modo continuo son satisfactorias, llegando a alcanzarse más de 8 horas de funcionamiento sin signos de saturación del material.

Conclusiones

Los hallazgos de este estudio ponen de manifiesto el potencial de las cáscaras de semillas de cáñamo como biosorbente en la eliminación de colorantes catiónicos presentes en aguas contaminadas. En particular, el material tratado con solución alcalina mostró una capacidad de biosorción que superó a la de los demás materiales. Los estudios realizados en modo continuo confirmaron la viabilidad operativa del sistema lo que respalda su aplicabilidad a mayor escala. El presente estudio demuestra que un tratamiento químico sencillo y suave puede convertir un residuo agroindustrial en un adsorbente eficiente, sostenible y asequible para el tratamiento de aguas contaminadas.

Agradecimientos

Los autores dan las gracias a la empresa *Cáñamo Valley* y a *Sr.Valley Hemp Foods* (Asturias, España) por proporcionar los residuos de cáñamo y al *Proyecto I+D+i en Red 2021-2023, AYUD/2021/57543*.

Referencias

[1] Moscariello, C., Matassa, S., Esposito, G., Papirio, S., From residue to resource: The multifaceted environmental and bioeconomy potential of industrial hemp (Cannabis sativa L.). *Resour Conserv Recycl*, 2021; 175, 105864.



Agitadores biocatalíticos de carbono en 3D para la eliminación de colorantes en agua

R. Llamas-Unzueta¹, S.L. Flores-López, M.A. Montes-Morán, J.A. Menéndez

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC) c/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo..

r.llamas@incar.csic.es

Palabras clave: biocatalizadores, impresión 3D, lactosuero, colorantes.

Introducción

En el ámbito de la ingeniería química, la intensificación de procesos se refiere al desarrollo de materiales y dispositivos innovadores orientados a incrementar la eficiencia de los procesos. En el contexto de los materiales de carbono, la fabricación aditiva (FA) ofrece un potencial significativo para contribuir a dicha intensificación. Un ejemplo es la elaboración de agitadores catalíticos, que combinan simultáneamente las funciones de agitación y de catálisis o soporte catalítico [1]. Estos elementos pueden diseñarse con una geometría optimizada para mejorar diversos aspectos de una reacción catalítica heterogénea, tales como la cinética, el rendimiento, la selectividad, así como facilitar la separación y reutilización del catalizador.

El presente trabajo muestra un agitador de carbono fabricado mediante la impresión en 3D de pastas acuosas de lactosuero y su uso como soporte para lacasas, dando lugar a un dispositivo que cumple la doble función de agitador y biocatalizador. Además, el diseño 3D permite obtener una forma de malla interconectada que aporta ventajas mecánicas, de ahorro de material y que triplica el área geométrica disponible para la inmovilización de lacasas. Estos agitadores biocatalíticos fueron utilizados en reacciones de decoloración de Remazol Brilliant Blue en agua.

Experimental

Las pastas de lactosuero se prepararon a partir de lactosuero en polvo y agua con una concentración de sólidos del 76 wt%. Los agitadores se fabricaron mediante la técnica de Impresión Directa de Tintas (DIW) utilizando una impresora PRUSA MK3S+, cuyo extrusor fue modificado para que permitiese la impresión de pastas. Las piezas fueron carbonizadas a 850 °C en atmósfera de N₂, y posteriormente sometidas a un procedimiento de desmineralizado con HCl en ultrasonidos. Las lacasas (*Trametes versicolor*) fueron inmovilizadas en el soporte carbonoso mediante la agitación de una disolución de 5 mg/l de lacasas durante 24 h. La actividad enzimática se evaluó mediante un procedimiento de oxidación de ABTS. Finalmente, la eliminación del Remazol se estudió mediante agitación de disoluciones con diferentes concentraciones de colorante. Todas las reacciones de agitación se realizaron a 200 rpm y con una temperatura constante de 30 °C.

Resultados y discusión

La utilización de la técnica DIW permite la obtención de agitadores con geometrías malladas, imposibles de obtener por medio de técnicas tradicionales como el moldeo o la mecanización [2]. Este diseño supone una ventaja importante en tanto que presenta una superficie externa hasta tres veces superior a la de una pieza maciza de diseño equivalente (Figura 1a). Una vez carbonizados, los agitadores de lactosuero aportan una porosidad intrínseca, esencialmente macroporos, pero también desarrollan micro y mesoporosidad al ser lavados con ácidos. En conjunto, las propiedades texturales y químicas de los agitadores de carbono permiten la inmovilización de lacasas en su superficie, convirtiéndolos en agitadores biocatalíticos. Las pruebas de actividad enzimática realizadas con ABTS muestran una gran actividad en aquellos agitadores que presentan mayor superficie geométrica, así como una gran capacidad de reutilización, superior a 10 ciclos. Estos resultados se confirman con el estudio de eliminación de Remazol, llegando a porcentajes de eliminación superiores al 90% en 24h partiendo de disoluciones muy concentradas, como se muestra en la Figura 1b.

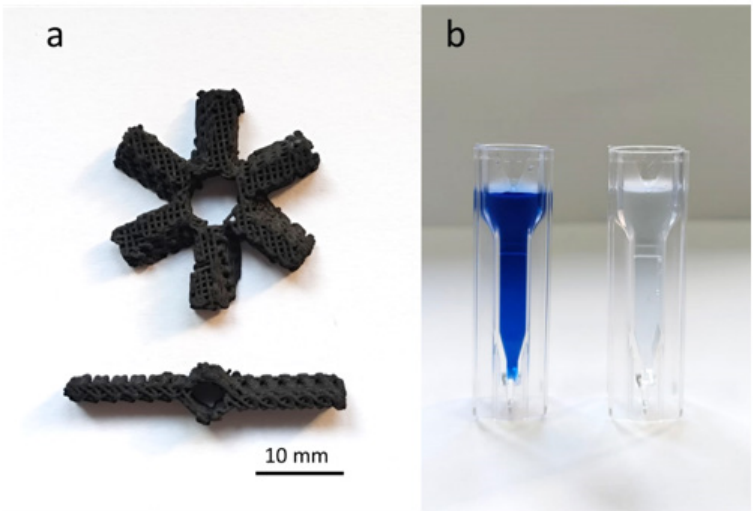


Figura 1. a. Agitadores de 6 y 2 palas permeables con diseño mallado; b. Aspecto de la disolución de Remazol antes y después de la agitación.

Conclusiones

El empleo de técnicas de fabricación aditiva aporta ventajas en el uso de los materiales de carbono poroso como soportes para biocatalizadores. En el ejemplo aquí presentado, se consigue aunar en una misma pieza las funciones de agitador y de soporte y se triplica la superficie geométrica disponible para la inmovilización de lacasas. Todo ello da resultado un agitador biocatalítico capaz de eliminar colorantes como el Remazol de corrientes de agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) y SEKUENS (Gobierno del Principado de Asturias and EU-FEDER), subvención IDE/2024/000737".

Referencias

[1] Llamas-Unzueta, R., Reguera-García, A., Sanz, I., Martín, C., Quintanilla, A., Menéndez, J. A., & Montes-Morán, M. A. (2024). 3D printed catalytic stirrers with permeable blades made of porous carbon. Additive Manufacturing, 104233. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104233>

[2] Llamas-Unzueta, R., Menéndez, J. A., Suárez, M., Fernández, A., and Montes-Morán, M. A. (2022). From whey robocasting to custom 3D porous carbons. Additive Manufacturing, 59, 103083. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103083>



Tratamiento de aguas contaminadas con plomo y selenio mediante espumas de carbono derivadas de sacarosa: mecanismo de adsorción

L. López-Toyos¹, B. Hudcová², E. Rodríguez¹, R. García¹, M. Komárek², M.A. López-Antón¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, España

² Departamento de Geociencias Medioambientales, Universidad Checa de Ciencias de la Vida, Kamýcka 129, 165 00, Praga, República Checa

lucia.l.toyos@incarcsic.es

Palabras clave: espumas de carbono; sacarosa; adsorción; contaminantes inorgánicos.

Introducción

La contaminación por metales pesados y metaloides como el plomo (Pb) y el selenio (Se) es una preocupación ambiental creciente debido a su posible toxicidad y capacidad de bioacumulación. Estos elementos se liberan al medio acuático por actividades industriales, agrícolas y mineras, representando un riesgo para la salud humana y los ecosistemas. Entre las tecnologías de remediación, la adsorción mediante materiales carbonosos destaca por su alta eficiencia, su bajo coste y su facilidad de regeneración. En este trabajo, se presenta la síntesis, la caracterización y la evaluación de una espuma de carbono dopada con fósforo (SFPhy) y su versión modificada con hierro (SFPhyFe) para la adsorción de Pb y Se en medio acuoso. Se analizó el comportamiento de ambos materiales en función del pH, la dosis, la fuerza iónica y el tiempo de contacto, con el fin de valorar su potencial en la descontaminación de aguas industriales.

Experimental

En este trabajo, se desarrolló una espuma de carbono a partir de sacarosa (SF) empleando ácido fítico como agente porógeno y dopante de fósforo. La preparación consistió en una espumación térmica, seguida de una etapa de activación con CO₂ durante el proceso de carbonización a 900 °C (2h). El material resultante, denominado SFPhy, fue posteriormente cargado con un 10 % de hierro mediante impregnación húmeda con FeSO₄·7H₂O [1], dando lugar al adsorbente denominado SFPhyFe.

Ambos materiales fueron caracterizados texturalmente mediante isothermas de adsorción/desorción física de N₂ a 196 °C. La caracterización morfológica y estructural se llevó a cabo mediante las técnicas de SEM, XRD, FTIR, TPD y XPS. El punto de carga cero (pH_{PZC}) se determinó por el método del pH drift.

Se realizaron ensayos de adsorción en batch de 24 h sin control de pH, utilizando soluciones de Pb y Se (5 mg·L⁻¹) con tres dosis de adsorbente (1, 5 y 10 g·L⁻¹). A partir de estos, se diseñaron experimentos cinéticos de 3 h a pH controlado (5 y 7), así como estudios de bordes de adsorción a distintas fuerzas iónicas (0.001, 0.01 y 0.1 M NaNO₃), con el objetivo de evaluar la influencia del pH en la retención de los metales [2]. Las eficiencias se midieron mediante ICP-MS e ICP-OES.

Los datos cinéticos se ajustaron a modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, y, los datos de equilibrio a las isothermas de Langmuir y Freundlich. Finalmente, se realizaron experimentos de titulación en ambos materiales y se aplicó un modelo de complejación superficial no electrostática (NEM).

Resultados y discusión

Los experimentos de adsorción demostraron que la espuma SFPhy es altamente eficaz para la eliminación de Pb (Figura 1), lo cual se atribuye no solo a su elevada área superficial (Tabla 1), sino también a la formación de complejos tipo quelato con los grupos fosfato presentes en la superficie. Por contra, este material presentó una baja capacidad de adsorción de Se, lo que podría atribuirse a la carga superficial negativa del adsorbente. Por otro lado, la espuma con hierro (SFPhyFe) mostró una mejora significativa en la adsorción de Se, atribuida a las interacciones específicas entre las especies de Se y los óxidos de hierro. Sin embargo, la capacidad de adsorción de Pb es inferior, probablemente debido al bloqueo parcial de los sitios activos como consecuencia de la incorporación de lepidocrocita.

Los resultados del modelo de complejación superficial no electrostática NEM demostraron la existencia de distintos mecanismos de sorción, así como las limitaciones para la captura de Pb y Se, lo que ofrece una visión de las futuras estrategias de diseño de espumas de carbono para la eliminación selectiva de contaminantes.

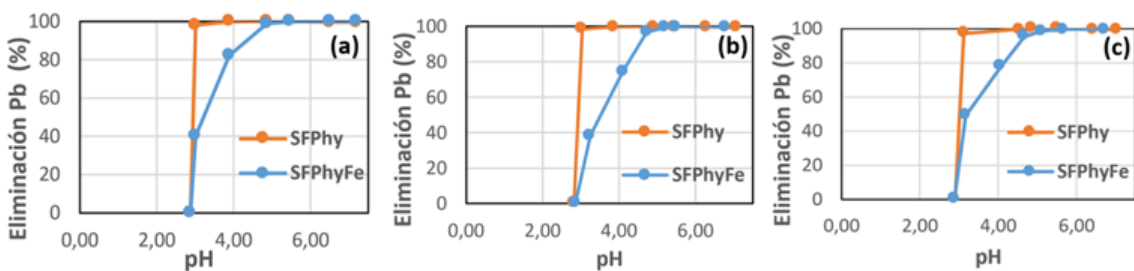


Figura 1. Bordes de adsorción de Pb sobre SFPhy y SFPhyFe a distintas fuerzas iónicas de NaNO₃: (a) 0.001 M, (b) 0.01 M y (c) 0.1 M.

Tabla 1. Propiedades texturales de la espuma SFPhy.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_t (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)
SFPhy	1270	0,60	0,58	0,02

Conclusiones

Los resultados obtenidos con las espumas preparadas a partir de sacarosa, SFPhy y SFPhyFe, demostraron altas eficiencias de adsorción de Pb y Se consecuencia del efecto quelante del ácido fítico y la carga con óxidos de Fe, respectivamente. Los estudios complementarios de titulación y modelado demuestran la existencia de distintos mecanismos de sorción y limitaciones para la adsorción de Pb y Se en medio acuoso.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación PID2020-113558RB-C43 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) e ID/2024/000749. Lucía López-Toyos agradece al Ministerio de Trabajo y Economía Social su contratación a través del Programa Investigo.

Referencias

- [1] López-Toyos, L., Rodríguez, E., García, R., Martínez-Tarazona, M. R., & López-Antón, M. A. (2023). Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto iron oxide/hydroxide-based carbon materials: Activated carbon and carbon foam. *Water*, 15(19), 3499. <https://doi.org/10.3390/w15193499>
- [2] Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., Komárek, M., 2017. Sorption mechanisms of arsenate onMg-Fe layered double hydroxides: a combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere* 168, 539–548.



Diseño de catalizadores multifuncionales basados en BiVO_4 soportado sobre geles de carbono para la degradación de tetraciclina mediante procesos foto-electro-fenton

Mota-Reséndiz Karina Esmeralda^{1,2}, Moral-Rodríguez Adriana Isabel¹, Pérez-Cadenas Agustín¹, Carrasco-Marín Francisco¹, Ocampo-Pérez Raúl², Bailón-García Esther¹

¹ Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica—Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente—Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071 Granada, Spain.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Dr. M. Nava 6, San Luis Potosí SLP, 78210, México.

amoral@ugr.es

Palabras clave: BiVO_4 , esferas de carbono, foto-electro-Fenton, tetraciclina.

Introducción

La tetraciclina (TTC), un antibiótico de amplio uso, ha sido detectada en aguas en concentraciones elevadas (entre 300 y 1000 ng L⁻¹) [1]. Por ello, es fundamental desarrollar estrategias eficaces para su eliminación del agua. Diversas tecnologías se han aplicado con este fin; entre ellas, destacan los procesos de oxidación avanzada (POAs), los cuales permiten la degradación de compuestos orgánicos complejos mediante la generación de radicales libres. Dentro de los POAs, el proceso Fenton es una de las tecnologías más prometedoras debido a su alta eficiencia y a las condiciones de reacción relativamente sencillas. No obstante, su aplicación generalizada se ve limitada por el estrecho rango de pH operativo y la generación de lodos férricos. El proceso electro-Fenton (EF) mejora este enfoque mediante la generación in situ de H_2O_2 en el cátodo, lo que minimiza la lixiviación de Fe^{2+} libre y reduce considerablemente la formación de lodos. Además, los sistemas EF pueden operar en un rango de pH más amplio que los procesos Fenton convencionales. En este contexto, el sistema foto-electro-Fenton (FEF) surge como una alternativa híbrida que combina las ventajas del EF y la fotocatálisis, incrementando la generación de especies reactivas bajo irradiación con luz visible.

En este trabajo se propone el desarrollo de un sistema FEF híbrido basado en materiales compuestos de BiVO_4 (BV) y esferas de carbono (CX). Se formularon distintas proporciones (10:90, 30:70 y 50:50 % en peso), lo que permitió evaluar la influencia relativa de cada componente en la actividad catalítica y la estabilidad del sistema.

Experimental

Las CX se obtuvieron mediante un método solvotermal basado en la polimerización de resorcinol-formaldehído, utilizando amoniaco como catalizador. Tras un tratamiento hidrotermal a 100 °C durante 24 h, el gel formado se lavó, se secó en microondas (280 W, 1 min, en atmósfera de argón) y finalmente se carbonizó a 850 °C durante 2 h bajo atmósfera de N_2 . La síntesis de los catalizadores consistió, en primer lugar, en la obtención de las CX, las cuales fueron incorporadas durante la síntesis hidrotermal del BV [2]. Se formularon distintas proporciones de BV:CX (10:90, 30:70 y 50:50 % en peso). La nomenclatura utilizada en este trabajo fue CXBVX%, donde X corresponde al porcentaje en peso de BV. Los catalizadores se caracterizaron mediante espectroscopia Raman y se evaluaron en ensayos de fotocatálisis, EF y FEF para estudiar su eficiencia en la degradación de TTC.

Resultados y discusión

La caracterización mediante espectroscopia Raman demostró que los catalizadores basados en BV y CX, presentan modos vibracionales de flexión antisimétrica y simétrica del grupo $(\text{VO}_4)^3$ a 336 y 379 cm⁻¹, respectivamente. Por otro lado, el pico a 809 cm⁻¹ puede atribuirse al modo de estiramiento de los enlaces V–O en el tetraedro VO_4^{3-} de la estructura cristalina. En la Figura 1 se presenta una comparación de la eficiencia de degradación de TTC mediante los procesos de: a) fotocatálisis, b) EF y c) FEF, empleando dos catalizadores con diferente proporción de BV: CX_{BV30%} y CX_{BV50%}.

En la Fig.1a, correspondiente a la fotocatálisis, CX_{BV30%} y CX_{BV50%} obtuvieron porcentajes de degradación de TTC del 49 y 60%, respectivamente. Además, se puede observar que CX_{BV50%} presentó una degradación más rápida y eficiente en comparación con CX_{BV30%}, indicando que una mayor proporción de BV favorece la generación de especies reactivas bajo irradiación visible. En la Fig.1b, se presentan los resultados por EF, donde se observa una mejora significativa en la eficiencia de degradación para ambos catalizadores en comparación con la fotocatálisis. En particular, CX_{BV50%} mantuvo un mejor desempeño, probablemente debido a su mayor capacidad para promover la generación in situ de H_2O_2 y facilitar la reducción de oxígeno en el cátodo.

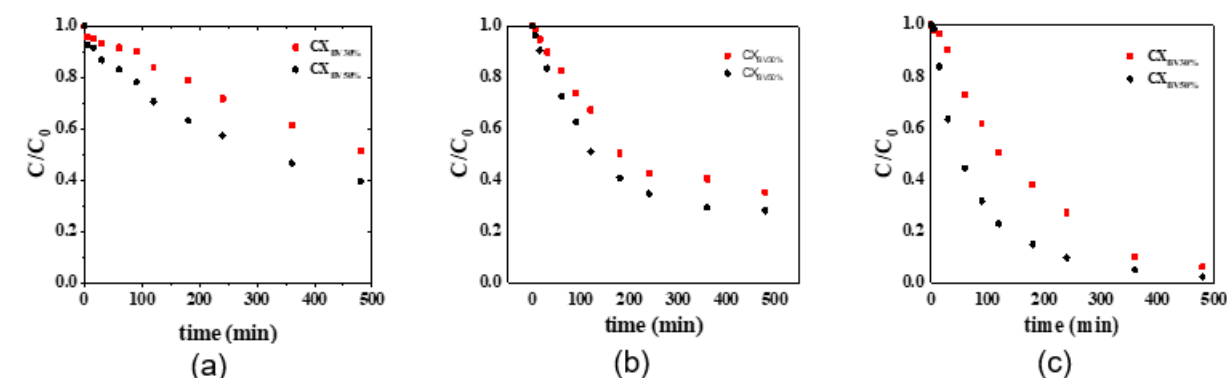


Figura 1. Curva adimensional del decaimiento de la concentración (C/C_0) en función del tiempo para la degradación de TTC: a) fotocatálisis; b) EF y c) FEF.

Por otro lado, en la Fig. 1c, correspondiente al sistema FEF, se observó la mayor eficiencia de degradación. El catalizador CX_{BV50%} logró una degradación del 97.7% de TTC en 8 h, superando claramente al catalizador CX_{BV30%}. Este comportamiento confirma la sinergia entre la fotocatálisis y el EF, permitiendo una generación más eficiente de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y otras especies oxidantes reactivas.

Conclusiones

Los resultados revelaron que el material CX_{BV50%} obtuvo la mayor eficiencia, logrando una degradación del 97.7% de TTC en 8 h. Esta investigación constituye una alternativa innovadora para el desarrollo de tecnologías sostenibles y avanzadas en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fármacos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN), Agencia Estatal de Investigación (AEI): PID2021-127803OB-I00, CNS2023-144680, RYC2020-029301-I y Junta de Andalucía (DGF_PLSQ_2023_00183).

Referencias

- [1] Y. Amangelsin, Y. Semenova, M. Dadar, M. Aljofan, G. Bjørklund, The Impact of Tetracycline Pollution on the Aquatic Environment and Removal Strategies, *Antibiotics* 2023, Vol. 12, Page 440. 12 (2023) 440. <https://doi.org/10.3390/ANTIBIOTICS12030440>.
- [2] A.I. Moral-Rodríguez, L.D. Ramírez-Valencia, E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, Green synthesis of BiVO_4 /Eco-graphene nanostructures for the elimination of sulfamethoxazole by adsorption and photo-degradation using blue LED light, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118120>.



Óxido de grafeno funcionalizado como nanotransportador para la liberación selectiva de fármacos antitumorales

A. López Pérez, I. Rodríguez Pastor, G. Da Rocha De Souza, I. Martín Gullón

Instituto Universitario de Ingeniería de Procesos Químicos. Universidad de Alicante. Alicante, España.

adelia.lopez@ua.es

Palabras clave: óxido de grafeno, biomedicina, transportador de fármaco, funcionalización.

Introducción

El cáncer continúa representando un gran desafío debido a la baja selectividad y los efectos secundarios asociados a las terapias convencionales. Para superar estas limitaciones, la nanotecnología ha emergido como una estrategia innovadora que permite la entrega controlada y específica de fármacos. En particular, el óxido de grafeno (GO) destaca por su alta superficie específica y su facilidad de funcionalización química, características que facilitan su uso como nanotransportador [1]. Por ejemplo, la modificación de este material con polímeros como la polietilenimina (PEI) mejora la estabilidad coloidal del sistema haciéndolo más estable [2], mientras que la incorporación de ácido fólico (FA) permite un direccionamiento activo hacia las células tumorales que presentan receptores de folato, aumentando así la selectividad terapéutica [3].

En el presente trabajo se sintetizó un nanotransportador basado en GO funcionalizado con PEI y FA, cargado con diferentes cantidades de naringenina, un flavonoide natural con propiedades anticancerígenas, actuando como fármaco. Este sistema busca aprovechar la alta capacidad de carga y funcionalización del GO, combinándola con la especificidad del ácido fólico y la mayor captación celular que proporciona el PEI, con el objetivo de potenciar la eficacia terapéutica y minimizar los efectos secundarios asociados a la administración convencional de naringenina.

Experimental

El óxido de grafeno (GO) se sintetizó mediante el método de Hummers-Offeman, empleando grafito expandido. Posteriormente, se funcionalizó con PEI y FA en una proporción 1:1:1 en masa. Para ello, se preparó inicialmente una suspensión de GO en agua empujando ultrasonidos para la dispersión. Luego, se agregó PEI a la mezcla y se agitó durante 10 minutos. Seguidamente, se añadió FA y la mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas. Después, se centrifugó, se lavó varias veces con agua y se secó, obteniéndose GO-PEI-FA.

Para la carga del fármaco, se mezcló NAR (en etanol) con GO-PEI-FA húmedo en proporciones NAR:GO de 1:1, 1:2 y 1:3. Tras 24 horas de agitación y separación, se evaluó la encapsulación del fármaco por espectroscopía UV-Vis. A la muestra con mayor carga de fármaco se le realizó un ensayo de liberación en PBS a 37 °C durante 24 horas.

Finalmente, todas las muestras se caracterizaron mediante XPS, XRD, TGA, TEM, potencial zeta y análisis elemental.

Resultados y discusión

Tras la funcionalización del óxido de grafeno (GO) con PEI y FA, como se muestra en la Figura 1A, se observó un incremento significativo en las contribuciones de los picos XPS a 285,5 eV y 287,5 eV, de un 13,9% y 8,9% respectivamente. Estos picos se asocian con la presencia enlaces C-N e hidroxilos (C-OH) para la primera contribución, y grupos carbonilo (C=O) para la segunda, evidenciando la formación de enlaces amida entre los grupos carboxilo del GO y los grupos amina de PEI y FA. Este proceso fue confirmado mediante análisis XPS, que mostró un aumento del 8,9% en el porcentaje atómico de nitrógeno tras la funcionalización, elemento ausente en el GO original.

Por otro lado, la incorporación del fármaco naringenina (NAR) a las muestras funcionalizadas resultó en eficiencias de encapsulación del 25,22%, 29,44% y 34,55% para las relaciones NAR:GO de 1:1, 1:2 y 1:3, respectivamente. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) corroboraron la adsorción del fármaco sobre la superficie de las láminas de GO.

Finalmente, el ensayo de liberación mostró que el sistema libera el fármaco de manera sostenida, alcanzando un porcentaje del 21,2% de naringenina liberada tras 24 horas.

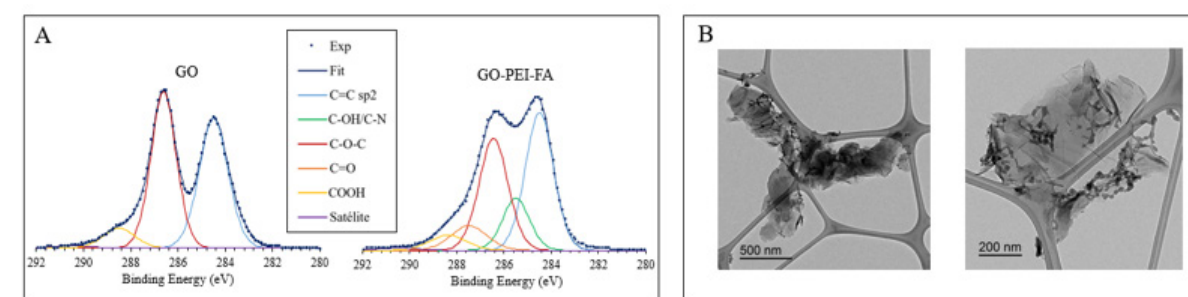


Figura 1. A) Espectro C1s obtenido en XPS de las muestras GO y GO-PEI-FA B) Imágenes obtenidas en TEM de la muestra con naringenina NAR:GO 1:1

Conclusiones

Se diseñaron nanopartículas de óxido de grafeno funcionalizadas con PEI y FA, confirmándose una incorporación efectiva mediante la caracterización empleada. La funcionalización mejoró la estabilidad coloidal y la capacidad de encapsulación del fármaco naringenina. El sistema liberó un 21,2% en 24 h a pH neutro, evidenciando una liberación controlada y sostenida, significando una estrategia prometedora para terapias dirigidas basadas en nanomateriales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de investigación ECO-GRAPH-APPS, referencia PID2023 150761OB C22, financiado por MICIU/AEI /10.13039/501100011033 y por FEDER, UE.

Referencias

- [1] Liu J., Cui L., Losic D., Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia*, 2013; 9:9243–9257.
- [2] Chen B., Liu M., Zhang L., Huang J., Yao J., Zhang Z., Polyethylenimine-functionalized graphene oxide as an efficient gene delivery vector. *J Mater Chem*, 2011; 21:7736–7741.
- [3] Zhao X., Liu P., Biocompatible graphene oxide as a folate receptor-targeting drug delivery system for the controlled release of anti-cancer drugs. *RSC Adv*, 2014; 4:24232–24239.

Carbón activado a partir de residuos de romero como catalizador en el proceso electro-fenton para el tratamiento de aguas

A. Dira^{1,2}, A. Elmouwahidi², E. Bailón-García², F. Carrasco-Marín², E. Gharibi¹

¹ Laboratorio de Química Aplicada y Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad Mohammed I, BP 717, Oujda 60000, Marruecos.

² Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente-Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España.

aelmouwahidi@ugr.es

Palabras clave: romero, carbón activado, electro-Fenton, tratamiento de aguas.

Introducción

La contaminación del agua por contaminantes emergentes, a menudo resistentes a los tratamientos convencionales, representa un desafío importante. Para enfrentarlo, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y, en particular, el proceso Electro-Fenton (EF), han demostrado ser eficaces gracias a la generación in situ de radicales hidroxilos capaces de degradar estos compuestos orgánicos estables [1]. En este contexto, el carbón activado (CA) se utiliza ampliamente por sus propiedades catalíticas y electroquímicas, y su rendimiento puede mejorarse mediante modificaciones como el dopado o la impregnación con metales [2,3]. Actualmente, el interés se centra en los CA derivados de biomasa renovable, como los residuos agrícolas, que ofrecen una alternativa ecológica a los materiales tradicionales. Entre ellos, los residuos de romero, ricos en lignina y poco valorizados, presentan un gran potencial, aunque han sido poco estudiados. Este trabajo tiene como objetivo producir y optimizar carbones activados a partir de hojas y tallos de romero mediante pirólisis bajo atmósfera de nitrógeno, seguida de una activación con CO₂, con el fin de emplearlos como catalizadores en el proceso EF para el tratamiento sostenible de aguas residuales.

Experimental

Los residuos de romero (hojas, H, y tallos, T) se transformaron en carbón activado mediante pirólisis a 600 °C y activación con CO₂ a 800 °C durante distintos tiempos (15, 30 y 60 min). Las muestras obtenidas se etiquetaron como CA-X-Y, donde X indica el tipo de residuo, H o T, e Y el tiempo de activación. Se caracterizaron con DRX, SEM-EDX y BET para analizar su estructura, morfología y porosidad. Se evaluó el impacto del tiempo de activación para optimizar las propiedades texturales. Finalmente, se compararon los resultados entre H y T para su aplicación en el proceso EF.

Resultados y discusión

Los carbones activados de tallos (CA-T) mostraron una estructura amorfa estable con picos anchos característicos del carbono turbostrático. En cambio, los de hojas (CA-H) desarrollaron fases minerales cristalinas con la activación prolongada, debido a su mayor contenido inorgánico.

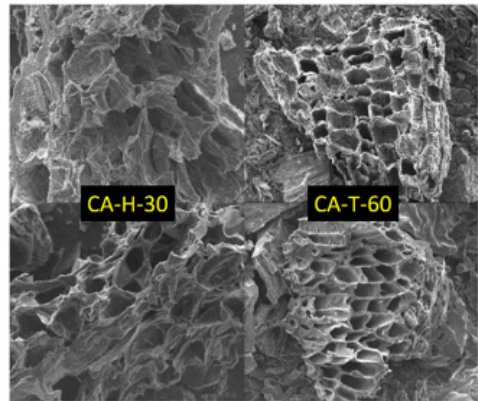


Figura 1. SEM de los carbones activados.

Los CA-H mostraron poros bien desarrollados a los 30 minutos, pero colapso estructural a los 60 minutos por sobre activación. En cambio, los CA-T mantuvieron una porosidad homogénea y estable incluso con activación prolongada, gracias a su alto contenido en lignina. La activación óptima fue de 30 minutos para hojas (212 m²/g) y de 60 minutos para tallos (675 m²/g), Tabla 1. Los tallos mostraron una porosidad y superficie tres veces mayores que las hojas, lo que se correlaciona con su mejor estabilidad térmica.

El carbón activado de romero puede actuar como cátodo, catalizador y adsorbente en el proceso EF. Su porosidad, grupos funcionales y conductividad facilitan la generación de radicales •OH y la degradación eficiente de antibióticos en aguas residuales.

Conclusiones

Este estudio logró producir carbón activado de alto rendimiento a partir de residuos de romero, destacando el derivado de tallos por su mayor área superficial y microporosidad. El carbón de tallos mantiene una estructura amorfa estable, a diferencia del de hojas que forma fases minerales con activación prolongada. Los materiales optimizados muestran gran potencial en el proceso Electro-Fenton por su adsorción y actividad catalítica. Así, ofrecen una solución sostenible para eliminar antibióticos en aguas residuales.

Agradecimientos

A. Dira expresa su sincero agradecimiento al CNRST de Marruecos por la beca de doctorado PASS.

Referencias

[1] Oturan N, Oturan M. A, Electro-fenton process: Background, new developments, and applications. In Electrochemical water and wastewater treatment (pp. 193-221), Butterworth-Heinemann; 2018.

[2] Zhou X, Zhu Y, Niu Q, Zeng G, Lai C, Liu S, Liu J, New notion of biochar: A review on the mechanism of biochar applications in advannced oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 2021; 416, 129027.

[3] Fajardo-Puerto E, Elmouwahidi A, Amaro-Gahete J, Pérez-Cadenas M, Bailón-García E, Pérez-Cadenas A. F, Carrasco-Marín F, bifunctional catalysts based on carbon-coated manganese microspheres applied in the heterogeneous electro-fenton process for tetracycline degradation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025; 115725.



BiOBr/ECO-Grafeno/Ag soportado sobre xerogeles de carbono dopados como electrodos polifuncionales para la eliminación de contaminantes emergentes mediante el proceso electro-fenton foto-asistido

García-Rodríguez, Antonio; Moral-Rodríguez, Adriana Isabel; Pérez-Cadenas, Agustín; Carrasco-Marín, Francisco; Bailón-García, Esther

Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica—Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente-Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071 Granada, Spain.

amoral@ugr.es

Palabras clave: electro-Fenton, electrodos polifuncionales, descontaminación, contaminantes emergentes.

Introducción

La eliminación de contaminantes emergentes en el agua es uno de los principales desafíos en el tratamiento avanzado de aguas residuales, debido a su persistencia, toxicidad y baja eliminación mediante tecnologías convencionales [1]. En este contexto, se propone el desarrollo de un sistema electro-Fenton foto-asistido (EFF) que emplea electrodos polifuncionales como estrategia innovadora para la degradación eficiente de estos compuestos. El trabajo considera la síntesis de fases activas basadas en BiOBr, ecografeno (EG) y nanopartículas de plata (Ag), diseñadas para ser fotoactivas bajo luz visible. Estas fases se obtuvieron mediante el método solvotermal, y aunque inicialmente se planteó su impregnación sobre geles de carbono sintetizados por vía sol-gel (modificados con dopantes nitrogenados o metálicos: Fe o Co) para mejorar su dispersión, finalmente se depositaron directamente sobre láminas de grafito, con el objetivo de optimizar la conductividad y la generación de especies oxidantes.

El sistema integra procesos sinérgicos de adsorción, fotocatálisis y reacciones tipo electro-Fenton, favoreciendo la producción in situ de radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno a través de la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Se plantea la caracterización de las propiedades estructurales, ópticas y electroquímicas de las fases activas, prestando especial atención a su actividad en la ORR y su capacidad para generar radicales hidroxilo en condiciones operativas. Asimismo, se evaluará el comportamiento sinérgico de las fases combinadas en la degradación de tetraciclina (TTC) como fármaco modelo. Este trabajo busca integrar distintas tecnologías de oxidación avanzada en un único sistema funcional, con potencial aplicación en el tratamiento sostenible de aguas residuales contaminadas con compuestos emergentes.

Experimental

El BiOBr, EG y BiOBr Ag se sintetizaron a través de una ruta solvotermal. Los catalizadores obtenidos se designaron de acuerdo al porcentaje en peso de EG (5 %) y de Ag (1 y 3 %) incorporado. Las propiedades de textura de los materiales se determinaron en un equipo de fisisorción de N₂, marca micromeritics TriStar II Plus. La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X (DRX). El sistema Electro-Fenton fotoasistido se basó en una celda de tres electrodos: Ag/AgCl como electrodo de referencia, lámina de platino como contraelectrodo y el BiOBr X% (X=% en peso de Ag o EG) como electrodo de trabajo, empleando irradiación con LEDs azules ($\lambda=465$ nm). El electrodo de trabajo se elaboró aplicando una pasta de BiOBr y PTFE (9:1) sobre una lámina de grafito. Para los ensayos, el electrodo se saturó en oscuridad durante 24 h en una solución de Na₂SO₄ 0.5 M con TTC (17 mg L⁻¹). Luego, la solución se oxigenó durante 30 minutos y se aplicó un potencial de -0.6 V con burbujeo continuo de O₂. Se tomaron alícuotas periódicas y se midió la concentración de TTC por espectrofotometría UV a 357 nm.

Resultados y discusión

Los resultados de caracterización textural de los catalizadores mostraron valores de SBET de 8.6, 6.7, 6.9 y 10.5 m² g⁻¹ para BiOBr, BiOBr 1% Ag, BiOBr 3% Ag y BiOBr 5% EG, respectivamente. El tamaño de cristal (TC) fue de 30.09, 30.10, 29.71 y 27.83 nm. En la Fig. 1a se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de la actividad fotocatalítica del sistema de catalizadores, con el objetivo de elegir el catalizador con el mayor porcentaje de degradación de TTC (%X_{TTC}). Los valores de %X_{TTC} fueron del 85 %, 86 %, 82 % y 81% para BiOBr, BiOBr 1% Ag, BiOBr 3% Ag y BiOBr 5% EG tras 420 min de irradiación. Una vez identificado BiOBr 1 % Ag como el catalizador con la mayor eficiencia, se evaluó su desempeño en la ORR, mostrando la mayor conductividad, actividad electrocatalítica y generación de H₂O₂. Tanto BiOBr como BiOBr 1% Ag siguieron una vía de transferencia de tres electrones ($n \approx 3$), aunque el dopaje con Ag mejoró la eficiencia del proceso y mantuvo una alta selectividad. En las cinéticas de degradación de TTC mediante electro-Fenton, fotocatálisis y foto electro-Fenton, BiOBr 1 % Ag obtuvo valores de %X_{TTC} de 82, 81 y 93 %, respectivamente.



Estos resultados evidencian que el sistema EFF ofrece una sinergia significativa, maximizando tanto la actividad fotocatalítica como electrocatalítica del BiOBr 1% Ag.

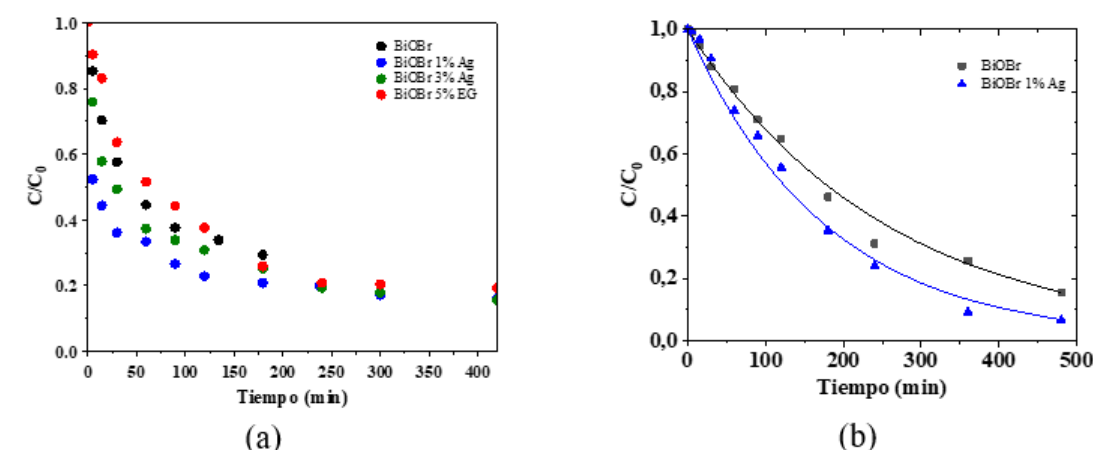


Figura 1. Curva adimensional del decaimiento de la concentración (C/C_0) en función del tiempo para la degradación de TTC: a) fotocatálisis y b) EFF.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores basados en BiOBr dopados con Ag y EG, mediante un método solvotermal. El sistema EFF empleando BiOBr 1% Ag mostró la mayor eficiencia en la degradación de TTC, evidenciando un efecto sinérgico entre los procesos de oxidación avanzada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN), Agencia Estatal de Investigación (AEI): PID2021-127803OB-I00, CNS2023-144680, RYC2020-029301-I y Junta de Andalucía (DGF_PLSQ_2023_00183).

Referencias

- [1] C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón, Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, Journal of Environmental Management. 237 (2019) 408–423. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.02.100>.



Desarrollo de fotobiomateriales para la captura y conversi3n de di3xido de carbono basados en cianobacterias y bioplantillas carbonosas

Dahiana Galeano-Caro¹, Karol Zapata¹, Oscar E. Medina¹, Leonardo Parra¹, Agust3n F. P3rez-Cadenas², Esther Bail3n-Garc3a², Francisco Carrasco-Mar3n², Benjam3n Rojano³, Camilo A. Franco¹ y Farid B. Cortes¹

¹ Grupo de Investigaci3n en Fen3menos de Superficie - Michael Polanyi, Departamento de Procesos y Energ3a, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medell3n, Medell3n 050034, Colombia.

² Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Qu3mi-ca Inorg3nica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Espa1a.

³ Universidad Nacional de Colombia, Sede Medell3n, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Ciencia de Alimentos, Medell3n 050012, Colombia.

afperez@ugr.es

Palabras clave: bio-plantillas carbonosas, fotobiomateriales, econom3a circular, captura y conversi3n de CO₂.

Introducci3n

Reducir la concentraci3n de di3xido de carbono (CO₂) en la atmosfera es uno de los desa- f3os medioambientales m3s importantes de la actualidad. Los bio-materiales han jugado un papel crucial en el marco del desarrollo de tecnolog3as sostenibles, sustentables y eco-amigables [1]. Espec3ficamente las bio-plantillas carbonosas son materiales que se obtienen de fuentes biol3gicas, tales como plantas, microorganismos o algas [2-4]. La alta 3rea su-perficial, la estructura rugosa y su compatibilidad en entorno biol3gicos prometen ser una excelente opci3n para los procesos de captura y conversi3n de CO₂ sostenibles. Adem3s, las cianobacterias, han emergido como agentes potenciales para la bioconversi3n de CO₂, debido a su versatilidad metab3lica, resiliencia ecol3gica y tasas de crecimiento relativa-mente altas las convierten en fuertes candidatas para su incorporaci3n en sistemas de ges-ti3n de carbono dise1ados. En consecuencia, el presente articulo propone por primera vez el desarrollo de fotobiomateriales para la captura y conversi3n de CO₂ basados en bio-plantillas carbonosas obtenidas a partir de hojas verdes funcionalizadas con 3xidos alumi-nio, plata y hierro y cianobacterias para la captura y conversi3n de CO₂.

Metodolog3a

Las hojas de tres especies de 3rboles fueron pretratadas con glutaraldeh3do y posteriormente acidificadas con HCl al 5%. La impregnaci3n de plata (BioAg), hierro (BioFe) y aluminio (BioAl) se realiz3 por el m3todo sol-gel y las muestras fueron pirolizadas a 750 3C en at-m3sfera inerte. La caracterizaci3n incluy3 espectroscop3a Raman, TGA y an3lisis de clorofi-la. El cultivo de cianobacterias se realiz3 en medio BG11. La selectividad de CO₂ se evalu3 empleando un analizador termogravim3trico (TGA) y la conversi3n se evalu3 empleando un equipo LabQuest 2, siguiendo el m3todo de difusi3n.

Resultados

Los espectros Raman confirmaron la presencia de estructuras graf3ticas y amorfas, con el BioAg mostrando menor relaci3n ID/IG (0.49), indicando una red carbonosa m3s ordenada y favoreciendo las interacciones π-π con CO₂. Las capacidades de adsorci3n decrecieron en el orden BioAg (1.46 mmol/g) > BioFe (0.93 mmol/g) > BioAl (0.89 mmol/g) a 30 3C. Los an3lisis TGA mostraron estabilidad t3rmica y desorci3n de CO₂ a temperaturas moderadas, facilitando su regeneraci3n. Las cianobacterias potenciaron la capacidad de adsorci3n y conversi3n de CO₂ del material BioAg, bajo condiciones ambientales de Medell3n, Antio-quia.

Tabla 1. Adsorci3n de CO₂ para los biotemplates sintetizados (BioFe, BioAl y BioAg).

Metal	Interacci3n predominante	Tipo de enlace con CO ₂	Adsorci3n (mmol/g)	Tipo de adsorci3n
Ag	Interacciones estables facilitadas por ox3geno superficial e interac-ciones π- π	Formaci3n de especies tipo O=CO ₂ ^{δ-} - uni3n de ox3genos a sitios de plata	1.46	Fisisorci3n y quimisorci3n
Fe	π-backdonation (orbitales d → orbital π* de CO ₂).	Formaci3n de especies tipo carboxilato y carbonatos en superficies Fe ₃ O ₄	0.93	Fisisorci3n y quimisorci3n
Al	Coordinaci3n del carbono de CO ₂ a centros Al ³⁺ (3cido de Lewis)	Formaci3n de complejos superficiales y polarizaci3n del enlace C=O	0.89	Quimisorci3n



Conclusiones

Los resultados demuestran las ventajas de los materiales carbonosos bioinspirados en la captura y utilizaci3n de CO₂, abriendo nuevas oportunidades para evaluar cianobacterias soportadas en es-structuras de carbono.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto NORHED II por el apoyo econ3mico y a la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de Granada por el apoyo log3stico durante el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

- [¹] Garz3n, J.M., J.P. Rodr3guez-Miranda, and C. Hern3ndez-G3mez, Aporte de la biorremediaci3n para solucionar problemas de contaminaci3n y su relaci3n con el desarrollo sostenible. Universidad y salud, 2017. 19(2): p. 309-318.
- [²] Young, M., et al., Plant viruses as biotemplates for materials and their use in nanotechnology. Annu. Rev. Phytopathol., 2008. 46(1): p. 361-384.
- [³] Shi, Z., et al., Fabrication of nanocomposites and hybrid materials using microbial biotemplates. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2018. 1: p. 79-93.
- [⁴] Roostaei, T., et al., Recent advances and progress in biotemplate catalysts for electrochemical energy storage and conversion. Advances in Colloid and Interface Science, 2023. 318: p. 102958.



Evaluación multisistémica de la biotoxicidad de trazadores convencionales y puntos cuánticos de carbono

S. Rosales¹, K. Zapata¹, J. Lopez², S. Niebles², B. Rojano², F.B. Cortes¹, C.A. Franco¹, E. Bailón-García³, F. Carrasco-Marín³, A.F. Pérez-Cadenas³

¹ Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie - Michael Polanyi, Departamento de Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín 050034, Colombia.

² Grupo de Investigación Química de los Productos Naturales y los Alimentos, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín-Antioquia 050034, Colombia.

³ UGR-Carbon, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente, Universidad de Granada, ES18071 Granada, España.

afperez@ugr.es

Palabras clave: biocompatibilidad; citotoxicidad; CQDs; nanomateriales; proliferación celular.

Introducción

La nanotecnología está ya siendo aplicada en estudios hidrogeológicos, donde se requieren trazadores para describir el movimiento de fluidos a través de formaciones geológicas complejas. Tradicionalmente, estos trazadores incluyen compuestos conocidos por su toxicidad química y radiológica. Por ello, planteamos alternativas más seguras y eficientes. En este contexto, se ha propuesto el uso de puntos cuánticos (Quantum Dots, QDs) y sus análogos de carbono, puntos cuánticos de carbono (Carbon Quantum Dots, CQDs), como nanopartículas trazadoras [1]. Los QDs poseen características ópticas útiles, sin embargo, su síntesis suele requerir metales pesados, mientras que los CQDs presentan propiedades optoelectrónicas similares mucho menos tóxicos, y con una estructura basada en enlaces carbono-carbono híbridos sp² y grupos funcionales con oxígeno o nitrógeno [2]. Hasta donde se sabe, las evaluaciones de toxicidad de nanomateriales se han centrado principalmente en estudios de citotoxicidad, debido a su simplicidad y bajo costo. Sin embargo, un solo tipo de ensayo no proporciona información suficiente para comprender completamente el perfil de seguridad de estos materiales. Por ello, el objetivo principal de este estudio es evaluar la biotoxicidad de nanomateriales tipo cuántico mediante un enfoque multisistémico que abarque diferentes niveles de organización biológica.

Experimental

Para los estudios de biotoxicidad, se evaluaron tres trazadores: un punto cuántico de cadmio-telurio (CdTe-QD) de PlasmaChem, un trazador convencional SB-Tracer basado en ácido benzoico fluorado, y puntos cuánticos de carbono (N-CQD) sintetizados por microondas a partir de ácido cítrico y etilendiamina. Para las pruebas citotóxicas se incluyó el ensayo MTT, en las pruebas genotóxicas se incluyó el test cometa, aberraciones cromosómicas, y la evaluación de intercambio de cromátides hermanas, así mismo se usaron modelos eucariotas, para evaluar la toxicidad en organismos superiores.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los ensayos de citotoxicidad, los cuales revelaron que los CQDs sintetizados a partir de ácido cítrico y etilendiamina exhiben una IC₅₀ superior a 1000 mg/L, clasificándolos como no citotóxicos. En contraste, los otros trazadores demostraron efectos citotóxicos en células CHO, con valores de IC₅₀ de 4.86 mg/L para los CdTe-QDs y 600.06 mg/L para el SB-Tracer. La importancia de incorporar pruebas complementarias más allá de los ensayos MTT se destacó en las evaluaciones de genotoxicidad; mientras que los CQDs no mostraron impacto en el material genético, el SB-Tracer, a pesar de parecer solo levemente citotóxico según los resultados del MTT, afectó significativamente la proliferación celular.

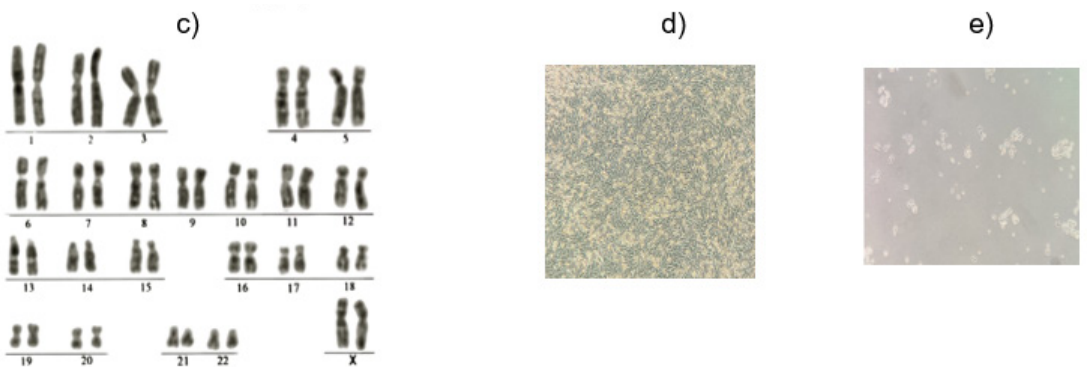
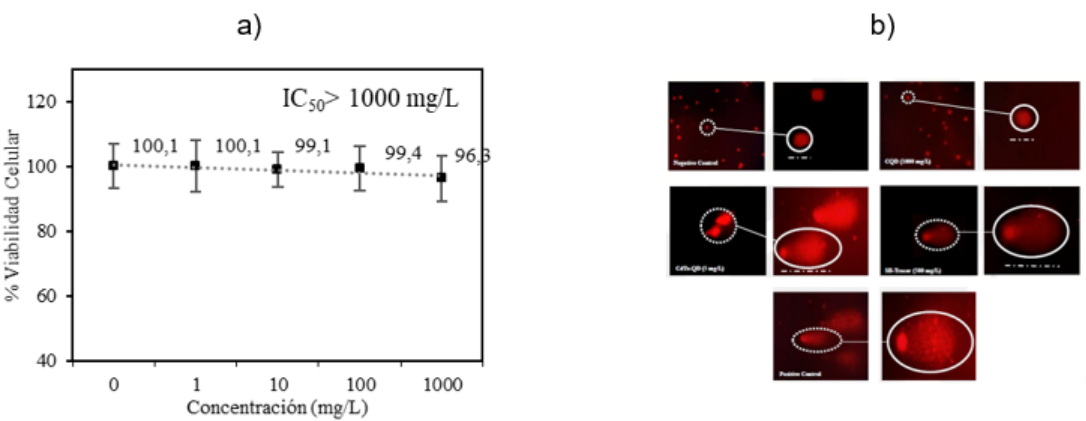


Figura 1. Resultados representativos de las pruebas de biotoxicidad realizadas con los CQDs: a) resultados de la prueba MTT para evaluar citotoxicidad; b) resultados del test cometa para determinar daño en el ADN; c) resultados del análisis de aberraciones cromosómicas; d) proliferación de linfocitos humanos en contacto con CQDs; e) proliferación de linfocitos humanos en contacto con un trazador convencional derivado del ácido fluorobenzoico.

Conclusiones

Este estudio demostró que los CQDs sintetizados a partir de ácido cítrico y etilendiamina son biocompatibles, sin efectos citotóxicos, genotóxicos ni ambientales adversos, a diferencia de los trazadores convencionales evaluados. Estos hallazgos respaldan su uso como alternativa segura y sostenible en aplicaciones donde se requieren trazadores.

Referencias

[1] S. Rosales, O. E. Medina, N. Garzon, K. Zapata, E. A. Taborda, J. C. Ordóñez, et al., "Systematic review of carbon quantum dots (CQD): Definition, synthesis, applications and perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 219, p. 115854, 2025.

[2] S. Rosales, K. Zapata, B. A. Rojano, C. Franco, O. E. Medina, E. A. Taborda, F. B. Cortés, A. Perez-Cadenas, E. Bailón-García and F. Carrasco-Marín, "Effect of the Chemical Nature of the Nitrogen Source on the Physicochemical and Optoelectronic Properties of Carbon Quantum Dots (CQDs)", *Nanoscale Adv.*, 2025, DOI: 10.1039/D5NA00554J.

Low-value coal tar products as precursors of hypercrosslinked polymers for gas separation

A. Castro-Muñiz, C. Díaz, F. Suárez-García, J.I. Paredes
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), C/Francisco Pintado Fe. 26, 33011, Oviedo, España.
alberto@incar.csic.es
Palabras clave: revalorization, coal tar products, porous polymers, gas separation.

Introduction

The development of new porous materials optimized for different advanced technologies has driven the synthesis and preparation of a wide range of materials. Among them, hypercrosslinked polymers (HCPs) have attracted much attention in the last years due to their well-developed inherent porosity. HCPs are usually obtained from pure monomeric aromatic compounds. A much less explored alternative is the use of multi-component mixtures as the precursors. For example, coal tar products (CTPs), which are multi-component mixtures of many different aromatic compounds obtained from the distillation of coal tar, are a group of promising precursors of HCPs.

The present work proposed the direct use of low-value CTPs in the synthesis of a pool of HCPs in a screening approach to produce polymers with a range of properties. The performance of the polymers was evaluated in CO₂ separation processes from binary gas mixtures.

Experimental

The HCPs were synthesized using a “knitting” strategy using the Friedel-Crafts chemistry [1]. Around 20 g of the CTP precursor (see Table 1) was diluted in 1,2-dichloroethane, with formaldehyde dimethyl acetal as a crosslinker and FeCl₃ as a catalyst, in a 1/2/2 molar ratio. The polymerization was carried out in inert atmosphere at 80 °C for at least 1 h, with a yield that exceeded 90 wt.%. The porous texture of the polymers was characterized by N₂ and CO₂ physical adsorption at -196 °C and 0 °C, respectively. The CO₂ adsorption capacity of all synthesized samples was evaluated under sub-atmospheric pressures and at three different temperatures (0, 25, and 50 °C). The gas adsorption selectivity was estimated by applying the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) to the individual (pure-component) CO₂ and N₂ adsorption isotherms [2] measured at 25 and 50 °C.

Results and discussion

The polymers exhibited narrow porosity, making them potentially suitable for CO₂ separation. Thus, their performance as adsorbents for gas separation processes was investigated. To identify the most suitable materials for this purpose, the CO₂ adsorption capacity of all synthesized samples was evaluated under sub-atmospheric pressures (see Table 1). In general, the CO₂ capacity increased with the surface area of the polymers. The highest adsorption capacities were observed for the polymer synthesized from the NO precursor, which exceeded 2 mmol/g at 0 °C. As expected for physisorption processes, the measured adsorption capacity decreased with increasing temperature.

Figure 1 shows the selectivity factors for CO₂ over N₂ at 25 °C and 50 °C, and 1 bar, calculated using IAST based on the pure-component adsorption isotherms of both gases. The symbol represents the selectivity calculated for a dilute CO₂/N₂ mixture with a molar fraction of Y_{CO₂} = 0.15, typical in combustion gas streams. For comparison, the same analysis was carried out on a commercial activated carbon, Filtrasorb® F400, which exhibited lower selectivity factors than those obtained for the HCPs.

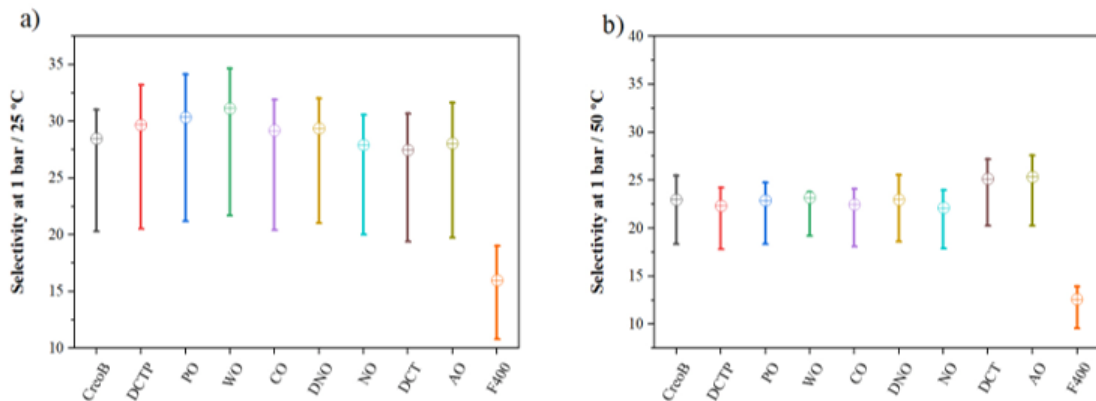


Figure 1. Range of selectivity factors of CO₂ over N₂ in a mixture of both gases for the HCPs at 1 bar and a) 25 °C and b) 50 °C. The dot symbol is the selectivity factor at Y_{CO₂}=0.15.

Table 1. Porous textural parameters derived from N₂ and CO₂ adsorption isotherms and amount of CO₂ adsorbed at 1 bar.

CTP	S _{BET} (m ² /g)	V _{CO2} (cm ³ /g)	Total CO ₂ adsorption (mmol/g)		
			0 °C	25 °C	50 °C
Distilled coal tar pitch (DCTP)	277	0.13	1.53	0.85	0.51
Wash oil (WO)	321	0.15	1.72	1.04	0.64
Chrysene oil (CO)	153	0.12	1.37	0.79	0.47
Phenolic oil (PO)	379	0.14	1.54	0.85	0.50
Creosote B (CreoB)	371	0.16	1.77	0.99	0.59
Naphthalene oil (NO)	484	0.19	2.18	1.17	0.70
Depleted naphthalene oil (DNO)	502	0.17	1.89	0.99	0.59
Distilled coal tar (DCT)	420	0.16	1.88	1.05	0.63
Anthracene oil (AO)	320	0.16	1.87	1.04	0.61

Conclusions

A family of HCPs with varying structural and textural properties was successfully synthesized using low-value CTPs as precursors. The resulting polymers exhibited BET surface areas of up to 500 m²/g with promising performance in the separation of CO₂ from binary gas mixtures, exhibiting reasonably high CO₂ selectivity values.

Acknowledgements

This work has received funding from the Research Fund for Coal and Steel (RFCS) of the European Union (EU) under grant agreement No 101033964. We also acknowledge Bilbaina de Alquitranes S.A. for providing the CTPs used in this work.

References

[1] Li B, Gong R, Wang W, Huang X, Zhang W, Li H, Hu C, Tan B, A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker, *Macromolecules*, 2011; 5:2410–2414.

[2] Myers, AL, Prausnitz, JM, Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, 1965; 11:121–127



Sensor electroquímico basado en materiales de carbono sol-gel para la detección de analitos de interés clínico: monitorización de paracetamol en sudor

Mario Sánchez-Suárez^{1,2}, Marc Parrilla², Ignacio Cameán¹, Ana Arenillas¹, Karolien De Wael², Natalia Rey Raap¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC. Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, España.

² Antwerp Engineering, Photoelectrochemistry and Sensing (A-PECS), Department of Bioscience Engineering, University of Antwerp, Antwerp, 2020, Belgium.

mario.sanchez@incar.csic.es

Palabras clave: sensor electroquímico, sol-gel, grafeno, paracetamol.

Introducción

La monitorización de fármacos en tiempo real representa un gran avance en medicina personalizada y farmacovigilancia, permitiendo un control terapéutico preciso y la prevención de reacciones adversas [1]. El paracetamol (acetaminofén) constituye uno de los analgésicos y antipiréticos más utilizados mundialmente, requiriendo de un control continuo y estricto de la dosis para evitar efectos adversos graves como el daño renal o hepático, siendo este ultimo la principal causa de insuficiencia hepática tanto en Estados Unidos como en Reino Unido [2,3]. Los métodos tradicionales para la detección de paracetamol en el organismo humano se basan principalmente en la extracción invasiva de sangre, lo que limita su aplicación en la monitorización continua de la salud. Esta limitación ha impulsado el desarrollo de tecnologías no invasivas que permitan una monitorización eficiente y continua de este fármaco. En los últimos años, los sensores electroquímicos basados en el sudor han surgido como una alternativa prometedora para la monitorización no invasiva gracias a su rapidez, sencillez, portabilidad, sensibilidad y asequibilidad, y además la utilización de nuevos nanomateriales está permitiendo mejorar los rendimientos analíticos en este tipo de dispositivos. En este estudio se propone la utilización de un aerogel de grafeno (GA) sintetizado mediante metodología sol-gel con calentamiento a través de microondas [4,5] como una estrategia rápida, eficiente e innovadora para el desarrollo de nuevos materiales de electrodos para su aplicación en sensores electroquímicos de detección de paracetamol.

Experimental

Para llevar a cabo la síntesis del aerogel de grafeno se disolvió resorcinol en una suspensión acuosa de óxido de grafeno bajo agitación magnética durante 30 minutos, tras lo cual se añadió formaldehído y se ajustó el pH a 5 mediante solución acuosa de NaOH. Esta solución precursora se calentó durante 6 horas a 85°C en un horno microondas, donde tuvo lugar la reacción de policondensación sol-gel y la etapa de curado. El material orgánico obtenido se secó por sublimación en un liofilizador bajo vacío a -110°C durante 48 horas después de congelar la muestra con nitrógeno líquido. Posteriormente, el aerogel se carbonizó en un horno tubular a 1000°C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 50°C min⁻¹ bajo atmósfera de nitrógeno. El material preparado se caracterizó en cuanto a su química, porosidad, y conductividad eléctrica. Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando electrodos serigrafiados modificados con una tinta que incluye el aerogel de grafeno, agua y etanol como disolventes y Nafion como ligante, y se llevaron a cabo mediciones empleando técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada y cronoamperometría para medir paracetamol en sudor artificial y sudor real, así como un estudio de sus posibles interferentes.

Resultados y discusión

El aerogel de grafeno sintetizado presenta características excepcionales que combinan propiedades habitualmente opuestas: alta porosidad y excelente conductividad eléctrica. La caracterización textural reveló un área superficial BET de 380 m² g⁻¹, con un volumen de microporos de 0,14 cm³ g⁻¹ y un área externa de 261 m² g⁻¹, indicando una estructura porosa jerárquica. El análisis por SEM confirmó una estructura 3D porosa compuesta por láminas de grafeno interconectadas proporcionando una extraordinaria conductividad eléctrica de 1970 S m⁻¹. La modificación de electrodos serigrafiados comerciales con el aerogel de grafeno produjo mejoras significativas en el comportamiento electroquímico, reduciendo el potencial de oxidación del paracetamol en un 40 % y aumentando la corriente de pico de oxidación en un 225 %. Este comportamiento transforma el mecanismo de detección, pasando de ser un proceso controlado por difusión a uno dominado por adsorción. Este efecto probablemente se deba a la contribución de la capacitancia de la doble capa en el aerogel de grafeno, cuyo valor es de 400 µF cm⁻², ~ 900 veces superior al electrodo sin modificar. El sensor optimizado mostró parámetros analíticos interesantes utilizando voltamperometría de onda cuadrada, alcanzando una sensibilidad de 0,73 µA µM⁻¹, un límite de detección de 1,3 µM y un límite de cuantificación de 3,9 µM en el rango lineal de 2,5-25 µM.



Además, también mostró una buena respuesta al ser sometido a la presencia de especies interferentes, como cafeína, ácido ascórbico, ácido úrico, triptófano y tirosina, validando así su selectividad. El testeo con muestras reales confirmó la aplicabilidad práctica del sensor, donde en sudor real (pH 7,8) diluido en proporción 1:3, el sensor alcanzó una sensibilidad de 0,35 µA µM⁻¹, un límite de detección de 1,8 µM y un límite de cuantificación de 5,4 µM.

Conclusiones

El material desarrollado combina de manera única propiedades habitualmente opuestas como alta porosidad y excelente conductividad eléctrica, proporcionando una plataforma analítica versátil con resultados de sensibilidad y límites de detección y cuantificación competitivos. Los resultados demuestran que la modificación de electrodos comerciales con aerogel de grafeno transforma fundamentalmente el mecanismo de detección electroquímica, mejorando significativamente tanto la sensibilidad como la selectividad del sistema. La validación exitosa en muestras de sudor real confirma el potencial de esta tecnología para aplicaciones de monitorización continua portátil, contribuyendo a la prevención de sobredosis de paracetamol y el daño hepático asociado.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Proyecto PID2022-139493OA-100 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER-UE. MSS agradece al MICINN por su contrato predoctoral PRE2021-098471, NRR agradece a las ayudas RyC2021-031456-I y CNS2023-144627 financiadas por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

[1] Silva L, Pacheco T, Araújo E, Duarte RJ, Ribeiro-Vaz I, Ferreira-da-Silva R. Unveiling the future: precision pharmacovigilance in the era of personalized medicine. *Int J Clin Pharm* 2024;46:755. <https://doi.org/10.1007/S11096-024-01709-X>.

[2] Rotundo L, Pysopoulos N. Liver injury induced by paracetamol and challenges associated with intentional and unintentional use. *World J Hepatol* 2020;12:125. <https://doi.org/10.4254/WJH.V12.I4.125>.

[3] Arshad MA, Bangash MN. Acute liver failure following paracetamol overdose. *J Intensive Care Soc* 2021;23:244. <https://doi.org/10.1177/17511437211007777>.

[4] Juárez-Pérez EJ, Calvo EG, Arenillas A, Menéndez JA. Precise determination of the point of sol-gel transition in carbon gel synthesis using a microwave heating method. *Carbon N Y* 2010;48:3305–8. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.05.013>.

[5] dos Santos-Gómez L, García JR, Montes-Morán MA, Angel Menéndez J, García-Granda S, Arenillas A, et al. Ultralight-Weight Graphene Aerogels with Extremely High Electrical Conductivity. *Small* 2021;17:2103407. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202103407>.



Carbocatalizadores ácidos en la síntesis verde de dihidroquinazolinonas

M. Al Bahri¹, A. J. López Peinado¹, M. Adame-Pereira², Carlos J. Durán-Valle^{2*}, E. Pérez-Mayoral^{1*}

¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Avenida Esparta s/n, Ctra. de Las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España.

² Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto Universitario de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad (IACYS), Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas s/n, 06006 Badajoz, España.

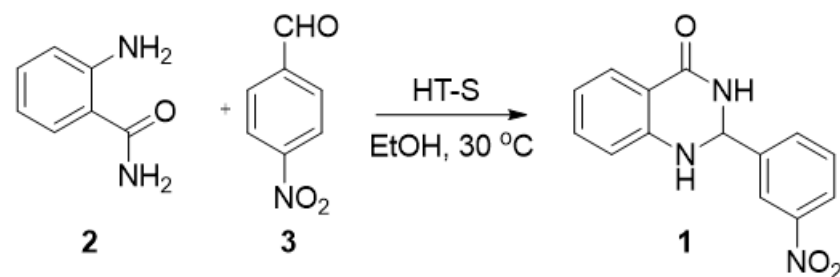
alopez@ccia.uned.es

Palabras clave: dihidroquinazolinonas, carbones ácidos, síntesis sostenible.

Introducción

Los heterociclos nitrogenados están presentes en una amplia variedad de productos naturales con actividad biológica, así como en fármacos sintéticos y productos farmacéuticos [1]. Concretamente, las 2,3-dihidroquinazolinonas son N-heterociclos que presentan actividad antiviral, anticancerígena, antimicrobiana, antihipertensiva, antiinflamatoria, antihistamínica, entre otras, por lo que se trata de compuestos de gran relevancia para la industria farmacéutica.

En esta comunicación se presenta una familia de catalizadores basados en materiales de carbón derivados de biomasa, de carácter ácido, activos en la síntesis sostenible y selectiva de 2,3-dihidroquinazolinonas 1, a partir de 2-aminobenzamida 2 y 4-nitrobenzaldehído 3, en condiciones suaves de reacción (Esquema 1). Se trata de una serie de catalizadores carbonosos, de fácil preparación y altamente eficientes en la síntesis objeto de estudio.



Esquema 1. Síntesis de 2,3-dihidroquinazolinona 1, a partir de 2-aminobenzamida 2 y 4-nitrobenzaldehído 3, catalizada por HT-S, a 30 °C, en EtOH.

Experimental

Catalizadores. Los materiales investigados se prepararon por el método hidrotermal a partir de sacarosa (HT): i) con posterior tratamiento con H₂SO₄ (HT-S) y ii) en presencia de un carbón comercial (Norit; NHT) con posterior tratamiento con H₂SO₄ (NHT-S) [2]. Los materiales se caracterizaron mediante adsorción de N₂, análisis elemental, FTIR y XPS, entre otras técnicas.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una disolución de 2-aminobenzamida 2 (1 mmol) y 4-nitrobenzaldehído 3 (1 mmol), a 30 °C, se le añadió el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con EtOH (5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de 2 transformada a cada tiempo de reacción determinada por ¹H RMN.

Resultados y discusión

Todos los materiales carbonosos preparados resultaron activos en la síntesis de la 2,3-dihidroquinazolinona 1. La reacción transcurre con altos valores de conversión, observándose que tanto la cantidad de catalizador empleada como la temperatura de reacción tienen un impacto directo en la selectividad a 1.

La acidez del catalizador desempeña un papel crucial en el transcurso de la reacción. En presencia catalizador HT-S (pH = 1.9 y un 24% de oxígeno) se obtuvo la dihidroquinazolinona 1 con rendimiento cuantitativo en tan solo 60 min de tiempo de reacción. Sin embargo, en presencia de NHT-S (pH = 4.4 y un 5.6% de oxígeno) ambas la conversión y selectividad disminuyen considerablemente. Todo parece indicar que los grupos oxigenados de azufre, particularmente los grupos sulfónicos o sulfato, detectados por espectroscopía IR, son fundamentales para que la reacción tenga lugar. No solo confieren y modulan la acidez del catalizador, sino que también optimizan las interacciones superficiales.



Conclusiones

En este trabajo se presenta una serie de catalizadores ácidos derivados de biomasa para la síntesis sostenible y selectiva de 2,3-dihidroquinazolinonas. La eficiencia catalítica depende de la cantidad de catalizador, la temperatura y, fundamentalmente, de la acidez y, por tanto, de los grupos oxigenados. El catalizador HT-S destacó por su alta actividad, logrando conversiones totales en tiempos cortos de reacción, posicionando a estos materiales como catalizadores muy prometedores para una química más verde.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Ref. PID2021-126579OB-C32).

Referencias

[1] Polshettiwar V. and Varma, R. S. Curr. Opin. Drug Discovery Dev. 2007; 10: 723.

[2] Moreno L., Pardo-Botello R., Durán-Valle C. J., Adame-Pereira M., Cintas P., Chan L., Cantillo D. and Fernando Martínez R. Appl. Sci. 2025; 15:807.

Grafito de alta superficie como soporte de materiales de doble función para la captura de CO₂ y su conversión a CH₄

E. García-Bordejé^{1*}, J. M. Conesa^{2,4}, V. Bordejé, I. Rodríguez-Ramos^{2,4}, A. Guerrero-Ruiz^{3,4}

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

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, Spain.

³ Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Madrid, Spain.

⁴ Grupo de Diseño y Aplicación de Catalizadores Heterogéneos, Unidad Asociada UNED-CSIC (ICP), Spain.

jegarcia@icb.csic.es

Palabras clave: grafito de alta superficie, materiales de doble función, captura de CO₂, metanación.

Introducción

Los materiales de doble función (DFM) para la captura y conversión de CO₂ combinan ambos procesos usando un sólo material y un sólo reactor. De manera que se intensifica el proceso con una transferencia de masa y calor mejoradas. Además, se evitan los costos de presurización y transporte de CO₂ generados en los procesos convencionales en los que la captura y utilización (CCU) se realizan en distintos sitios. DFMs se han usado ampliamente para la captura del CO₂ de gases de chimenea a altas temperaturas (300-500 °C) [1-3]. Más recientemente, la captura de CO₂ directa del aire (DAC) está ganando interés debido a que se ha propuesto como una tecnología que conduce a emisiones negativas de CO₂ [4]. Sin embargo, se han aplicado raramente para DAC [5] debido principalmente a los retos que plantea la gran dilución del CO₂ y a los altos costos de regeneración. En este trabajo, hemos preparado DFMs basados en un metal alcalino (Cs) o alcalinotérreo (Cs) soportados en grafito de alta superficie. Dichos DFMs se han caracterizado y se ha estudiado la influencia del tipo de metal básico, su porcentaje y la temperatura de regeneración en ciclos de captura y metanación.

Experimental

DFMs bimetalicos Ru-Cs y Ru-Ba con diferentes cargas de alcalinos se han soportado en grafito de alta superficie (de Timcal) manteniendo una carga de Ru constante del 3% en peso. Los DFMs se caracterizaron por TEM, fisisorción de N₂, XRD, TPR y XPS. La captura de CO₂ se realizó haciendo pasar una corriente de 60 ml/min de aire sintético (400 ppm CO₂, 21% O₂ and Ar to balance) a temperatura de 40 °C sobre 70 mg de DFM diluido con SiC. También se ha estudiado el efecto de introducir humedad en el aire. Para la metanación/regeneración, se pasaron 60 ml/min de 20% H₂ in Ar mientras se calentaba a una velocidad de 10 °C/min hasta 300 °C manteniendo la temperatura final durante 30 min.

Resultados y discusión

En el Ru-Ba no se observó una mejora de la captura al aumentar la proporción de alcalino de (1:1) a (1:2), mientras que con el Ru-Cs si aumentaba la captura con el porcentaje de metal alcalino. Se realizaron 25 ciclos de captura regeneración con las mejores estequiometrias de cada metal (Figura 1). Descartando los 5 primeros ciclos de estabilización, los DFM tenían un comportamiento cíclico estable al menos hasta los 25 ciclos que se estudiaron. El Ru-Cs capturaba alrededor de 410 µmol g⁻¹ mientras que el RuBa capturaba 100 µmol g⁻¹.

La dispersión del Ru era similar en ambos DFMs con tamaños medios de partículas de Ru de 2 nm. Sin embargo, la dispersión del Cs era mejor que la de Ba como demostró la caracterización por XRD. Los gases emitidos durante la regeneración a temperatura programada demostraron que el Ru-Ba es activo en la metanación a temperaturas más bajas (figura 2a) lo que explica la desorción despreciable de CO₂ (figura 1a). Sin embargo, algunos carbonatos de Ba se descomponen a temperaturas superiores a 300 °C (figura 2b). Esto junto con la peor dispersión de Ba explica el peor comportamiento cíclico del Ru-Ba en comparación con el Ru-Cs (figura 1).

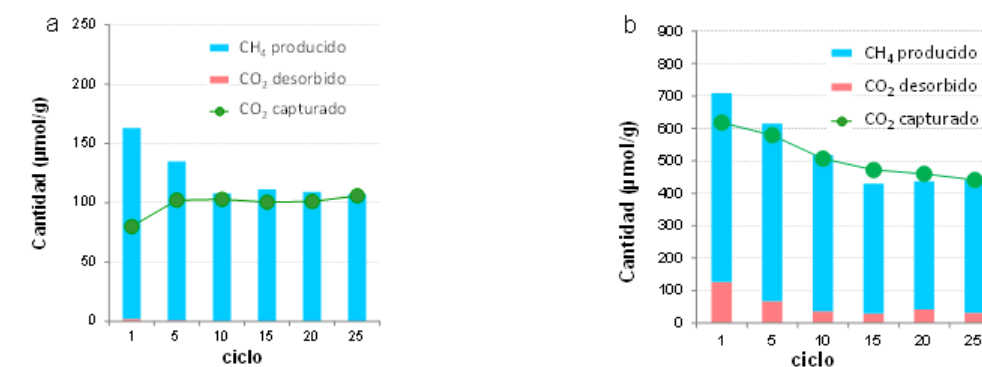


Figura 1. Cuantificación de los gases en ciclos de captura-regeneración para las mejores estequiometrias de cada alcalino (a) RuBa(1:1) y (b) RuCs (1:2).

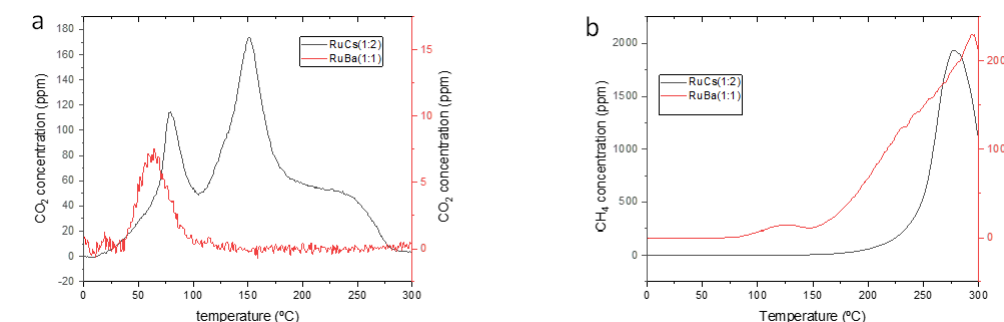


Figura 2. CO₂ y CH₄ emitidos durante la reducción a temperatura programada.

Conclusiones

Catalizadores de Ru-Ba y Ru-Cs se han soportado en grafito de alta superficie (HSAG). Si bien el Ru está bien disperso (tamaño medio=2nm), el Cs se dispersa mejor que el Ba lo que se traduce en una mayor captura del Ru-Cs que muestra un comportamiento estable durante al menos 25 ciclos. Aunque el Ru-Ba captura menos porque no se regenera completamente es más activo en la conversión de CO₂ a CH₄.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y de FEDER, UE a través del proyecto PID2023 146481OB-I00 y del Gobierno de Aragón (Grupo Reconocido DGA T03_17R).

Referencias

- [1] Duyar M.S., Treviño A., Farrauto R.J., Appl. Catal. B: Environ. 2015; 168–169: 370–376.
- [2] Hu L., A. Urakawa, A., J. CO₂ Util., 2018; 25: 323–329.
- [3] García-Bordejé E., Dongil A.B., Moral J., Conesa J.M., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I., J. CO₂ Util. 2023; 68: 102370.
- [4] Gasser, G.T.; Tachiiri T.; Jones C.D. and Ciais P., Nat. Comm., 2015; 6: 7958.
- [5] Jeong-Potter C., Farrauto R., Appl. Catal. B: Environ., 2021; 282: 119416.

Síntesis y evaluación fotocatalítica de composites de xerogeles de carbono con óxido de zinc para la degradación de tetraciclina

Genesis D. Valdez-García¹, Agustín F. Pérez-Cadenas², Roberto Leyva-Ramos¹, Francisco Carrasco-Marín², Esther Bailón-García²

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Dr. M. Nava 6, San Luis Potosí, S.L.P., 78210, México.

² Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica-Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente (UEQ-UGR)-Universidad de Granada, 18071 Granada, España.

estherbg@ugr.es

Palabras clave: tetraciclina, xerogeles de carbono, óxido de zinc, fotocatalisis.

Introducción

En los últimos años, el uso excesivo de antibióticos y su descarga inadecuada al medioambiente han generado una creciente preocupación a nivel mundial, debido a que su presencia en cuerpos de agua representa un riesgo significativo para el medio ambiente y la salud pública. Uno de los antibióticos más utilizados es la tetraciclina (TTC), este fármaco, incluso a bajas concentraciones puede bioacumularse e inducir resistencia bacteriana [1]. Ante esta problemática, la fotocatalisis asistida por luz azul se considera una tecnología prometedora para la degradación de fármacos en medio acuoso. El objetivo de este trabajo es sintetizar materiales compuestos basados en xerogeles de carbono (XC) con óxido de zinc (ZnO), diseñados como fotocatalizadores eficientes para la degradación de TTC bajo luz azul.

Experimental

Los xerogeles de carbono se sintetizaron mediante polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído en emulsión inversa, empleando Na_2CO_3 como catalizador. Posteriormente, se sometieron a un proceso de secado y carbonización a distintas temperaturas en atmósfera inerte. El óxido de zinc (ZnO) se incorporó a la matriz carbonosa por dos métodos: impregnación incipiente y síntesis hidrotermal in situ a partir de una solución precursora de zinc, seguida de tratamiento térmico. Los materiales compuestos obtenidos se caracterizaron mediante DRX, XPS, Raman, SEM, análisis de fisisorción de nitrógeno y espectroscopía UV-Vis. La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo mediante ensayos de degradación de tetraciclina en medio acuoso bajo irradiación con luz azul, monitoreando la cinética del proceso por espectrofotometría UV-Vis.

Resultados y discusión

Se estudiaron los efectos de la temperatura de carbonización del xerogel y el método de incorporación del ZnO a la matriz carbonosa, observándose impactos directos sobre la morfología y las propiedades de textura. La elevada área superficial del xerogel carbonizado favoreció una mejor dispersión del ZnO. La caracterización morfológica (Figura 1) mostró que los xerogeles carbonizados presentan una morfología esférica y el ZnO forma nanobarras hexagonales. En los materiales compuestos ZnO/CX se observaron ambas estructuras, aunque con diferencias según el método de síntesis: la impregnación incipiente provocó aglomeración del ZnO sobre las microesferas, mientras que la síntesis in situ permitió mantener ambas fases bien diferenciadas.

Adicionalmente, se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores, los cuales evidenciaron una fuerte absorción en la región UV-Vis. A partir de estos espectros se determinaron los valores de energía de banda prohibida (E_g) mediante el método de Kubelka-Munk, los cuales fueron de 3.21, 3.03, 2.98, 2.95 y 2.87 eV para ZnO, CX7-ZnO-Is, CX6-ZnO-II, CX6-ZnO-Is y CX7-ZnO-II, respectivamente (Figura 2 a). Dichos resultados confirmaron la respuesta óptica de los materiales y evidencian una reducción en el E_g con respecto al ZnO puro, atribuida a la interacción con la matriz carbonosa.

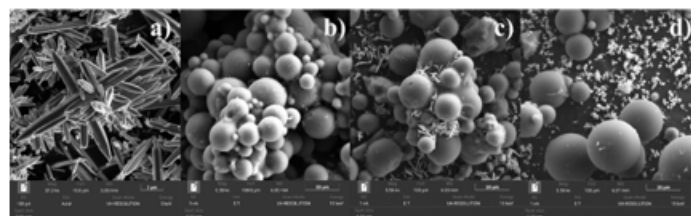


Figura 1. Imágenes SEM de a) ZnO, b) CX-700, c) CX7-ZnO-II y d) CX7-ZnO-Is.

Finalmente, se observó una clara sinergia entre la matriz carbonosa y el ZnO. Los resultados encontrados en las pruebas de fotodegradación demostraron que los composites ZnO/XC lograron una degradación de TTC, superior al 60% después de 180 minutos de irradiación, con cinéticas que siguen un modelo de pseudo-primer orden. Aunque el ZnO puro presentó el mayor porcentaje de degradación, este resultado se atribuyó a la participación de la actividad catalítica del ZnO libre en solución. Esto se corroboró mediante la cuantificación del contenido de zinc disuelto, en este estudio se observó que los composites que contienen únicamente un 20 % en peso de ZnO no presentaron lixiviación significativa, lo cual confirma la estabilidad de la fase activa en los composites.

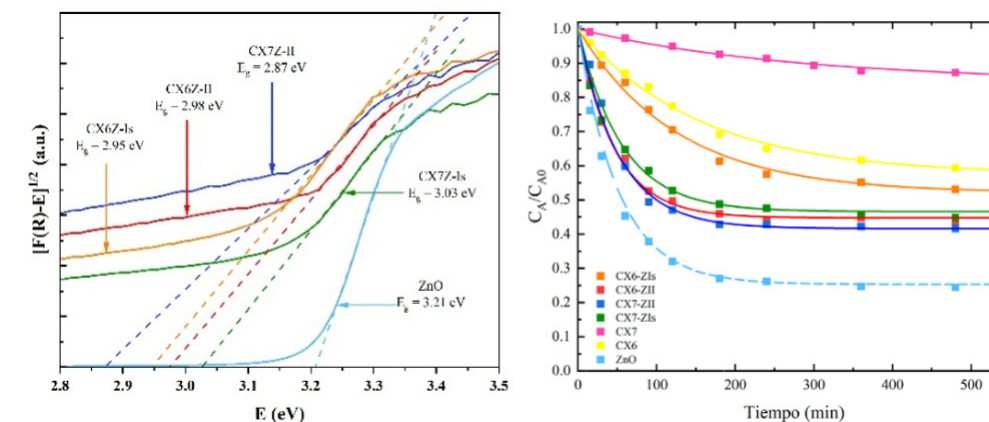


Figura 2. Cálculos de E_g de los materiales en estudio (a) y resultados de la fotodegradación de TTC bajo irradiación con luz azul (b).

Conclusiones

En este trabajo se comprobó que tanto la temperatura de carbonización del xerogel como el procedimiento utilizado para incorporar el ZnO tienen un papel determinante en las características estructurales y funcionales de los materiales obtenidos. La interacción entre la matriz carbonosa y el óxido permitió desarrollar composites con buena estabilidad y capacidad fotocatalítica, destacando su eficacia en la degradación de TTC. Estos hallazgos subrayan el potencial de estos materiales en aplicaciones de tratamiento ambiental.

Agradecimientos

Al SECIHTI, CVU por la beca Postdoctoral otorgada (862206) y al ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) y Agencia Estatal de Investigación (AEI): PID2021-127803OB-I00, CNS2023-144680, RYC2020-029301-I y a la Junta de Andalucía (DGF_PLSQ_2023_00183).

Referencias

[1] Wang F, Wang Z, Zhao Y, Zhang J, Performance of traditional and emerging water-treatment technologies in the removal of tetracycline antibiotics, Catalysts, 14:269.



Degradación de atracina mediante el proceso foto-fenton usando materiales bidimensionales

F.A. Guerrero-Román, F.J. López-Baena, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Pastrana-Martínez

NanoTech - Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España).

franguerrero00@ugr.es

Palabras clave: nitruro de carbono gráfico (*g-C₃N₄*), nitruro de boro hexagonal (*h-BN*), atrazina (ATZ), foto-Fenton.

Introducción

Los efectos del cambio climático han impulsado un notable incremento en el uso de pesticidas en el sector agrícola. Estos agroquímicos pueden llegar a presentar una gran persistencia en el medio ambiente y generar productos de mayor toxicidad, los cuales pueden filtrarse en el suelo llegando a las aguas. Entre estos agroquímicos cabe destacar a la atrazina (ATZ), cuyo uso sigue en aumento pese a sus efectos perjudiciales para el medioambiente y su prohibición en algunas zonas del planeta [1,2]. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) representan una elección competente para la degradación de compuestos orgánicos perseverantes, gracias al uso de radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$), especies altamente reactivas y no selectivas con gran capacidad oxidante. Con el objetivo de poder reducir este contaminante de las aguas, en este trabajo, se han desarrollado fotocatalizadores heterogéneos para su uso en procesos PAOs como el proceso foto-Fenton que sean capaces de eliminar de forma efectiva este contaminante [3].

Experimental

En este trabajo, se han sintetizado catalizadores heterogéneos basados en *g-C₃N₄* y *h-BN* dopados con S y usados como soporte de un 5%wt o 7%wt de Fe. Estos catalizadores fueron ampliamente caracterizados mediante FTIR, XRD, SEM, TEM, TGA, pH_{pzc} , ICP y DRUV. La degradación de la ATZ fue evaluada usando LEDs como fuente de radiación (380-840 nm) en un reactor tipo batch. La actividad de los catalizadores fue determinada bajo mismas condiciones de carga de catalizador y concentración de H_2O_2 . Adicionalmente se analizó el efecto del pH y de distintas concentraciones de H_2O_2 en la degradación de ATZ.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos mediante TGA e ICP muestran que los catalizadores de la serie del *g-C₃N₄* poseen una cantidad de Fe más cercana al valor nominal que los catalizadores de la serie de *h-BN*, además, se puede observar que aquellos catalizadores dopados con S poseen una menor cantidad de Fe que sus análogos no dopados. Los resultados de XRD muestran la aparición de picos entorno a 12.6° y 27.2° , correspondientes a los planos (100) y (002) en los catalizadores de la serie del *g-C₃N₄*, mientras, que para los catalizadores de la serie del *h-BN* muestran la aparición de picos a 26° , 41.7° , 43.95° , 50.25° y 55.10° , correspondientes a los planos (002), (100), (101), (102) y (004). Los resultados de DRUV muestran que los materiales basados en *g-C₃N₄* presentan el máximo de absorción entre 350 y 370 nm y el band gap entre 2,5 y 2,6 eV, mientras que los materiales derivados de *h-BN* poseen el máximo de absorción alrededor de 260 nm y el band gap entre 2,25 y 2,4 eV, con la excepción del catalizador BNS con un valor un de 3,03 eV. En general, los resultados de pH_{pzc} indican el carácter ácido de los catalizadores lo cual favorece la absorción de la forma aniónica de la ATZ en el pH de trabajo. El estudio de la estructura fue evaluado por SEM y TEM. Los catalizadores basados en *g-C₃N₄* presenta una estructura con láminas planas y lisas agregadas entre sí, mientras, que los catalizadores basados en *h-BN* presentan una morfología basada en pequeñas partículas de tamaño 0,5–1 μm , formando una estructura más irregular.

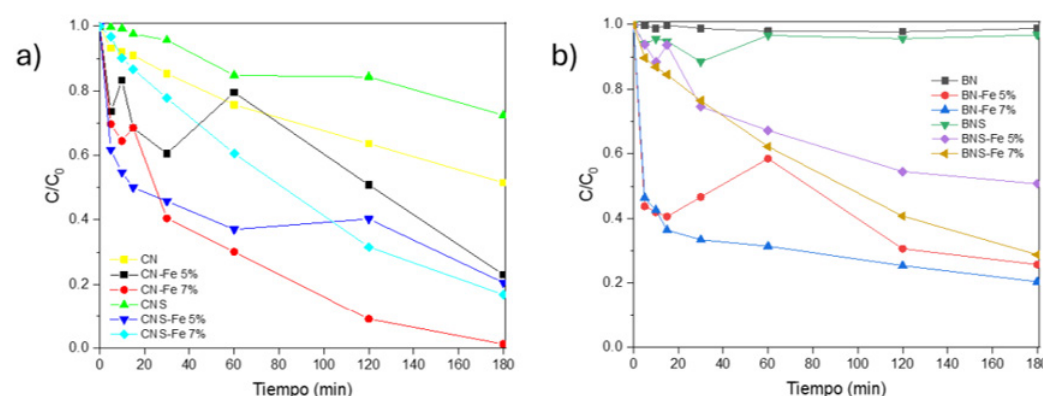


Figura 1. Estudio de la degradación de la ATZ mediante el uso de a) derivados de *g-C₃N₄*, b) derivados de *h-BN*.

En la Figura 1 se muestra la degradación del contaminante ATZ con respecto al tiempo para los derivados de CN y los de BN, respectivamente, destacándose el CN-Fe 7% como el catalizador más eficiente. La eficiencia del catalizador CN-Fe 7% fue evaluada a diferentes valores de pH, siendo a pH ácido (~ 3) donde se observaron los mejores resultados, sin embargo, cabe destacar que a valores de pH natural del catalizador (~ 5) se observa una degradación más lenta pero completa de la ATZ. Al aumentar la cantidad de H_2O_2 , se obtuvo una degradación más rápida y eficiente, sin llegar durante este estudio a valores que perjudiquen la eficiencia del catalizador. El catalizador CN-Fe 7% presentó la mayor eficiencia en la degradación de la ATZ y del carbono orgánico total (COT), mineralizando hasta el 50% de los compuestos orgánicos.

Conclusiones

En este trabajo se han obtenido diferentes catalizadores basados *g-C₃N₄* y *h-BN*, los cuales fueron utilizados como soporte de diferentes cantidades de Fe. Los catalizadores de la serie de *g-C₃N₄* y en especial el CN-Fe 7% mostraron una gran eficacia bajo diferentes condiciones de trabajo. La elevada actividad de este catalizador junto con su disponibilidad comercial y bajo coste, lo posicionan como una opción innovadora para la purificación de aguas contaminadas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Junta de Andalucía – Conserjería de Universidad, Investigación e Innovación - Proyecto P21_00208.

Referencias

- [1] Serrão, J.E., et al., Side-effects of pesticides on non-target insects in agriculture: a minireview. *Sci Nat*, 2022. 109(2): p. 17.
- [2] de Albuquerque, F.P., et al., An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. *Sci Total Environ*, 2020. 700: p. 134868.
- [3] Akerdi, A.G. and S.H. Bahrami, Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. 7(5): p. 103283.



Nuevo composite TiO_2 / Fe_3O_4 / Hydrochar como fotocatalizador para la degradación de tetraciclina

H. Saidia¹, M. Adel², M. Pérez-Cadenas³, F. Carrasco-Marín¹, H. Hamad¹

¹ UGR-Carbon, Materiales Polifuncionales Basados en Carbono, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente, Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071 Granada, España.

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Alexandria University, P.O. Box 426, Ibrahimia, Alexandria 21321, Egypt.

³ Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Av. de Esparta S/N, Las Rozas de Madrid (Madrid), 28232, España.

fmarin@ugr.es

Palabras clave: carbonización hidrotermal, fotocatálisis, TiO_2 , Fe_3O_4 .

Introducción

El carbón preparado por carbonización hidrotermal "hydrochar" ofrece una excelente dispersabilidad y capacidad de aceptación de electrones, lo que lo hace muy adecuado para su aplicación en fotocatálisis[1,2,3]. En este trabajo, se sintetizó un compuesto de TiO_2 - Fe_3O_4 -hydrochar (TFG) en el que el carbón (G) dispersa el Fe_3O_4 y el TiO_2 y mejora la transferencia de carga. El TiO_2 protege el Fe_3O_4 y el Fe_3O_4 actúa como fotocatalizador principal. La muestra TFG se aplicó en la degradación del antibiótico tetraciclina, logrando una fotodegradación eficiente bajo luz visible (7, 2,5 y 1,4 veces superior a la del hydrochar, el TiO_2 (T) y el TiO_2 - Fe_3O_4 (TF), respectivamente) y, además, se pudo realizar la recuperación magnética del catalizador.

Experimental

Se prepararon cuatro materiales, G, F, T y TFG. Las microesferas de carbón (G) se sintetizaron por vía hidrotermal (230 °C, 4 h) partiendo de glucosa y CTBA (bromuro de cetilmetilamonio), a pH básico. La síntesis de Fe_3O_4 (F), se realizó partiendo de una disolución acuosa $\text{FeCl}_3/\text{FeSO}_4$, por precipitación en medio alcalino. La muestra T, TiO_2 , se preparó partiendo de isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) en agitación, usando como disolvente alcohol etílico; el precipitado obtenido se calcinó en aire (400°C/2h). Partiendo de los materiales citados, G, F y T, se preparó la muestra, TF y TFG como mezcla de los materiales correspondientes, en iguales proporciones, y calentando dicha mezcla a 400 °C (2 h) en atmósfera de nitrógeno.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra que el carbón en la muestra TFG reduce la intensidad de la fotoluminiscencia, lo que indica su impacto como mediador de cargas que reduce la recombinación de excitones[3]. XRD (Figura 2) muestra que el hidrocarbón tiene un pico a 7,47° y otro amplio a ~23,6°, lo que indica su naturaleza gráfica [4], pero estos picos están ausentes en las muestras TF y TFG debido a la estructura amorfa del hidrocarburo[5]. El TiO_2 presenta planos de anatasa (101), (004), (200), (105) y (204), y de brookita (121), lo que indica fases mixtas con picos amplios debido a la baja cristalinidad. En TF, los picos en (220), (311), (400) y (511) de Fe_3O_4 aparecen de forma pronunciada, lo que indica una mayor cristalinidad[6]. TFG muestra picos más amplios, lo que sugiere una dispersión inducida por el hidrocarbón y un tamaño de cristalito reducido.

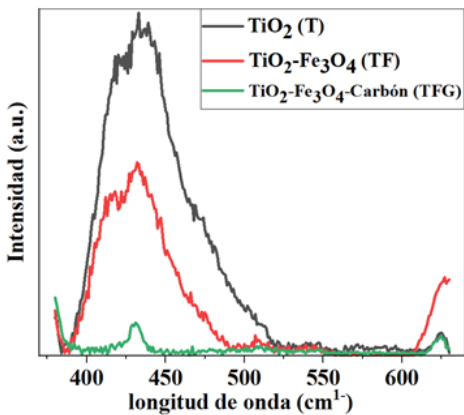


Figura 1. Fotoluminiscencia: T, TF y TFG.

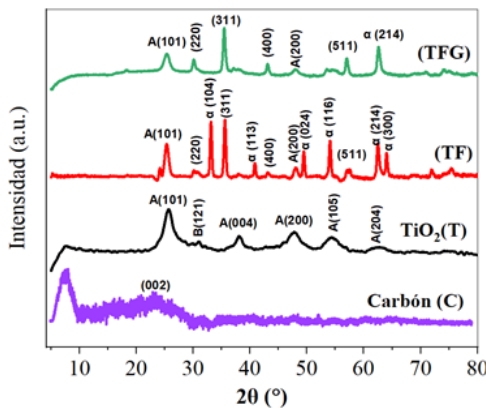


Figura 2. XRD de T, G, TF y TFG.

Conclusiones

El carbón preparado por carbonización hidrotermal, en la muestra TFG, mejora la transferencia de carga a través de sus grupos funcionales oxigenados superficiales y su estructura π -conjugada, además, dispersa el TiO_2 y el Fe_3O_4 , reduciendo su agregación. El compuesto TiO_2 - Fe_3O_4 -hydrochar (TFG) muestra la mayor eficiencia de degradación de la tetraciclina, donde los radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) son las especies reactivas dominantes responsables de la degradación de este contaminante.

Agradecimientos

Los autores agradecen a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00.

Referencias

[1] Yang, Li, Liu et al., Biomass-derived carbonaceous materials: recent progress in synthetic approaches, advantages, and applications, ACS Sustainable Chem Eng, 2019; 7:4564–4585.
[2] Donar, Bilge, Sinağ et al., TiO_2 /Carbon materials derived from hydrothermal carbonization of waste biomass: a highly efficient, low-cost visible-light-driven photocatalyst, ChemCatChem, 2018; 10:1134–1139.
[3] Qi, Wang, Xie, et al., Photocatalytic performance of pyrochar and hydrochar in heterojunction photocatalyst for organic pollutants degradation: Activity comparison and mechanism insight, Chem Eng J, 2023; 467:143424.
[4] Bychko, Abakumov, Didenko et al., Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization, J Phys Chem Solids, 2022; 164:110614.
[5] Tian, Xu, Wang et al., Fabrication of anatase TiO_2 /amorphous carbon nanoparticles as anode materials for enhanced lithium ion storage, J Phys Chem Solids, 2020; 143:109524.
[6] Liu, Li, Chen et al., Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline by Magnetically Separable g- C_3N_4 -Doped Magnetite@Titanium Dioxide Heterostructured Photocatalyst, Water, 2024; 16:1372.



Degradación fotocatalítica de tetraciclina mediante composites de nitruro de carbono y ferrita de cinc

M. K. Sorour¹, M. Pérez-Cadenas², A. Elmouwahidi¹, F. Carrasco-Marín¹, H. Hamad^{1,3}

¹ UGR-Carbon, Materiales Polifuncionales Basados en Carbono, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente" Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071 Granada, España.

² Departamento Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Av. De Esparta S/N, Las Rozas de Madrid (Madrid), 28232, España

³ Fabrication Technology Research Department, Advanced Technology and New Materials Research Institute (ATNMRI), City of Scientific Research and Technological Applications (SRTA-City), Alexandria, 21934, Egypt

fmarin@ugr.es

Palabras clave: fotocatalisis, g-C₃N₄, heterounión, antibiótico.

Introducción

Los antibióticos como la tetraciclina son muy difíciles de degradar y, cuando se descomponen, dejan residuos que se acumulan en el medio ambiente [1]. Los procesos de oxidación avanzada (AOP) se utilizan para la degradación de compuestos persistentes. La fotocatalisis es un AOP que suscita un interés creciente debido a su eficacia y sostenibilidad. Muchos materiales presentan propiedades fotocatalíticas, como el TiO₂, el ZnO y el BiVO₄, pero el nitruro de carbono grafítico, g-C₃N₄, es barato, fácil de sintetizar, no tóxico y activo con la luz visible. También tiene algunas desventajas, como una alta recombinación de huecos de electrones, una superficie específica reducida y un rango de luz visible limitado. Estas desventajas se pueden superar mediante la modificación del material, por ejemplo, mediante la formación de heterounión [2]. Al combinar el g-C₃N₄ con ferrita de cinc (ZnFe₂O₄), se puede mejorar su rendimiento en la degradación de la tetraciclina. En este estudio se sintetizó y caracterizó un compuesto binario, g-C₃N₄/ZnFe₂O₄, y se estudió su actividad fotocatalítica.

Experimental

El nitruro de grafito a granel (GCN) se sintetizó mediante polimerización térmica de melamina a 550 °C. A continuación, se mezcló una cantidad conocida de g-C₃N₄ con 50ml de isopropanol y se sometió a ultrasonidos (8 h) obteniendo la muestra de nitruro de grafito exfoliado (ECN). Para la síntesis de ZnFe₂O₄, se mezclaron sales metálicas mediante coprecipitación y síntesis solvotérmica, seguida de calcinación a 550 °C. El material binario, compuesto por g-C₃N₄ y ZnFe₂O₄, se sintetizó mediante el método de exfoliación, seguido de una mezcla mecánica durante 12 horas. Cada muestra contenía diferentes proporciones de ferrita de cinc, 10 %, 20 % y 30 %, etiquetadas como CNZF10, CNZF20 y CNZF30, respectivamente. La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante adsorción de nitrógeno (77 K), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), análisis de banda prohibida y espectroscopia de fotoluminiscencia.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la actividad fotocatalítica de todos los materiales. Se puede observar que la muestra CNZF20 presentó una mayor degradación de la tetraciclina. En esta muestra se presenta una heterounión formada a través de la proximidad física. La muestra CNZF20 tiene una tasa de degradación 2,3 veces superior a la del ECN y 3,5 veces superior a la del GCN.

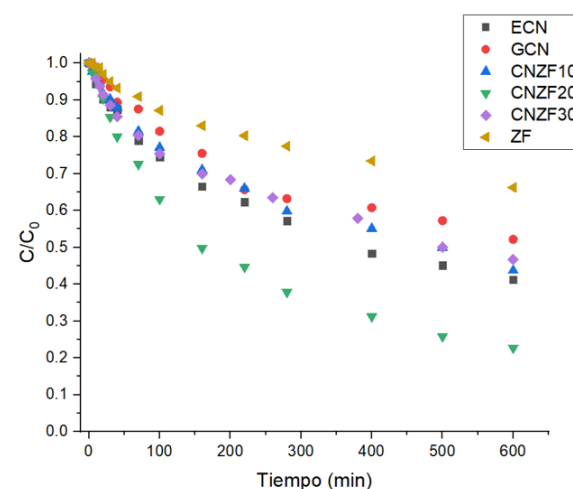


Figura 1. Actividad fotocatalítica en la degradación de tetraciclina. La concentración inicial de tetraciclina fue de 120 ppm. Concentración de fotocatalizador 0.4 g/L. Lámpara de LED, longitud de onda de 465nm.



Conclusiones

Este estudio demostró la mejora de la degradación fotocatalítica de la tetraciclina mediante la modificación del g-C₃N₄ a través de la exfoliación y la formación de una heterounión con el ZnFe₂O₄. La mayor eficiencia de degradación se obtuvo con la muestra con un 20% de ferrita de cinc, CNZF20, lo que podría estar relacionado con el aumento de la probabilidad de inhibición de la recombinación electrón-hueco mediante la formación de la heterounión.

Agradecimientos

Los autores agradecen a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00.

Referencias

- [1] Lu L., Liu J., Li Z., Zou X., Guo J., Liu Z., Yang J., Zhou Y, Antibiotic resistance gene abundances associated with heavy metals and antibiotics in the sediments of Changshou Lake in the three Gorges Reservoir area, China, Ecological Indicators, 2020;113:106275.
- [2] Jiuqing W., Jun X., Xiaobo C., Xin L., A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, Applied Surface Science, 2017;391;72-123.



Membranas de óxido de grafeno y materiales de carbono para la nanofiltración de fármacos

G.S. Live-Lozada¹, R. Pla¹, F. Heras^{1,2}, J.A. Baeza^{1,2}, L. Calvo^{1,2}, N. Alonso-Morales^{1,2}, M.A. Gilarranz^{1,2}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

² Instituto de Investigación Avanzada en Ciencias Químicas (IAdChem), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

fran.heras@uam.es

Palabras clave: óxido de grafeno, nanofiltración, membranas, contaminantes emergentes.

Introducción

La presencia de contaminante emergentes (CECs) en recursos hídricos naturales y su ineficiente eliminación a través de métodos convencionales de tratamiento de aguas ha impulsado la búsqueda de nuevas tecnologías [1]. La nanofiltración ha surgido como una alternativa prometedora, especialmente mediante el uso de membranas de óxido de grafeno (GO). Por ello, en este trabajo se propone la formación de membranas de GO combinadas con nanomateriales de carbono, con el objetivo de modular sus propiedades y evaluar su aplicación en el tratamiento del fármaco ciprofloxacino (CFX).

Experimental

Las membranas de GO se prepararon mediante filtración a vacío controlado a 100 hPa sobre un soporte de Nylon [2] con una cantidad de GO de 200 y 600 mg m⁻². Para ello se utilizó una suspensión acuosa comercial de GO (Graphenea, 10 mg L⁻¹). Las membranas mixtas se prepararon utilizando además otros materiales de carbono: negro de humo (NH), nanofibras de carbono (FC), carbón activado (CA) y nanocápsulas de carbono (NC). Se han empleado dos metodologías: formación mediante capas sucesivas de los materiales y formación mediante la intercalación directa en la dispersión inicial. Las membranas obtenidas se emplearon en ensayos de nanofiltración del CFX (10 mg L⁻¹), utilizando un equipo de filtración tangencial comercial (Sterlitech) con una presión transmembrana de 2 bar a 25 °C. Se usaron celdas con áreas efectivas de 4 y 15,2 cm². Las concentraciones de CFX se determinaron mediante espectroscopía UV visible y las membranas se caracterizaron mediante SEM, DRX y ángulo de contacto.

Resultados y discusión

Se evaluó el rendimiento de las membranas formadas con 600 mg m⁻² de GO en celdas de diferente área efectiva, obteniéndose retenciones del 78 y 91 % con permeabilidades de 1,1 y 0,4 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, respectivamente. La membrana formada con la menor cantidad de GO depositada (200 mg m⁻²) ofreció mejores resultados en términos de permeabilidad (1,3 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹) con una retención del 61 %. Los ensayos de larga duración demostraron una alta estabilidad de las membranas, observándose un incremento del rechazo de CFX hasta alcanzar el 80 % tras 72 h de operación.

La intercalación de materiales de carbono entre las capas de GO, provocan una alteración en la homogeneidad de las capas de GO depositadas de forma paralela y ordenada (Figura 1a), lo que conlleva a un notable incremento de la permeabilidad, alcanzando hasta 73 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ en el caso de FC. Sin embargo, únicamente las membranas preparadas con CA lograron mantener una capacidad de rechazo comparable a las membranas formadas exclusivamente con GO (Figura 1b).

Las membranas formadas por capas también presentaron modificaciones en su estructura. La morfología de la primera capa del material de carbono empleado condiciona el orden en la configuración de la segunda capa de GO. Por otro lado, la presencia de esta primera capa puede reducir la oclusión de los macroporos del soporte, facilitando el paso de agua a su través y, por tanto, incrementando su permeabilidad. En el caso de las capas de NH y GO, la permeabilidad fue de 29,6 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, aunque con una marcada disminución en la capacidad de rechazo del CFX, 16 %. La utilización de FC como capa interna de la membrana, también logró un aumento de la permeabilidad, pero provocando una pérdida total en la capacidad de retención del fármaco. Por otro lado, las membranas, cuya primera capa se forma con NC, presentaron un incremento significativo de la permeabilidad alcanzando 10,8 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, manteniendo el rechazo en valores superiores al 50 % (Figura 1c).

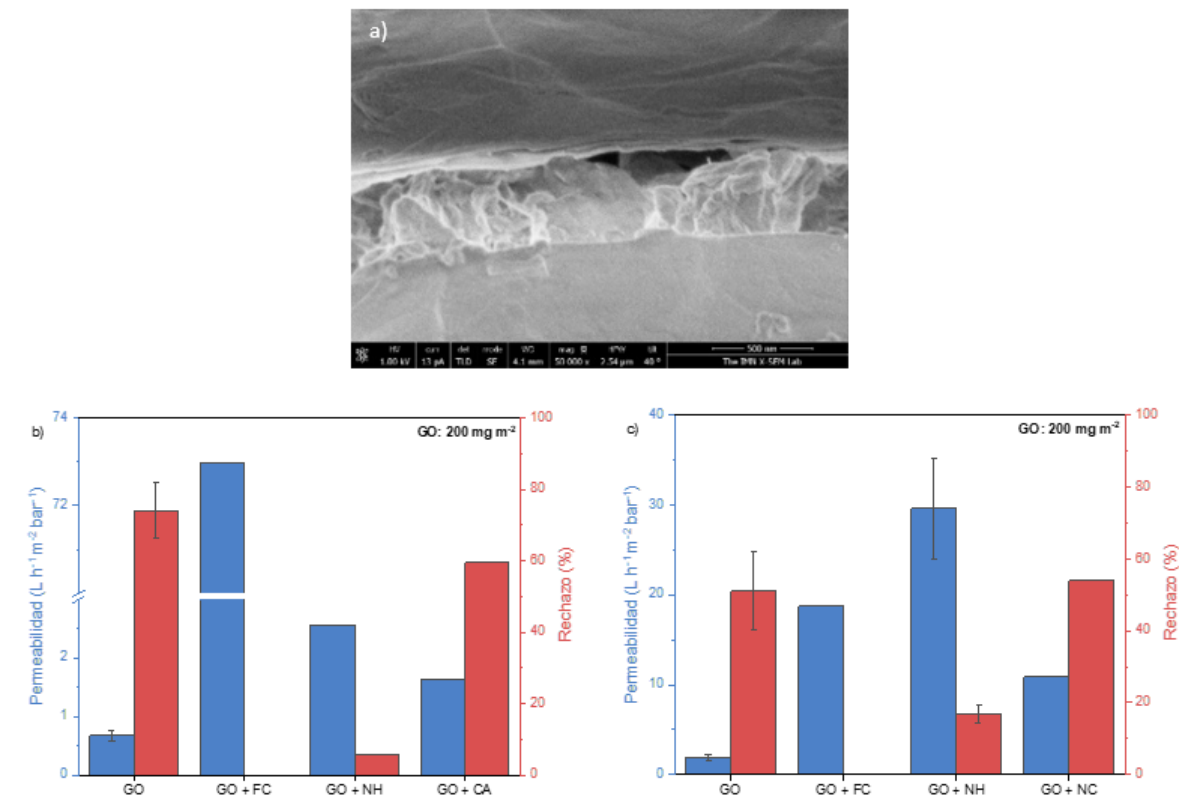


Figura 1. Imagen SEM de la membrana GO_200 (a) y permeabilidad y rechazo de las membranas combinadas con nanomateriales de carbono en mezcla (b) y en capas (c).

Conclusiones

La membrana de GO empleada en una celda de mayor área efectiva mantuvo tanto la permeabilidad como la capacidad de rechazo, logrando una eliminación del 80 % de CFX tras 72 h de filtración en continuo. Con la incorporación de nanomateriales de carbono se modifica la estructura de la membrana, y ello permite incrementar la permeabilidad en todos los casos, aunque comprometiendo el rechazo.

Destacan los resultados obtenidos con las membranas compuestas por una capa de NC seguida de la capa de GO, que lograron incrementar en 5 veces el valor de permeabilidad, manteniendo el rechazo de CFX en valores superiores al 50 %. Por tanto, la combinación de diferentes nanomateriales de carbono puede mejorar significativamente las prestaciones de las membranas en procesos de nanofiltración.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a través del proyecto de Agencia Estatal de Investigación PID2021-122248OB-I00 (MCIN/AEI /10.13039/501100011033/FEDER, UE) y PRE2022-101768(MCIN/AEI/10.13039/501100011033, FSE+).

Referencias

- [1] Haya Alyasi, Sara Wahib, Tricia Alcantara Gomez, Kashif Rasool, Khaled A. Mahmoud, The power of MXene-based materials for emerging contaminant removal from water - A review, Desalination, 2024; 586: 117913.
- [2] M. Fernández-Márquez, R. Pla, A. S. Oliveira, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, M. A. Gilarranz, Improvement of water filtration performance of graphene oxide membranes on Nylon support by UV-assisted reduction treatment: Control of molecular weight cut-off, Chemical Engineering Journal, 2022; 449:137807.



Aprovechamiento de la fracción sólida de la pirólisis de residuos biomásicos como adsorbente para la separación de CO₂ de corrientes gaseosas

F.J. García-Mateos, M.C. Recio-Ruiz, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España.

garciamateos@uma.es

Palabras clave: biomasa, pirólisis, adsorción, biogás.

Introducción

Los residuos biomásicos se presentan como una alternativa interesante a los recursos fósiles convencionales para la obtención de materiales de interés. El aprovechamiento de los productos generados durante la pirólisis de estos residuos (fracción gaseosa, líquida y sólida), supone un avance hacia la sostenibilidad. En este trabajo se estudia el aprovechamiento del residuo sólido carbonoso del proceso de pirólisis como adsorbente para la adsorción y/o separación de CO₂ de corrientes gaseosas [1].

Experimental

Se ha estudiado la pirólisis lenta de cuatro residuos biomásicos: hueso de aceituna (HA), cáscara de almendra (CA), lignina Kraft (LK) y tallo de cáñamo (TC). El proceso de pirólisis se ha llevado a cabo a 800 °C, en un reactor de lecho fijo y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte. Los carbonizados obtenidos se han caracterizado mediante termogravimetría, análisis elemental y adsorción física de gases.

Los estudios de equilibrio y cinéticos de adsorción individual de distintos gases (CO₂, H₂, CH₄, N₂, O₂) se han llevado a cabo en sistemas discontinuos y continuos, mientras que la separación de gases se ha estudiado en sistemas continuos en columna, con una masa de sólido carbonoso de 1 gramo y con un caudal total de gas de 50 cm³/min. La separación de gases se ha llevado a cabo sobre corrientes simuladas de biogás (CH₄ y CO₂) y gases procedentes de sistemas de gasificación de biomasa seguidas reacción de desplazamiento de gas de agua (H₂ y CO₂). Además, se ha estudiado la influencia de la temperatura de adsorción (25-80°C) sobre la capacidad de adsorción y/o separación de CO₂ de estos sólidos carbonosos.

Resultados y discusión

En la Figura 1a se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ y CH₄, a 25°C, de los diferentes sólidos carbonosos obtenidos. Los estudios de equilibrio muestran capacidades de adsorción de CO₂ de hasta 2.5 mmol/g, similares a otros sólidos derivados de la pirólisis de biomasa [2], y bajas capacidades de adsorción del resto de gases (<0.5 mmol/g), indicando que estos materiales pueden ser adecuados para la separación de gases. En la Figura 1b se observa que existe una relación directa entre la capacidad de adsorción, de CO₂ y CH₄, y el volumen de microporo estrecho obtenido de la isoterma de adsorción de CO₂ a 0 °C, aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

Tras los estudios de adsorción de mezclas de gases (CO₂/CH₄ y CO₂/H₂) en columna de adsorción, se ha observado que el carbonizado procedente de la pirólisis del residuo de cáñamo a 800 °C presenta una cinética de adsorción más favorecida, debido a que tiene una distribución de microporos estrechos más ancha, permitiendo un aumento de la eficiencia de la columna de adsorción. En la Figura 1c y 1d, se muestran los resultados de los estudios de separación en corrientes de biogás y de gasificación de biomasa, respectivamente, sobre el carbonizado de TC. En general, se han obtenido buenas respuestas para la separación de CO₂ de CH₄ y de H₂, en las corrientes de gases estudiadas, a todas las temperaturas estudiadas, sin comprometer la capacidad de almacenamiento de CO₂. Esta textura porosa más ancha favorece, también, la desorción del CO₂.

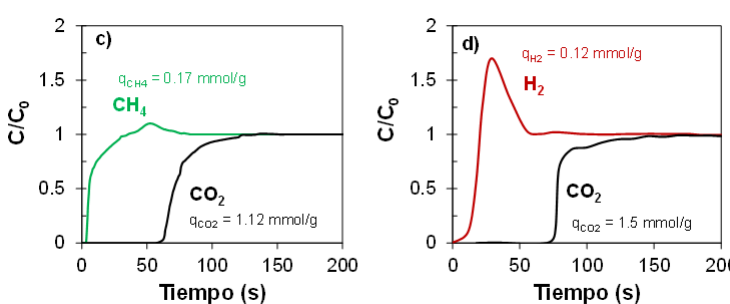
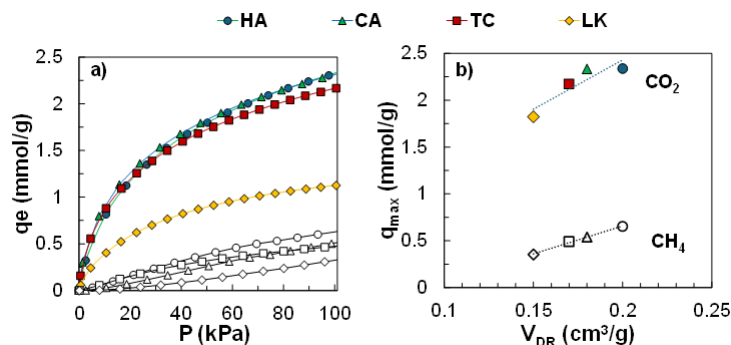


Figura 1. a) Isothermas de adsorción de CO₂ (símbolos rellenos) y CH₄ (símbolos huecos) a 25 °C; b) relación entre volumen de microporo estrecho y capacidad de adsorción. Curvas de ruptura para la separación de biogás (60%CH₄-40%CO₂) (c) y gases simulados de gasificación de biomasa (50%H₂-50%CO₂) (d).

Conclusiones

Tras la pirólisis de residuos biomásicos se han obtenido distintos sólidos carbonosos con una microporosidad estrecha que favorece la adsorción de CO₂ (2.5 mmol/g) y su separación de otros gases de corrientes de biogás, reformado o gasificación de biomasa, con selectividades de CO₂ hacia CH₄ o H₂ superiores a 10.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico al MCIN (PID2022-140844OB-I00 y TED2021-131324B-C21) y a la UE "NextGenerationEU"/PRTR (MCIN/AEI/10.13039/50110001103). M.C.R.R agradece a MCINN por la subvención FPI (PRE2019-089340) y al "II Plan Propio de Investigación, Transferencia y Divulgación Científica" de la Universidad de Málaga.

Referencias

- [1] Recio-Ruiz, et al., Biomass and Bioenergy, 2025, 196, 107676
- [2] Calvo-Muñoz, et al., Frontiers in Materials, 2016, 3, 23



Estudio de estabilidad de catalizadores ácidos derivados de biomasa residual durante la pirólisis rápida catalizada de hueso de aceituna

M.C. Recio-Ruiz, F.J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España.

mcrecio@uma.es

Palabras clave: pirólisis rápida catalizada, biomasa, catalizadores ácidos, coque.

Introducción

Los catalizadores ácidos de base carbonosa representan una alternativa prometedora en el *upgrading* de los vapores condensables y no condensables procedentes de la pirólisis rápida de residuos biomásicos, debido a su carácter renovable, bajo coste, porosidad y química superficial ajustables, así como por su estabilidad térmica y química. Estas propiedades favorecen reacciones de desoxigenación o craqueo, reduciendo el alto contenido de compuestos oxigenados presentes en el bio-aceite, que afectan negativamente a su estabilidad y aplicabilidad. La estabilidad del catalizador bajo condiciones de reacción es un factor clave para su viabilidad industrial. En este trabajo se estudia y compara la actividad y estabilidad de dos catalizadores inorgánicos comerciales (H-ZSM-5 y γ -Al₂O₃), y dos catalizadores de base carbonosa derivados de biomasa residual (ACP y ACPZr) en la mejora (*upgrading*) in situ de los vapores obtenidos a partir de la pirólisis rápida de hueso de aceituna.

Experimental

Los experimentos de pirólisis rápida catalizada de hueso de aceituna se realizaron en un reactor semicontinuo a 500 °C en atmósfera inerte. El catalizador de base carbonosa, ACP, se obtuvo a partir de hueso de aceituna mediante activación química con H₃PO₄ (relación másica 2:1 H₃PO₄:biomasa), seguido de un tratamiento térmico a 800 °C y un posterior lavado hasta pH neutro. Este mismo carbón activado se impregnó con zirconio (5,25 % en masa), para obtener el catalizador ACPZr. En cada reacción catalítica, la relación biomasa/catalizador fue de 15.

A la salida del reactor, se empleó un sistema de condensación para la recolección de los gases condensables, los cuales fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Por otro lado, la composición de los gases no condensables se determinó utilizando un sistema Siemens Ultramat 23 y Calomat. Finalmente, la caracterización de los catalizadores incluyó análisis de textura porosa mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C y adsorción de CO₂ a 0 °C, así como análisis de acidez mediante desorción programada de amoníaco (NH₃-TPD), permitiendo evaluar tanto la acidez total como la fuerza ácida. Adicionalmente, se realizaron estudios por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman, con el objetivo de analizar la química superficial de los catalizadores, así como la evolución estructural del coque depositado.

Resultados y discusión

Todos los catalizadores evaluados experimentaron una pérdida progresiva de actividad catalítica durante la pirólisis rápida de hueso de aceituna, atribuida principalmente a la acumulación de coque. Esta deposición afecta negativamente propiedades como la acidez, la porosidad y la composición superficial (Tabla 1), comprometiendo así su eficiencia en reacciones de craqueo y desoxigenación.

En particular, los catalizadores inorgánicos, H-ZSM-5 y γ -Al₂O₃, mostraron una desactivación más acelerada, relacionada con la pérdida de sitios ácidos y el bloqueo de su micro/mesoporosidad. Concretamente, el catalizador de alúmina evidenció una formación notable de coque, alcanzando un 28 % y un 32 % m/m tras el primer y tercer uso, respectivamente. Por el contrario, los catalizadores carbonosos (ACP y ACPZr) presentaron una mayor estabilidad catalítica a lo largo de varios ciclos. Aunque su acidez disminuyó de forma progresiva, lo hizo en menor grado que en los materiales inorgánicos, permitiéndoles conservar una buena capacidad catalítica para el craqueo y la desoxigenación, con una producción considerable de compuestos aromáticos.

Entre ellos, ACPZr destacó por mantener una elevada actividad catalítica a lo largo del tiempo, lo cual puede ser asociado a la incorporación de circonio, que favorece la acidez superficial por la presencia de especies de ZrO₂ y fosfatos de circonio. Aunque también se observó una acumulación significativa de coque (~25,7 % m/m tras múltiples usos), su estructura mesoporosa facilitó el acceso a los sitios activos, mitigando así la pérdida de rendimiento. Los análisis DTG y Raman confirmaron que el coque evolucionó hacia formas más aromáticas y térmicamente estables.



Tabla 1. Parámetros texturales derivados de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C y adsorción de CO₂ a 0°C, concentración superficial másica obtenida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), y cantidad total de NH₃ desorbido.

Catalizador	Ads-des de N ₂ (-196 °C) y ads de CO ₂ (0 °C)			Concentración másica superficial (XPS)						NH ₃ des
	V _{meso} ^{N₂}	V _{micro} ^{N₂}	V _{micro} ^{CO₂}	C	O	P	Zr	Si	Al	
ACP-U1	0.50	0.40	0.24	82.4	11.6	6.0	-	-	-	343
ACP-U6	0.17	0.01	0.07	92.4	6.5	1.1	-	-	-	75
ACPZr-U1	0.40	0.34	0.22	62.0	21.4	7.8	8.8	-	-	398
ACPZr-U6	0.18	0.05	0.10	85.4	9.9	2.6	2.1	-	-	133
H-ZSM-5-U1	0.11	0.17	0.22	-	56.8	-	-	41.7	1.5	977
H-ZSM-5-U3	0.11	<0.01	0.08	57.5	28.6	-	-	13.4	0.5	125
γ -Al ₂ O ₃ -U1	0.45	<0.01	0.05	-	54.5	-	-	-	45.4	716
γ -Al ₂ O ₃ -U3	0.10	<0.01	0.02	50.1	26.8	-	-	-	23.1	202

Conclusiones

Los resultados evidencian la viabilidad del uso de un residuo biomásico, como el hueso de aceituna, tanto como materia prima para la obtención de catalizadores ácidos sostenibles, como en su aplicación en procesos de pirólisis rápida catalizada, orientados a reacciones de craqueo y de desoxigenación de bio-aceites.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos PID2022-1408440B-I00 y TED-2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “Next GenerationEU”/PRTR. M.C.R.R agradece a MCINN por la subvención FPI (PRE2019-089340) y al “II Plan Propio de Investigación, Transferencia y Divulgación Científica” de la Universidad de Málaga.



Catalizadores de Fe disperso en fibras de carbono: influencia de las condiciones de preparación en la síntesis de Fischer-Tropsch

M. Guerrero-Alba, F. J. García-Mateos, M. J. Valero-Romero, R. Ruiz-Rosas, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga España.

martaguerrero@uma.es

Palabras clave: síntesis de Fischer-Tropsch, electrohilado, fibras de lignina, catalizadores de Fe.

Introducción

La creciente demanda de combustibles a nivel mundial genera presión sobre los recursos que, junto a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, resaltan la importancia de encontrar alternativas sostenibles para su obtención. En este sentido, la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) representa una tecnología de gran interés para la transición energética por su capacidad de producir combustibles líquidos y productos petroquímicos (olefinas) a partir de fuentes no convencionales y renovables, como los residuos biomásicos, al emplear gas de síntesis obtenido mediante su gasificación, lo que reduce la dependencia de los combustibles fósiles.

Este trabajo propone la preparación de catalizadores de hierro disperso sobre fibras submicrométricas de carbono, obtenidas mediante electrohilado de soluciones de lignina, para la producción de hidrocarburos mediante la SFT. Los catalizadores fibrilares ofrecen una elevada dispersión de la fase activa y, al mismo tiempo, reducen la pérdida de carga y los problemas difusionales en reactores continuos de lecho fijo catalíticos.

Experimental

Los catalizadores han sido preparados empleando disoluciones de lignina/etanol/nitrato de hierro con una relación másica de 0.86/1/0.2. Las fibras de lignina han sido estabilizadas a 200 °C en aire y, posteriormente, carbonizadas a distintas temperaturas (400-800 °C) y tiempos (0-12 h) en atmósfera inerte. Los catalizadores se han denominado Fe@CF-T-x, siendo T la temperatura de carbonización (°C), y x el tiempo de carbonización (h). La SFT se ha realizado en un reactor de lecho fijo catalítico a 20 bar, 320 340 °C, distintas velocidades espaciales (120-200 L_{gas} g_{Fe}⁻¹ h⁻¹) y relaciones de H₂/CO (1 y 2).

Resultados y discusión

Los catalizadores presentan superficies específicas en el rango de 300-400 m² g⁻¹, con una estructura esencialmente microporosa y una mejora en el desarrollo de la mesoporosidad cuando aumenta la temperatura de carbonización. El contenido másico de Fe se encuentra entre el 4 y el 6 % m/m, siendo mayor a temperaturas y tiempos de carbonización más elevados.

Se ha observado mediante TEM-EDX que una menor temperatura de carbonización favorece la dispersión del Fe, mientras que el aumento de esta temperatura favorece la sinterización y formación de especies menos activas para la reacción de interés, como es la formación de cementita, Fe₃C (identificadas mediante XRD) (Figura 1). La Tabla 1 resume los datos de conversión, selectividad y relación olefina/parafina (O/P) para los catalizadores estudiados después de 48 horas de reacción. Se observa un aumento en la conversión de CO para los catalizadores obtenidos a 500 °C cuando se carbonizan a mayores tiempos, particularmente durante 3 y 6 horas (Fe@CF-500-3 y Fe@CF-500-6), posiblemente asociado a un aumento de la concentración y mayor estabilización de las fases de carburos de hierro activas en la SFT. Además, se observa una mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadena corta para estos sistemas catalíticos. No obstante, para aquellos catalizadores preparados a temperaturas de carbonización superiores a 650 °C o tiempos prolongados de carbonización la conversión de CO disminuye notablemente, siendo los catalizadores carbonizados durante 3 horas a 650 °C, y durante 1 hora a 800 °C inactivos para la reacción de FT. Se han obtenido relaciones O/P entre 0.8 y 1.4, y selectividades a hidrocarburos de cadena corta en torno al 30 % (Tabla 1), comparables a los mejores resultados publicados en bibliografía para catalizadores de Fe contenidos en materiales de base carbonosa [1].

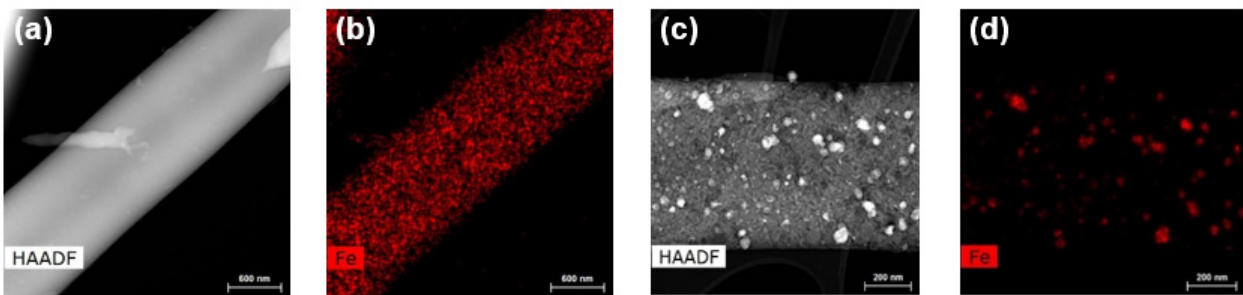


Figura 1. Imágenes HAADF y mapeo EDX del Fe para los catalizadores Fe@CF-500-1h (a y b) y Fe@CF-800-1h (c y d), respectivamente.

Tabla 1. Conversiones y selectividades para la FTS a t = 48 h (340 °C; 20 bar; H₂/CO = 1; 200 L_{gas} g_{Fe}⁻¹ h⁻¹).

Catalizador	X _{co} (%)	S _{CH4} (%)	S _{CO2} (%)	S _{C2-C4} (%)	S _{C5+} (%)	O/P (C ₂ -C ₄)
Fe@CF-400-6	68.2	13.8	44.3	27.0	14.9	1.04
Fe@CF-500-0	50.4	13.4	49.3	27.3	10.0	0.92
Fe@CF-500-3	82.6	12.8	45.1	27.3	14.8	0.88
Fe@CF-500-6	85.5	13.4	47.5	29.0	10.1	0.92
Fe@CF-650-0	50.4	14.3	44.1	31.6	10.0	0.84
Fe@CF-800-0	10.3	12.9	31.4	42.8	12.9	1.02
38Fe@C [1]	77.0	15.5	46.0	28.0	10.5	1.00

[1] 340 °C; 20 bar; H₂/CO = 1; 160 L_{gas} g_{Fe}⁻¹ h⁻¹

Conclusiones

Los catalizadores fibrilares a partir de biomasa residual son activos y muy estables para la producción de hidrocarburos mediante la SFT. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores publicados en bibliografía para catalizadores de Fe sin promotores, con el valor añadido de utilizar lignina en su preparación, un subproducto de la industria papelera, aumentando así la sostenibilidad del proceso.

Agradecimientos

Ayuda CNS2022-135418 y PID2022-140844OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

[1] V. Santos, T. Wezendonk, J. Jaén et al. Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts. Nat Commun, 2015; 6: 6451.



Catalizadores fibrilares para la obtención de metanol mediante hidrogenación de CO₂

R. Jiménez-Gómez, M.N. Rivas-Márquez, R. Ruiz -Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España.

jmrosas@uma.es

Palabras clave: hidrogenación de CO₂, metanol, fibras de carbono, electrospinning.

Introducción

La obtención de metanol mediante la hidrogenación de CO₂ constituye una estrategia clave para la valorización de este gas de efecto invernadero, al tiempo que permite generar una molécula plataforma versátil para la síntesis de productos de alto valor añadido. Con el objetivo de potenciar aún más la sostenibilidad del proceso y mejorar las limitaciones en transferencia de masa y energía que presentan los catalizadores en forma granular, en este trabajo se desarrollan diferentes estrategias de preparación de sistemas catalíticos fibrilares submicrométricos de base carbonosa que contienen fases metálicas de Cu/ZnO, obtenidos por electrohilado de disoluciones de lignina.

Experimental

Los sistemas catalíticos se prepararon mediante electrohilado de una solución de lignina, seguido de un tratamiento de estabilización termo-oxidativa a 200 °C y carbonización en una atmósfera inerte. Las fases activas Cu/ZnO se incorporaron en una proporción másica de 3:2 con un porcentaje total teórico del 25 wt % utilizando distintas metodologías: i) Incorporación directa de los precursores de las fases activas en la solución de lignina, con una configuración básica de electrohilado, con carbonización a 400 °C (FC_22Cu_12Zn) ii) Impregnación húmeda de los precursores de las fases activas sobre submicrofibras de carbono previamente carbonizadas a 900 °C, seguida de la descomposición de los precursores a 400 °C (FC_6.4Cu_3Zn). Los catalizadores resultantes se evaluaron en la reacción de hidrogenación de CO₂ en un reactor de lecho fijo, operando a una presión de 30 bar, con una relación molar H₂/CO₂ de 3:1 y un caudal total de 75 mL/min, usando 400 mg de catalizador. El rango de temperatura empleada fue de 180 a 340 °C.

Resultados y discusión

La comparación entre ambos catalizadores, FC_22Cu_12Zn y FC_6.4Cu_3Zn, pone de manifiesto cómo el método de adición de las fases activas influye en sus propiedades catalíticas. El catalizador FC_6.4Cu_3Zn logra un mejor desempeño que FC_22Cu_12Zn, alcanzando aproximadamente un 20 % de conversión a 340 °C. Esta diferencia puede atribuirse a los efectos de la metodología empleada para obtener FC_6.4Cu_3Zn, que probablemente mejora la dispersión de las fases activas o la accesibilidad de los sitios catalíticos. El catalizador con menor contenido de Cu y Zn (FC_6.4Cu_3Zn) presenta una mayor área superficial y volumen de poros. Mientras que el catalizador FC_22Cu_12Zn, tiene una mayor concentración superficial de Cu y Zn determinada por XPS, posiblemente debido a la gasificación de las fibras de carbono por los precursores metálicos ocasionando cierto colapso de la estructura porosa. Además, las diferencias en la estructura porosa y composición superficial podrían haber favorecido una mejor interacción entre el CO₂ y los sitios activos en el catalizador FC_6.4Cu_3Zn. Respecto a la selectividad hacia metanol, ambos catalizadores muestran una alta selectividad a bajas temperaturas (220–240 °C), con valores cercanos al 90% para FC_22Cu_12Zn. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, la selectividad disminuye en ambos casos, alcanzando valores inferiores al 20 % a 340 °C. A pesar de que FC_22Cu_12Zn presenta una mayor selectividad inicial, el catalizador FC_6.4Cu_3Zn tiene un mayor STY (*Space-time yield*) a 260 °C (0.8 g CH₃OH/g Cu·h versus 0.05 g CH₃OH/g Cu·h, respectivamente), sugiriendo que la incorporación de las fases activas mediante humedad en exceso favorece una mejor dispersión de las mismas.

Tabla 1. Parámetros texturales, contenido en óxidos metálicos evaluado mediante termogravimetría y contenido en Cu y Zn determinado mediante análisis XPS.

	Adsorción-desorción de N ₂			TG	XPS	
	A _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	CuO - ZnO wt. %	Cu wt. %	Zn wt. %
FC_22Cu_12Zn	6	0.01	<0.01	54.7	22.0	12.0
FC_6.4Cu_3Zn	279	0.14	0.10	13.5	6.4	3.0

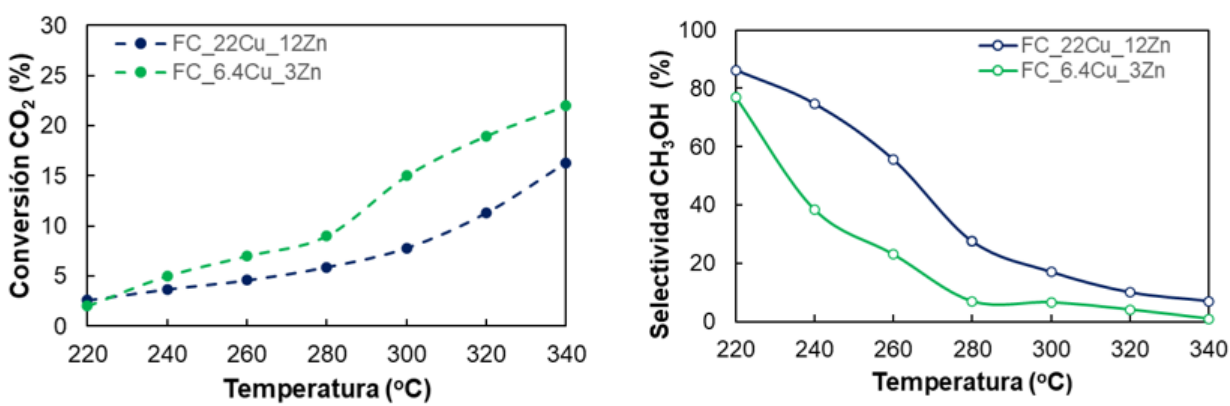


Figura 1. Conversión de CO₂ a las distintas temperaturas de reacción y selectividades a los productos de reacción (30 bar, F_r=75 mL/min, H₂/CO₂=3/1) sobre los distintos catalizadores..

Conclusiones

Se han preparado catalizadores fibrilares de carbono cargados con cobre y óxido de zinc a partir de lignina. Entre los catalizadores evaluados, el catalizador preparado por humedad en exceso, FC_6.4Cu_3Zn, resultó ser el más activo en la reacción de hidrogenación de CO₂, obteniéndose un rendimiento a metanol de 3 % a 260 °C.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN (TED2021-131324B-C21 y PID2022-140844OB-I00) y a la UE “Next Generation EU”/PRTR (MCIN/AEI/10.13039/50110001103). R.J.G agradece a MCIN la concesión del contrato predoctoral PRE2022-00329.

Sensores electroquímicos basados en biocarbón de café para la determinación de contaminantes de preocupación emergente en agua residual industrial

L. Valdivia Anfossi^{1,2}, P. Sierra-Rosales¹, C. Venegas Alburquenque³ y S. Miralles-Cuevas^{4,5}

¹ Instituto Universitario de Investigación y Desarrollo Tecnológico (IDT), Universidad Tecnológica Metropolitana, Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Santiago, Chile.

² Instituto de Carboquímica, CSIC, c/ Miguel Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza, España.

³ Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Olivos 1007, Independencia, Santiago, Chile.

⁴ Centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL), Centro conjunto Universidad de Almería-CIEMAT, Ctra. De11 Sacramento s/n, 04120, Almería, España.

⁵ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Almería, Ctra. de Sacramento s/n, 13 04120, Almería, España.

luis.valdiviaa@utem.cl

Palabras clave: biocarbón, detección electroquímica, contaminantes de preocupación emergente.

Introducción

En el desarrollo de sensores electroquímicos, el biocarbón (BC) se presenta como una alternativa ecológica y económica frente a materiales tradicionales de carbono como el grafeno o los nanotubos de carbono (NTC) [1]. El BC es rico en carbono y se obtiene mediante la descomposición térmica de la materia orgánica en atmósferas inertes [2]. Un ejemplo de BC es la borra de café que es una biomasa abundante cuyo manejo inadecuado genera impactos ambientales. Su acumulación afecta sistemas de alcantarillado y plantas de tratamiento de agua. Sin embargo, puede ser valorizada para obtener BC sostenibles [2,3]. Las propiedades del BC pueden modificarse utilizando agentes químicos, donde la activación con ácido cítrico es una alternativa para modificar la morfología e incorporar grupos funcionales [4]. Por otra parte, la incorporación de pequeñas cantidades de NTC al BC ha demostrado mejorar la respuesta electroquímica en, por ejemplo, capacitores [1].

Este trabajo muestra el desarrollo de sensores electroquímicos a partir de BC obtenido de borra de café activado con ácido cítrico mezclado con NTC, para la detección de contaminantes emergentes (CECs), como el acetaminofén (APAP) y el metronidazol (MNZ) en matrices acuosas. Estos fármacos, comúnmente encontrados en aguas superficiales, generan efectos negativos tanto en los ecosistemas acuáticos como en la salud humana, por lo tanto, su detección es muy importante [5].

Experimental

Se obtuvo BC de borra de café mediante pirólisis a 800 °C en atmósfera de N₂ (P800). Posteriormente, el material se activó con ácido cítrico (P800-AC). Los materiales se caracterizaron por voltametría cíclica, SEM, ángulo de contacto, Raman y FTIR. Ambos materiales se mezclaron con 5% de NTC y se dispersaron en N, N-dimetilformamida. Con estas tintas se modificaron electrodos de carbono vítreo (GCE) y se determinaron electroquímicamente APAP y MNZ en un tampón Britton-Robinson (B-R) a pH 7,0.

Resultados y discusión

Tras la activación química con ácido cítrico no se observaron cambios en los perfiles voltamétricos frente a una solución 5 mM del mediador redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, lo que indica que el proceso químico no cambia las propiedades conductoras de la tinta (Fig. 1A). Por microscopía SEM P800 mostró una morfología porosa mientras que P800-AC reveló una superficie heterogénea, sin presencia evidente de poros (Fig. 1B). Por ángulo de contacto, se observó un cambio en la hidrofobicidad del material cambiando el ángulo de 92,5° a 23,1° demostrando que la activación ácida genera un material más hidrofílico (Fig. 1C). En los espectros Raman se observan las bandas D y G características de los materiales de carbono. La reducción del ancho de banda a altura media sugiere una ligera mejora en el orden estructural de P800-AC (Fig. 1D). Por último, en el FTIR de ambos materiales muestra cuatro bandas asociadas a grupos funcionales, observando un aumento en la intensidad de la banda correspondiente al estiramiento C=C para P800-AC (Fig. 1E).

Finalmente, se realizó la detección de los fármacos mediante voltametría de pulso diferencial (VPD). La incorporación de un 5% de NTC permitió optimizar los límites de detección (LOD) de los analitos. Se utilizaron los electrodos modificados GCE/P800-AC-5%NTC para la detección de APAP (Fig. 1F) y MNZ (Fig. 1G) en B-R pH 7,0, con un tiempo de acumulación de 1 minuto. Los LOD obtenidos fueron de 0,057 mg/L y 0,27 mg/L respectivamente.

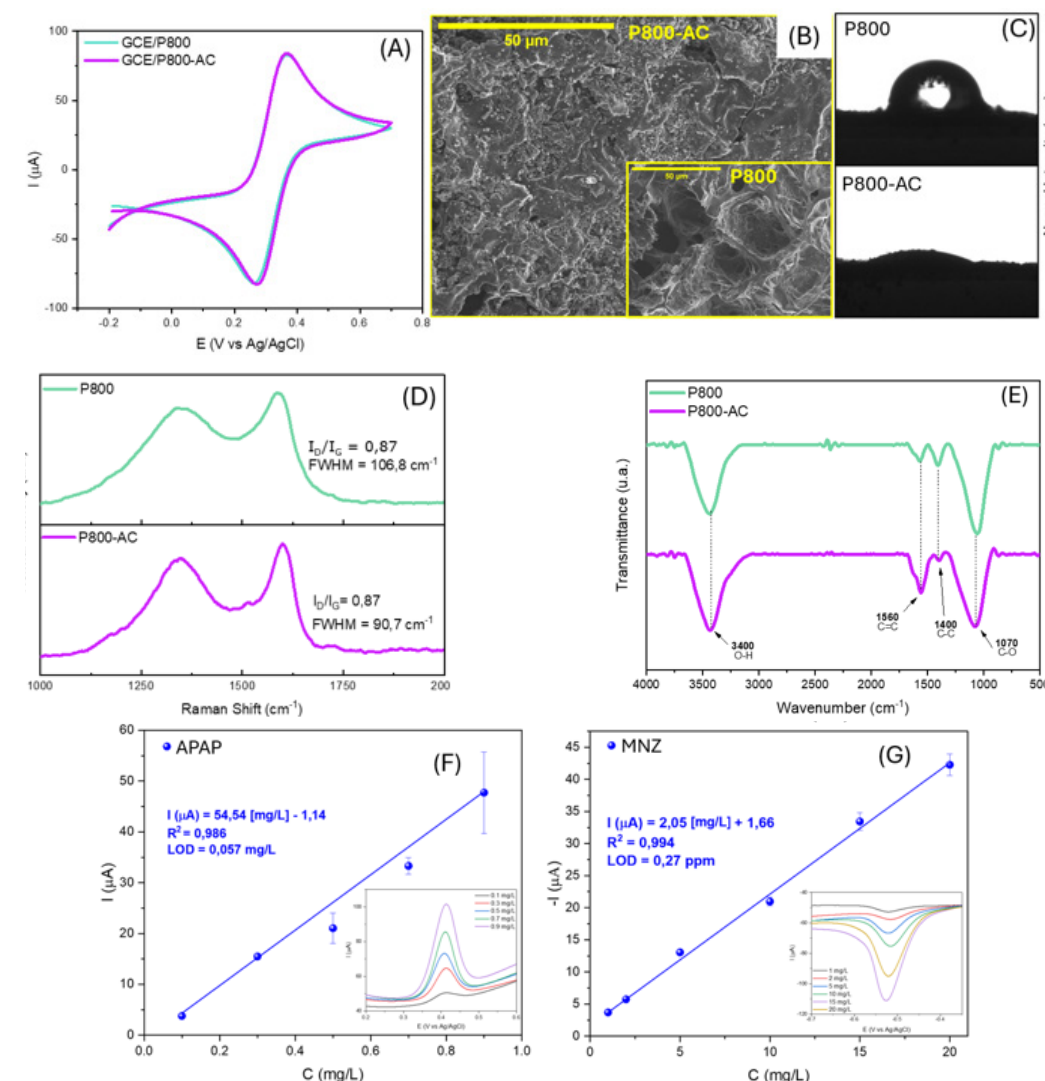


Figura 1. Caracterización de P800 y P800-AC: (A) Voltametría cíclica, (B) SEM, (C) ángulo de contacto, espectroscopía (D) Raman y (E) FTIR; Rangos lineales de (F) APAP y (G) MNZ, ambos en BR pH 7,0.

Conclusiones

La activación química con ácido cítrico no afectó la conductividad de la tinta, pero sí modificó su morfología y mejoró la hidrofiliidad del material. Se observó un leve orden estructural en el carbono activado y un aumento en ciertos grupos funcionales según FTIR. La incorporación de nanotubos de carbono mejoró significativamente la sensibilidad en la detección de fármacos. Los electrodos modificados permitieron detectar APAP y MNZ con bajos límites de detección en condiciones óptimas.

Agradecimientos

Proyectos FONDECYT N°1231258 y N°11240700.

Referencias

- [1] Poochai, C., Srihaow, A., Lohitkarn, J., Kongthong, T., Tuantranont, S., Tuantranont, S., Primpray, V., Maeboonruan, N., Wisitsoraat, A., & Sriprachubwong, C. (2021). Waste coffee grounds derived nanoporous carbon incorporated with carbon nanotubes composites for electrochemical double-layer capacitors in organic electrolyte. *Journal Of Energy Storage*, 43, 103169.
- [2] Zhao, N., Liu, Z., Yu, T., & Yan, F. (2023). Spent coffee grounds: Present and future of environmentally friendly applications on industries-A review. *Trends In Food Science & Technology*, 143, 104312.
- [3] Pagett, M., Teng, K. S., Sullivan, G., & Zhang, W. (2022). Reusing Waste Coffee Grounds as Electrode Materials: Recent Advances and Future Opportunities. *Global Challenges*, 7(1).
- [4] Estrada-Aldrete, J., Hernández-López, J., García-León, A., Peralta-Hernández, J., & Cerino-Córdova, F. (2019). Electroanalytical determination of heavy metals in aqueous solutions by using a carbon paste electrode modified with spent coffee grounds. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 857, 113663.
- [5] Arif, A. (2020). Water pollution and industries. *Pure And Applied Biology*, 9(4).



Materiales bidimensionales para la degradacion fotocatalitica de CO₂

L.M. Pastrana-Martínez¹, M.F. Edelmannová², R. Ricka², M. Reli², F.J. Maldonado-Hódar¹, K. Kočí², S. Morales-Torres¹

¹ NanoTech - Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España).

² Institute of Environmental Technology, CEET, VSB-Technical University of Ostrava, 17. Listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba, 708 00, (Czech Republic).

lpastrana@ugr.es

Palabras clave: nitruro de carbono, biomasa, fotocátalisis, CO₂.

Introducción

La descarbonización energética es una de las necesidades más urgentes para el desarrollo de una sociedad sostenible en la que las energías renovables juegan un papel de máxima importancia. La Comisión Europea ya se ha comprometido a seguir reduciendo las emisiones hasta alcanzar la neutralidad climática en el año 2050. Por tanto, el desarrollo de estrategias energéticas sostenibles basadas en la degradación y aprovechamiento de CO₂, se ha convertido en una prioridad para garantizar la sostenibilidad ambiental. La reducción fotocatalítica de CO₂ sobre catalizadores semiconductores podría contribuir a disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera y, al mismo tiempo, aprovecharlo como materia prima de carbono para la producción de compuestos de valor añadido, como el metanol. Sin embargo, este proceso sigue representando un gran desafío, dado que la molécula lineal de CO₂ constituye la forma más estable del carbono ($\Delta G_f = -394,36$ kJ/mol), siendo su activación el paso clave en la conversión.

En el presente trabajo se sintetizaron distintos soportes 2D basados en g-C₃N₄ y h-BN, los cuales fueron empleados como soportes para Fe, Co y Ni. La estructura, así como las propiedades texturales y químicas de los materiales, fueron analizadas mediante diversas técnicas, y se evaluó su actividad en la fotorreducción de CO₂ [1].

Experimental

El nitruro de carbono grafitico (C₃N₄) se sintetizó mediante un proceso de descomposición térmica *one-pot* a partir de melamina, a 550 °C durante 4 h en atmósfera de aire (muestra denominada CN). El nitruro de boro (BN) se obtuvo mediante un método químico, que consistió en el calentamiento de una mezcla equimolar de NaNH₂ y NaBH₄ en un horno tubular a 600 °C durante 120 min. Los materiales bidimensionales modificados con metales de transición (Co, Ni y Fe) se prepararon a partir de los respectivos cloruros metálicos disueltos en metanol, sometidos a reflujo a 75 °C durante 3 h. La actividad catalítica fue evaluada en un fotorreactor en batch. Para ello, se utilizó una mezcla de reacción compuesta por 100 mL de NaOH 0.2 M y 0.05 g del fotocatalizador. El reactor se selló herméticamente y la disolución se saturó con He (pH = 12.9) o CO₂ (pH = 7), con el fin de eliminar el aire residual. Como fuente de irradiación se empleó una lámpara UVC *pen-ray* de 254 nm (Thorlabs, Alemania).

Resultados y discusión

Los resultados no mostraron picos de difracción característicos correspondientes a especies metálicas en los patrones de DRX de los catalizadores (independientemente del soporte 2D), lo que indica que las especies metálicas podrían encontrarse dispersas a nivel atómico. Los espectros FTIR evidenciaron las bandas características asociadas a los enlaces químicos en los materiales CN y BN. La morfología de los materiales 2D se estudió mediante SEM y TEM (Figura 1). Los materiales g-CN y BN mostraron una estructura típica en capas. El depósito de nanopartículas de metal fue confirmado mediante el análisis por TEM.

Se detectaron hidrógeno, metano y monóxido de carbono como los principales productos de los experimentos realizados. Las caracterizaciones revelaron la compleja microestructura de los distintos compuestos, lo que dio lugar a propiedades ópticas y electrónicas diferenciadas que influyen de manera decisiva en el desempeño fotocatalítico de los materiales a través de las distintas energías de electrones y huecos.

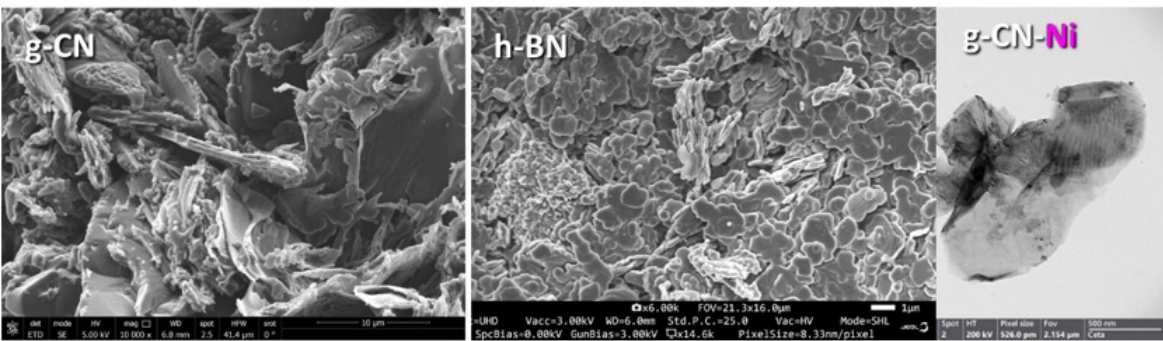


Figura 1. Imágenes de SEM y TEM para los materiales preparados.

Conclusiones

Los materiales BN y CN presentaron una estructura típica en capas, mientras que la deposición de nanopartículas metálicas sobre los materiales 2D fue confirmada mediante análisis TEM. En los ensayos fotocatalíticos, se identificaron hidrógeno, metano y monóxido de carbono como los principales productos de reacción. La estabilidad de los fotocatalizadores quedó demostrada mediante su reutilización en ciclos sucesivos, con resultados reproducibles. Finalmente, las propiedades fotoelectroquímicas y la función de trabajo de todas las muestras fueron determinadas, confirmando que cada material responde a la irradiación generando fotocorriente.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Junta de Andalucía – Conserjería de Universidad, Investigación e Innovación - Proyecto P21_00208.

Referencias

[1] M. Tavoni, E. Kriegler, K. Riahi, D.P. van Vuuren, T. Aboumahboub, A. Bowen, K. Calvin, E. Campiglio, T. Kober, J. Jewell, G. Luderer, G. Marangoni, D. McCollum, M. van Sluiseveld, A. Zimmer, B. van der Zwaan, Post-2020 climate agreements in the major economies assessed in the light of global models, Nature Clim. Change, 5 (2015) 119-126.



Estudio de catalizadores Cu-N-CXG: impacto de la matriz carbonosa y las especies nitrogenadas en la reducción electroquímica de CO₂

M. Gutiérrez-Roa, D. Sebastián, M.J. Lázaro, S. Pérez-Rodríguez

Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018 Zaragoza, España.

mgutierrez@icb.csic.es

Palabras clave: catalizadores atómicamente dispersos; xerogeles de carbono; electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE); reacción de reducción de CO₂.

Introducción

La conversión electroquímica de dióxido de carbono representa una tecnología prometedora para la obtención de productos con valor añadido a partir del CO₂, como mezclas de CO y H₂ (gas de síntesis), utilizando electricidad renovable como fuente de energía. Sin embargo, la reacción de reducción de CO₂ (CO₂RR) presenta desafíos intrínsecos, como elevados sobrepotenciales o la competencia con la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

Superar estas limitaciones requiere el desarrollo de catalizadores activos y selectivos. Entre ellos, los catalizadores tipo M N C, compuestos por un metal coordinado con nitrógeno e integrado en una matriz carbonosa, permiten combinar una óptima actividad, selectividad y bajo coste. Además, más allá de los sitios activos M N_x, se ha demostrado que la propia matriz carbonosa –y en particular la distribución de funcionalidades nitrogenadas, como los grupos piridínicos, pirrólicos o cuaternarios– puede estabilizar distintos intermedios de reacción e influir la selectividad hacia CO [1].

Este estudio analiza cómo la matriz carbonosa influye en el comportamiento catalítico y la distribución de productos (H₂/CO) en catalizadores de cobre embebido en una matriz de xerogel de carbono dopado con nitrógeno (Cu-N-CXG).

Experimental

La síntesis del xerogel de carbono consistió en la carbonización a 800°C de un gel orgánico a partir de resorcinol y formaldehído. El dopado con nitrógeno se llevó a cabo mediante la incorporación de urea, seguida de otro tratamiento térmico a 800°C. Finalmente, la preparación de la matriz carbonosa, así como de los catalizadores Cu N CXG, incluyó la homogeneización de los precursores, un tratamiento térmico a 1050 °C con enfriamiento rápido, lavado ácido y un tratamiento térmico final a 950°C [2].

A partir de estos procedimientos se obtuvieron tres muestras principales: el xerogel sin modificar (CXG), su versión dopada con nitrógeno (NCXG) y un NCXG sometido a idéntica síntesis que los catalizadores, pero sin carga de Cu (N CXG). Además, como referencia, se realizaron catalizadores con cobre atómicamente disperso (Cu N CXG).

Los materiales se caracterizaron fisicoquímicamente mediante análisis elemental, fisisorción de N₂ y XPS. La actividad y selectividad frente a la CO₂RR se evaluó en una celda de tres electrodos (KHCO₃ 0,1 M) utilizando un electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE), donde el catalizador se depositó sobre el disco y el anillo de platino permitió detectar los productos gaseosos mediante su oxidación. Para calibrar la respuesta del anillo frente a CO y H₂, se realizaron voltametrías cíclicas con mezclas H₂/CO de composición controlada, generando una correlación señal-concentración [2].

Resultados y discusión

Los resultados de análisis elemental muestran un aumento del contenido de nitrógeno tras el dopado del xerogel, así como una reducción en el material N CXG a consecuencia de la volatilización de especies nitrogenadas durante el tratamiento térmico. Esta pérdida contribuye, a su vez, a un incremento del área superficial, observado mediante fisisorción de N₂. La distribución de funcionalidades nitrogenadas, analizada mediante XPS, evidencia un aumento relativo de las especies pirrólicas/piridónicas y cuaternarias tras el tratamiento térmico a alta temperatura, acompañado de una disminución en la fracción de especies piridínicas (Figura 1 (a)). En el catalizador con presencia de cobre (Cu N CXG), la formación de sitios activos Cu-N_x parece estar vinculada a la conversión parcial de especies piridínicas durante el tratamiento térmico (Figura 1 (a)).

En comparación con la calibración realizada con mezclas controladas CO/H₂, la muestra CXG no muestra señales de producción detectable de CO, lo que sugiere que las funcionalidades de nitrógeno son esenciales para su formación. En cambio, las muestras NCXG y N CXG sí presentan producción de CO, lo que confirma que dichas funcionalidades favorecen la CO₂RR (Figura 1 (b)).



No obstante, la mayor producción observada para el material N CXG indica que no sólo importa la cantidad de nitrógeno introducido, sino también la naturaleza y distribución relativa de estas funcionalidades. En el catalizador Cu N CXG, la presencia de especies Cu N_x intensifica la producción de CO (Figura 1 (b)).

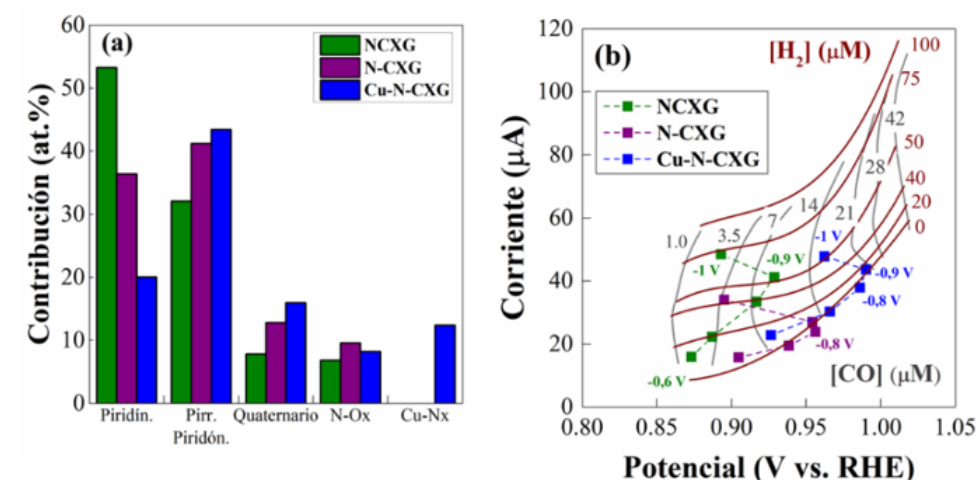


Figura 1. a) Distribución de especies nitrogenadas en las diferentes muestras. b) Relación corriente pico frente a potencial pico para la oxidación de CO a distintas concentraciones de CO y H₂ (líneas continuas), y para los catalizadores a valores de potencial de disco diferentes (puntos discretos).

Conclusiones

Este trabajo demuestra que las especies nitrogenadas de la matriz carbonosa modulan la actividad y selectividad hacia CO en catalizadores Cu N CXG. Los tratamientos térmicos favorecen la conversión de grupos piridínicos en especies pirrólicas/piridónicas y cuaternarias, lo que mejora la producción de CO. La presencia de especies Cu N_x refuerza este efecto, destacando el papel central del cobre en la CO₂RR.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer la financiación recibida por el proyecto CNS2023-144433 a MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR, así como al Gobierno de Aragón por la financiación recibida por el grupo T06-23R y al proyecto LMP253_21.

Referencias

- [1] Liang, X. et al. (2022). ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10(5), pp. 1880–1887.
- [2] Pérez-Rodríguez, S. et al. (2024). Journal of Energy Chemistry, 88, 169-182.



Generación de hidrógeno utilizando fotocatalizadores de nitruro de carbono y agentes de sacrificio de origen biomásico

M. Peñas-Garzón, M.J. Valero-Romero, F.J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29010 Málaga, España.

manuelpgarzon@uma.es

Palabras clave: hidrógeno, fotoreformado, g-C₃N₄, luz visible.

Introducción

La producción de hidrógeno (H₂) mediante metodologías respetuosas con el medio ambiente, entre las que se incluye la generación fotocatalítica a partir de agua (2H₂O → O₂ + 2H₂), ha experimentado una importante relevancia en los últimos años. Sin embargo, la semireacción de oxidación requiere un alto consumo de huecos fotogenerados, reduciendo así el rendimiento del proceso. La incorporación de agentes de sacrificio (aceptores de huecos) representa una estrategia ampliamente utilizada para mejorar el proceso, pese a que los costes asociados a estas especies pueden dificultar su viabilidad. En este sentido, la utilización de compuestos oxigenados derivados de la biomasa residual supone una interesante alternativa, impulsando así la generación de hidrógeno mediante reformado fotocatalítico (o fotoreformado, C_xH_yO_z + (2x-z)H₂O → (2x+y/2-z)H₂ + xCO₂) [1]. Precisamente, la fase acuosa generada en diferentes procesos térmicos (incluyendo carbonización hidrotermal, pirólisis, etc.) de residuos biomásicos se caracteriza por la presencia de estos compuestos oxigenados [2], por lo que la valorización de estas fracciones puede representar una novedosa e interesante alternativa. El presente estudio aborda la potencial generación fotocatalítica de H₂ a partir del fotoreformado de diferentes compuestos de origen biomásico, incluyendo azúcares, alcoholes y aldehídos, tanto de forma separada como en combinación en aguas sintéticas, utilizando fotocatalizadores basados en nitruro de carbono (g-C₃N₄).

Experimental

Se evaluaron dos precursores para la obtención de g-C₃N₄ (referido como CN): diciandiamida (-D) y urea (-U), tratados mediante un proceso de polimerización térmica (450 °C, 1.5 h; seguido de 550 °C, 2.5 h), obteniendo los materiales CNB-D y CNB-U (B: bulk). A continuación, se sometieron a un proceso de exfoliación (500 °C en aire, 2 h), resultando en la obtención de CNX-D y CNX-U (X: exfoliado). Además, se depositó Pt como co-catalizador (humedad incipiente seguida de tratamiento a 200 °C en atmósfera reductora, 3 h) sobre los cuatro materiales, obteniendo finalmente PtCNB-D, PtCNB-U, PtCNX-D y PtCNX-U, respectivamente. Los diferentes fotocatalizadores fueron evaluados (dosis 0.5 g·L⁻¹) en la generación fotocatalítica de H₂ empleando disoluciones acuosas de glucosa, metanol y furfural, con una concentración de 100 mM (agentes de sacrificio individuales) o 33 mM (mezcla equimolar de los tres compuestos), sin alterar el pH natural de las disoluciones. Se dispuso de un fotoreactor de vidrio conteniendo la disolución acuosa en el interior de una cabina protectora equipada con dos lámparas LED (100 W, longitud de onda de 400 nm) y refrigeración mediante convección forzada (temperatura promedio de 30 °C). La concentración de los gases de salida (H₂, CO₂, etc.) se determinó en continuo mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer Vacuum PrismaPro, empleando N₂ (15 mL·min⁻¹) como gas de arrastre.

Resultados y discusión

Los fotocatalizadores preparados presentan un valor de band gap en el rango de 2.7-2.9 eV, confirmando su capacidad para ser activados utilizando longitudes de onda inferiores a 430 nm (espectro visible). Las muestras que contienen Pt (0.7% m/m determinado por ICP-OES), mostraron una adecuada dispersión de nanopartículas del co-catalizador, como puede observarse en la Figura 1a. Con respecto a la generación de H₂, los estudios preliminares con glucosa mostraron que el fotocatalizador PtCNX-D presentaba la mejor actividad, con una producción cercana a los 680 μmol H₂·gcat⁻¹·h⁻¹ (Figura 1b). En este sentido, la producción de H₂ fue prácticamente nula en los experimentos sin fotocatalizador (Figura 1b, Control), así como un orden de magnitud menor cuando se usaron las muestras sin Pt o en ausencia del agente de sacrificio en comparación al valor registrado con PtCNX-D. Esta muestra también alcanzó un mayor rendimiento en comparación al resto de los fotocatalizadores PtCN al usar de forma individual otros agentes de sacrificio, tales como metanol y furfural (460 y 210 μmol H₂·gcat⁻¹·h⁻¹, respectivamente) probablemente debido al menor valor de band gap y mayor desarrollo de la textura porosa resultante del proceso de exfoliación. La menor actividad registrada en el caso de furfural puede deberse a la coloración que presenta la disolución acuosa, alterando la transmisión de luz dentro de la matriz acuosa (efecto también observado en la mezcla de los agentes de sacrificio).



La presencia de CO₂ en la corriente de gas de salida (con producciones próximas a 20 μmol·gcat⁻¹·h⁻¹ para PtCNX-D) sugiere que la generación fotocatalítica de H₂ se produce tanto por vía de la oxidación de agua como mediante el fotoreformado de estos compuestos oxigenados.

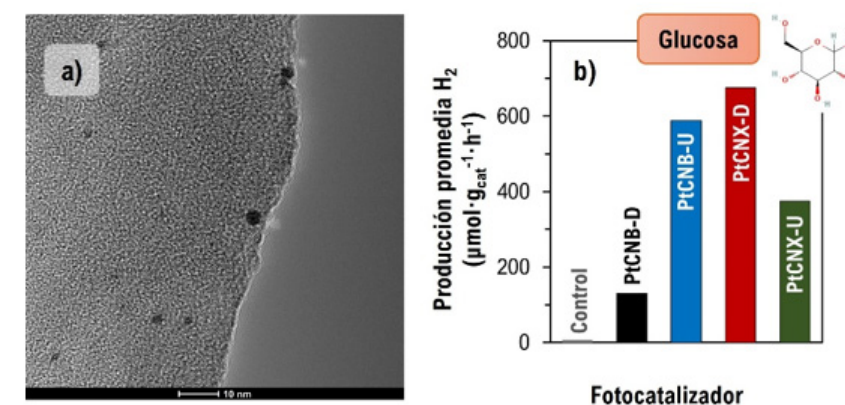


Figura 1. a) Imagen TEM de la muestra PtCNB-D; b) producción promedio de hidrógeno utilizando glucosa para los diferentes fotocatalizadores PtCN sintetizados.

Conclusiones

Los fotocatalizadores basados en nitruro de carbono con Pt depositado demostraron una producción de hidrógeno significativamente más alta a partir de disoluciones acuosas conteniendo compuestos oxigenados (glucosa > metanol > furfural), demostrando así las posibilidades del potencial uso de estos compuestos presentes en disoluciones acuosas resultantes de tratamientos termoquímicos aplicados a los residuos biomásicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN la financiación recibida a través de los proyectos PID2022-140844OB-I00 y CNS-2022-135418. M. Peñas-Garzón agradece el contrato JDC2023-050638-I financiado por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE+.

Referencias

[1] A.V. Puga, Coordination Chemistry Reviews, 2016; 315:1-66.

[2] Y. Zhang, X. Zhang, Z. Zhou, G. Liu, C. Wang, Separation and Purification Technology, 2025: 361:131448.



Papel destacado de los materiales de carbón en el proyecto europeo CropSafe

Elena G. Tane^{1,2}, Federico López-Moya², Luis V. López-Llorca², M. Ángeles Lillo-Ródenas¹, M. Carmen Román-Martínez¹

¹ Grupo MCMA, Dept. Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales (IUMA).

² Dept. Ciencias del Mar y Biología Aplicada, Laboratorio de Fitopatología, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

mlillo@ua.es

Palabras clave: biochar, carbón activado, COV, protección de cultivos.

Introducción

El título del proyecto CropSafe es “Estrategias de Protección de Cultivos para la Transición hacia una Agricultura Respetuosa con el Medio Ambiente”, y su objetivo es desarrollar herramientas (bioactivos, materiales de liberación, formulaciones, etc.) para el manejo eficaz y sostenible de tres plagas críticas: el nematodo del quiste de la patata, el nematodo noduloso de las raíces del tomate y el picudo de la platanera. Se busca seleccionar bioactivos y materiales de liberación para desarrollar nuevos productos de protección de cultivos que sean más eficaces que los actualmente utilizados. Tanto para obtener bioactivos como sistemas de liberación, principalmente materiales de carbón, se están empleando residuos tales como desechos de corteza de árboles, posos de café usados, biomasa fúngica residual y algas varadas.

En la Figura 1 se muestra el concepto del proyecto CropSafe, que tiene una duración de junio de 2025 a mayo de 2029 y cuenta con una contribución de 4.87 millones de euros de Circular Bio-based Europe Joint Undertaking (CBE JU). Participan 15 socios de 7 países miembros y asociados de la UE, incluyendo una cooperativa que representa a 3200 agricultores.

Resumen de objetivos relacionados con materiales de carbón

- Sustitución de pesticidas tóxicos por sustancias activas y sostenibles que tengan un bajo impacto ambiental y en la salud. Aplicación en tres cultivos clave para la seguridad alimentaria: la patata, el tomate y la platanera.
- Uso de residuos de biomasa de distintas fuentes (algas, desechos forestales y de la industria papelera, subproductos de la producción de café y residuos fúngicos) para desarrollar nuevos compuestos bioactivos y formulaciones eficaces y sostenibles.
- Desarrollo de los siguientes materiales de carbón con efecto positivo en la agricultura:
 1. Biochar, que contribuye al crecimiento de los cultivos mejorando la disponibilidad de nutrientes, aumentando la resistencia a enfermedades y secuestrando residuos.
 2. Carbón activado, para llevar a cabo la liberación controlada de bioactivos, incluyendo compuestos orgánicos volátiles (COVs), que permita un control más eficaz de plagas. La preparación de carbón activado para esta aplicación implica el desarrollo de propiedades texturales adecuadas que garanticen una adsorción y liberación eficiente de los bioactivos con poder repelente.
- Estandarización y optimización de los métodos de preparación de biochar y carbón activado para distintos tipos de biomasa, ya que las propiedades de estos materiales varían según la materia prima y las condiciones de producción.

Beneficios globales del proyecto

- Reducir la dependencia de productos fitosanitarios peligrosos mediante la promoción de soluciones de bajo riesgo derivadas de plantas, hongos y algas.
- Ayudar, mediante las biorrefinerías, a disminuir la huella de carbono de la producción de alimentos, ya que estas favorecen la biodiversidad y aportan nuevos servicios ecosistémicos dentro de los sistemas de suministro de materias primas de base biológica.
- Minimizar los impactos negativos de los pesticidas en la salud humana y animal, los ecosistemas, los recursos hídricos, los suelos y la cadena alimentaria.
- Generar nuevas fuentes de ingresos a través de la concesión de licencias de tecnología o ventas a empresas agroquímicas, al tiempo que se fomenta la creación de empleo entre los socios industriales y los equipos de I+D.

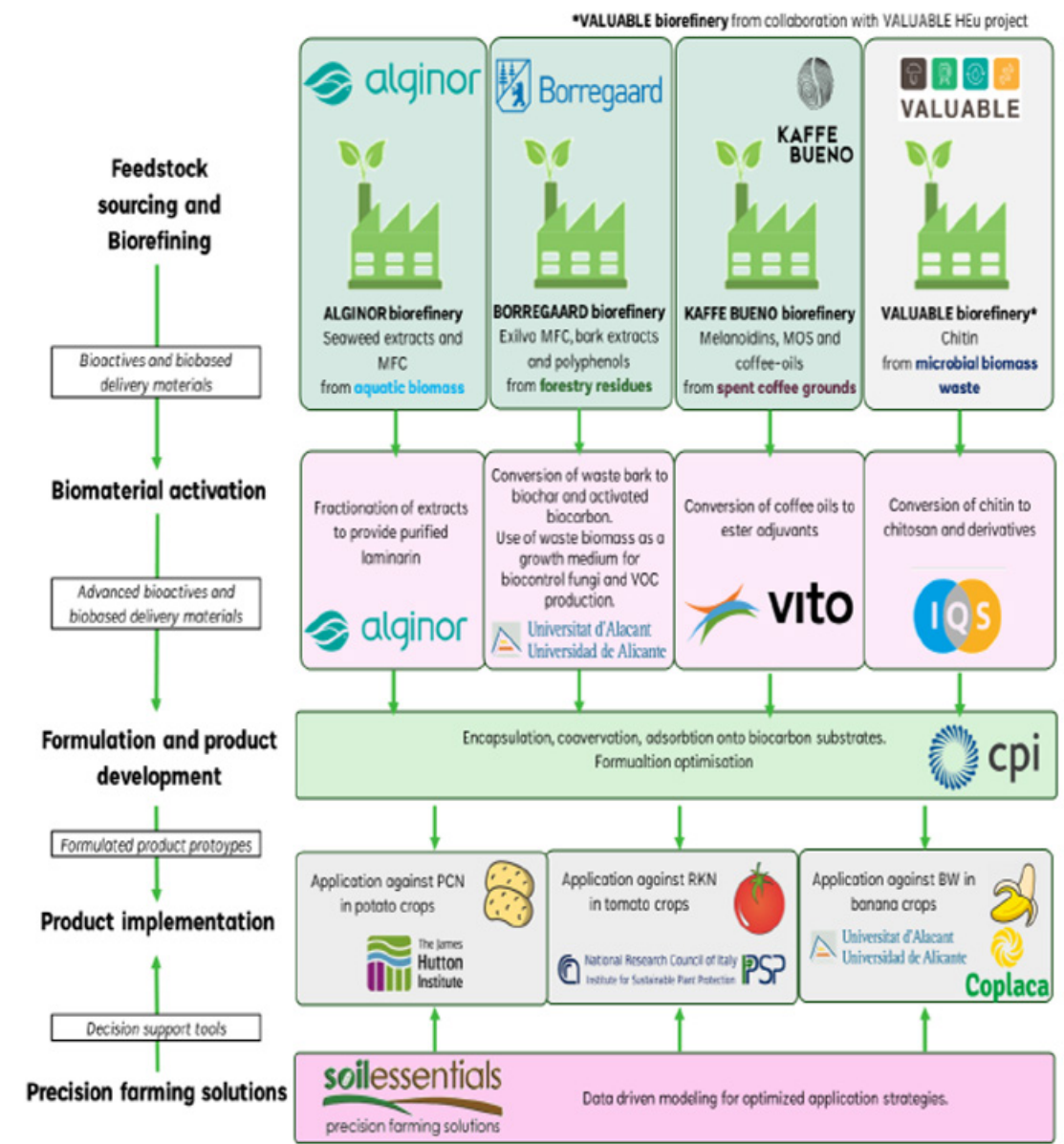


Figura 1. Concepto del proyecto CropSafe.

Agradecimientos

A los socios de CROPSAFE y a la Comisión Europea, Proyecto 101209410 CROPSAFE.



Hidrotalcitas de Zn/Al soportadas como catalizadores bifuncionales: hacia una síntesis eficiente y selectiva de heterociclos nitrogenados

M. Godino-Ojer¹, R. Blázquez-García^{2,3}, F. D. Velázquez-Herrera⁴, G. Fetter⁴, M. Giovanela⁵, J. da Silva Crespo⁵, E. Pérez-Mayoral²

¹ Departamento de Tecnología Fotónica y Bioingeniería, ETSI Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, Av. Complutense, 30, 28040 Madrid, España.

² Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Av. de Esparta s/n, Ctra. de las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España.

³ Departamento de Señales, Sistemas y Radiocomunicaciones, ETSI Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, Av. Complutense, 30, 28040 Madrid, España.

⁴ Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, 72570 Puebla, PUE, México.

⁵ Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, 95070-560 Caxias do Sul, RS, Brasil.

eperez@ccia.uned.es

Palabras clave: hidrotalcitas, química sostenible, quinolinas.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) o hidrotalcitas son materiales con marcado carácter básico [1]. Se emplean en diversos ámbitos de investigación, entre ellos la catálisis. En este contexto, en nuestro grupo de investigación, hemos descrito recientemente la síntesis sostenible de 2-amino-4H-cromenos catalizada por los composites LDH/SBA y LDH/hidroxiapatita [2-3], que muestran una alta dispersión de LDH y gran densidad de grupos hidroxilo superficiales.

En esta comunicación, se describe una nueva familia de catalizadores en los que LDH, compuesta por Zn/Al (relación molar 3:1) en este caso, está soportada sobre diferentes soportes - carbón activado (AC) o Halloysita (HA) -, en una relación LDH/soporte de 30:70. Los catalizadores se testaron en la reacción de Friedländer, una transformación clave para la obtención de quinolinas, como un tipo de N-heterociclos presentes tanto en productos naturales como sintéticos.

Experimental

Síntesis de materiales. Los composites LDH/AC y LDH/HA se sintetizaron mediante la adición simultánea de dos soluciones acuosas: i) una solución 2.5 M de nitratos de zinc y aluminio con proporción molar Zn/Al = 3 y ii) una solución 2 M de hidróxido sódico, sobre una suspensión dispersada de AC o HA en agua desionizada. La proporción en masa de LDH respecto al soporte (AC o HA) se fijó en 30:70. La mezcla se sometió a un proceso de cristalización en un baño de ultrasonido durante 30 min. El sólido, en cada caso, se obtuvo por decantación, se lavó con agua desionizada hasta que el pH del sobrenadante alcanzó 7,5 y se secó a 60°C durante 12 h. Las muestras se caracterizaron por adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), entre otras técnicas.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una mezcla de 2-amino-5-clorobenzaldehído (0,5 mmol) o 2-aminoacetofenona (1 mmol) y acetilacetato de etilo (5 mmol), a 303 K o 363 K, se le añadió el catalizador (25 mg o 50 mg). La mezcla de reacción se mantuvo a dicha temperatura con agitación durante 4 h, y se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción. Las muestras se diluyeron con diclorometano (0,5 mL, para el 2-amino-5-clorobenzaldehído) o con [D₆]DMSO (0,7 mL, para la 2-aminoacetofenona), y el catalizador se eliminó por centrifugación seguido de decantación. Finalmente, el acetilacetato de etilo y el diclorometano se eliminaron por evaporación a presión reducida. Los productos de reacción se caracterizaron mediante ¹H-RMN.

Resultados y discusión

Los composites preparados se ensayaron en la reacción entre 2-amino-5-clorobenzaldehído y acetilacetato de etilo, a 30°C, en ausencia de disolvente. En este caso, en presencia de LDH se obtuvo la correspondiente quinolina con casi rendimiento cuantitativo, en tan solo 1 h de tiempo de reacción, mientras que HA y AC resultaron ser prácticamente inactivos. Estos resultados sugieren que la basicidad de Brønsted de LDH es crucial para que se produzca la reacción, aunque la participación de los centros ácidos de Lewis Zn²⁺ no puede descartarse. La estructura porosa de las muestras no parece influir en el comportamiento catalítico observado.



Cabe destacar la alta actividad catalítica encontrada para los composites LHD/AC y LHD/HA, similar a la observada para LDH pura, aunque presentando menor concentración de LDH (LDH/soporte = 30:70), lo que pone de manifiesto la importancia de la dispersión de la fase activa.

La selectividad se estudió en la reacción entre 2-aminoacetofenona y acetilacetato de etilo, a 90 °C y en ausencia de disolvente. Los composites investigados favorecen la formación de quinolonas con alta conversión y selectividad, siendo LHD/AC más eficiente que LHD/HA (80% vs 50%, 240 min) debido, probablemente a la mayor accesibilidad de los centros activos. En este contexto, los centros básicos promueven la formación de quinolonas, mientras que los ácidos favorecen la obtención de quinolinas.

Conclusiones

En esta comunicación se presenta una serie de composites, en los que LDH está dispersa sobre diferentes soportes, altamente eficientes en la síntesis de quinolinas/quinolonas, a través de la condensación de Friedländer, en condiciones suaves de reacción. Los resultados obtenidos indican que la reactividad observada depende de la dispersión y el modo de integración de LDH en el soporte correspondiente y, por lo tanto, de la accesibilidad a los centros catalíticos activos.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2021-126579OB-C31).

Referencias

[1] Trujillano R, Labajos F. M., Rives V., Appl. Clay Sci. 2023; 238:106927.

[2] Velázquez-Herrera F. D., González-Rodal D., Fetter G., Pérez-Mayoral E., Micropor. Mesopor. Mat. 2020; 309:110569.

[3] Velázquez-Herrera F. D., González-Rodal D., Fetter G., Pérez-Mayoral E., Appl. Clay Sci. 2020; 198:105833



ZnO soportado sobre carbones activados: una alternativa sostenible para la síntesis de 2-aminoquinolinas

M. Al Bahri¹, S. Morales-Torres², F. J. Maldonado-Hódar², E. Pérez-Mayoral¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Avenida Esparta s/n, Ctra. de Las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España.

² NanoTech – Nanomaterials and Sustainable Chemicals Technologies, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avenida de Fuente Nueva, 18071 Granada, España.

eperez@ccia.uned.es

Palabras clave: aminoquinolinas, carbones activados (CA), catálisis heterogénea, química fina.

Introducción

Las aminoquinolinas son compuestos heterocíclicos de gran importancia en la industria farmacéutica, ya que forman parte de la estructura de diversos fármacos con actividad antimalárica, antitumoral y antibacteriana, siendo objeto de numerosas investigaciones. En este contexto, el desarrollo de catalizadores heterogéneos y sostenibles para la síntesis de aminoquinolinas resulta de gran interés.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor con propiedades catalíticas y fotocatalíticas ampliamente estudiadas; su bajo costo, baja toxicidad y alta estabilidad química lo convierten en un material atractivo para su aplicación en catálisis. Además, el uso de soportes porosos como los carbones activados (CA) puede mejorar la dispersión de las fases activas, aumentar el área superficial del catalizador y facilitar el acceso de los reactivos a los centros activos [1].

En esta comunicación se presenta la síntesis de catalizadores basados en ZnO soportado en dos CAs comerciales, con distintas propiedades texturales, activos en la síntesis de 2-aminoquinolinas 1, por reacción entre 2-amino-3,5-dibromoaldehído 2 y malononitrilo 3 (Esquema 1).

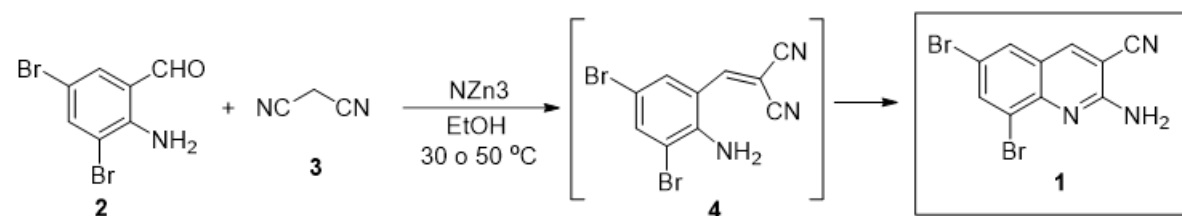
Experimental

Catalizadores. Los materiales se prepararon a partir de dos AC comerciales: i) uno microporoso (N = Norit RX3) y ii) otro mesoporoso (M = Merck). Las nanopartículas de ZnO se soportaron en los CAs seleccionados (N3Zn y M3Zn, 3% en peso de Zn) por impregnación húmeda incipiente y el método hidrotermal. Los materiales se caracterizaron mediante adsorción de N₂, análisis elemental y termogravimetría, entre otras técnicas.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una disolución de 2-amino-3,5-dibromoaldehído 2 (0.5 mmol) y malononitrilo 3 (1 mmol), a 30°C, se le añadió el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con C₆H₅CH₃ (5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se definió como la fracción de 2 transformada a cada tiempo de reacción determinada por ¹H-RMN.

Resultados y discusión

Los materiales preparados se ensayaron en la condensación entre 2-amino-3, 5-dibromoaldehído 2 y malononitrilo 3 para la preparación de la quinolina 1 (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 2-aminoquinolina 1, a partir de 2-amino-3,5-dibromoaldehído 2 y malononitrilo 3, en EtOH, catalizada por carbones con nanopartículas de ZnO soportadas.

Todos los materiales carbonosos preparados resultaron activos en la síntesis de 1. En todos los casos se observó la formación del intermedio 4, que evoluciona con el tiempo al producto de reacción. Tanto la cantidad de catalizador empleada como la temperatura de reacción tuvieron un impacto directo en la conversión a la quinolina 1, de tal manera que el aumento en la cantidad de catalizador utilizada condujo a mayores valores de conversión (catalizador: N3Zn, conversión =75 % (25 mg) vs 97% (50 mg), 50 °C, 3 h), mientras que la temperatura de reacción estaría relacionada con la transformación del intermedio 4 a la quinolina 1.



Es importante mencionar, que la porosidad de las muestras juega un papel importante en el transcurso de la reacción. En presencia de la muestra N3Zn (microporosa) se observó la formación preferente del intermedio 4, a tiempos de reacción cortos de reacción, mientras que en presencia de M3Zn (mesoporosa) se obtuvo predominantemente la quinolina 1, lo que sugiere una mayor difusión tanto de reactivos como de productos.

Conclusiones

En resumen, en esta comunicación se presenta, por primera vez, una serie de materiales carbonosos con nanopartículas de ZnO soportadas, de fácil preparación, activos en la síntesis de la 2-aminoquinolina 1. Los resultados obtenidos sugieren que la porosidad de los catalizadores tiene un impacto directo en la selectividad de la reacción.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (proyectos Ref. PID2021-126579OB-C31 y PID2021-126579OB-C32).

Referencias

[1] Godino-Ojer M., Morales-Torres S., Pérez-Mayoral E., Maldonado-Hódar F. J., J. Env. Chem. Eng. 2022;10:106879.



Síntesis ecosostenible de tacrina catalizada: carbones activados modificados con CuFe_2O_4

M. Al Bahri¹, L. M. Pastrana-Martínez², S. Morales-Torres², F. J. Maldonado-Hódar², E. Pérez-Mayoral¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Avenida Esparta s/n, Ctra. de Las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España.

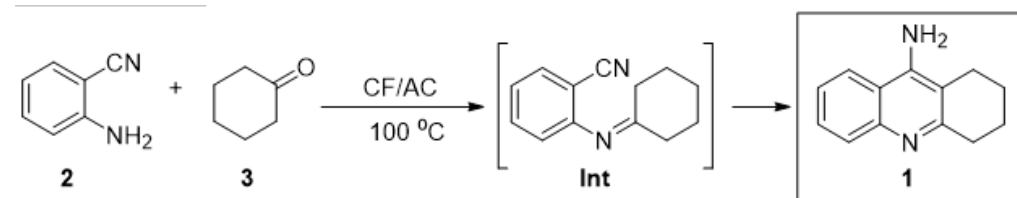
² NanoTech – Nanomaterials and Sustainable Chemicals Technologies, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avenida de Fuente Nueva, 18071 Granada, España.

eperez@ccia.uned.es

Palabras clave: tacrina, ferrita de cobre (CF), carbón activado (CA), química verde.

Introducción

Las ferritas son materiales que presentan múltiples aplicaciones, principalmente debido a su estabilidad y excelentes propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas; entre sus campos de aplicación destaca su uso en baterías, sensores y células solares, en biomedicina, entre otros. El uso de ferritas como catalizadores es un campo de interés renovado y en expansión. En este contexto, se ha descrito el uso de ferritas dopadas con metales de transición como catalizadores en diferentes transformaciones, tales como reacciones de alquilación, deshidrogenación, oxidación y acoplamiento C–C, así como reacciones multicomponente. En esta comunicación se describe, por primera vez, el uso de ferritas dopadas con metales de transición como catalizadores eficientes en la síntesis de tacrina 1, un inhibidor reversible de la acetilcolinesterasa (AChE), que fue el primer tratamiento sintomático del Alzheimer (Esquema 1) [1]. Además, se han estudiado una serie de carbones activados (CA), modificados con CuFe_2O_4 , que permitieron la preparación selectiva de 1, a partir de 2-aminobenzonitrilo 2 y ciclohexanona 3, con altos valores de conversión.



Esquema 1. Síntesis de tacrina 1 catalizada por CF/CA, a 100 °C, en ausencia de disolvente.

Experimental

Catalizadores. Los composites objeto de estudio se prepararon por el método hidrotermal a partir de dos tipos de soportes carbonosos y CuFe_2O_4 (CF), en diferentes proporciones: i) CA comercial (Merck) y ii) CA sintetizado en nuestro laboratorio a partir de residuos plásticos (PET-Ki).

Actividad catalítica. Brevemente, a una disolución de 2-amino-benzonitrilo 2 (0.5 mmol) y ciclohexanona 3 (1 mmol), a 100 °C, se añadió el catalizador (50 mg), y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4 h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, y se diluyeron con CH_2Cl_2 (5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación, y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de 2 transformada en cada tiempo de reacción, determinada por RMN de ^1H .

Resultados y discusión

Los catalizadores preparados se ensayaron en la modificación de la condensación de Friedländer entre 2-amino-benzonitrilo 2 y ciclohexanona 3, en ausencia de disolvente y a 100 °C, obteniéndose, en todos los casos, la tacrina 1 (Esquema 1). La proporción CF/CA utilizada en la síntesis de los materiales tiene un efecto en el transcurso de la reacción, influenciando ambas conversión y selectividad. Es importante mencionar que la presencia de CA en las muestras afecta significativamente a la selectividad de la reacción. La relación CF/CA óptima fue 1:1.5, de manera que cantidades superiores de CA inhibieron la formación de 1 observándose la formación preferente de Int. Estos resultados son especialmente interesantes teniendo en cuenta que la cantidad de CF disponible es considerablemente menor en los composites CF/CA, lo que pone de manifiesto la importancia de la dispersión de la fase activa.

La selectividad de la reacción se ve también influenciada por el tipo de soporte carbonoso utilizado en la síntesis de los composites. En presencia del composite CF/PET-Ki se observó un aumento de la conversión, a tiempos cortos de reacción (44% para CF/CA vs 58% para CF/PET-Ki, relación CF/soporte 1:1.5, 2h de tiempo de reacción).



De mayor relevancia es la selectividad a 1 observada; mientras que la reacción catalizada por CF/CA condujo a 1 con 54% de selectividad, el empleo de CF/PET-Ki dio lugar a un aumento considerable de la misma (75%, 2h). Los resultados obtenidos podrían deberse principalmente a la mayor basicidad de CF/PET-Ki ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8$ vs 6), que facilita la ciclación intramolecular de Int a 1, aunque no se puede descartar un efecto de la porosidad. CF/PET-Ki presentó una menor área BET y microporosidad que la muestra CF/CA; sin embargo, el mayor diámetro de sus poros en el caso de CF/PET-Ki podría facilitar la difusión del intermedio (Int) hacia los sitios activos del catalizador.

Conclusiones

En resumen, el uso de diferentes CA como soportes de CF mostró un impacto directo en los valores de conversión y selectividad en la reacción de formación de 1, a partir de partir de 2-aminobenzonitrilo 2 y ciclohexanona 3. Los resultados obtenidos demuestran que existe una cantidad óptima de CA que maximiza la formación de tacrina 1. Por otra parte, la basicidad de los catalizadores influencia la selectividad del proceso, lo que revela la importancia de optimizar la metodología de síntesis de catalizadores. Desde el punto de vista mecanístico, mientras que la formación de Int es promovida por centros ácidos de Lewis, la ciclación intramolecular de Int a 1 es necesariamente catalizada por Cu(II) .

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (proyectos Ref. PID2021-126579OB-C31 y PID2021-126579OB-C32).

Referencias

[1] Horaka M., Holubova K., Nepovimova E., Kruseka J., Kaniakova M., Korabecny J., Vyklicky L., Kuca K., Stuchlik A., Ríchný J., Valesc K., Soukup O. Prog. NeuroPsychopharmacol. Biol.Psychiatry 2017;75:54–62

Biocarbón activado e hidrocarbón a partir de biomasa lignocelulósica: comparación de procesos en términos de rendimiento

A. Ben Salah, M.M. Antxustegi, A. Gálvez, M. González Alriols

Grupo Procesos de Biorefinería (BioRP), Dep. Ingeniería Quim. y del Medio Ambiente, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Europa 1, 20018, San Sebastián.

maria.gonzalez@ehu.eus

Palabras clave: biocarbón, hidrocarbón, rendimiento energético, biomasa lignocelulósica.

Introducción

Este estudio se centra en la comparación de diferentes rutas de producción de biocarbones (ABCs) e hidrocarbones (AHC) activados, en cuanto a la eficiencia del proceso, en términos de rendimiento del producto y consumo de energía, con el objetivo de identificar el método más competitivo. En el caso de los ABCs, se analizaron dos rutas de producción: un proceso convencional de dos pasos (2S) que incluye pirólisis seguida de activación termoquímica, y un proceso de un solo paso (1S) que combina pirólisis y activación simultáneamente. En todos los casos, se utilizaron residuos de poda de manzana como precursor e hidróxido potásico como agente activador.

Experimental

Los procesos de producción de hidrocarbón (AHC) y biocarbón activados por ambas rutas (ABC-2S y ABC-1S) [1] se presentan en la Figura 1.

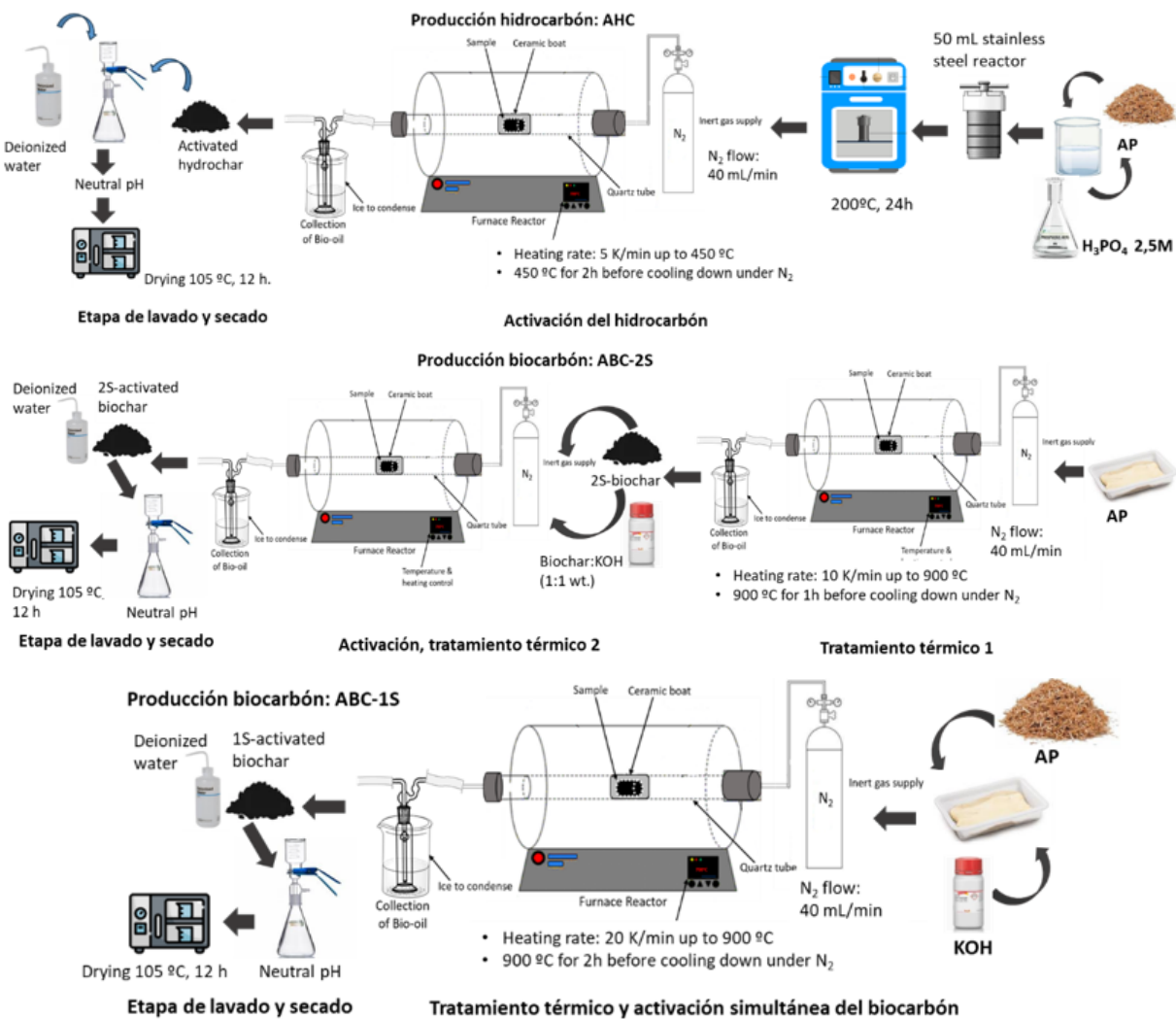


Figura 1. Esquemas experimentales de producción de hidrocarbón (AHC) y biocarbón activados por ambas rutas (ABC-2S y ABC-1S).

Resultados y discusión

La Tabla 1 incluye los principales datos asociados a rendimientos de producto (ABC y AHC) y el consumo energético de los tres procesos de producción estudiados.

Tabla 1. Rendimiento, consumo energético de los procesos de producción y características texturales de ABC-1S, ABC-2S y AHC.

		ABC-1S	ABC-2S	AHC
Rendimiento producto	(% wt. respecto biomasa inicial)	12	17	18
Consumo energético	(kWh)			
Pirólisis-Carbonización		-	2,13	4,76
Activación		2,65	2,65	1,32
Secado		8,00	8,00	8,00
Total		10,65	13,03	20,14
Área superficial	(m ² /g)	1297,2	1176,5	1342,8
Volumen de microporos	(cm ³ /g)	0,569	0,502	0,591
Tamaño de poro medio	(nm)	1,753	1,716	1,761

El proceso de obtención de AHC presenta el mayor rendimiento en producto, con un 18%, lo que representa una mejora del 50% respecto al ABC-1S (12%) y un 5,9% superior al ABC-2S (17%). Por su parte, la ruta ABC-2S ofrece un rendimiento un 41,7% superior que el ABC-1S, dato relevante a la hora de escalar el proceso. En cuanto al consumo energético total con secado forzado, ABC-1S es el más eficiente, consumiendo 10,65 kWh, lo que supone un 47,1% menos que AHC (20,14 kWh). En cuanto al consumo energético total con secado forzado, ABC-1S es el más eficiente, consumiendo 10,65 kWh, lo que supone un 47,1% menos que AHC (20,14 kWh) y un 18,3% menos que ABC-2S (13,03 kWh). ABC-2S, a su vez, consume un 35,3% menos que AHC. Los tres procesos evaluados (ABC-1S, ABC-2S y AHC) generaron materiales con áreas superficiales específicas dentro del rango típico publicado para bio e hidrocarbones activados derivados de biomasa lignocelulósica, que se sitúa entre 600 y 1500 m²/g [2]. Estos resultados confirman el potencial de estos sustratos para su uso en aplicaciones que requieren alta superficie específica y estructura microporosa, como la adsorción o la catálisis.

Conclusiones

Todos los procesos evaluados han permitido obtener materiales con porosidad comparable, adecuados para aplicaciones avanzadas como la catálisis o la adsorción. Aunque el proceso ABC-1S presenta el menor rendimiento en producto (12%), su principal fortaleza radica en su eficiencia energética. Esta diferencia es especialmente relevante en contextos donde el costo energético, la sostenibilidad o la huella de carbono son factores críticos. En este sentido, ABC-1S ofrece un equilibrio atractivo entre rendimiento aceptable y un consumo energético notablemente reducido.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Diputación Foral de Gipuzkoa (Comnvoratoria Etorkizuna Eraikiz 2024-25).

Referencias

[1] Corro E, Antxustegi M, Murua Berrio J, Gonzalez Alriols M, Residual Lignocellulosic Biomass Based Activated Biochar: Comparison Between Single and Two Step Thermochemical and Activation Processes, Chem. Eng. Transactions, 2024; 109, 217-222.

[2] Pardo Cuervo H, Rosas CA, Romanelli GP, Valorization of residual lignocellulosic biomass in South America: a review. Environ. Sci. Pollut. Res., 2024; 31, 44575-44607.



Hydroformilación de olefinas sobre catalizadores de rodio dispersos en fibras de carbono con grupos funcionales de fósforo obtenidas mediante electrohilado de lignina

M. J. Valero-Romero, M.A. Rodríguez-Cano, C. Giménez-Eiras, M. García-Rollán, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España.

mjvalero@uma.es

Palabras clave: hidroformilación, lignina, fibras, electrohilado, rodio.

Introducción

La hidroformilación es un proceso industrial de gran importancia para la síntesis de aldehídos y alcoholes a partir de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno. Este proceso suele llevarse a cabo en condiciones homogéneas utilizando catalizadores de rodio (Rh), que ofrecen ventajas como una alta actividad catalítica y alta selectividad [1]. No obstante, la separación eficiente del catalizador del medio de reacción sigue siendo un desafío importante.

En las últimas décadas, se han realizado esfuerzos para heterogeneizar catalizadores homogéneos, siendo uno de los métodos utilizados la inmovilización de centros activos sobre soportes sólidos. Sin embargo, las técnicas tradicionales de inmovilización suelen provocar una disminución significativa en la actividad y selectividad catalíticas, debido a la baja concentración de ligandos orgánicos en las proximidades de las especies metálicas o a problemas de lixiviación de las fases activas. Asimismo, se ha demostrado que la presencia de ligandos orgánicos de fosfina orgánica y fósforo inorgánico son eficaces en los sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos [2,3].

En este trabajo se estudia la preparación de fibras de carbono conteniendo fósforo (P) y rodio (Rh), mediante la técnica de electrohilado, utilizando lignina como precursor de carbono sostenible. Estos materiales se han estudiado como catalizadores en la hidroformilación de propileno en un reactor de lecho fijo, y en la hidroformilación de 1-octeno en un reactor discontinuo, utilizando una corriente de gas de síntesis simulado ($H_2/CO = 1$), similar al que se obtendría a partir de la gasificación de biomasa.

Experimental

Para preparar las fibras de carbono se usaron disoluciones de lignina AST, ácido fosfórico, acetato de rodio y polivinilpirrolidona (PVP) en ácido acético, empleando una configuración coaxial en el electrohilado, que permite la preparación de fibras de lignina con Rh en un solo paso. Las fibras se estabilizaron en aire para evitar su posterior fundido en la etapa de carbonización. Finalmente, se carbonizaron a diferentes temperaturas (500, 700 y 900 °C) con un flujo de N_2 . La nomenclatura usada fue Rh@PCF-T, donde Rh, es el catalizador, CF significa fibras de carbono, P, indica la presencia de fósforo y X la temperatura de carbonización. Se realizaron tres modificaciones en la síntesis del catalizador: i) se preparó un catalizador sin H_3PO_4 , Rh@CF-900, ii) se sustituyó el PVP por acetato de celulosa, que es un polímero natural más sostenible, Rh@PCF-900-A, y ii) se utilizó como precursor una disolución de lignina Fraunhofer en etanol, la cual no necesita de aglomerante para su electrohilado y no posee nitrógeno en su composición. La reacción de hidroformilación de propileno se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 80-100 °C, 1-6 bar con $3 L_{gas} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ de gas de reacción ($H_2/CO/propileno$: 1/1/1).

Resultados y discusión

Las fibras de carbono presentan un contenido en superficie de Rh y P entre 0.87-1.07 y 2.6-3.6 % m/m, respectivamente. Por microscopía TEM-EDX se comprobó que tanto el Rh como el P presentan una elevada dispersión en la superficie de las fibras (interna y externa) (Figura 1A). Además, presentan un área superficial aparente entre 7 y 700 m^2/g , siendo el mayor valor para la fibra carbonizada a 900 °C. La elevada temperatura de carbonización y la activación con H_3PO_4 favorecen el desarrollo de la estructura porosa de las fibras de carbono. Los datos de actividad indicaron que los catalizadores Rh@CFP-T son activos para la reacción de hidroformilación de propileno, siendo los productos principales los aldehídos, el n-butiraldehído e iso-butiraldehído, alcanzando la mayor productividad para los catalizadores carbonizados a elevadas temperaturas, especialmente para Rh@CFP-900 y Rh@CFP-900-A, que mostraron una productividad hacia los aldehídos de 2.8 y 3 $mmol g_{Rh}^{-1} h^{-1}$, respectivamente. El catalizador sin P, Rh@CF-900 no mostró ninguna actividad para la hidroformilación de propileno. La presencia de grupos funcionales de fósforo, principalmente del tipo C-PO₃, y una mayor concentración de grupos nitrogenados cuaternarios que se favorecen con el aumento de la temperatura podrían actuar de promotores y mejorar la actividad del catalizador de Rh para la reacción de hidroformilación.



La Figura 1 muestra la conversión de propileno y la selectividad a los principales productos durante 20 horas de reacción, mostrando una elevada estabilidad para el catalizador Rh@CFP-900-A y una relación del aldehído lineal respecto al ramificado, L/R, de 1.6. Estos catalizadores también se están estudiando para la hidroformilación de 1-octeno, siendo los productos principales isómeros olefínicos C₈, nonanal y metiloctanal.

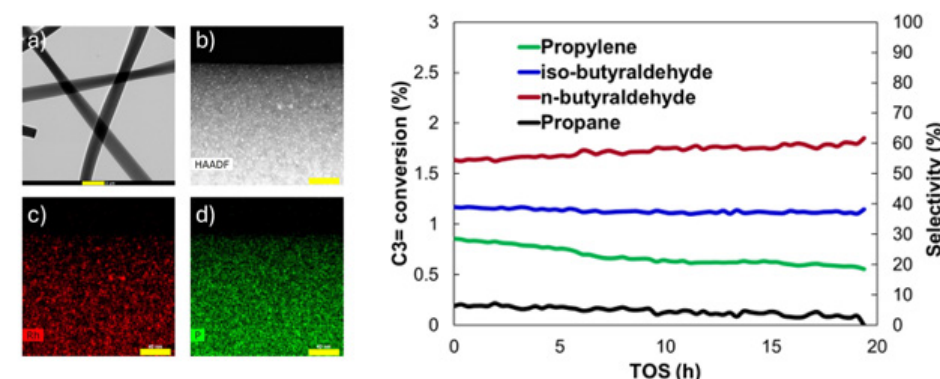


Figura 1. A) Micrografía TEM de Rh@CFP-900, con fibras entre 0.25 y 2 μm , y una distribución homogénea del Rh (c) y P (d). B) Evolución de la conversión de propileno y selectividad hacia los productos respecto al tiempo de reacción para el catalizador Rh@CF-900-A. Condiciones de reacción: 100 °C, 6 bar, $CO/H_2/Propileno$ 1:1:1

Agradecimientos

Estos resultados son parte del proyecto de I+D+i CNS2022-135418, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

- [1] Franke, R., Selent, D., and Börner, A. Applied hydroformylation. Chem. Rev., 2012;112:5675–5732.
- [2] Tewari, T. et al. Chem. Rec. 2021;21:1182–1198.
- [3] S. Sartipi, M.J. Valero-Romero, E. Rozhko, Z. Que, H.A. Stil, J. de With, F. Kapteijn, J. Gascon. ChemCatChem; 2015, 7:3243-3247.



Síntesis asistida por microondas de g-C₃N₄ para una eficiente degradación fotocatalítica del 5-fluorouracilo

M.A. Álvarez-Merino¹, C. García-Ruiz¹, M.P. Fernández-Poyatos¹, G. Cruz-Quesada¹, I. Velo-Gala², M.V. López-Ramón¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071, Jaén, Spain.

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

malvarez@ujaen.es

Palabras clave: nitrato de carbono, síntesis por microondas, 5-fluorouracilo, irradiación UVA LED.

Introducción

El 5-fluorouracilo (5-FU) es uno de los fármacos citostáticos más utilizado en los tratamientos contra el cáncer y, debido a su baja asimilación y alta tasa de excreción, aparece en las estaciones depuradoras de aguas residuales. La fotocatalisis se presenta como una estrategia prometedora para la eliminación de este contaminante que los tratamientos tradicionales de aguas residuales no son capaces de eliminar. En este trabajo, exploramos la síntesis de nitrato de carbono grafitico (g-C₃N₄) mediante un método rápido y eficiente asistido por microondas. Este enfoque permite controlar la morfología y las propiedades fotocatalíticas del g-C₃N₄ para su posterior aplicación en la degradación de 5-FU [1]. El objetivo del presente trabajo es optimizar la síntesis de g-C₃N₄ por microondas y determinar su efectividad en la degradación de 5-FU. Además, se han identificado las especies reactivas dominantes en la degradación del contaminante, así como el mecanismo de degradación.

Experimental

Los materiales fotocatalíticos se sintetizaron mediante síntesis por microondas a partir de la mezcla de diferentes precursores: urea (U), dicianamida (DCY) y tiourea (TU). El precursor/mezcla de precursores se calcinaron hasta 550°C, con una rampa de 2 °C min⁻¹, manteniendo la temperatura final por 4 horas. Los materiales se caracterizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno a -196 °C y espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (UV-DRS). Los experimentos de degradación del 5-FU se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico asistido por LED (365 nm) usando una concentración de 1 mg L⁻¹ de 5-FU y una carga de fotocatalizador de 500 mg L⁻¹. Las concentraciones de 5-FU se determinaron mediante HPLC.

Resultados y discusión

Como se observa en la Tabla 1 la muestra U y U-TU presentan las mayores áreas superficiales específicas (SBET) y menor tamaño de cristalito de sus grupos de muestras (un solo precursor y dos precursores, respectivamente). Los análisis por XPS evidenciaron que la relación C/N es superior al valor estequiométrico del g-C₃N₄ (0.75). Este hecho provoca una mejora de la fotoactividad debido a la creación de vacantes de nitrógeno. La relación N1/N2 sigue el orden TU-DCY > U-DCY > DCY > TU > U > U-TU. Cuanto menor sea la relación N1/N2 mayor será la prevalencia de vacantes de nitrógeno en el nitrógeno sp² (N1). Esto sugiere que el fotocatalizador U-TU presenta una mayor densidad de defectos de vacantes de nitrógeno que el resto de los fotocatalizadores. La Tabla 1 muestra las características de los g-C₃N₄ preparados.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los g-C₃N₄ sintetizados.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de cristalito (nm)	C/N	C-N=C/ N-(C) ₃	Band-gap (eV)
U-TU	47	3.35	0.89	1.71	2.65
U-DCY	17	5.15	0.81	1.95	2.71
TU-DCY	12	4.88	0.81	2.00	2.74
U	62	3.71	0.88	1.77	2.80
TU	15	4.18	0.87	1.86	2.68
DCY	6	5.10	0.85	1.90	2.70

La actividad fotocatalítica de las diferentes muestras de g-C₃N₄ sintetizadas para la degradación de 5-FU bajo irradiación UV-A LED se muestra en la Figura 1.

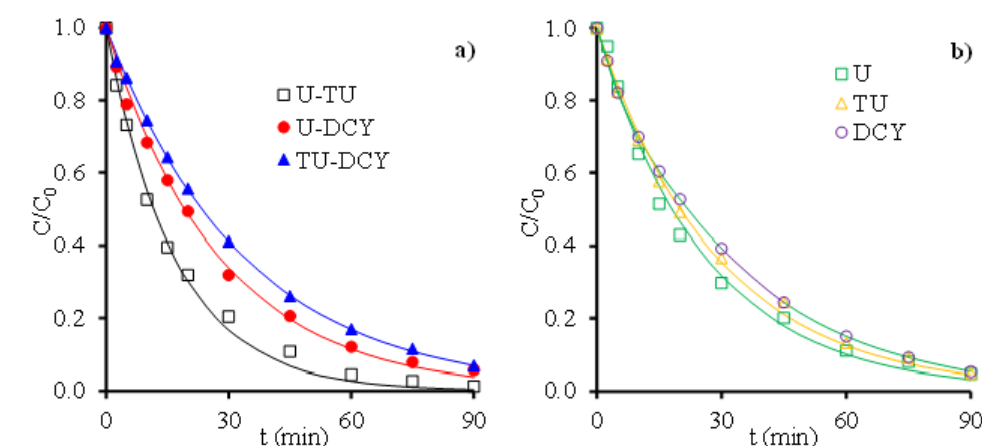


Figura 1. Degradación fotocatalítica de 5-FU usando g-C₃N₄ bajo UV-A-LED. [5-FU]= 1 mg L⁻¹, [g-C₃N₄]= 500 mg L⁻¹. a) mezcla de precursores, b) precursor individual.

Los resultados fotocatalíticos indicaron que U-TU es la muestra con la mejor actividad fotocatalítica, llegando casi a la completa degradación del 5-FU en 90 minutos de irradiación. Además, la dosis de catalizador y la concentración inicial de 5-FU impactan directamente la fotodegradación: Más catalizador suele mejorar la degradación hasta un límite, mientras que una mayor concentración de 5-FU la reduce. Por último, se comprobó que la naturaleza química del agua es un factor muy importante a considerar, ya que la fotodegradación del 5-FU es mucho más rápida en agua ultrapura que en agua residual hospitalaria.

Conclusiones

La óptima actividad fotocatalítica del U-TU puede atribuirse a una combinación de varios factores: elevada área superficial específica, menor tamaño de cristalito, menor E_g, elevada relación C/N y, por tanto, mayor porcentaje de vacantes de nitrógeno. Los huecos fotogenerados son las principales especies activas responsables de la degradación del 5 FU. Además, el fotocatalizador U-TU demostró una excelente reciclabilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Instituto de Estudios Giennenses de la Diputación de Jaén y al MCIN/AEI (PID2022-142169OB-I00).

Referencias

[1] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, X. Sun, Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review, Mater. Today Nano 11 (2020).

Catalizadores estructurados de carbón para la producción de HMF a partir de biomasa

G. Delgado-Martín, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Martínez T., S. Ivanova

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla—Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092, Sevilla.

centeno@icmse.csic.es

Palabras clave: monolitos de carbón, HMF, fructosa, PTSA.

Introducción

En los últimos años ha crecido el interés por el desarrollo de procesos de biorrefinería que permitan convertir fuentes de biomasa renovable en productos químicos y combustibles que sustituyan a los de origen fósil. Entre ellos destaca la reacción de deshidratación de carbohidratos, más específicamente fructosa, para generar 5-hidroximetilfurfural, una molécula plataforma con gran potencial en la industria química. Los materiales carbonosos funcionalizados con ácido p-toluensulfónico han demostrado ser catalizadores activos y selectivos en esta reacción, debido a la introducción de centros ácidos de Brønsted en la superficie. La mayoría de los estudios publicados en este campo han sido realizados con catalizadores en polvo. El uso de dispositivos catalíticos estructurados podría mejorar la eficiencia del proceso, reduciendo la pérdida de carga y permitiendo el trabajo en continuo.

El objetivo de este trabajo es la preparación de una serie de catalizadores estructurados en forma de monolitos de carbón de alta pureza que son funcionalizados con p-toluensulfónico, ensayados en la reacción de deshidratación de fructosa y comparados con los equivalentes en polvo. Se usan dos fuentes carbonosas externas y se estudia el efecto de una pre-funcionalización del monolito con diferentes ácidos minerales (HNO_3 y H_2SO_4).

Experimental

Los monolitos se sintetizan, siguiendo un procedimiento patentado [1], usando moldes de ácido poliláctico (PLA) obtenidos por impresión 3D, en los que se lleva a cabo la reacción de policondensación resorcinol-formaldehído con la adición externa de carbones de diferente naturaleza, tras lo cual se lleva a cabo una etapa de secado evaporativo seguida de un proceso de pirólisis. Se emplean dos fuentes carbonosas (xerogel de carbón y carbón de celulosa pirolizada) para modificar las propiedades del xerogel, obteniéndose los materiales CXCX y CXC, respectivamente (Figura 1). Los monolitos se funcionalizan con ácido paratoluensulfónico (15 ml de PTSA 0,25 M por gramo de carbón), activándose previamente en algunos casos con H_2SO_4 o HNO_3 . La reacción se lleva a cabo en un sistema bifásico MIBK:agua (4:1 v/v), volumen total 150 mL, 180 mg fructosa, T° 140 °C y t 24 h.



Figura 1. Proceso de elaboración de monolitos de xerogel de carbono.

Resultados y discusión

Los monolitos muestran una buena estabilidad dimensional, no se producen contracciones ni fracturas durante el secado. El monolito CXCX presenta mejores propiedades mecánicas que CXC (esfuerzo máximo soportado 5.4 MPa vs. 1.4 MPa). En la reacción de deshidratación de fructosa, el catalizador CXC funcionalizado directamente con PTSA (CXCp) muestra un mayor rendimiento y selectividad hacia HMF que el equivalente con xerogel de carbono (CXCXp), Figura 2.1. Esta diferencia se atribuye a la mayor amorficidad y la accesibilidad de la red porosa mediante la adición del carbón de celulosa carbonizada, que permite una incorporación más eficiente de los grupos sulfonato. Por otro lado, las muestras CXC pretratadas con HNO_3 (CXCnp) o H_2SO_4 (CXCsp) antes de la funcionalización presentan un rendimiento inferior, Figura 2.2, probablemente debido a que los grupos funcionales generados por dichos ácidos compiten por los sitios de anclaje, dificultando la unión de los grupos $-\text{SO}_3^-$ del PTSA.

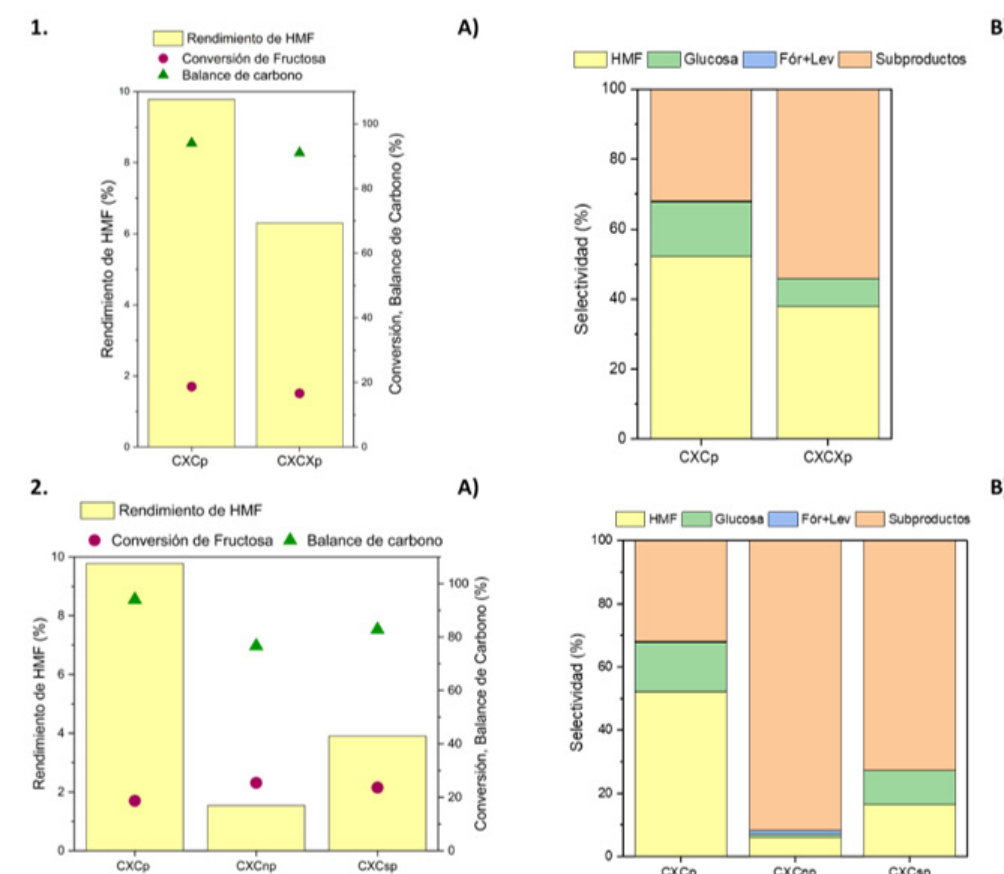


Figura 2. Influencia del carbono externo (1) y la activación (2) sobre A) Conversión de fructosa y rendimiento a HMF, y B) Selectividad de los productos.

Conclusiones

Los resultados confirman la viabilidad del proceso de estructuración para la generación de sistemas catalíticos basados en carbón activos y selectivos en la reacción considerada.

Agradecimientos

Apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI /10.13039/501100011033/) y fondos FEDER, Proyecto PID2020-113809RB-C32.

Referencias

- [1] Centeno, M.A.; Santos, J.L.; Odriozola, J.A.; Rodríguez, N.; Agámez, Y.Y.; Díaz, J.J. Procedimiento de Obtención de Monolitos Integrales de Carbono y Monolitos de Carbono Obtenidos (ES P201931067); CSIC-Universidad de Sevilla, España; Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2021.



Efecto de la estructura porosa de catalizadores Fe-N-C basados en xerogeles de carbono en su estabilidad para pilas de combustible

M. Coca Arroyo, B. Ricciardi, L. Álvarez Manuel, M.J. Lázaro, C. Alegre, D. Sebastián

Instituto de Carboquímica, CSIC. C/. Miguel Luesma Castán, 4. 50018 Zaragoza.

mcoca@icb.csic.es

Palabras clave: electrodo de difusión de gas (GDE), catalizador, reacción de reducción de oxígeno (ORR), pilas de combustible.

Introducción

La búsqueda de materiales más sostenibles y económicos para las pilas de combustible (FCs) se ha centrado en los últimos años en catalizadores basados en Fe-N-C, los cuales han presentado una actividad semejante al catalizador de referencia de Pt/C para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), que es la etapa limitante del proceso [1].

En este trabajo se han empleado catalizadores Fe-N-C utilizando xerogeles (CXG) como matriz carbonosa con distintas distribuciones de tamaño de poro. Esta diferencia en la porosidad, generada por variaciones de pH durante la síntesis del CXG, conlleva una distinta exposición de los sitios activos del catalizador, lo que altera la forma en que el oxígeno entra en contacto con éstos.

El objetivo de este trabajo ha sido investigar el efecto de la porosidad de la estructura CXG en la actividad y particularmente en la durabilidad del catalizador Fe-N-C para la ORR. Para ello se han empleado electrodos de difusión de gas (GDE) en medio ácido (H₂SO₄ 0,5M), que son una configuración intermedia entre la caracterización electroquímica fundamental en electrodos de disco rotatorio (RDE) y la pila completa (FC), lo que ha permitido analizar distintos aspectos críticos del escalado del sistema catalítico.

Experimental

La síntesis de los xerogeles se llevó a cabo mediante el método sol-gel, partiendo de resorcinol y formaldehído a distintos valores de pH (5,8, 6,5 y 7). Los geles obtenidos se carbonizaron en atmósfera de N₂, para así obtener los xerogeles de carbono (CXG), los cuales se mezclaron en un molino de bolas planetario con urea (CO(NH₂)₂) y acetato de hierro (FeAc), para obtener los materiales dopados con hierro y nitrógeno. La mezcla resultante se pirolizó en atmósfera inerte a 1050°C [2], seguido de un enfriamiento rápido (*quenching*). Posteriormente, los productos resultantes se sometieron a una serie de tratamientos ácidos (TA) en HClO₄ seguidos, cada uno, de un tratamiento térmico (TT) a 950°C en flujo de N₂, para retirar las partículas de hierro no activas. Estos materiales se caracterizaron mediante fisorción de nitrógeno, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), difracción de rayos X (XRD) y análisis elemental.

Se llevó a cabo un estudio de la actividad de los catalizadores hacia la ORR en el sistema de disco rotatorio (RDE). Posteriormente, se ha estudiado la durabilidad de los mismos catalizadores en un sistema GDE en medio ácido (H₂SO₄ 0,5M), mediante el empleo de una Test Cell FlexCell de Gaskatel, y aplicando metodologías de estrés acelerado, previamente ensayado con electrodos de referencia Pt/C. El método de estrés acelerado consistió en 10.000 ciclos de cronoamperometría de onda cuadrada realizados entre 1,0 y 0,6 VRHE, con 3 segundos de mantenimiento a cada potencial. Cada 500 ciclos de cronoamperometría se realizaron 50 ciclos de voltametría entre 1,5 y 1,0 V_{RHE} a una velocidad de barrido de 500 mVs⁻¹ [3].

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la medida de fisorción de N₂ para los CXG obtenidos a distinto pH. Se observa que el CXG sintetizado a pH 6,5 exhibe la mayor superficie y volumen de poro.

Tabla 1. Características texturales para los materiales obtenidos a distinto pH a partir de experimentos de fisorción de N₂.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (nm)
CXG-5,8	666	0,61	0,22	12,8
CXG-6,5	711	1,56	0,29	17,5
CXG-7,0	696	0,80	0,31	7,0

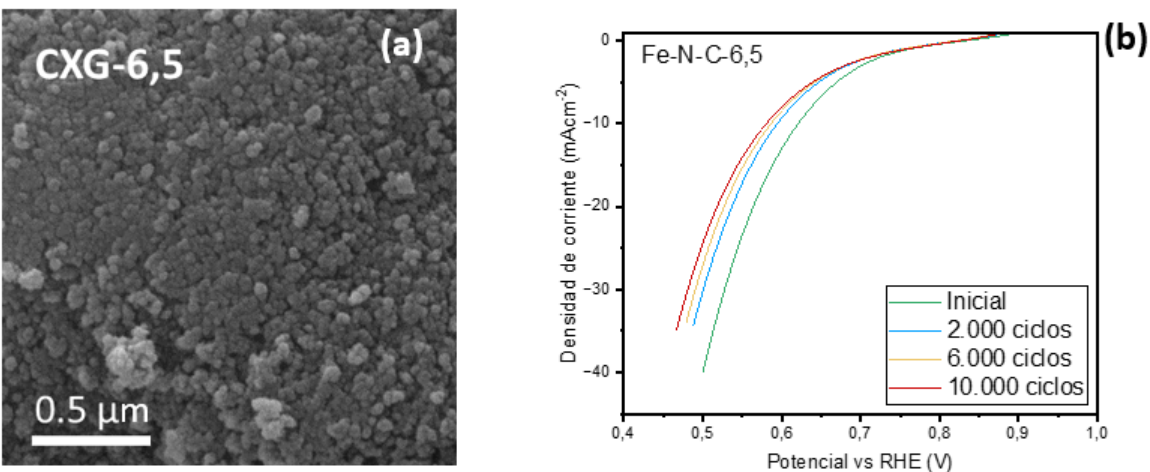


Figura 1. a) Imagen SEM de la estructura del CXG sintetizado a un pH de 6,5, b) Curva de polarización ORR inicial, y después de 2.000, 6.000 y 10.000 para un electrodo Fe-N-C-6.5, medido en semicelda GDE en H₂SO₄ 0,5M.

Conclusiones

Al aplicar el método de estrés acelerado se observa una pérdida de potencial. Tomando de referencia un valor de densidad de corriente de 20 mAcm⁻², se observa una pérdida de potencial de 44 mV entre la curva de potencial antes y después de aplicar el método de degradación. En este trabajo se investiga como la porosidad de la matriz carbonosa afecta a dicha degradación del catalizador de Fe-N-C.

Agradecimientos

Estos resultados son parte del proyecto de I+D+i de referencia PID2023-150998OB-I00, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033. M. Coca-Arroyo desea además agradecer al MICIU la concesión de su contrato predoctoral PREP2023-002051.

Referencias

[1] Asset, T. & Atanassov, P. Iron-nitrogen-carbon catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Joule* ;2020; 4:33–44.
[2] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J. Dodelet, *Nature Communications*; 2011; 2:416-427.
[3] Alinejad, S., Inaba, M., Schröder, J., Du, J., Quinson, J., Zana, A., & Arenz, M. Testing fuel cell catalysts under more realistic reaction conditions: accelerated stress tests in a gas diffusion electrode setup. *JPhys Energy*; 2020; 2:2.



Carbones activados producidos por activación química de cáscaras de crustáceos para la adsorción de nicotina en fase acuosa

M. García-Rollán¹, M. Miranda², S. Ponce³, C. Belver¹, J. Bedia¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Campus Cantoblanco, Madrid E-28049

² Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela, Perú

³ Ingeniería Industrial, Universidad de Lima, Av. Javier Prado Este 4600, Lima 15023

miguel.garciar@uam.es

Palabras clave: adsorción, carbones activados, cáscara de crustáceo, nicotina.

Introducción

Los contaminantes emergentes (CEs) suponen un riesgo para el medio ambiente y la salud humana. La nicotina, un alcaloide del tabaco, destaca por su toxicidad y alta presencia en aguas. La adsorción, por su eficacia, simplicidad y bajo coste, es una técnica adecuada para su eliminación, especialmente usando carbones activados (CA). Estos materiales, cuando se obtienen a partir de residuos como las cáscaras de gambas, combinan alta porosidad y sostenibilidad. Este trabajo estudia CA derivados de cáscaras de gambas para adsorber nicotina en fase líquida, analizando cómo sus propiedades superficiales y textura porosa influyen en su eficiencia como adsorbente.

Experimental

Se emplearon cabezas (H) y cuerpos (B) de gambas como precursores, los cuales fueron lavados con agua desionizada, tratados con HCl al 10 % para eliminar materia inorgánica y posteriormente secados. Posteriormente, se pirolizaron a 800 °C durante 2 horas en atmósfera inerte, con 10 °C/min de rampa de calentamiento. Los carbonizados resultantes se mezclaron con KOH en relaciones de impregnación ($R = g \text{ KOH} / g \text{ precursor}$) de 1 y 2, se secaron a 60 °C durante 24 horas y se activaron a 900 °C durante 2 horas a las mismas condiciones. Los carbones activados se lavaron con HCl, se enjuagaron con agua desionizada, se secaron, se tamizaron y se etiquetaron como BK1, BK2, HK1 y HK2, donde B y H indican el tipo de precursor, y el número representa la relación de impregnación. Los experimentos de adsorción de nicotina se llevaron a cabo a 25, 35 y 45 °C, utilizando diferentes soluciones acuosas de nicotina con un pH aproximado de 8 y una dosis de adsorbente de 0.25 g/L. Las mezclas se agitaron a 200 rpm, analizando las muestras por espectrofotometría (185–300 nm). El efecto del pH sobre la adsorción de nicotina se estudió a 25 °C utilizando una concentración de 20 mg/L de nicotina y 0.25 g/L de adsorbente. El pH de la solución se ajustó (entre 4 y 12) con HCl o NaOH antes de añadir el adsorbente. Las mezclas se agitaron durante 60 minutos, y se tomaron muestras periódicamente para monitorizar la adsorción.

Resultados y discusión

El rendimiento de preparación fue similar para ambos precursores, pero disminuyó con mayores relaciones de impregnación (Tabla 1). El aumento de la relación R resultó en un incremento de la superficie específica, siendo los carbones activados obtenidos a partir de cabezas los que presentaron una porosidad más elevada, alcanzando casi 2000 m²/g (A_{BET}). El tamaño medio de poro (L_0) también aumentó con la relación de impregnación, siendo HK2 el que presentó el valor más alto. Además, como se muestra en la Figura 1, los adsorbentes presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos.

Tabla 1. Rendimientos de preparación y principales parámetros texturales de los CAs.

	Rend (% bsic)*	Parámetros texturales		
		A_{BET} (m ² /g)	V_s (cm ³ /g)	L_0 (nm)
BK1	17.3	1255	0.52	1.14
BK2	9.7	1675	0.75	1.20
HK1	23.2	1415	0.60	1.30
HK2	8.2	1970	1.03	1.36

* Base seca y libre de ceniza

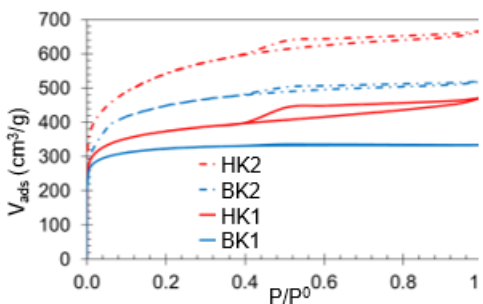
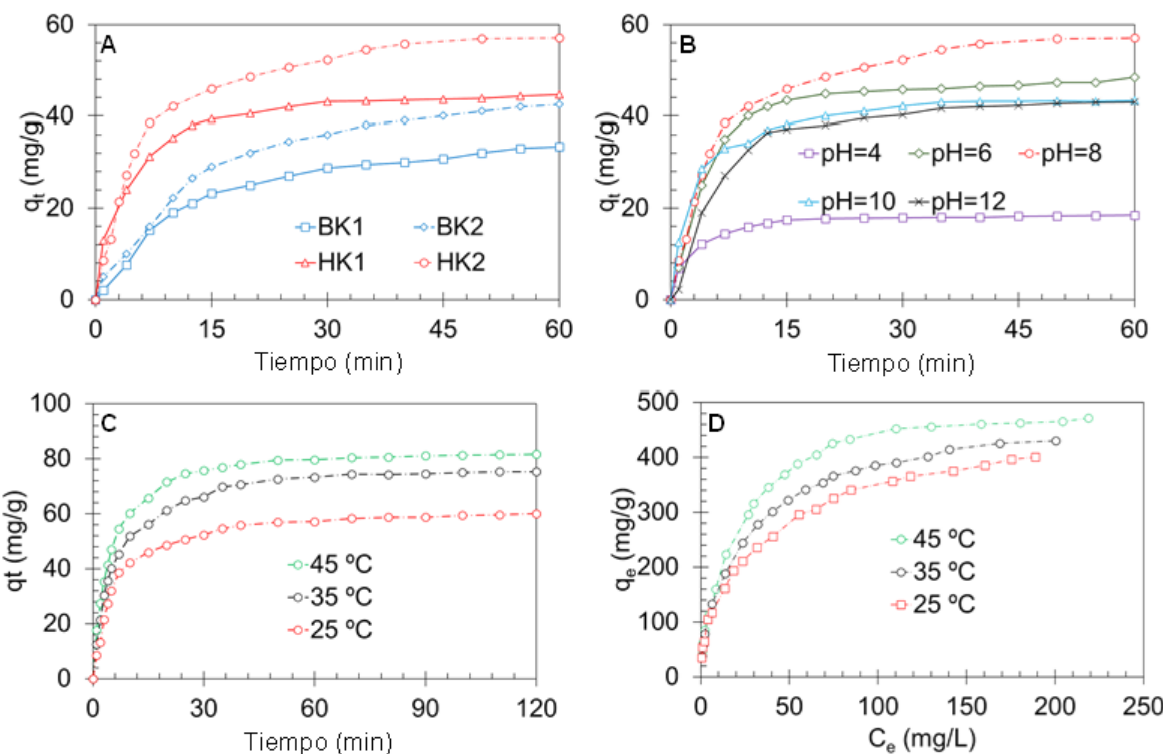


Figura 1. Isothermas de Adsorción y desorción de N₂ a -196 °C para los CAs.



El carbón activado HK2 mostró el rendimiento más alto en la adsorción de nicotina (Figura 2.A). El pH óptimo para el proceso fue de 8 (Figura 2.B). Finalmente, los estudios cinéticos y termodinámicos demostraron que tanto la capacidad como la velocidad de adsorción aumentaron con la temperatura, alcanzando una capacidad máxima de aproximadamente 500 mg/g (Figuras 2.C y D).



Conclusiones

Los carbones activados obtenidos a partir de cáscaras de gambas mostraron una alta capacidad de adsorción de nicotina, destacando los derivados de cabezas activadas con KOH. Los resultados confirman su potencial como materiales sostenibles y eficaces para la eliminación de contaminantes emergentes en agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Estatal de Investigación de España la financiación del proyecto PID2022-141056OB-I00.



Estudio cinético de la descomposición térmica de biomasa lignocelulósica mediante un modelo computacional en python

N. Querejeta, M. Gallegos, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR (CSIC). Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo.

n.querejeta@incar.csic.es

Palabras clave: ebiomasa, pirólisis, cinéticas, Python.

Introducción

En este trabajo se presenta una metodología automatizada en Python para caracterizar la descomposición térmica de tres biomásas (mulch de corteza (MC) y microastillas F (MF) y M (MM)) mediante análisis termogravimétrico (TGA), con el objetivo de optimizar procesos termoquímicos como la pirólisis.

Experimental

Los experimentos se realizaron en una termobalanza Setaram TAG24 (~80 mg, crisol de platino, 130 µL), calentando desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de N₂ (50 mL min⁻¹), tras una etapa de secado a 100 °C durante 1 h.

El análisis TGA y la deconvolución de la curva DTG se efectuaron mediante un código en Python basado en un modelo de mezcla gaussiana (GMM) de tres componentes, identificando las fracciones correspondientes a hemicelulosa, celulosa y lignina. Las concentraciones se calcularon integrando las áreas bajo las curvas, y las temperaturas se extrajeron de los picos correspondientes. Mediante un factor de corrección se ajustaron las discrepancias entre las pérdidas de masa teóricas y experimentales. Los parámetros cinéticos ($E_{a,i}$ y A_i) se estimaron mediante un modelo de reacciones de primer orden basado en el esquema IPRS (*Independent Parallel Reaction Scheme*), ajustado a los datos experimentales por optimización no lineal.

Resultados y discusión

A modo de ejemplo, la Figura 1 compara los valores experimentales (puntos) y calculados (línea gruesa) en función de la temperatura para: (a) la curva DTG y (b) la conversión total de la muestra MC.

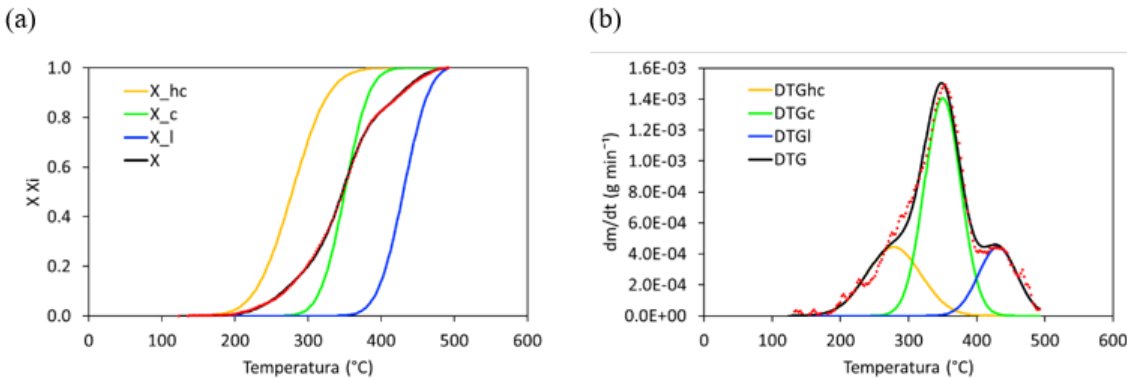


Figura 1. Comparación entre resultados experimentales de TGA (puntos) y simulados mediante el modelo en Python (línea gruesa): (a) curva DTG y (b) conversión en función de la temperatura.

La curva DTG presenta un pico compuesto por la superposición de tres subpicos correspondientes a la degradación de hemicelulosa (hc), celulosa (c) y lignina (l). El modelo reproduce adecuadamente la curva experimental, detallándose los parámetros de deconvolución en la Tabla 1. La hemicelulosa se descompone a temperaturas más bajas (278, 289 y 294 °C), seguida de la celulosa (349 y ~360 °C) y finalmente la lignina (430, 502 y 512 °C), para MC, MF y MM, respectivamente. Los parámetros cinéticos estimados son coherentes con la bibliografía. Como se resume en la Tabla 1, las energías de activación siguen el orden $E_{a,i} > E_{a,c} > E_{a,hc}$, lo que explica la descomposición temprana de la hemicelulosa y la celulosa, y la degradación más lenta de la lignina, en concordancia con los factores pre-exponenciales [1].

Además, las energías de activación estimadas para la hemicelulosa y celulosa son menores que las de sus formas puras (179.8 kJ mol⁻¹ [2] y 210.0 kJ mol⁻¹, respectivamente), mientras que la de la lignina es mayor (165.6 kJ mol⁻¹) [2], [3]. Estas diferencias se atribuyen a la variabilidad estructural de las biomásas.



Tabla 1. Factor pre-exponencial (A_i) y energía de activación $E_{a,i}$ para los tres biopolímeros (hc, c y l) procedentes de la pirólisis de MC, MF y MM.

Biomasa	Hemicelulosa (hc)			Celulosa (c)			Lignina (l)		
	%	$\ln(A_i)$	$E_{a,i}$	%	$\ln(A_i)$	$E_{a,i}$	%	$\ln(A_i)$	$E_{a,i}$
		s ⁻¹	kJ mol ⁻¹		s ⁻¹	kJ mol ⁻¹		s ⁻¹	kJ mol ⁻¹
MC	12.8	6.2	55.9	27.1	15.5	108.0	60.0	24.5	176.2
MF	21.7	5.3	53.8	44.2	10.5	84.7	34.2	23.3	186.1
MM	24.9	7.1	62.0	49.8	12.4	94.1	25.4	19.1	161.4

Conclusiones

Este enfoque computacional no solo mejora la eficiencia del análisis cinético, sino que también permite reproducir con elevada precisión el comportamiento térmico de distintos tipos de biomasa . La versatilidad y escalabilidad del modelo desarrollado en Python lo convierten en una herramienta valiosa para la optimización de procesos de conversión termoquímica, como la pirólisis.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con financiación del MICIU/AEI/ 10.13039/501100011033 y “Unión Europea NextGenerationEU/PRTR” (Ref. PLEC2022-009406 y CNS2022-135474) y del Gobierno del Principado de Asturias (PCTI, Ref. IDE/2024/000791).

Referencias

[1] M. Hu et al., Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Energy Convers Manag*, vol. 118, pp. 1–11, Jun. 2016, DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.058.

[2] J. Zhang, T. Chen, J. Wu, and J. Wu, A novel Gaussian-DAEM-reaction model for the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *RSC Adv*, vol. 4, no. 34, pp. 17513–17520, Apr. 2014, DOI: 10.1039/C4RA01445F.

Catalizadores de paladio basados en carbones activados derivados de residuos de biomasa para la producción de hidrógeno por hidrólisis de borazano

P. Riquelme-García¹, Ilaria Barlocco², Alberto Villa², M. Navlani-García¹, D. Cazorla-Amorós¹

¹ Dpto. Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

² Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Milano, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy.

paula.riquelme@ua.es

Palabras clave: carbón activado, paladio, borazano, hidrógeno.

Introducción

El hidrógeno es un vector energético con alto potencial para sustituir a los combustibles fósiles, ante su agotamiento y las emisiones de CO₂ asociadas. Los avances recientes en compuestos químicos para el almacenamiento de hidrógeno han impulsado el desarrollo de tecnologías para su conversión energética. En este contexto, el borazano (AB; NH₃BH₃), un compuesto en estado sólido a temperatura ambiente, destaca por su elevada capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno (19.6 % en peso) y su bajo peso molecular (30.9 g·mol⁻¹), lo que lo convierte en un candidato prometedor para aplicaciones en sistemas portátiles y móviles [1]. Además de estas propiedades, el borazano presenta ventajas prácticas relacionadas con su estabilidad y facilidad de manejo en comparación con otros materiales de almacenamiento de hidrógeno. Entre los métodos para el desprendimiento de H₂ a partir de AB, la hidrólisis es la vía más eficiente, ya que opera a temperatura ambiente, aunque requiere catalizadores metálicos heterogéneos altamente activos para producir una reacción rápida [2]. En este sentido, los materiales carbonosos resultan especialmente interesantes como soporte de estos catalizadores, debido a su elevada área superficial, estabilidad química y facilidad para modular sus propiedades [3].

Por lo tanto, los objetivos de este trabajo son: 1) preparar materiales carbonosos a partir de residuos de biomasa (cáscara de almendra) como soportes de catalizadores, 2) preparar catalizadores basados en Pd con diferente composición metálica y caracterizarlos mediante técnicas físico-químicas y 3) estudiar los distintos catalizadores basados en Pd en la reacción de hidrólisis de AB.

Experimental

Los carbones activados como soportes de catalizadores se prepararon a partir de residuos de cáscara de almendra mediante un método de activación física. Para ello, primeramente, se llevó a cabo una etapa de carbonización a 800 °C durante 1 h. Seguidamente, tuvo lugar la etapa de activación con CO₂ durante 12 h a 860 °C obteniendo el soporte AS_CO₂. En este trabajo se prepararon los catalizadores de Pd, PdAg, PdCo, PdNi y PdCu con un contenido metálico de Pd del 0.5 % en peso y una relación molar Pd/Metal de 1/1. Los catalizadores se caracterizaron por ICP-OES, TEM y XPS. La reacción de hidrólisis de AB se estudió en un sistema manométrico a 30 °C con una disolución de AB 1M y una relación mol metal catalizador/mol AB de 1:500.

Resultados y discusión

El soporte AS_CO₂ se caracterizó mediante isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C comprobando que es un material microporoso con un área superficial de 1600 m²/g. Las micrografías obtenidas por TEM mostraron que, para todos los catalizadores, se obtiene una morfología y tamaño promedio de partícula similar, entre 3-4 nm. Respecto a los espectros XPS, se observó como la presencia del segundo metal en las partículas bimetalicas influyó en gran medida en la relación Pd²⁺/Pd⁰; los catalizadores con mayor contenido de Pd²⁺ fueron PdNi/AS_CO₂ y PdCu/AS_CO₂ (Figura 1A). Los resultados de la actividad catalítica para la hidrólisis de AB mostraron que el catalizador con mejores resultados fue PdNi/AS_CO₂, siendo el único catalizador bimetalico mejor que el monometálico (Figura 1B). Además, se llevaron a cabo 10 ciclos de estabilidad para PdNi/AS_CO₂ y se observó como la actividad inicial se retiene durante los ciclos.

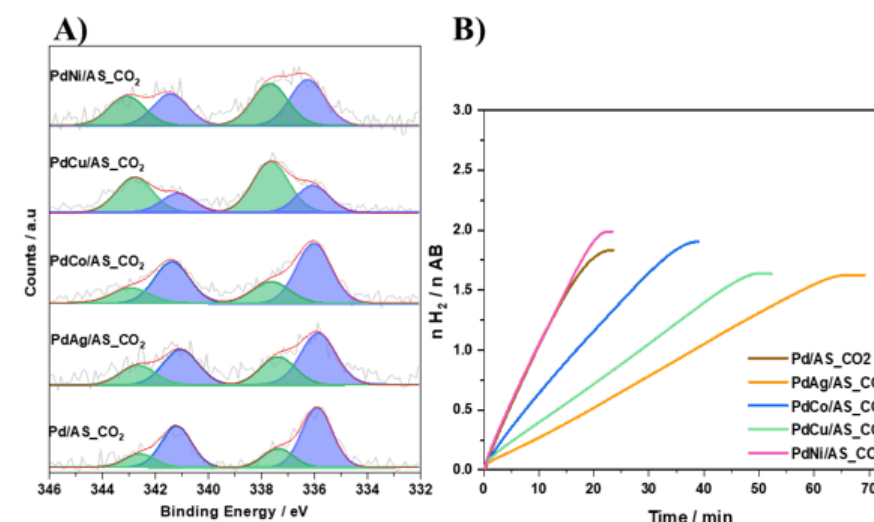


Figura 1. A) Espectros XPS Pd 3d. B) Moles H₂/moles AB generados por los catalizadores en la hidrólisis de AB.

Conclusiones

Se han preparado carbones activados, a partir de residuos de cáscara de almendra mediante un método de activación física, para su uso como soporte de catalizadores para la hidrólisis de AB. Los catalizadores se han caracterizado mediante XPS observando que para los catalizadores bimetalicos la presencia del segundo metal modifica el entorno electrónico del Pd. Los resultados catalíticos muestran que el catalizador más activo es PdNi/AS_CO₂, que mantiene su actividad durante 10 ciclos de reacción.

Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto TED2021-131324B-C22, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR. Los autores agradecen también al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 por el proyecto PID2021-123079OB-I00. MNG agradece el contrato Ramón y Cajal (RYC2021-034199-I) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea «NextGenerationEU»/PRTR».

Referencias

- [1] Udishnu Sanyal, Umit B. Demirci, Balaji R. Jagirdar, Philippe Miele, Hydrolysis of Ammonia Borane as a Hydrogen Source: Fundamental Issues and Potential Solutions Towards Implementation, ChemSusChem, 2011; 4: 1731-1739.
- [2] Shuyan Guan, Yanyan Liu, Huanhuan Zhang, Ruofan Shen, et al. Recent Advances and Perspectives on Supported Catalysts for Heterogeneous Hydrogen Production from Ammonia Borane, Advanced Science, 2023; 10: 2300726
- [3] D. Salinas-Torres, M. Navlani-García, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, Nitrogen-doped carbon materials as a promising platform toward the efficient catalysis for hydrogen generation 2019:25-41



Optimización de la eficiencia catalítica en la reacción de metanación de CO₂ empleando monolitos moduladores de presión diseñados mediante impresión 3D

Saúl O. Gutiérrez^{1,2}, Cristian Chaparro-Garnica², Agustín Francisco Pérez-Cadenas², Francisco Carrasco-Marín², Raúl Ocampo-Pérez¹, Esther Bailón-García²

¹ Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78260, México.

² Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbón), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071 Granada, Spain.

saulgutierrez@correo.ugr.es

Palabras clave: metanación de CO₂, monolitos de carbono, catálisis, impresión-3D.

Introducción

Ante la emergencia climática actual, transformar las emisiones de CO₂ a recursos útiles se ha convertido en una prioridad tanto ambiental como tecnológica. En este contexto, la reacción de metanación de CO₂ (reacción de Sabatier) emerge como una estrategia "Power-to-Gas" (P2G) prometedora para convertir CO₂ e hidrógeno verde en metano (CH₄). Este proceso no solo recicla el CO₂, sino que facilita el almacenamiento de energía renovable en forma de gas natural sintético (SNG), aprovechando la mayor densidad energética del metano y la infraestructura existente de distribución de gas.

Pese a su potencial, la reacción de metanación es cinéticamente lenta y altamente exotérmica, exigiendo catalizadores eficientes y una gestión térmica optimizada. Los sistemas basados en Ni/CeO₂ destacan por su elevada actividad y viabilidad económica. En este trabajo se presentan estructuras monolíticas de carbono obtenidas mediante geles y plantillas 3D, diseñadas para soportar la fase activa Ni/CeO₂. La arquitectura interna de los monolitos favorece la distribución homogénea del flujo de reactivos y permite modular la presión de gases a lo largo del canal, mejorando significativamente el rendimiento catalítico del proceso. [1]

Experimental

La preparación de los catalizadores monolíticos (Ni/CeO₂-monolito) se realizó en tres etapas: (i) síntesis de la fase activa Ni/CeO₂, (ii) fabricación de monolitos de carbono y (iii) anclaje de la fase activa sobre los monolitos. La fabricación de los monolitos implicó el diseño e impresión 3D de las plantillas poliméricas de copoliéster (CPE). Estas se combinaron con una disolución de resorcinol (R), formaldehído (F) y agua (W) (relación molar de R/F=1/2, R/W=1/15) dentro de tubos de vidrio herméticamente sellados. Tras un proceso de gelificación, curado térmico y secado, se llevó a cabo la carbonización de los monolitos orgánicos, obteniendo monolitos de carbono porosos con geometrías definidas. Finalmente, la fase activa Ni/CeO₂ fue depositada sobre los canales del monolito, dando lugar a un sistema catalítico que fue evaluado en la reacción de metanación de CO₂.

Resultados y discusión

La cantidad de fase activa cargada en los distintos monolitos fue constante (800 mg), por lo que las diferencias catalíticas observadas entre ambos sistemas se atribuyen exclusivamente a la geometría de los canales. La Figura 1a muestra como los monolitos con diseño modulador de presión (PMD) permiten alcanzar una mayor conversión de CO₂ en comparación con los monolitos convencionales con diseño lineal (CLD), para los dos flujos estudiados. Notablemente, el diseño PMD logra conversiones máximas similares a las del CLD, aun bajo condiciones operativas más exigentes (flujo cuatro veces superior). En la Figura 1b se evidencia también el efecto optimizador del diseño PMD: a bajo flujo (100 ml/min), se observa una velocidad de conversión de CO₂ ligeramente superior respecto al CLD; mientras que, al incrementar el flujo de los gases reactivos, los beneficios del diseño PMD se intensifican de forma significativa.

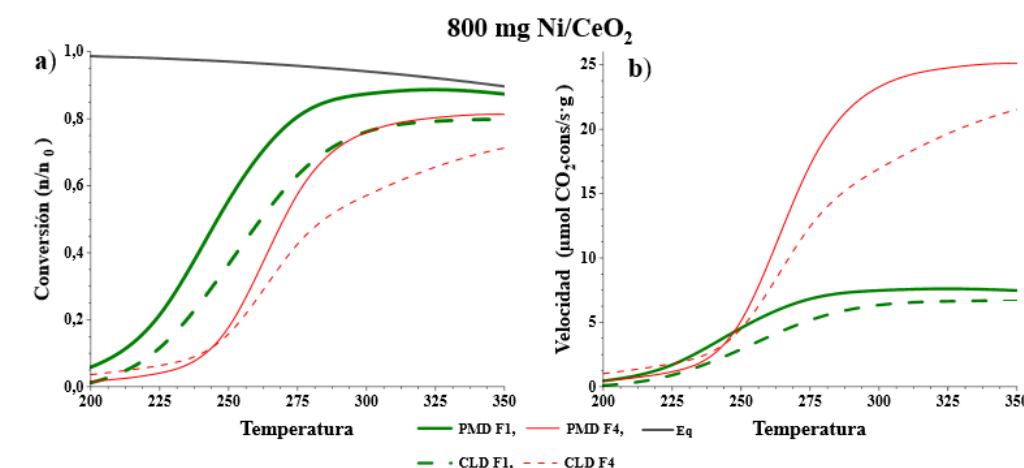


Figura 1. Perfiles de (a) conversión y (b) velocidad de conversión de los catalizadores monolíticos para flujos de 100 ml/min (verde) y 400 ml/min (rojo).

Conclusiones

Los resultados confirman que el diseño modulador de presión (PMD) mejora significativamente el rendimiento catalítico respecto al diseño convencional tipo lineal (CLD), especialmente bajo condiciones de alto flujo. Esta mejora se atribuye a una distribución más eficiente de los reactivos y a una menor limitación en la transferencia de masa, así como también a los cambios de presión que ocurren a lo largo de la geometría, favoreciendo la reacción de metanación. Lo que subraya el potencial de la impresión 3D y los geles de carbono como herramientas clave para optimizar la eficiencia de las fases activas mediante el diseño de soportes monolíticos con arquitectura avanzada.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN), Agencia Estatal de Investigación (AEI): PID2021-127803OB-I00, CNS2023-144680, RYC2020-029301-I.

Junta de Andalucía: DGF_PLSQ_2023_00183.

Generalitat Valenciana: contrato CIAPOS/2022/086.

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI): 00897_4005538_1143566.

Referencias

[1] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation – From fundamentals to current projects, Fuel 166 (2016) 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.



Captura de CO₂ y SO₂ en el proceso de producción de cobre

S.Celiméndiz, C. Navarro, I. Martínez, G. Grasa

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza.

scelimendiz@icb.csic.es

Palabras clave: calcium looping, CaO, captura , lecho fluidizado.

Introducción

La transición energética global exige reducir las emisiones de CO₂ e incrementar el uso de fuentes limpias en la industria. El cobre es un metal esencial para redes eléctricas, baterías y otras tecnologías verdes. Sin embargo, debido al empobrecimiento de los minerales de Cu, el proceso productivo cada vez conlleva unas mayores emisiones de CO₂. En este contexto, surge el proyecto More4LessCu (CETP-FP-2023-00394), que investiga la integración de la tecnología de Calcium Looping (CaL) en procesos industriales de producción de cobre con el objetivo de una descarbonización de bajo consumo energético. En este proyecto el proceso de captura retirará conjuntamente el CO₂ y SO₂ del gas de salida de la unidad de producción de H₂SO₄ de la refinería de Cu.

El CaL es un proceso cíclico regenerativo basado en CaO como sorbente de CO₂. En la etapa de carbonatación el CaO reacciona con CO₂ para formar CaCO₃, mientras que en la calcinación este CaCO₃ se descompone para producir CaO y liberar CO₂. De este modo se puede capturas CO₂ de gases de combustión a alta temperatura. Además, se ha demostrado que el reactor de carbonatación puede capturar simultáneamente SO₂[1]. En presencia de oxígeno el CaO reacciona con SO₂ para producir CaSO₄. Este sulfato se debe de purgar junto con el CaO inactivo para evitar acumulación en el sistema. El proyecto en el que está enmarcado este trabajo persigue diseñar un sistema de CaL que permita capturar el CO₂ y SO₂ de la corriente de salida de la unidad de producción de H₂SO₄. La regeneración del sorbente se pretende realizar de modo que se produzca una corriente de CO₂ adecuada para un proceso de Chemical Looping que pretende producir un gas de síntesis adecuado para la producción de combustibles sintéticos.

Experimental

En More4LessCu, en primer lugar se están llevando a cabo cálculos de balances de masa y energía simplificados para el sistema CaL orientado a la captura de CO₂ y SO₂, estimando la cantidad de CaO necesaria, los consumos energéticos y las corrientes de salida esperadas.

Para las corrientes de entrada al sistema de calcium looping existen dos posibles escenarios, los escenarios 1, 2 y 3 se han basado en [2] y el escenario 4 en [3]. La Tabla 1 muestra las corrientes típicas de SO₂, CO₂, O₂ y N₂.

Tabla 1. Composición de salida de la planta de ácido sulfúrico.

ESCENARIO	% SO ₂	% CO ₂	% O ₂	% N ₂
1	0,316	4,12	6,29	89,27
2	0,106	4,13	6,2	89,56
3	0,0212	4,136	6,17	89,67
4	0,042	10,57	0,55	88,35

Resultados y discusión

En primer lugar, se observa que la baja cantidad de CO₂ en la corriente de entrada, hace necesario que el reactor de carbonatación trabaje a temperaturas cercanas a los 600 °C para obtener altas eficacias de captura de CO₂. Para resolver los balances se han considerado los diferentes escenarios, y se han estimado las necesidades de aporte de sorbente fresco Fo, recirculación de sólidos y los flujos de CaO recirculados FCa, en el sistema.. Se asumió un caso desfavorable en el que todo el SO₂ reacciona con CaO, lo que implica mayor consumo de sorbente y purga.f

Con las condiciones ya elegidas se ve como el tercer y cuarto escenario son los que requieren un menor aporte de sorbente fresco y se introduce al sistema menor cantidad de SO₂.

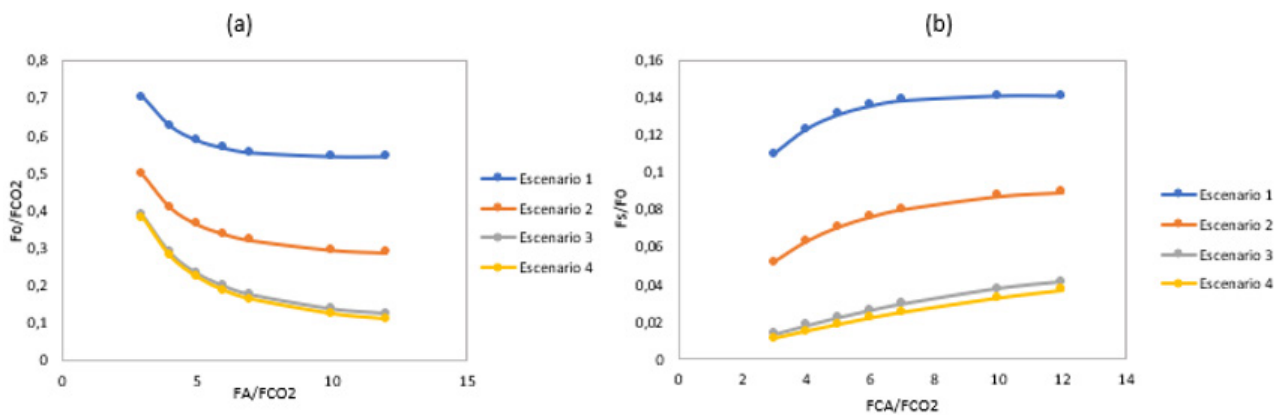


Figura 1. Comparación de la fracción de sorbente fresco (Fo) y sólidos circulantes (FCA) por unidad de CO₂ capturado (FCO₂) (a) y de azufre (Fs) por unidad de sorbente fresco y sólidos circulantes por unidad de CO₂ capturado (b).

Conclusiones

El estudio demuestra que el sistema CaL es técnicamente viable para la co-captura de CO₂ y SO₂ en gases residuales de plantas de ácido sulfúrico. La eficiencia de captura depende fuertemente del contenido de SO₂ y CO₂. Los escenarios con alto azufre requieren mayor purga y consumo de CaCO₃ fresco. El balance energético indica que el calcinador demanda más energía en condiciones con mayor contenido de CO₂ y SO₂.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto “Mineral Optimizatio driving Renewable Energy applications in Low Energy CO₂ Capture and Utilization in Copper Processing” CETP-FP-2023-00394.

Referencias

[1] B. Arias, J.M. Cordero, M. Alonso, M.E. Diego, J.C. Abanades, Investigation of SO₂ capture in a circulating fluidized bed carbonator of a ca looping cycle, Ind Eng Chem Res 52 (2013) 2700–2706. https://doi.org/10.1021/IE3026828/ASSET/IMAGES/LARGE/IE-2012-026828_0006.JPEG.
[2] Daum K-H. The LUREC® process—key to economic smelter acid plant operation. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009; 109(8):469–47 Y [2] Adel N, Abdelhameed M. Identification of metallurgical sulphuric acid plants production line bottlenecks. Young Researchers, Eastern Desert Company (EDC), Carbon, 2020; 4:26–27.
[3] Adel N, Abdelhameed M. Identification of metallurgical sulphuric acid plants production line bottlenecks. Young Researchers, Eastern Desert Company (EDC), Carbon, 2020; 4:26–27.



Synthesis of high surface-activated carbons from plastic wastes for the removal of micropollutants in the framework of quaternary wastewater treatment

S. Álvarez-Torrellas, L. Rodríguez-Arranz, A. Pérez-Portero, J. Carbajo, M. Martín-Martínez, V.I Águeda, J. García

Catalysis and Separation Processes Group, Chemical Engineering and Materials Department, Faculty of Chemistry, Complutense University, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

satorrellas@ucm.es

Palabras clave: activated carbon, adsorption, micropollutants, plastic wastes, quaternary treatmen.

Introduction

Nowadays, due to the continuous use of a wide variety of chemical compounds in households, hospitals and industries, the urban wastewater treatment plants (WWTP) effluents usually contain pharmaceuticals, personal care products, pesticides, and a large variety of industrial chemicals, all of them known as emerging compounds. Generally, these pollutants are poorly biodegradable, and so are not totally removed by the biological treatments usually implemented in the wastewater treatment facilities. For this reason, the widespread occurrence of these compounds in surface water and groundwater is common, impacting the aquatic ecosystems, since they usually show (eco-)toxicity even at low concentrations ($\mu\text{g/L}$ - ng/L) at which they are found in water bodies.

In this context, the revised version of the Urban Wastewater Treatment Directive (UWWTD) [1] serves as a regulatory framework to prevent the aquatic environments from the possibly adverse effects of these compounds. This change involves the implementation of quaternary treatments at WWTPs to be completed by 2045 with capacity above 150,000 population equivalents. Thus, the UWWTD involves the monitoring of 12 target compounds, divides into two categories, and considering a threshold of 80% removal efficiency as the minimum. Additionally, due to their global and increasing use, the widespread use of plastic products has generated large amounts of plastic wastes, leading to significant hazards towards plants, animals, and humans. Moreover, recent modeling results predicted that global plastic waste will triple to 270 million tons from 2015 to 2060 [2]. This work is focused on the synthesis of activated carbons from plastic waste, specifically using polyethylene terephthalate (PET) from waste bottles, which showed outstanding textural properties in terms of specific surface area and micropores volume. These carbon materials have been used as adsorbents for the efficient removal of Bisphenol A (BPA) from aqueous medium, one of the target emerging compounds considered in the UWWT Directive.

Experimental

The precursor, polyethylene terephthalate (PET), obtained from waste plastic bottles, has been thoroughly washed and cut in regular pieces, of 1-2 cm of size. The accomplished synthesis procedure of the activated carbons, a physical activation, involved two thermal steps: (1) pyrolysis stage, at 450 °C for 1 h, under inert atmosphere (N_2 , 300 mL/min, 5 °C/min); (2) thermal activation, at 850 °C for 1 h, under CO_2 flow (300 mL/min, 5 °C/min). After the synthesis, the carbon has been washed using a 3M HCl solution, to remove impurities from the porous structure, and then with ultrapure water until a neutral pH in the washing water was achieved. Finally, the resulting activated carbon, labelled as AC-1, was dried in an oven at 110 °C for 24 h, and sieved for their use in the further adsorption experiments. Also, in this work, commercial carbon materials, e.g., a commercial activated carbon, F-400, and carbon nanotubes, NTC, have been used in the adsorption tests for comparison purposes. PET waste and the synthesized AC-1 activated carbon were thoroughly characterized by different techniques. Specifically, the textural properties of the carbon materials have been assessed by N_2 adsorption-desorption isotherms at 77K.

Results and discussion

As a result of the physisorption measurements, AC-1 material showed a high specific surface area (S_{BET}) value, c.a. 967 m^2/g , a micropores volume (V_0) of 0.38 cm^3/g , and an average pore size of 1.9 nm. These values are indicative of a essentially microporous activated carbon, with textural parameters which are comparable to those found for the tested commercial activated carbon-F400 (see Table 1).

As commented before, the synthesized carbon material, AC-1, was tested in the adsorption of Bisphenol A from an aqueous solution, studying the kinetic as well as the equilibrium adsorption isotherm of the compound. As a result of its impressive textural properties, similar to those measured for F400 activated carbon (e.g., 967 and 1059 m^2/g , for AC-1 and F400, respectively) [3], the BPA adsorption capacity onto AC-1 material was revealed as very high, of around 300 mg/g, for an initial concentration of 20 mg/L and an adsorbent dosage of only 0.3 mg/mL.



Table 1. Textural properties of the tested carbon materials.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}/V_{\text{Total}}$	d_{pore} (nm)
F400	1059	0.62	0.38	0.62	1.1
NTC	207	0.40	0.11	0.28	10.0
AC-1	967	0.47	0.38	0.83	1.9

Conclusions

The activated carbon synthesized by using PET from waste bottles, AC-1, showed outstanding textural properties, with a S_{BET} value of 967 m^2/g and a micropores volume (V_0) of 0.38 cm^3/g ; values similar to those measured for the tested commercial F400-activated carbon. In this sense, a very high adsorption capacity of Bisphenol A, c.a., 300 mg/g, was found, for a C_0 of 20 mg/L. So, in the framework of the circular economy, it can be expected that the synthesized carbon material can be used in WWT facilities for an efficient micropollutants removal, offering a new solution for the valorization of plastic waste.

Acknowledgements

Authors thank the financial support of PID2023-150365OB-100 project.

References

[1] EU Parliament and Council, 2024. Directive (EU) 2024/3019 of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment (recast) 3019, 1-59.

[2] Zhang Q et al., A Review of Microplastics in Table Salt, Drinking Water, and Air: Direct Human Exposure, Environ. Sci. Technol. 2020; 54:3740-3751.

[3] Sotelo JL et al., Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials, J. Environ. Sci. Heal. B 2012; 47:640-652.

Adsorption of contaminants of emerging concern using activated carbons derived from agro-industrial wastes

A. Kurtebayeva², S. Álvarez-Torrellas¹, M.S. Kalmakhanova², H.T. Gomes³, J. Garcia¹

¹ Catalysis and Separation Processes Group, Chemical Engineering and Materials Department, Faculty of Chemistry, Complutense University, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

² M.Kh. Dulaty Taraz University, Department of Chemistry and Chemical Technology, 080012 Taraz, Kazakhstan.

³ CIMO, LA SusTEC, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal.

satorrellas@ucm.es

Palabras clave: activated carbon, adsorption, emerging contaminants, wastes valorization.

Introduction

Worldwide continuous and increasing intake of emerging compounds—such as pharmaceutical compounds, pesticides, and PFAS, among others—into water bodies poses significant risks to human health and ecosystems [1]. Adsorption technology using carbon materials as adsorbents is widely recognized as an effective, low-cost, and simple method for achieving an efficient removal of these pollutants from wastewater [2]. The use of agro-industrial wastes as precursors for the synthesis of the activated carbons is aligned with circular economy principles, due to the valorization of these residues, reducing their environmental impact [3]. This work proposes the preparation of different activated carbons by chemical activation method, using onion husks and corn cobs as precursors. Furthermore, the prepared carbon materials have been evaluated in the adsorption of two representative emerging pollutants; e.g., sulfamethoxazole (SMX) and paracetamol (PCM) from aqueous solutions.

Experimental

Precursors, onion husks and corn cobs wastes, were washed and then pyrolyzed at 450 °C for 1 h in a vertical reactor under N₂ flow (0.2 mL/min). After that, the resulting materials were washed with a HCl solution, and then were chemically activated using a 3M HNO₃ solution. Then, the samples were washed with ultrapure water until reach neutral pH in the washing water, and finally were carbonized at 600 °C for 1 h under N₂ flow (0.2 mL/min). Carbon samples were labeled as O N-450, e.g., prepared from onion waste, and C N-450, e.g., prepared from corn cobs. Textural properties of the synthesized materials were determined via N₂ adsorption-desorption isotherms at –196 °C, in a Micromeritics ASAP 2020 equipment. The morphology of the materials was studied by SEM technique. Finally, the thermal stability of the activated carbons was assessed by TGA studies (from 30 to 700 °C, N₂ atmosphere). The kinetic adsorption tests were accomplished using an initial concentration (C₀) of the target compound of 50 mg/L, and an adsorbent dose of 2.5 g/L, a stirring speed of 200 rpm, and room temperature.

Results and discussion

The prepared carbon materials exhibited specific surface area (S_{BET}) values of 397 and 462 m²/g, and a micropore fraction (V_{micro}/V_{Total}) of 0.79 and 0.81, for O N-450 and C N-450 samples, respectively, as can be seen in Table 1. The obtained SEM micrographs of the materials (Figure 1a-b) revealed irregular and rough external surfaces.

Table 1. Textural properties of the synthesized activated carbons.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{micro} /V _{Total}	d _{pore} (Å)
O-N-450	397	0.198	0.158	0.79	19.9
C-N-450	462	0.224	0.182	0.81	19.4

Finally, TGA profiles showed <10 % weight loss up to 700 °C, indicating a high thermal stability of the synthesized carbon materials. Regarding the kinetic adsorption studies, equilibrium adsorption times (t_e) were found from 2 to 4 h for all cases. Additionally, similar adsorption capacity values, of 20.3 and 19.5 mg/g were obtained with C-N-450 adsorbent, for PCM and SMX, respectively. However, in the case of O-N-450 carbon, lower adsorption capacity values were found; e.g., 18.3 and 11.0 mg/g, for PCM and SMX, respectively. Also, it was determined that all the experimental data best-fitted to the pseudo-second order kinetic model, with R² values higher than 0.99 in all cases.

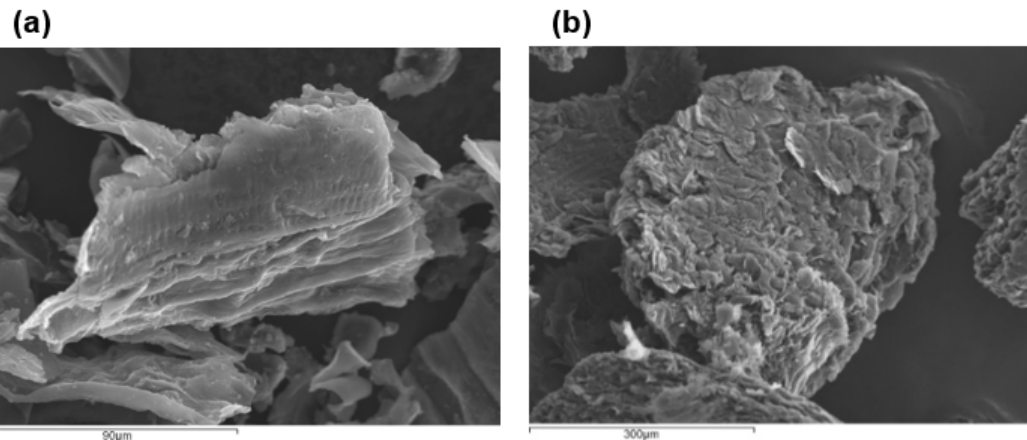


Figure 1. SEM micrographs of the synthesized activated carbons; (a) O-N-450, (b) C-N-450.

Conclusions

Activated carbons prepared from onion husks and corn cobs wastes showed moderate S_{BET} values, c.a., 397, and 462 m²/g, for O N-450 and C N-450, respectively, as well as an excellent thermal stability. Low equilibrium times of 2-4 h, indicative of a fast adsorption kinetic, were observed, with adsorption capacity values of up to 20 mg/g. Thus, the pseudo-second order kinetic model accurately described the kinetic of both compounds. So, the obtained sustainable materials offer a promising solution for the emerging compounds removal from environmentally-relevant effluents.

Referencias

[1] Di Marcantonio C et al., A step forward on site-specific environmental risk assessment and insight into the main influencing factors of CECs removal from wastewater, J. Environ. Manage. 2023; 325:116541.

[2] Rizzo L et al., Consolidated vs. new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater, Sci. Total Environ. 2019; 655:986-1008.

[3] Gogoi A et al., Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, Groundwater Sustain. Dev. 2018; 6:169-180.



Aplicación del análisis del ciclo de vida a catalizadores basados en fibras de carbono para la producción de hidrógeno mediante la reacción de water gas shift

M.N. Rivas-Márquez¹, F. Arfelli², L. Ciacci^{2,3}, F. Passarini^{2,3}, R. Ruiz-Rosas¹, J.M. Rosas¹, J. Rodríguez-Mirasol¹, T. Cordero¹

¹ Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, 29010, Málaga, España.

² Department of Industrial Chemistry “Toso Montanari”, University of Bologna, via Gobetti 85, 40129 Bologna, Italy.

³ CIRI FRAME, University of Bologna, via D. Campana 71, 47923 Rimini, Italy.

cordero@uma.es

Palabras clave: hidrógeno, fibras de carbono, análisis del ciclo de vida, water gas shift.

Introducción

El hidrógeno desempeña un papel clave en la transición hacia un futuro energético sostenible. Una forma de producirlo es la reacción de *water gas shift* (WGS), en la que el CO y H₂O se convierten en CO₂ e H₂. Para hacer este proceso más eficiente, los catalizadores juegan un papel crucial, al aumentar la velocidad de reacción y mejorar su selectividad. Por ello, el empleo de catalizadores de Cu/ZnO sobre fibras de carbono, puede ser una alternativa más sostenible, además de ofrecer otras ventajas significativas, como buena estabilidad térmica, las fibras de carbono son fácilmente funcionalizables y por su morfología disminuye la pérdida de carga y reduce los problemas de transferencia de materia. Sin embargo, para confirmar los beneficios medioambientales derivados de su uso, resulta fundamental aplicar metodologías como el análisis del ciclo de vida (LCA). Por tanto, se propone evaluar el impacto ambiental de la producción de H₂ mediante la reacción de WGS, considerando el uso de fibras de carbono con Cu/ZnO como fase activa.

Experimental

Los límites del sistema siguen un enfoque de la cuna a la puerta y los resultados se normalizan a la producción de 1 kg de H₂, como unidad funcional (FU), con el fin de facilitar la comparación entre los resultados. La evaluación del impacto ambiental se realizó utilizando el método *Environmental Footprint* 3.1 y el modelo se generó en el *software* Simapro.

Resultados y discusión

El análisis del ciclo de vida mostró que la producción de H₂ mediante la reacción de WGS, utilizando las fibras de carbono con Cu/ZnO como fase activa y CO fósil como reactivo, genera 2.75 kg CO₂-eq/FU, donde la fuente de CO representa el 85.9 % del impacto total. Al reemplazar el CO fósil por CO renovable obtenido a partir de gas de síntesis procedente de biomasa [1], Figura 1.A, las emisiones totales de gases de efecto invernadero se reducen significativamente hasta 1.38 kg CO₂-eq/FU, reduciendo la contribución del CO al 79.2 %, aunque con un incremento relativo del impacto asociado a la producción de las fibras de carbono, que pasa del 8.3 % al 12.3 % del impacto total. Esta redistribución evidencia el beneficio ambiental de emplear materias primas sostenibles, destacando la necesidad de optimizar la síntesis de las fibras de carbono. Al comparar estos resultados con diversas rutas de producción de hidrógeno reportadas en la base de datos *ecoinvent*, que presentan impactos que varían entre 0.41 y 14 kg CO₂-eq/FU, se observa que el sistema propuesto, CO-fibras, se posiciona como una alternativa ambientalmente competitiva, Figura 1.B.

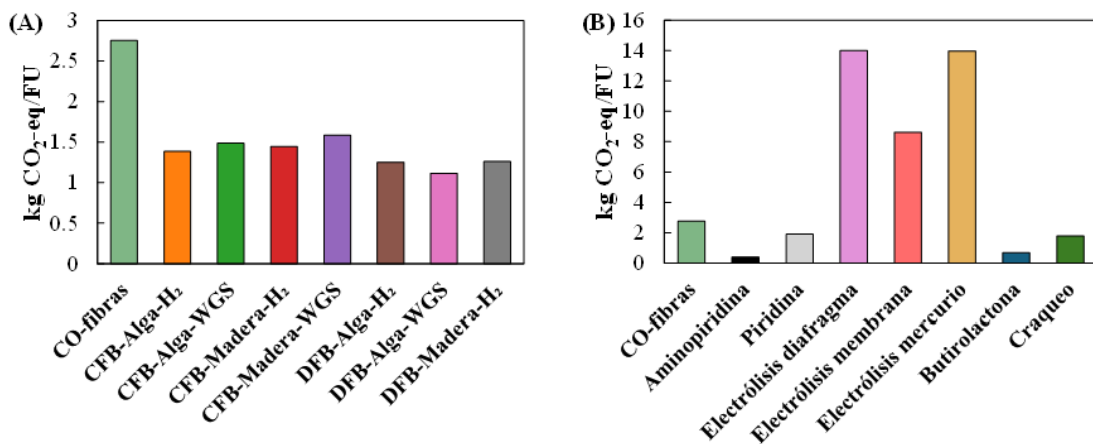


Figura 1. (A) Emisiones de gases de efecto invernadero expresadas en kg CO₂ equivalentes por unidad funcional para distintas rutas de producción de hidrógeno a partir de biomasa, considerando diferentes tipos de residuos biomásicos y tecnologías de gasificación y, (B) diferentes vías de obtención de hidrógeno, con datos obtenidos de la base de datos *ecoinvent*.



Conclusiones

El análisis del ciclo de vida mostró que el uso de fibras de carbono derivadas de lignina representa una opción prometedora como soporte catalítico por su origen renovable y su contribución a mejorar el perfil ambiental del sistema, especialmente al emplear CO renovable, lo que fortalece un enfoque basado en economía circular y química verde. El aumento relativo de su participación en el impacto total evidencia la necesidad de optimizar su proceso de obtención, para maximizar los beneficios ambientales del conjunto.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos PID2022-140844OB-I00 y TED2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “Next GenerationEU”/PRTR. M.N.R.M agradece a Junta de Andalucía/CUII y FSE+ por la concesión del contrato predoctoral DGP_PRED_2024_01095, así como el apoyo económico recibido a través del Programa Erasmus+, la Fundación Unicaja y la Universidad de Málaga, que hizo posible la realización de una estancia predoctoral.

Referencias

[1] M. Bachmann, S. Völker, J. Kleinekorte, A. Bardow. Syngas from What? Comparative Life-Cycle Assessment for Syngas Production from biomass, CO₂, and Steel Mill Off-Gases. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2023; 11 (14): 5356-5366.



Biochar como soporte catalítico sostenible para la metanación de CO₂: influencia de los métodos de activación química

A. Villardon, L. Sanchez- Silva, F. Dorado

Department of Chemical Engineering, University of Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, Ciudad Real 13071, Spain.

alba.villardon@uclm.es

Palabras clave: olive stone biochar, chemical activation, Ni-based catalysts, CO₂ methanation.

Introducción

El crecimiento económico y la mejora de la calidad de vida han llevado a un uso excesivo de combustibles fósiles. El CO₂, principal componente de los efluentes industriales, puede ser una materia prima para combustibles renovables. La metanación de CO₂, convierte CO₂ en CH₄ a 200-400 °C, requiriendo catalizadores debido a la alta energía de activación. Aunque los catalizadores de metales nobles son efectivos, su coste y escasez impulsan el interés en alternativas como los catalizadores de níquel. El biochar, subproducto de la pirólisis de biomasa, es una opción prometedora como soporte para catalizadores debido a su estructura similar al grafito y su capacidad de funcionalización. Sin embargo, su baja área superficial y porosidad limitan sus aplicaciones, por lo que se utilizan métodos de activación física y química para mejorar sus propiedades. La activación química, con tratamientos térmicos de 450-900 °C, aumenta el rendimiento y el área superficial del biochar. Es necesario optimizar los métodos de activación y funcionalización del biochar para maximizar su rendimiento. De esta forma se favorece el desarrollo de materiales carbonosos innovadores aplicados a la catálisis mejorando la eficiencia y sostenibilidad de las tecnologías renovables [1].

Experimental

En la preparación de los catalizadores de biochar de hueso de aceituna (OS), se utilizaron tres activadores comunes: KOH, H₃PO₄ y ZnCl₂. Los métodos de producción de los biochar activados se detallan en la literatura [1]. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda de una solución de etanol con nitrato de níquel (II) hexahidratado. La calcinación se realizó a 400 °C durante 6 h, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de N₂. Los catalizadores preparados, 10% Ni/OS-KOH, 10% Ni/OS-ZnCl₂ y 10% Ni/H₃PO₄, se nombraron como 10Ni-KOH, 10Ni-ZnCl₂ y 10Ni-H₃PO₄, respectivamente.

La actividad catalítica se analizó en un reactor cilíndrico de lecho fijo acoplado a una Microactivity Reference Unit (PID Eng&Tech®). Los sólidos se pretrataron a 400 °C durante 2 h (5 °C/min) bajo un flujo de 30 mL/min de H₂. Se introdujeron H₂ y CO₂ de alta pureza con una relación molar H₂/CO₂ de 4, y un flujo adicional de N₂. Resultando en GHSV de 15000 mL·g⁻¹·h⁻¹ a presión atmosférica y se incrementó la temperatura desde 150 hasta 400 °C [1].

Resultados y discusión

El agente activador fue crucial en la modificación de las propiedades texturales, estructurales y electrónicas del biochar. Entre los catalizadores probados, el 10Ni-KOH mostró el mejor rendimiento, logrando una conversión de CO₂ del 72,5 % y una selectividad de CH₄ del 95,4 % a 400 °C (Figura 1). La superior actividad de este catalizador se atribuyó a una mejor dispersión de Ni y consecuentemente a un tamaño de partícula más pequeño, lo que llevó a una mayor densidad de sitios activos; una estructura porosa bien desarrollada, mejorando la accesibilidad a los reactivos; y la presencia de sitios básicos moderadamente fuertes, que facilitaron la adsorción y activación del CO₂, como se confirmó mediante análisis de CO₂-TPD. En contraste, el catalizador 10Ni-ZnCl₂ mostró una menor selectividad de CH₄, con una alta selectividad de CO (~74,7 %), probablemente debido a la formación de nanopartículas de aleación Ni-Zn que alteraron las vías de adsorción e hidrogenación. El catalizador favoreció la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (rWGS) sobre la metanación, resultando en la producción de CO en lugar de CH₄. De manera similar, el 10Ni-H₃PO₄ mostró la menor actividad catalítica, atribuida a una menor área superficial, limitando la adsorción de CO₂, la encapsulación de Ni dentro de una matriz de fósforo y una preferencia por rWGS sobre la metanación [1].

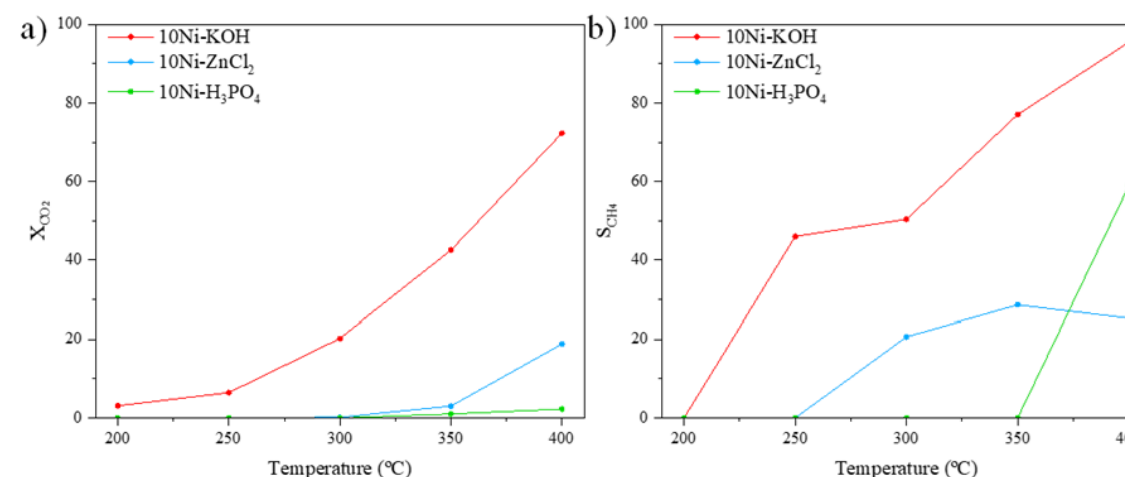


Figura 1. Evaluación catalítica: a) Conversión de CO₂, b) Selectividad de CH₄.

(P = 1 bar, GHSV = 15000 mL·g⁻¹·h⁻¹, relación H₂:CO₂ (v/v) = 4:1)

Conclusiones

Este estudio investiga el potencial del biochar de huesos de aceituna como soporte innovador y ecológico para catalizadores a base de níquel en la metanación de CO₂. Se aplicaron tres métodos de activación química: KOH, ZnCl₂ y H₃PO₄ que mejoraron las propiedades texturales y estructurales del biochar. El biochar activado con KOH mostró una dispersión superior de Ni, mayor área superficial y más sitios básicos moderadamente fuertes; logró una conversión de CO₂ del 72 % y una selectividad de CH₄ del 95,5 %. Estos hallazgos subrayan el potencial transformador del biochar en la metanación de CO₂, destacando su relevancia para el desarrollo de tecnologías sostenibles y rentables.

Agradecimientos

Trabajo desarrollado dentro del Programa de Energía e Hidrógeno Renovable Incluido dentro de los Planes Complementarios de I+D+i del MICIN, y Financiado por la Unión Europea NextGeneracionEU en el Marco del Componente 17 del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia. C17.I01.P01. Es parte del proyecto SBPLY/23/180225/000036, financiado por la UE a través del FEDER y por la JCCM a través de INNOCAM. Agradecemos al Ministerio de Ciencia e Innovación español (Proyecto PID2022-142502OB-I00) financiado por MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033 y por «ERDF A way of making Europe. A.Villardón agradece a la UCLM por el contrato predoctoral del Plan Propio I+D+i.

Referencias

[1] A. Villardon, A. Alcazar-Ruiz, J. Cencerrero, A. Romero, L. Sanchez- Silva, F. Dorado, Olive stone-derived biochar as a sustainable catalyst support for CO₂ methanation, Journal of CO₂ Utilization 96 (2025) 103102. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2025.103102>.



Modulación de la química del grafeno mediante exfoliación anódica para aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía basado en zinc acuoso

D.F. Carrasco, E. Álvarez-Rubiera, S.Villar-Rodil, A. Martínez-Jódar, J.M.D. Tascón, F. Suárez-García, J.I. Paredes

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain.

daniel.fernandez@incar.csic.es

Palabras clave: grafeno, exfoliación anódica, dispositivos híbridos de ion zinc acuoso.

Introducción

En la última década, los sistemas híbridos de almacenamiento electroquímico de energía basados en ion zinc acuoso han despertado un creciente interés, al combinar las ventajas de los supercondensadores y las baterías recargables. En estos sistemas, los materiales grafénicos pueden desempeñar un papel clave, tanto como materiales activos en el cátodo como en forma de recubrimientos protectores sobre el ánodo de zinc metálico [1]. En ambos casos, la presencia y naturaleza de grupos funcionales en la superficie del grafeno puede ser determinante, destacando especialmente el grupo carboxilo/carboxilato [2]. El presente trabajo propone una estrategia para la obtención de grafeno enriquecido en grupos carboxilo/carboxilato mediante exfoliación electroquímica anódica en medio acuoso de grafito, utilizando para ello una mezcla de sales comunes como electrolito [3].

Experimental

Las muestras de grafeno se obtuvieron mediante exfoliación anódica acuosa con diferentes composiciones de electrolito: grafeno AG-BE (electrolito solo con Na_2SO_4), AG-BE+1 (Na_2SO_4 y NaOH) y AG-BE+2 (Na_2SO_4 , NaOH y NaCl). Se usó principalmente barra de grafito como ánodo para la exfoliación, pero también lámina de grafito por motivos de comparación.

Resultados y discusión

Se investigó la influencia del tipo de grafito y la composición del electrolito sobre la relación O/C y las poblaciones de grupos oxigenados generadas en los distintos grafenos. Aunque el obtenido únicamente con Na_2SO_4 como electrolito a partir de barra de grafito (AG-BE) y el obtenido a partir de lámina presentaron diferentes grados de oxidación, ambos grafenos mostraron poblaciones limitadas de grupos carboxilo/carboxilato (~5% del total de átomos de C del grafeno implicados en tales grupos), tal y como se determinó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La adición de NaOH al electrolito aumentó la cantidad de estos grupos en el grafeno resultante (AG-BE+1), incrementando también la población de grupos hidroxilo respecto frente a epóxidos. Por último, la adición de NaCl (grafeno AG-BE+2) incrementó aún más la proporción de carboxilos/carboxilatos, hasta llegar a ~10% de átomos de C asociados a dichos grupos. En suma, se observó que es posible lograr un control fino sobre las poblaciones de grupos oxigenados de grafeno anódico en base a una elección adecuada del electrolito acuoso. Las diferentes poblaciones de grupos oxigenados dieron lugar a diferencias en dispersabilidad coloidal y mojabilidad de los grafenos. Los que tenían mayor contenido en carboxilos/carboxilatos (AGBE+1 y AGBE+2) mostraron potenciales zeta más negativos, indicando una mayor estabilidad coloidal, así como una mayor hidrofiliidad, evidenciada por la observación de menores ángulos de contacto con agua y disoluciones salinas acuosas.

Los grafenos anódicos obtenidos se estudiaron como material activo de cátodo en condensadores híbridos de ion zinc acuoso (AZICs). El grafeno AGBE+2 mostró mejores capacidades y estabilidad, atribuidas a la mayor presencia de carboxilos/carboxilatos, que a su vez permite una mejor mojabilidad del grafeno por el electrolito en el dispositivo. Para mejorar los valores de capacidad, el grafeno AG-BE+2 se hibridó con la molécula mononucleótido de flavina (FMN), que actúa como espaciador entre láminas, favoreciendo la accesibilidad del electrolito, y como sistema redox que aporta capacidad extra al cátodo [Fig. 1 (a)].

El grafeno AGBE+2 se empleó como recubrimiento protector del electrodo de zinc para mejorar su ciclabilidad. En celda simétrica y comparando con electrodo de zinc sin recubrir, el zinc recubierto con AG-BE+2 mostro una vida más larga (>800 h a 5 mA cm^{-2} y 5 mAh cm^{-2}) con menor sobrepotencial y mayor eficiencia coulombica [Fig. 1 (b)]. El recubrimiento con este grafeno anódico no mitigaba la perniciosa reacción de evolución de hidrógeno en el electrodo, pero sí impedía la formación de dendritas. Esto último se atribuyó a una nucleación muy uniforme del zinc sobre el electrodo, favorecida por la coordinación de Zn^{2+} con grupos carboxilo/carboxilato ("sitios zincófilos") del grafeno.

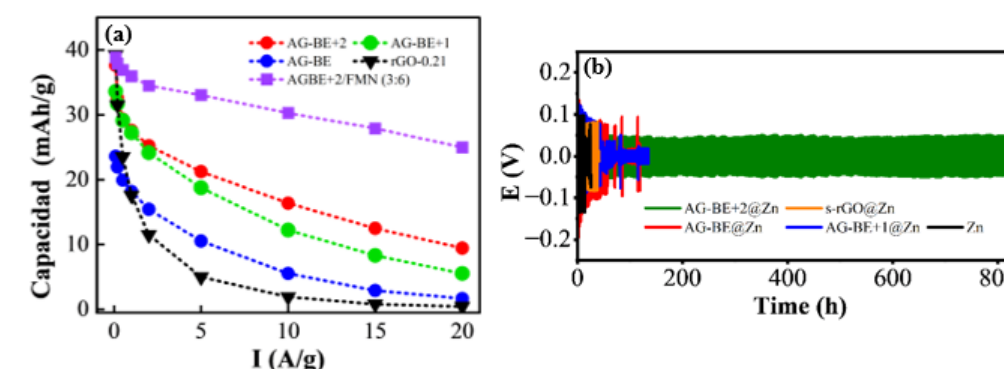


Figura 1. (a) Valores de capacidad gravimétrica medidos a diferentes corrientes. (b) Comportamiento cíclico de depósito/disolución en celdas simétricas a 5 mA cm^{-2} / 5 mAh cm^{-2} .

Conclusiones

Se ha desarrollado un método eficiente de exfoliación anódica de grafito para obtener grafeno oxidado enriquecido en grupos carboxilo/carboxilato. El grafeno resultante demostró un buen desempeño como cátodo en condensadores híbridos de ion zinc, así como en forma de recubrimiento protector del electrodo de zinc, características atribuidas a la presencia de los mencionados grupos funcionales.

Agradecimientos

A MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER (PID2021-125246OB-I00), a MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y Unión Europea NextGenerationEU/PRTR (TED2021-131517B-C22), así como a PCTI del Principado de Asturias 2018-2022 y FEDER (IDI/2021/000037). E.A.-R. y A.M.-J. agradecen a MCIN sus contratos predoctorales (PRE2022-104458 y PRE2019-087583, respectivamente).

Referencias

- [1] Y. Wang, S. Sun, X. Wu, H. Liang, W. Zhang, Nano-Micro Letters 2023; 15:78.
- [2] Y. Yang, H. Hua, Z. Lv, M. Zhang, C. Liu, Z. Wen, H. Xie, W. He, J. Zhao, C. C. Li, Advanced Functional Materials 2023; 33:2212446.
- [3] D.F. Carrasco, E. Álvarez-Rubiera, S.Villar-Rodil, A. Martínez-Jódar, J.M.D. Tascón, F. Suárez-García, J.I. Paredes, Carbon, 2024; 228:119293.

Sensores de fibra óptica basados en resonancias de modos con pérdidas con materiales de grafeno

M. Hernaez^{1,2}, K.M. Alcock³, S. Melendi-Espina³

¹ Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza, Spain.

² Fundación ARAID, Zaragoza, Spain.

³ School of Engineering, Mathematics and Physics, University of East Anglia, Norwich, UK.

mhernaez@icb.csic.es

Palabras clave: sensores de fibra óptica, LMR, óxido de grafeno.

Introducción

Los sensores de fibra óptica han ganado protagonismo en los últimos años debido a las ventajas que presentan frente a los sensores convencionales, como su reducido tamaño, biocompatibilidad, capacidad de sensado remoto y seguridad en ambientes inflamables. Entre ellos, destacan los sensores basados en resonancias electromagnéticas, como las de plasmón superficial (SPR) o las de modos con pérdidas (LMR) [1].

Cuando se recubre una fibra óptica con una película delgada, pueden generarse distintos tipos de resonancia dependiendo de las propiedades ópticas de los materiales que forman el sistema: la guía de onda, el recubrimiento y el medio externo. Estas resonancias se manifiestan como bandas de absorción estables en el espectro transmitido, que se desplazan en longitud de onda ante variaciones en el índice de refracción del recubrimiento o del entorno. Si el recubrimiento ha sido diseñado para interactuar con un analito específico, este desplazamiento en longitud de onda puede utilizarse como señal de detección [1].

Los sensores basados en LMR destacan por su versatilidad, ya que pueden emplearse materiales como óxidos metálicos o polímeros para generar la resonancia. En este trabajo se presentan diversos sensores de fibra óptica basados en LMR con óxido de grafeno (GO) [2-4].

Experimental

Los sensores se fabricaron mediante la deposición capa a capa (LbL) de polietilenimina (PEI) y óxido de grafeno (GO). Como sustratos se emplearon fragmentos de fibra óptica con núcleo de 200 μm , previamente decapados para dejar expuesto el núcleo. En algunos casos, se aplicó una capa de SnO_2 por sputtering antes del recubrimiento con PEI/GO. La Figura 1 muestra el montaje experimental utilizado para la caracterización, junto con un esquema detallado de los sensores.

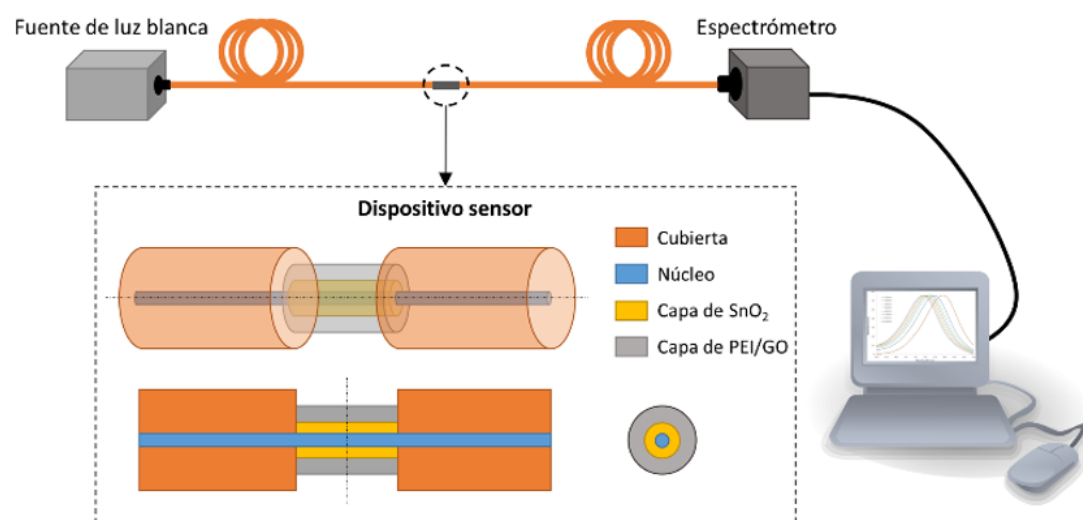


Figura 1. Montaje experimental y esquema de un sensor basado en LMR formado por una capa de SnO_2 y una capa sensible de PEI/GO [2].

Resultados y discusión

Se han evaluado recubrimientos de PEI/GO en tres configuraciones distintas de sensores ópticos. En primer lugar, se fabricaron sensores de humedad mediante la deposición de una capa base de SnO_2 , sobre la cual se aplicaron cinco bicapas de PEI/GO. Estos dispositivos presentaron una sensibilidad media de 0,612 nm/%HR en el rango del 20 al 90% de humedad relativa. En segundo lugar, se desarrolló un sensor similar, esta vez con cuatro bicapas de PEI/GO, destinado a la detección de distintas concentraciones de etanol en agua. Este sensor mostró una sensibilidad de 0,47 nm/% v/v.

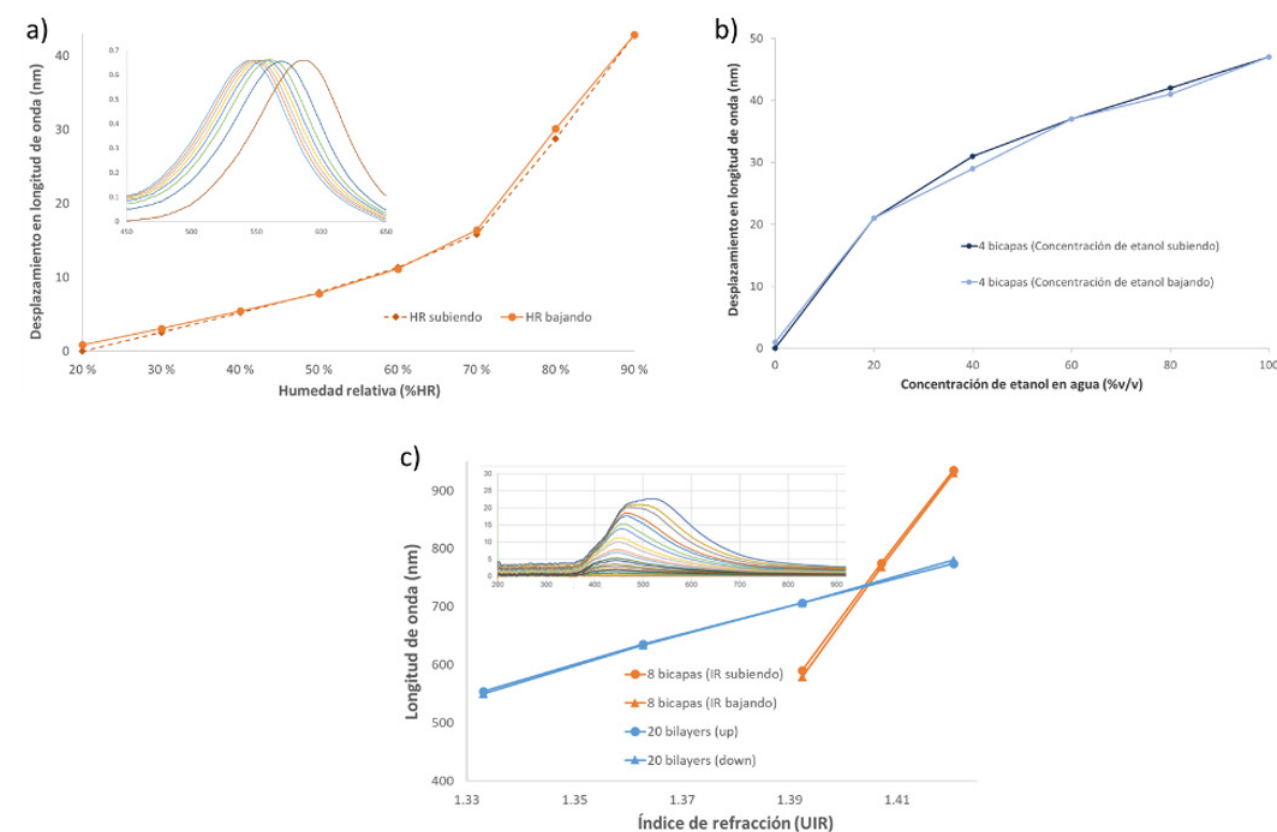


Figura 2. Respuesta de sensores de humedad (a), etanol (b) e índice de refracción (c) basados en LMR con recubrimientos de PEI/GO.

Por último, se fabricaron sensores con 8 y 20 bicapas de PEI/GO depositadas directamente sobre el núcleo de la fibra, con el objetivo de demostrar que estos recubrimientos son capaces de generar el fenómeno de LMR sin requerir una capa intermedia de óxido metálico. Los sensores obtenidos mostraron sensibilidades de 12.247 nm/UIR para el de 8 bicapas y 2.631 nm/UIR para el de 20 bicapas. Además, se caracterizó la respuesta dinámica de todos los sensores desarrollados, observándose en todos los casos excelentes tiempos de respuesta y recuperación.

Conclusiones

En este trabajo se han presentado distintos ejemplos de sensores de fibra óptica basados en LMR en los que el material sensor principal es el óxido de grafeno. Todos ellos muestran un excelente comportamiento, por lo que abren una nueva y muy interesante línea de investigación dentro del campo de los sensores.

Referencias

- [1] Kari N., Zhao W., Li B., Yin X., Wang L., Zhu A., Wang Q., Lossy mode resonance optical sensors on-chip and on-fiber, Optics & Laser Technology, 2025, 187: 112731.
- [2] Hernaez M., Acevedo B., Mayes A.G., Melendi-Espina S., High-performance optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonance using a nanostructured polyethylenimine and graphene oxide coating, Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 286: 408-414.



Optimización de la carbonización hidrotermal de huesos de aceituna para una mayor captura de CO₂: impacto de la activación con cloruro de zinc

L.Gallego-Mena, A.Villardón, F.Dorado, L.Sánchez-Silva

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, Ciudad Real 13071, España.

lidia.gallego@uclm.es

Palabras clave: carbonización hidrotermal, hueso de aceituna, activación, captura CO₂.

Introducción

La creciente demanda de soluciones sostenibles para la mitigación del cambio climático ha impulsado el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂. Entre ellas, el uso de adsorbentes de origen lignocelulósico se presenta como una opción prometedora. El hueso de aceituna, residuo abundante en regiones mediterráneas, consta de alto contenido en carbono y baja cantidad de cenizas, lo que lo convierte en una excelente materia prima para la producción de bioadsorbentes.

La carbonización hidrotermal (HTC) permite convertir biomasa húmeda en hidrocarbones sin necesidad de secado previo, operando a temperaturas moderadas (180–250 °C) en medio acuoso. No obstante, los hidrocarbones obtenidos requieren de una activación posterior para mejorar su capacidad adsorbente. En este estudio se propone la combinación de HTC optimizada con activación química mediante cloruro de zinc (ZnCl₂), evaluando su impacto en la estructura porosa y la capacidad de captura de CO₂.

Experimental

Los huesos de aceituna fueron molidos y secados para ser tratados mediante HTC en un autoclave de acero inoxidable con recubrimiento de Politetrafluoroetileno (PTFE). Se variaron tres parámetros operativos clave: la temperatura (200, 220 y 240 °C), el tiempo de residencia (2, 4 y 8 h y la relación másica agua/biomasa (10:1 y 20:1). Tras el tratamiento, el sólido fue filtrado, lavado y secado. La muestra que presentó mejores propiedades (denominada OS-8-240-10) fue seleccionada para su activación química con ZnCl₂ en proporción 1:6. Esta activación se llevó a cabo a 700 °C durante una hora en atmósfera de nitrógeno (300 mL/min).

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante análisis elemental, termogravimetría (TGA), espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica (SEM y TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y análisis textural por adsorción de nitrógeno. La capacidad de adsorción de CO₂ se evaluó a 0 °C y presión de 1 atm.

Resultados y discusión

El análisis de los hidrocarbones obtenidos mediante HTC mostró que el aumento de la temperatura y del tiempo de residencia favorece la degradación de hemicelulosa y celulosa, incrementando la proporción de lignina y el contenido de carbono fijo, que alcanzó un 48,73 % en la muestra OS-8-240-10. Esta muestra también presentó una mayor estabilidad térmica y un poder calorífico de 23,0 MJ/kg, aunque con una reducción del rendimiento en masa al 62,8 %. Estos resultados confirman que condiciones más severas de HTC generan materiales con mayor densificación energética y mejor aptitud para la activación.

La activación química con ZnCl₂ modificó de forma notable la estructura del hidrocarbón, incrementando la superficie específica de 16,74 a 1281,38 m²/g y el volumen total de poros de 0,09 a 0,67 cm³/g. Este cambio se reflejó en un desarrollo significativo de microporos y mesoporos, además de la formación de grupos funcionales oxigenados, como carboxilos y carbonilos, lo que contribuyó de manera decisiva al notable aumento en la capacidad de adsorción de CO₂, que alcanzó los 2,78 mmol/g frente a los 0,59 mmol/g del material sin activar.

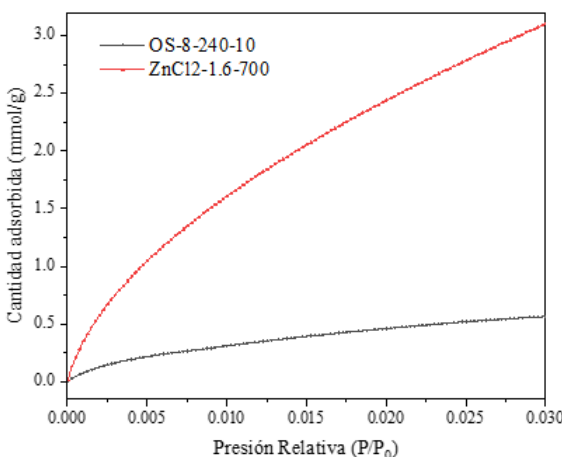


Figura 1. Isotermas de adsorción de CO₂ para HTC óptimo y su posterior activación.

Conclusiones

Este trabajo demuestra que es posible transformar un residuo agrícola como el hueso de aceituna en un material adsorbente altamente eficiente para la captura de CO₂ mediante una combinación de carbonización hidrotermal y activación química con cloruro de zinc. La optimización de los parámetros del proceso HTC fue clave para obtener un hidrocarbón con alta estabilidad y contenido de carbono. Posteriormente, la activación con ZnCl₂ incrementó la porosidad y la funcionalidad superficial, mejorando sustancialmente la capacidad de captura de CO₂. Este enfoque representa una alternativa sostenible, escalable y eficaz frente a los métodos tradicionales, alineándose con los principios de la economía circular y la mitigación climática.

Agradecimientos

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i PCI2024-153450 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y cofinanciado por la Unión Europea. No obstante, los puntos de vista y opiniones expresados son exclusivamente los del autor o autores y no reflejan necesariamente los de la Unión Europea o de la AEI. Ni la Unión Europea ni la autoridad que concede la subvención pueden ser consideradas responsables de las mismas.

Referencias

[1] R. Maniarasu, S.K. Rathore, S. Murugan, Biomass-based activated carbon for CO₂ adsorption—A review, Energy and Environment 34 (2023). <https://doi.org/10.1177/0958305X221093465>.

[2] T. Daniel, A. Masini, C. Milne, N. Nourshagh, C. Iranpour, J. Xuan, Techno-economic Analysis of Direct Air Carbon Capture with CO₂ Utilisation, Carbon Capture Science and Technology 2 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100025>.

[3] A. Villardón, A. Alcazar-Ruiz, F. Dorado, L. Sanchez-Silva, Enhancing carbon dioxide uptake in biochar derived from husk biomasses: Optimizing biomass particle size and steam activation conditions, J Environ Chem Eng 12 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113352>.



Hidrogeles y aerogeles de nanocristales de celulosa y de quitina como precursores de carbones porosos nanoestructurados

L. Güemes^{1*}, V. Calvo¹, V.B. Maya-Segura¹, E. Pires², C. Pozo-Gonzalo¹, W.K. Maser¹, A.M. Benito¹, E. García-Bordejé¹, J.M. González-Domínguez¹

¹ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain

² Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

* Dirección actual: Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50018 Zaragoza, Spain

vcalvo@icb.csic.es

Palabras clave: biopolímeros nanoestructurados, pirólisis, aerogeles, carbón poroso.

Introducción

Los biopolímeros nanoestructurados (NBs) presentan una combinación única de propiedades mecánicas, alta área superficial y sostenibilidad. Entre ellos destacan los derivados de la celulosa, como los nanocristales de celulosa (CNCs), las nanofibras de celulosa y la nanocelulosa bacteriana [1]. La celulosa presenta dos alomorfos cristalinos principales, tipo I (cadenas paralelas) y tipo II (cadenas antiparalelas), lo que afecta también a las propiedades de los CNCs, por ejemplo, los CNCs tipo II son más eficaces estabilizando nanomateriales de carbono en agua [1]. La hidrólisis ácida con H₂SO₄ es el único método que permite la obtención de sendos alomorfos en un solo paso, ajustando parámetros como el método de homogeneización, la velocidad de adición del ácido, el tiempo de hidrólisis o la temperatura de reacción [2]. La quitina, el segundo biopolímero más abundante, puede también transformarse en nanocristales (ChNCs) por hidrólisis ácida, los cuales presentan una morfología y tamaño similar a los CNCs tipo I, pero distintas propiedades [3].

El objetivo de este trabajo es desarrollar materiales carbonosos porosos a partir de NBs. Para ello, se prepararon hidrogeles a partir de dispersiones concentradas de CNCs mediante un proceso hidrotermal, explorando también la incorporación de ChNCs como estrategia para modular sus propiedades. Los hidrogeles se transformaron en aerogeles ultraligeros con macroporos interconectados mediante liofilización, y se estudió el efecto de distintas variables como el alomorfo de celulosa, la concentración inicial y el contenido de ChNCs. Posteriormente, los aerogeles se pirolizaron para obtener carbones nanoestructurados con porosidad jerárquica. Finalmente, como prueba de concepto, algunos de estos carbones se funcionalizaron por sulfonación y se evaluó su rendimiento como catalizadores ácidos en la síntesis de solketal, demostrando su eficiencia como alternativa sostenible a los ácidos convencionales [4].

Experimental

Los CNCs se prepararon por hidrólisis ácida con H₂SO₄, ajustando las condiciones de síntesis para obtener selectivamente los alomorfos tipo I o II [2]. Los ChNCs se obtuvieron por hidrólisis con HCl [3], y ambos se purificaron mediante diálisis y centrifugación. Los hidrogeles se formaron por agregación hidrotermal controlada a partir de suspensiones concentradas de CNCs [4], con o sin ChNCs, y posteriormente se liofilizaron unidireccionalmente para obtener aerogeles macroporosos. Estos aerogeles se pirolizaron bajo atmósfera inerte para generar carbones porosos, y algunos se sulfonaron con H₂SO₄ concentrado [4]. Las muestras se caracterizaron mediante DLS, potencial ζ, TGA, TGA-MS, DRX, FTIR, SEM, Raman, análisis elemental, adsorción de N₂/CO₂ y GC-FID. La actividad catalítica se evaluó en la síntesis de solketal mediante reacciones a temperatura ambiente, monitorizadas por cromatografía de gases [4].

Resultados y discusión

Se han determinado condiciones óptimas para la preparación de hidrogeles y aerogeles a partir de CNCs y ChNCs, observándose una clara influencia del alomorfo de celulosa, la concentración inicial y el contenido de ChNCs en las propiedades finales de los materiales obtenidos. Los aerogeles resultantes fueron posteriormente pirolizados para obtener carbones jerárquicamente porosos, como se muestra en la Figura 1.

La actividad catalítica de los aerogeles sulfonados se evaluó en la síntesis de solketal, alcanzándose conversiones del 92,3 % y 86,4 % en dos ciclos consecutivos. Estos resultados demuestran una alta eficiencia, confirmando su viabilidad como alternativa sostenible a los catalizadores ácidos convencionales.

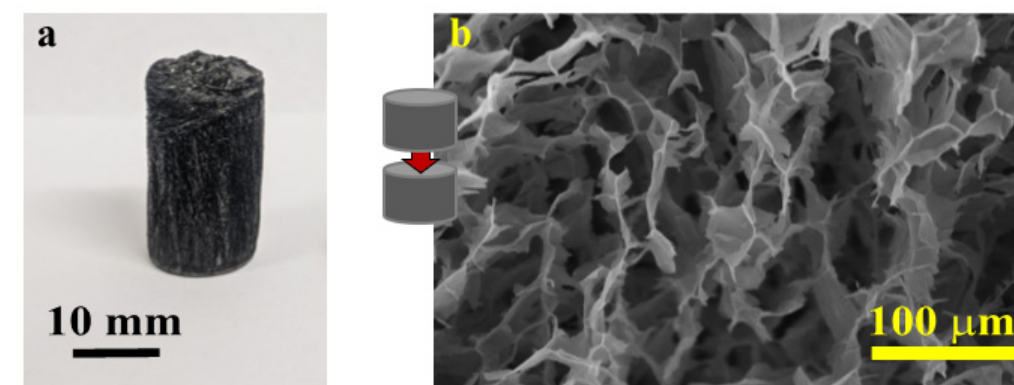


Figura 1. (A) Aerogel de carbono obtenido de la pirólisis a 400 °C de un aerogel de CNCs y (B) imagen SEM de la sección transversal de este aerogel.

Conclusiones

Se ha demostrado que los CNCs, tanto de tipo I como II, pueden autoensamblarse en hidrogeles mediante tratamientos hidrotermales controlados, y que la introducción de ChNCs permite modular propiedades clave de estos materiales. La liofilización y posterior pirólisis de los hidrogeles da lugar a aerogeles de carbono ultraligeros y jerárquicamente porosos, cuya estructura depende del alomorfo, la concentración y la temperatura de tratamiento. Como prueba de concepto, los aerogeles sulfonados mostraron una alta actividad como catalizadores ácidos en la síntesis de solketal, evidenciando el potencial de los NBs para preparar materiales para catálisis.

Agradecimientos

ProyectoPID2022-139671OB-100yPID2023-147116OB-I00financiadaporMCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “FEDER Una manera de hacer Europa”; Grupo de Investigación Reconocido T03_23R del Gobierno de Aragón (DGA); Proyectos de I+D+i en líneas prioritarias y de carácter multidisciplinar PROY_T41_24 (DGA).

Referencias

- [1] V. Calvo, C. Martínez-Barón, L. Fuentes, W.K. Maser., A.M. Benito., J.M. González-Domínguez. *Polymers* 2024, 16 (12), 1664.
- [2] V. Calvo, M.Á. Álvarez-Sánchez, L. Güemes, C. Martínez-Barón, S. Baúlde, A. Criado, J.M. González-Domínguez, W.K. Maser., A.M. Benito. *ACS Macro Letters* 2023, 12(2), 152-158.
- [3] V. Calvo, C. Martínez-Barón, B. Vázquez-Conejo, A. Domínguez-Alfaro, A.J. Paleo, B.Villacampa, A. Ansón-Casaos, W.K. Maser, A.M. Benito, J.M. González-Domínguez. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2024, 12, 43, 15980-15990.



Carbones activados a partir de lodo de depuradora estructurados en 3D para adsorción de citostáticos

E. Portillo, J. Carbajo, S. Álvarez-Torrellas, V.I. Águeda, J. García
Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ingeniería Química y Materiales, Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS).
jaime.carbajo@ucm.es
Palabras clave: lodos de depuradora, carbón activado, adsorción, impresión 3D.

Introducción

El creciente uso de fármacos citostáticos en el tratamiento del cáncer, y la incapacidad de los tratamientos convencionales de aguas residuales para eliminar este tipo de compuestos de carácter teratógico y mutagénico, ha provocado su aparición en numerosos efluentes de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas y hospitalarias en concentraciones de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [1]. Este trabajo aborda el uso de carbones activados sintetizados a partir de la valorización de lodos de depuradora, mediante su estructuración con impresión 3D en forma de monolitos para la adsorción en lecho fijo de citostáticos en fase acuosa.

Experimental

La síntesis de los materiales carbonosos se realizó mediante activación física con CO_2 , incluyendo una etapa previa de pirólisis con N_2 y lavado con HCl . Los lodos de depuradora fueron inicialmente secados a $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12h y posteriormente tratados a 650°C en una atmósfera de N_2 ($350\text{--}400\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 2,5 h. En la estructuración se empleó bentonita como aglomerante y carboximetilcelulosa sódica (CMC) como plastificante. Las relaciones de carbón:bentonita(30%):CMC(3%) fueron estudiadas para lograr unas propiedades reológicas adecuadas para la impresión de los materiales, así como la optimización de la resistencia mecánica, del área superficial disponible y la capacidad de adsorción de 5-fluoracilo, utilizado como contaminante modelo. Se empleó Ultimaker Cura para definir los parámetros de impresión y una impresora de eje cartesiano BIQU B1 con un sistema de extrusión mediante jeringa acoplado a un pistón. Los materiales estructurados fueron finalmente sometidos a una etapa de curado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ con N_2 o $850\text{ }^\circ\text{C}$ con CO_2 .

Resultados y discusión

Tabla 1. Capacidades de adsorción de 5-fluoracilo con los carbones activos conformados en pellets.

Carbón:bentonita	Curado	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1:0,25	$\text{N}_2\text{ }650^\circ\text{C}$	$15,28 \pm 0,53$
1:0,5	$\text{N}_2\text{ }650^\circ\text{C}$	$13,15 \pm 1,25$
1:1	$\text{N}_2\text{ }650^\circ\text{C}$	$7,35 \pm 1,39$
1:1,5	$\text{N}_2\text{ }650^\circ\text{C}$	$7,17 \pm 0,27$
1:2	$\text{N}_2\text{ }650^\circ\text{C}$	$6,24 \pm 0,01$
1:1	$\text{CO}_2\text{ }850^\circ\text{C}$	$13,07 \pm 0,44$

Como se puede evidenciar en la Tabla 1, la capacidad de adsorción de 5-fluoracilo para las distintas relaciones carbón:bentonita disminuyó progresivamente al incrementar la proporción de bentonita, desde $15,28$ hasta $6,24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para las relaciones 1:0,25 y 1:2, respectivamente. En todos los casos, las capacidades de adsorción calculadas con pellets fueron similares a las obtenidas con los carbones activos en polvo en estudios previos [2]. Así mismo, se evaluó la activación física con CO_2 con la relación carbón:bentonita 1:1. Los resultados (ver Tabla 1), indican una significativa mejora de la capacidad de adsorción de 5-fluoracil, que aumentó de $7,35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $13,07\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ tras la activación física. Por su parte, la estructuración 3D en forma de monolito, permitió estudiar la estabilidad mecánica e identificar las proporciones óptimas de aglomerante para su uso en medio acuoso, logrando monolitos estables en agua con una reducción en las propiedades texturales inferiores al 15-20% en comparación con el material en polvo no estructurado.

Como se puede apreciar en la Figura 1, las impresiones con mayores relaciones de bentonita presentaron mayores compresiones de las dimensiones iniciales determinadas para la impresión y una peor extrusibilidad generando estructuras abombadas. Los ensayos de adsorción en lecho fijo han mostrado a su vez una excelente estabilidad mecánica en operación.

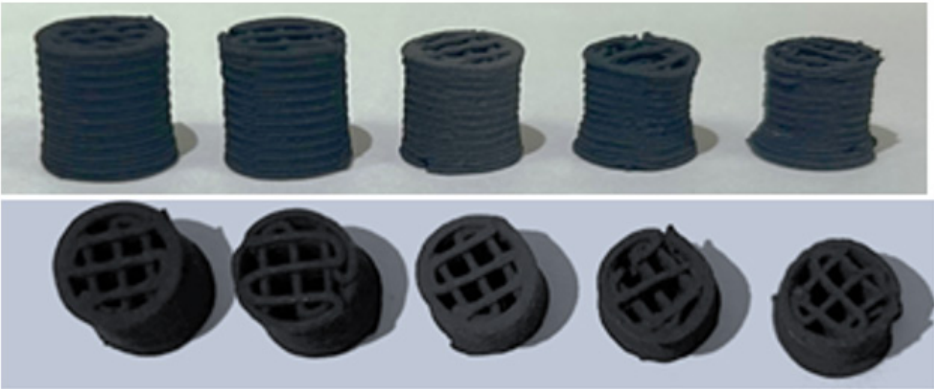


Figura 1. Monolitos con relaciones de 1:0,25; 1:0,5, 1:1; 1:1,5 y 1:2 de izquierda a derecha.

Conclusiones

Se ha conseguido un material estable en agua con una capacidad de adsorción relevante respecto al material en polvo. Así mismo, fue posible integrar la etapa de curado de los materiales estructurados y la activación física con CO_2 mejorando las propiedades texturales evitando el uso de agentes químicos.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el MICINN, Proyecto CATAD3.0 (PID2020-116478RB-I00) y QUATERVAL (PID2023-1503650B-I00). E.P. agradece al MICINN su contrato FPI (PRE2021-098466).

Referencias

[1] Pieczyńska A, Fiszka Borzyszkowska A, Ofiarska A, Siedlecka EM. (2017) Removal of cytostatic drugs by AOPs: A review of applied processes in the context of green technology. Crit Rev Environ Sci Technol. 47(14):1282-335. doi: 10.1080/10643389.2017.1370990.

[2] Portillo E, Flores S, Carrizosa R, Álvarez-Torrellas S, Carbajo J, Águeda V.I, García J. Sustainable (2025) Sustainable adsorbents from sewage sludge: Efficient removal of cytostatic compounds in single and complex aqueous matrices. J. Env. Chem. Eng. 13 (3):116927. doi: doi.org/10.1016/j.jece.2025.116927.



Electrodos basados en nanotubos de carbono: fabricación a partir de tintas acuosas con biopolímeros nanoestructurados

C. Martínez-Barón, V. Calvo, M. A. Álvarez-Sánchez, A. Ansón-Casaos, J. M. González-Domínguez, A. M. Benito, W. K. Maser

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

cmartinez@icb.csic.es

Palabras clave: nanotubos de carbono, electrodos, tintas, biopolímeros nanoestructurados.

Introducción

La preparación de dispersiones y tintas conductoras acuosas de nanotubos de carbono representa un importante avance sobre las limitaciones ambientales causadas por reactivos nocivos, incluyendo disolventes orgánicos, surfactantes o funcionalizaciones que se emplean en los métodos tradicionales de dispersión. Este trabajo propone el uso de biopolímeros nanoestructurados con el fin de obtener dispersiones acuosas estables, postulándose así como una alternativa más sostenible hacia la fabricación de electrodos basados en nanotubos de carbono [1]. Así, se presenta una comparación directa entre propiedades eléctricas y electroquímicas de películas de nanotubos de carbono (pared única y múltiple) fabricadas a partir de tintas acuosas basadas en el uso de nanocristales de celulosa o quitina [2]. Se han obtenido películas homogéneas mediante spray de las respectivas tintas sobre sustratos de vidrio. Se ha investigado un tratamiento térmico a 450 °C que permite la pirólisis de los biopolímeros, conduciendo a una mayor conectividad entre nanotubos y, por consiguiente, a un aumento en la conductividad eléctrica y en el área electroactiva.

Experimental

La fabricación de las dispersiones se lleva a cabo a través de la mezcla entre el nanotubo de carbono y el biopolímero nanoestructurado correspondiente en una punta de ultrasonidos. Las tintas obtenidas se utilizaron para esprayar (Nadtech ND-SP Ultrasonic PRO). El tratamiento térmico en atmósfera de N₂ se lleva a cabo en un reactor horizontal de cuarzo a 450 °C durante 30 min. Los valores de conductividad se obtienen a partir de medidas de resistividad superficial en configuración de 4 puntas (Keithley 4200) sobre las películas. Las medidas electroquímicas se realizan en una celda de 3 electrodos usando el potenciostato Autolab PGSTAT 302N (Metrohm AG, Herisau, Suiza). El electrodo de referencia es Ag/AgCl y el contraelectrodo es una barra de grafito, mientras que el electrolito es una disolución de NaOH 0.1 M. Se llevaron a cabo medidas de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, y de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Resultados y discusión

Respecto al tipo de nanotubo de carbono empleado, se aprecia que los de pared única (P2) presentan conductividades y áreas electroactivas mayores que los de pared múltiple (p-MW), lo cual podría deberse a la mayor relación superficie-masa de los P2. Por otra parte, el nanocrystal utilizado también es de gran relevancia ya que es el responsable de conseguir una mayor cantidad de nanotubo de carbono disperso en la tinta. En este sentido, se observa que los nanocristales de celulosa tipo II (CNC II) son los que mayor capacidad de estabilización presentan, generando, por tanto, películas con mayor proporción en nanotubos de carbono. En la Figura 1a se observa que la pirólisis de los nanocristales conlleva un aumento de la conductividad eléctrica, puesto que se favorecen los contactos entre los nanotubos de carbono. Por otra parte, se observa un incremento en el área electroactiva (Figura 1b) en aquellos electrodos que han sufrido dicho tratamiento, lo que sugiere un aumento en la porosidad de los mismos.

Estos resultados fueron contrastados mediante medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, observando una disminución en la resistencia en serie (relacionada con la conductividad) y una mayor difusión del electrolito (relacionada con el área electroactiva) en los electrodos pirolizados.

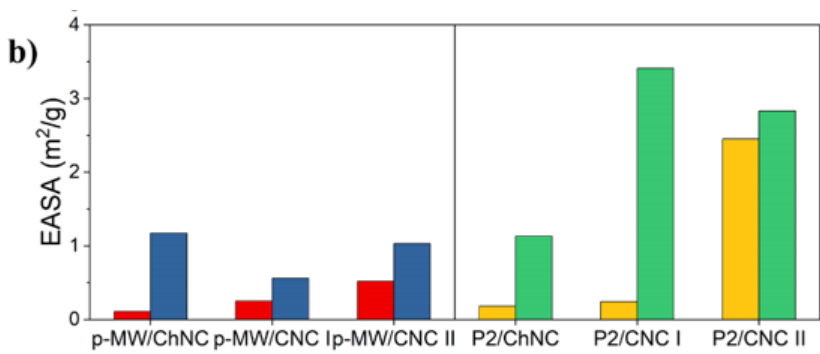
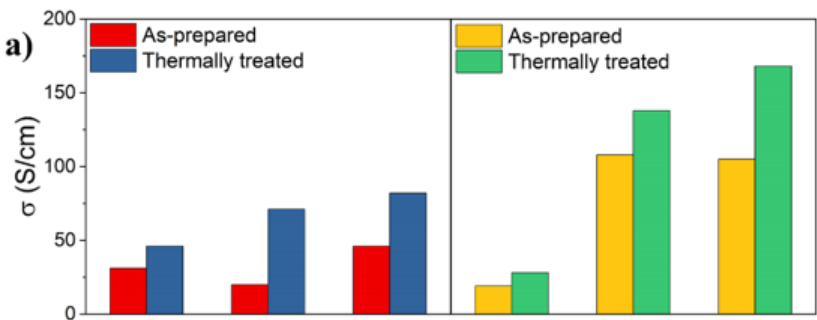


Figura 1. a) Conductividades eléctricas y b) estimación del área electroactiva.

Conclusiones

En este trabajo se demuestra la viabilidad para fabricar películas de nanotubos de carbono basadas en el uso de biopolímeros nanoestructurados como dispersante. Tras un tratamiento térmico en atmósfera inerte, es posible incrementar tanto la conductividad eléctrica como el área electroactiva de los electrodos, siendo estas propiedades clave para su aplicación práctica. Finalmente, la funcionalidad de estos electrodos se demuestra en reacciones electroquímicas que emplean sondas redox [3] y como colector de corriente en fotoelectrodos de TiO₂ [4].

Agradecimientos

Proyecto PID2022-139671OB-I00 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “FEDER Una manera de hacer Europa”; Grupo de Investigación Reconocido T03_23R del Gobierno de Aragón (DGA); Proyectos de I+D+i en líneas prioritarias y de carácter multidisciplinar PROY_T41_24 (DGA); Contrato Pre-doc CUS/621/2023 (DGA).

Referencias

[1] V. Calvo, C. Martínez-Barón, L. Fuentes, W. K. Maser, A. M. Benito, J. M. González-Domínguez. *Polymers*. 2024, 16, 1664.

[2] C. Martínez-Barón, V. Calvo, M. A. Álvarez-Sánchez, W. K. Maser, A. M. Benito, A. Ansón-Casaos, J. M. González-Domínguez. 2025. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Aceptado.

[3] V. Calvo, C. Martínez-Barón, B. Vázquez-Conejo, A. Domínguez-Alfaro, A. J. Paleo, B. Villacampa, A. Ansón-Casaos, W. K. Maser, A. M. Benito, J. M. González-Domínguez. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2024, 12, 15980-15990.

[4] C. Martínez-Barón, G. Vives-Ollé, G. A. Zickler, J. M. González-Domínguez, A. Ansón-Casaos, A. M. Benito, W. K. Maser, T. Berger. 2025. *En preparación*.

Electrosynthesis of oxidized carbon nitride towards superior photocatalytic properties

S. García-Dalí, L. Jurado, J. A. Navío, M. Martínez-Tejada, M.C. Hidalgo, M. A. Centeno, M.I. Domínguez-Leal

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49, Sevilla, 41092, Spain.

sergio.dali@icmse.csic.es

Palabras clave: carbon nitride, electrosynthesis, photocatalysis.

Introducción

El desarrollo de materiales fotocatalíticos eficientes es crucial para abordar los desafíos ambientales y energéticos actuales [1]. Entre estos materiales, el nitruro de carbono (g-C₃N₄) ha recibido gran atención debido a su actividad bajo luz visible, estabilidad química y bajo costo [2]. No obstante, los métodos de síntesis térmica convencionales suelen producir materiales con área superficial limitada, baja movilidad de carga y escasos sitios activos, lo que restringe su eficiencia fotocatalítica [3]. En este contexto, se propone una ruta de síntesis electroquímica novedosa para obtener nitruro de carbono oxidado (CNO), que permite superar las limitaciones inherentes a los métodos tradicionales.

Experimental

El CNO se sintetizó electroquímicamente a partir de melamina en medio alcalino, evitando tratamientos térmicos a alta temperatura. Se variaron las condiciones electroquímicas, especialmente el potencial aplicado, con el objetivo de modular las características físico-químicas del nitruro de carbono resultante. La dispersión obtenida se trató con ácido para producir su gelificación y facilitar su posterior lavado. El material resultante se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS). La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de Rodamina B bajo irradiación de luz solar simulada.

Resultados y discusión

Los análisis estructurales y superficiales confirmaron la formación exitosa de CNO y evidenciaron cambios significativos en la estructura y composición del material respecto al potencial aplicado (Tabla 1). En las pruebas fotocatalíticas, el CNO mostró una degradación significativamente más rápida de Rodamina B en comparación con el g-C₃N₄ sintetizado térmicamente (Figura 1), lo que valida la efectividad del método propuesto.

Tabla 1. Análisis elemental, distancia interlamilar, tamaño cristalino y band gap de la serie CNO preparada y del CN Thermal con fines comparativos.

Muestra	C (at%)	N (at%)	H (at%)	O (at%)	C/N ratio	D (nm)*	d-spacing (Å)*	Band Gap (eV)
CN2.5-A	20	35	34	11	0.57	14	3.24	2.9
CN1.5-A	18	34	34	14	0.52	50	3.22	3.6
CN1.0-A	17	34	34	15	0.49	50	3.20	3.7
CN0.3-A	16	35	34	15	0.47	69	3.19	3.6
CN Thermal	36	62	1.5	-	0.58	-	-	-

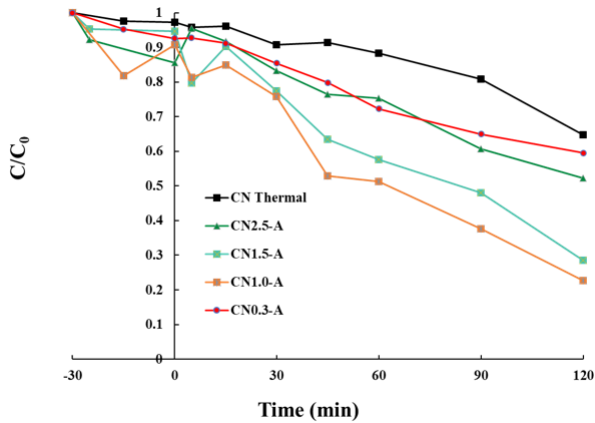


Figura 1. Representación de la degradación de la Rodamina B con el tiempo para cada uno de los materiales preparados, así como del CN-Thermal preparado por métodos convencionales a modo comparativo.

Conclusiones

Se desarrolló una estrategia de síntesis electroquímica innovadora, rápida y de baja temperatura para la obtención de nitruro de carbono oxidado con propiedades fotocatalíticas mejoradas. La optimización del potencial aplicado permitió controlar la incorporación de grupos funcionales y mejorar la eficiencia fotocatalítica. Estos resultados demuestran el potencial de los métodos electroquímicos como herramientas versátiles para diseñar materiales avanzados orientados a aplicaciones en energía y medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al aporte financiero del Ministerio de Ciencia, Innovación e Universidades (MCIN/AEI /10.13039/ 501100011033/) cofinanciado con fondos FEDER (una manera de hacer Europa), proyecto PID2023-147861OB-C22. Así mismo, esta contribución es parte de la ayuda JDC2023-051536-I, financiado por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE+.

Referencias

[1] S. Garg, A. Chandra, eds., Photocatalysis for Environmental Remediation and Energy Production: Recent Advances and Applications, Springer International Publishing, Cham, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-27707-8>.

[2] M. Shalom, S. Inal, C. Fettkenhauer, D. Neher, M. Antonietti, Improving Carbon Nitride Photocatalysis by Supramolecular Preorganization of Monomers, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 7118–7121. <https://doi.org/10.1021/ja402521s>.

[3] Y. Tong, J. Xia, Y. Hu, Y. He, G. He, H. Chen, Recent advances in the design and preparation of graphitic carbon nitride for photocatalysis, Chem. Commun. 61 (2025) 1509–1532. <https://doi.org/10.1039/D4CC04699D>.



Aprovechamiento integral de residuos de macroalgas para la producción de biocombustibles y la mejora del biogás mediante adsorbentes carbonosos

E. Ciurcina¹, L. Taboada-Ruiz¹, E. Fuente¹, S. Paniagua^{2,3}, L.F. Calvo⁴, F. Suárez-García¹, M. Díaz Somoano¹, B. Ruiz¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

² Instituto de Procesos Sostenibles (ISP), Universidad de Valladolid, Dr. Mergelina s/n, 47011, Valladolid, España.

³ Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, España.

⁴ Universidad de León, Departamento de Química y Física Aplicada, Área de Ingeniería Química, IMARENABIO. Avda. Portugal 41, 24071, León, España.

eleonora.c@incar.csic.es

Palabras clave: residuos de agar-agar, pirólisis convencional y flash, adsorbentes carbonosos microporosos, adsorción selectiva de CO₂.

Introducción

El aumento de la demanda energética, unido a la progresiva disminución de los recursos no renovables, ha impulsado el desarrollo de fuentes alternativas para la producción de combustibles [1]. En este contexto, los residuos industriales suponen una opción prometedora, especialmente para la producción de biogás, ya que contribuyen a la reducción de las emisiones de CO₂ y al logro de los objetivos de neutralidad climática para 2050 [2]. Este estudio se centra en la valorización de un residuo sólido de macroalgas generado como subproducto en la producción de agar-agar por una empresa española considerada referente europeo en el sector. Actualmente, este residuo se utiliza como fertilizante, alimento para animales o se desecha en vertederos. Con el fin de aprovechar su potencial energético, se evaluaron dos procesos de pirólisis: convencional y flash. El biocarbón (*bio-char*) obtenido en el proceso de pirólisis se sometió a activación química en diferentes condiciones experimentales, lo que dio lugar a carbones activados (CAs) con diferentes propiedades texturales. El objetivo global de este trabajo es identificar los materiales adsorbentes más eficientes derivados de este residuo para su aplicación en el almacenamiento de gases, la purificación de biogás y/o la separación selectiva de gases.

Experimental

Dado el origen industrial del residuo de macroalgas (AM), fue necesario llevar a cabo una toma de muestra y una preparación meticulosa para garantizar su representatividad. El material fue sometido a un proceso de molienda obteniéndose una muestra representativa de aproximadamente 1 kg con un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

La pirólisis convencional (PC) y la pirólisis flash (PF) se realizó en un horno eléctrico tubular de diseño original. En la PC, la muestra se introdujo en el horno a temperatura ambiente. Se utilizó un flujo de nitrógeno (N₂) de 100 ml/min para inertizar el interior del reactor, y una velocidad de calentamiento de 25 °C/min. La temperatura de pirólisis fue de 750 °C y 850 °C y la muestra se mantuvo durante una hora a la temperatura final de pirólisis. En la PF, la muestra se introdujo de forma instantánea en el horno una vez que se alcanzó la temperatura de operación (750 °C y 850 °C). Tras el proceso de pirólisis se obtuvieron tres fracciones principales: biocarbón, bio-aceite y gas.

Los carbones activados (CAs) se obtuvieron a partir del *bio-char* mediante activación química utilizando KOH y K₂CO₃ como agentes activantes en distintas proporciones de masa activante: precursor (0,5:1, 1:1, 2:1). La activación con KOH se llevó a cabo a 700 y 800 °C, mientras que para K₂CO₃ se emplearon temperaturas de activación más altas (850 y 950 °C). Finalmente, cabe destacar que estos adsorbentes carbonosos se utilizaron en estudios de adsorción de gases a alta presión (hasta 3 MPa para el CO₂ y hasta 6 MPa para el CH₄ y el H₂) a temperatura ambiente y en condiciones estáticas.

Resultados y discusión

El análisis elemental de AM y del biocarbón mostró un elevado contenido en carbono y un contenido moderado en nitrógeno. AM presentó un bajo contenido en cenizas (10,6%), que aumentó hasta el 30% en el biocarbón. La activación química influyó de forma diversa en el desarrollo de la porosidad de los materiales (Figura 1). Los CAs obtenidos con KOH mostraron un desarrollo textural notable, con una superficie específica BET de hasta 1800 m²/g, y un volumen total de poros elevado. El incremento de la temperatura de activación (850-950 °C) resultó favorable para la obtención de CAs con carbonato, lo que dio lugar a un desarrollo textural significativo. Todos los adsorbentes fueron principalmente microporosos. Los CAs exhibieron una elevada capacidad adsorción de CO₂ y CH₄, atribuible a sus favorables propiedades químicas y texturales.

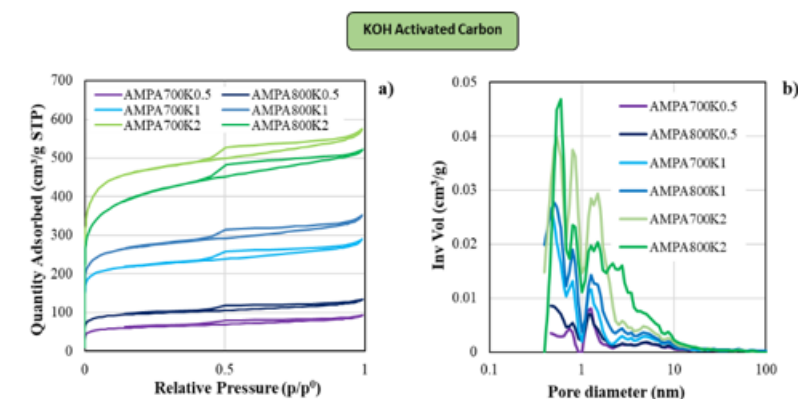


Figura 1. Isothermas de adsorción de N₂ (a) y distribución de poros por DFT (b) para los KOH-ACs.

Conclusiones

El presente estudio propone una vía innovadora para la valorización de residuos de macroalgas, mediante la combinación de la recuperación energética con la producción de biomateriales funcionales para aplicaciones en fase gas. La optimización del proceso y su posible escalado industrial podrían contribuir de forma significativa a la economía circular y a la transición energética sostenible.

Agradecimientos

Eleonora Ciurcina agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) la BECA JAE INTRO ICU 2021 [Ref: JAEICU21-INCAR-9], Mecanismo de Recuperación y Resiliencia. También agradece al Gobierno del Principado de Asturias (Programa Investigo, Ref: 032022004265). Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno del Principado de Asturias (FICYT, ayudas a grupos de investigación, AYUD/2021/51379) y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España («Proyectos Transición Ecológica y Transición Digital, 2021», TED2021-131713B-I00). Adicionalmente, los autores agradecen a la empresa ROKO-AGAR, Asturias-España, la cesión del residuo industrial, harina de algas, para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] H. Bouaïk, S. Madihi, M. El Harfi, A. Khiraoui, A. Aboulkas, K. El Harfi, Pyrolysis of Macroalgal Biomass: A Comprehensive Review on Bio-Oil, Biochar, and Biogas Production, *Sustain. Chem. One World*, 2025, 100050.
- [2] J. Ethiraj, D. Wagh, H. Manyar, Advances in Upgrading Biomass to Biofuels and Oxygenated Fuel Additives Using Metal Oxide Catalysts, *Energ. Fuels*, 2022; 36:1189–1204.



Carbón activado magnético de alto valor añadido a partir de residuos de macroalga: un enfoque de activación química sostenible

E. Ciurcina¹, D. Martínez-Blanco², S. Rodríguez-Sánchez¹, P. Gorria³, J.F. Marco⁴, E. Fuente¹, M. Díaz-Somoano¹, B. Ruiz¹

¹ Biocarbono, Circularidad y Sostenibilidad (BC&S), Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

² Servicio técnico científico, Universidad de Oviedo, C/ Dr. Fernando Bonguera s/n, 33006, Oviedo, Spain.

³ Departamento de Física, Universidad de Oviedo, C/ Federico García Lorca, 18, 33007 Oviedo Spain.

⁴ Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC, C/ Serrano 119, 28006 Madrid, Spain.

eleonora.c@incar.csic.es

Palabras clave: industria del agar-agar, activación termoquímica directa, separación magnética, economía circular.

Introducción

La biomasa y los biorresiduos han sido ampliamente investigados como precursores de carbón activado, sílice y amoníaco, debido a su potencial para contribuir a la mitigación de problemas medioambientales y energéticos. Los carbones activados magnéticos (CAM) son adsorbentes carbonosos con propiedades químicas, texturales y magnéticas que facilitan la adsorción de contaminantes de manera eficiente. Sus propiedades magnéticas los convierte en adsorbentes muy útiles y versátiles para su uso en medios donde los carbones activados no son aplicables. Los CAM presentan ventajas operativas gracias a sus propiedades magnéticas, ya que permiten recuperarlos fácilmente del medio en el que actuaron mediante la aplicación de un campo magnético externo. Esto evita la necesidad de utilizar métodos convencionales de separación y hace que el proceso global sea más sostenible y eficiente desde el punto de vista energético. Se ha comprobado que los CAM pueden eliminar diversos contaminantes ambientales comunes de las soluciones, como metales pesados y compuestos farmacéuticos [1].

El objetivo de esta investigación es desarrollar una estrategia para gestionar de manera eficiente, y valorizar, un residuo sólido industrial derivado de la macroalga *Gelidium corneum* (AM), un subproducto generado durante la producción de agar-agar por una empresa ubicada en el norte de España, referente europeo en la producción de agar-agar. Este residuo se transformará mediante activación química sostenible de un solo paso en un CAM con potencial aplicación en procesos de remediación ambiental.

Experimental

Los residuos de macroalgas se molieron hasta obtener partículas de menos de 3 mm para facilitar tanto la mezcla física con distintas cantidades del agente activante (FeCl₃ anhidro) como un posterior proceso de activación química eficiente. Los CAM se obtuvieron, mediante mezclas FeCl₃:AM (en una proporción en peso de 0,25:1, 0,5:1 y 1:1), las cuales se activaron en un horno tubular (Carbolite CTF 12/65/550) a temperaturas de activación entre 220 y 800 °C. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y el tiempo de permanencia a la temperatura final fue de 60 min, con un flujo de N₂ de 150 ml/min. Una vez finalizado el proceso térmico, se procedió al lavado de las muestras. Con el propósito de establecer comparaciones, algunas muestras fueron lavadas con una solución diluida de HCl (1 M) y, posteriormente, con varios ciclos de agua desionizada (Milli-Q), mientras que el resto solo fueron lavadas con agua desionizada. Una vez completado el proceso, se procedió al secado de las muestras. Los CAM obtenidos fueron caracterizados mediante el análisis de cenizas y el análisis elemental ICP-MS, difracción de rayos X, FT-IR, Raman, SEM-EDX, picnometría de helio, adsorción de gases (N₂ y CO₂), espectroscopia Mössbauer y las propiedades magnéticas fueron estudiadas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Resultados y discusión

AM presenta un alto contenido en carbono (44%) y un bajo contenido en cenizas (7,7%), lo que lo hace adecuado para su uso como precursor de CAM. El material obtenido a 600 y a 800 °C y lavado con agua mostró un contenido de carbono de hasta el 64 %. Por otro lado, un CAM similar pero lavado con HCl 1M y agua presentó el mayor contenido en carbono (77%). Los diferentes compuestos de hierro formados durante el proceso termoquímico contribuyeron al aumento de material mineral en los CAM. Las diferentes técnicas espectroscópicas confirmaron la formación de compuestos magnéticos en el proceso termoquímico, especialmente magnetita, así como maghemita, hierro metálico, carburos de hierro. La micrografía SEM de un CAM (Figura 1), obtenida a 5000 aumentos, mostró algunos cristales de óxido de hierro bien definidos en la superficie de la muestra; éstos cristales podrían atribuirse a la magnetita.



Los CAM de este estudio desarrollaron importantes áreas superficiales BET con el aumento de la temperatura de activación, y todos ellos son principalmente materiales microporosos. Los buenos resultados obtenidos en cuanto a las propiedades químicas, texturales y magnéticas de los CAM desarrollados sugieren que estos materiales son prometedores para la eliminación de contaminantes ambientales peligrosos.

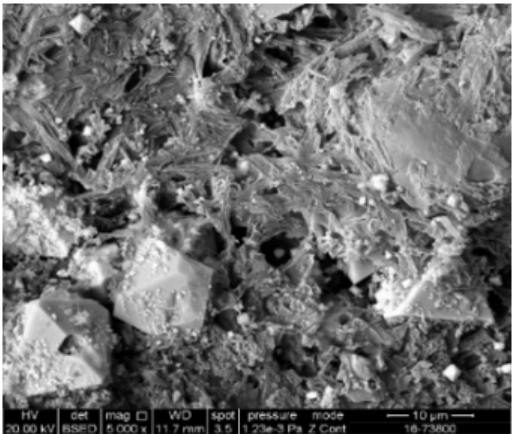


Figura 1. SEM de MAC.

Conclusiones

La economía circular desempeñó un papel fundamental en la valorización de los residuos industriales de macroalgas (AM) mediante su conversión en productos más útiles, como los CAM para diferentes aplicaciones medioambientales. El procedimiento de obtención de los CAM se simplificó mediante la eliminación de pasos térmicos, la impregnación del precursor y el lavado ácido de los materiales. De este modo, se consiguió una activación química eficiente en un solo paso, lo que contribuyó a la sostenibilidad del proceso. Los CAM obtenidos exhibieron propiedades químicas, texturales y magnéticas favorables, que los posicionan como materiales funcionales para aplicaciones de remediación ambiental y captura de gases.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico a la FICYT del Principado de Asturias (España) (ayudas a grupos de investigación, AYUD/2021/51379) y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España («Proyectos Transición Ecológica y Transición Digital, 2021», TED 2021-131713B-I00). Los autores agradecen a la industria Roko-Agar la cesión del residuo industrial de macroalgas utilizado en este trabajo.

Referencias

[1] J. Sharma, M. Sharma, S. Nigam, M. Joshi, Environmental-friendly algal-mediated magnetic activated carbon for adsorptive removal of contaminants from water, Chemical Physics Impact, 2023; 6: 100169.



Desarrollo de materiales de carbono de altas prestaciones a partir de fracciones de bajo coste de carbones de alto rango

M. Villanueva-Gutiérrez, S. González-Martínez, C. Díaz, A. Castro-Muñiz, F. Suarez-García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), Oviedo, España.

fabian@incar.csic.es

Palabras clave: antracita, grafito, activación química, almacenamiento electroquímico de energía.

Introducción

En el contexto del cierre de la minería del carbón en Europa, los carbones de alto rango como la antracita pueden desempeñar un papel clave en la transición energética. Por sus características, las antracitas de calidad alta (muy bajos contenidos en volátiles, contenidos en carbono > 90% y muy bajos contenidos en materia mineral) pueden transformarse en grafitos sintéticos mediante tratamiento a altas temperaturas, un material crítico según la UE [1]. En las diferentes fracciones granulométricas en las que se extraen y separan los carbones, la materia mineral tiende a acumularse en las fracciones de menor tamaño (< 3 mm), denominadas finos y ultrafinos. Estas fracciones requieren alternativas para su valorización.

El objetivo de este trabajo es evaluar la preparación de materiales de carbono de altas prestaciones a partir de diferentes fracciones granulométricas de antracita: 1. grafito sintético a partir de fracciones grandes y carbones activados porosos a partir de los finos y ultrafinos.

Experimental

Se seleccionaron dos fracciones gruesas y contenido en material mineral < 5 %: Grancillín (3 – 12 mm) y Granza (20 – 40 mm), que se molieron y trataron térmicamente entre 2300 y 2800 °C durante 1h.

Los finos (< 3 mm) y ultrafinos (< 0.5 mm), con contenidos en material mineral de 16,6 y 32,2 % en peso, respectivamente, se activaron químicamente con KOH, utilizando relaciones de impregnación 2:1 y 4:1 y temperaturas de activación de 700, 800 y 900 °C

El carbón activado en polvo se mezcló en una proporción en peso 90:5:5 carbón: negro de carbono: aglutinante, hasta formar una pasta homogénea. Se cortaron discos de 10 mm de diámetro que se montaron en pilas de botón, utilizados, por un lado, como electrodos simétricos en supercondensadores en 1 M H₂SO₄ y como cátodos en baterías híbridas de Zn (utilizado como ánodos) en 1 M ZnSO₄.

Resultados y discusión

El tratamiento térmico de ambas fracciones a 2300 °C produce una mejora moderada de los parámetros cristalográficos. Sin embargo, a partir de esta temperatura mejoran sustancialmente (ver Figura 1). Así, la distancia interplanar, *d*002, sigue disminuyendo de un modo casi lineal con la temperatura hasta un valor de 0.337 nm a 2800 °C para ambas granulometrías, acercándose al valor teórico del grafito. *L*_c sigue una tendencia similar a *d*002, en este caso aumentando casi linealmente y alcanzando valores de hasta 25.2 nm. Por otro lado, el aumento de *L*_a solo se observa para temperaturas > 2500 °C, a esta temperatura se mantiene con valores < 8.5 nm aumentando hasta 63.3 nm a 2800 °C para la fracción granza.

Los carbones activados presentan isoterma tipo I, alcanzando valores de *S*_{BET} de hasta 2450 m²/g para la muestra preparada a 800 °C con una relación 4:1. Destacar que para ambas granulometrías la activación química con KOH favoreció la disolución de la materia mineral durante la etapa de lavado, haciendo que el contenido en cenizas se redujera por debajo del 5 %.

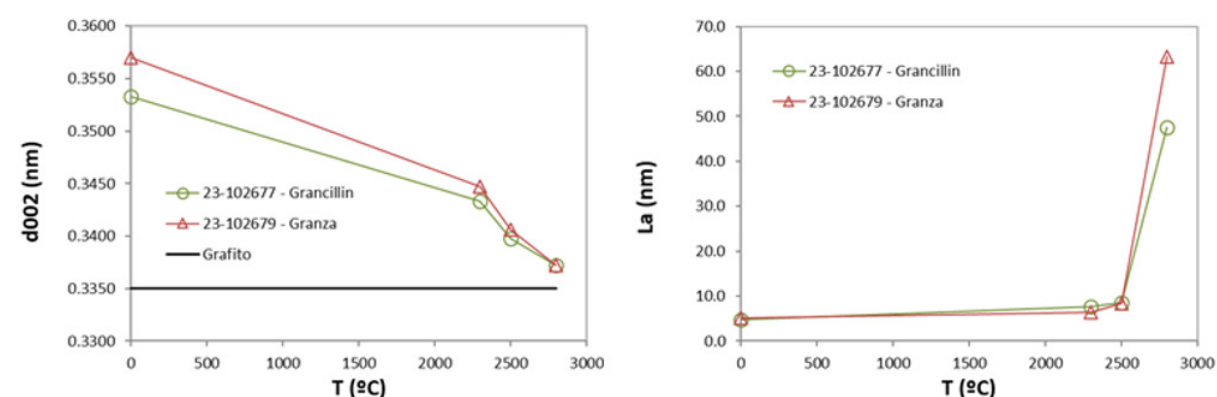


Figura 1. Parámetros cristalográficos para las fracciones granza y grancillín en función de la temperatura de grafitización. Distancia interplanar, *d*002, calculada aplicando la ley de Bragg al pico 002 y tamaño de los microcristales en la dirección paralela a los planos, *L*_a, aplicando la ley de Scherrer al pico 100.



Los carbones activados presentan unas propiedades muy buenas como material activo en ambos dispositivos de almacenamiento, como puede verse en los diagramas de Ragone (Figura 2), superando al comportamiento del carbón activado comercial YP-50F, en especial en la retención de densidad energética a altas densidades de potencia.

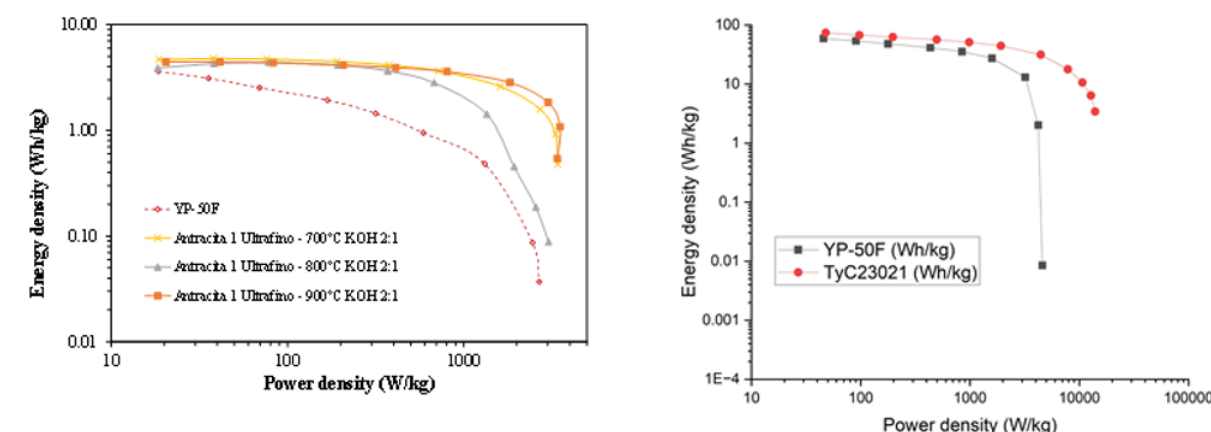


Figura 2. Diagrama de Ragone (izquierda) para los supercondensadores simétricos y (derecha) para los dispositivos híbridos basado en ion Zn con cátodos de carbón activado.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado el potencial de los carbones de alto rango, antracita, como precursores de materiales de carbono de altas prestaciones fundamentales en la transición energética. Las fracciones de mayor granulometría son adecuadas para la obtención de grafitos sintéticos de alta calidad estructural. Por otro, las fracciones de menor tamaño granulométrico y alto contenido en materia mineral pueden ser utilizado para la preparación de carbones activados con alta porosidad para su uso en distintos dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía.

Agradecimientos

Se agradece a la empresa TYC Narcea Special Research por el suministro de las distintas fracciones de antracita.

Referencias

- [1] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>.



Remediación de suelos contaminados con arsénico mediante carbones activados magnéticos obtenidos de biomasa residual: un enfoque sostenible y circular

L. Taboada-Ruiz¹, E. Ciurcina¹, P. Díaz¹, R. Forján², M. Díaz Somoano¹, J.R. Gallego², B. Ruiz¹, E. Fuente¹

¹ Biocarbono, Circularidad y Sostenibilidad (BC&S), Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

² INDUROT y Biogeoquímica Ambiental y Materias Primas Minerales, Universidad de Oviedo, Mieres, España.

l.taboada@incar.csic.es

Palabras clave: inmovilización metálica, método TCLP, extracción secuencial Wenzel, nanopartículas hierro cero-valente (nZVI).

Introducción

Las actividades humanas, como la industria, la minería y la agricultura, han contribuido a aumentar los niveles de la concentración de arsénico (As) en suelos y aguas, generando riesgos ambientales y para la salud debido a su toxicidad, persistencia y movilidad. Estos riesgos son especialmente significativos en suelos de pH básico donde el arsénico inorgánico se vuelve más móvil y biodisponible. La fabricación de fertilizantes se considera una fuente industrial significativa de contaminación, dado que la roca fosfórica contiene arsénico. Este contaminante puede migrar a aguas subterráneas y superficiales, incrementando su impacto sobre la población.

Para reducir estos riesgos, se emplean procesos de inmovilización que convierten el arsénico en formas menos móviles y menos disponibles para los organismos vivos. Entre los materiales más prometedores se encuentran los carbones activados magnéticos (CAMs), que destacan por su alta capacidad de adsorción y su fácil recuperación del medio gracias a su contenido de hierro y sus propiedades magnéticas. Además, su producción a partir de biomasa residual, como cáscaras de castaña, representa una alternativa sostenible y de bajo impacto ambiental.

Este estudio evalúa la capacidad de los CAMs, obtenidos mediante activación química en una sola etapa con cloruro férrico anhidro (FeCl₃), para inmovilizar arsénico en suelos contaminados de Málaga y Avilés. Su eficacia se compara con la de las nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI), un material ampliamente reconocido por su alta eficiencia en procesos de remediación. El objetivo es identificar alternativas efectivas y sostenibles para la descontaminación de suelos afectados por arsénico.

Metodología

Se seleccionaron muestras de suelo de emplazamientos gravemente contaminados por arsénico en España, una de ellas procedente de la ubicación de la fábrica de Amoniac Español S.A. (Amonesa), en Málaga, y la otra de una zona industrial de Avilés. Se emplearon CAMs, producidos por activación química en un rango de temperaturas de 220 a 800 °C (CAM220, CAM500, CAM600, CAM700 y CAM800), como enmiendas para inmovilizar As en suelos. La proporción de enmienda utilizada fue del 1% y 2,5%. Para evaluar su eficiencia se usaron nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI).

Para determinar la concentración inicial de arsénico en las muestras de suelo de Aviles y Amonesa, se realizó una digestión ácida seguida de un análisis en un sistema ICP-MS Agilent 7700. Se aplicó el método TCLP de la USEPA para medir el arsénico lixiviado en suelos contaminados y enmendados, y su disponibilidad se evaluó mediante extracción secuencial según el protocolo optimizado de Wenzel.

Resultados

El análisis cuantitativo de los metales mostró que el suelo de Amonesa contiene 1850,4 ppm de arsénico, concentración muy superior a los límites de la normativa actual. Por otra parte, el suelo de Avilés tiene 52 ppm de arsénico, restringiendo su uso para actividades urbanas, además de registrar altos niveles de Cu, Zn, Cd y Pb. En el suelo de Amonesa, la concentración de arsénico (As) no inmovilizado supera las 10 ppm (Fig. 1). En términos generales, la aplicación de CAMs al 2,5 % demostró una mayor eficacia en la inmovilización de As. En ambos casos, el uso de CAMs producidos a temperaturas entre 220 °C y 700 °C contribuyó a mejorar el tratamiento del suelo, al reducir significativamente los niveles de arsénico no inmovilizado. En los suelos tratados de Amonesa, las concentraciones se redujeron de 10,4 ppm (sin enmienda) a valores entre 9,6 ppm (CAM220) y 7,9 ppm (CAM700). No obstante, el escenario cambió notablemente con la aplicación de CAM800 al 2,5%, logrando una disminución considerable del As no inmovilizado hasta 3,0 ppm. El empleo de nZVI en ambas concentraciones (1% y 2,5%) exhibe efectos positivos; no obstante, la aplicación de las nZVI al 2,5% generó resultados óptimos, ya que disminuyó el arsénico no inmovilizado en el suelo de Amonesa a valores de 0,1 ppm.

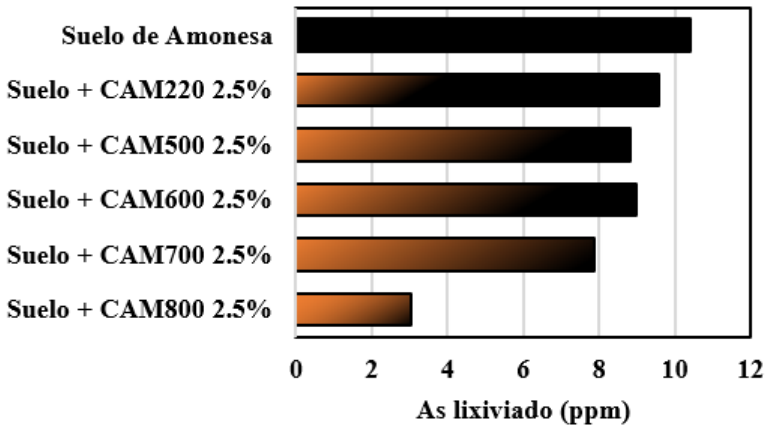


Figura 1. Concentración de As en el extracto TCLP del suelo de Amonesa con, y sin, enmienda al 2,5%.

Conclusiones

La enmienda MAC producida a 800 °C y aplicada al 2,5%, fue la más eficaz para inmovilizar el arsénico, probablemente debido a la presencia de hierro elemental que favorece la formación de compuestos insolubles. No obstante, esta reducción de la biodisponibilidad no asegura su inmovilización permanente, por lo que se requiere realizar un control a largo plazo. En cualquier caso, este enfoque representa una oportunidad para valorizar residuos como la cáscara de castaña de forma sostenible.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la FICYT del Principado de Asturias (España) (AYUD/2021/51379), del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (“Proyectos Transición Ecológica y Transición Digital, 2021”, TED 2021-131713B-I00) y del proyecto INTERSOIL (PID2023-147718NB-I00, AEI/Spain, FEDER/UE). Los autores agradecen al Palacio de Canedo en El Bierzo-León por los residuos alimentarios industriales utilizados en la obtención de CAM.

Referencias

- [1] O. US EPA, SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, (2015). <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure> (accessed January 7, 2025).
- [2] W.W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stinger, E. Lombi, D.C. Adriano, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta* 436 (2001) 309–323. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00924-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00924-2).



Estrategias sostenibles para la retención de uranio en agua: uso de óxidos de grafeno derivados de biomasa residual

L.Taboada-Ruiz¹, M. González-Ingelmo¹, U. Sierra², M. Granda¹, P. Álvarez¹, B. Ruiz¹, Z. González¹, R. Menéndez¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

² Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, 25294 Saltillo, Coahuila, México.

l.taboada@incar.csic.es

Palabras clave: residuos de macroalga, nanomateriales, materiales sostenibles, eliminación de contaminantes, remediación ambiental, adsorción de metales pesados.

Introducción

Los materiales de grafeno han despertado un creciente interés en múltiples áreas de investigación debido a sus notables propiedades físicas y químicas, atribuidas a su estructura bidimensional de monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Esta configuración le otorga una alta conductividad eléctrica y térmica, además de propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas singulares[1]. Esta combinación de propiedades convierte al grafeno en un material interesante para diferentes aplicaciones energéticas y medioambientales. En este contexto, estos materiales se perfilan como una solución eficaz para eliminar contaminantes recalcitrantes en aguas de consumo, frente a los cuales los adsorbentes tradicionales presentan limitaciones. Contaminantes como radionúclidos, aceites y grasas en aguas residuales representan desafíos ambientales que exigen soluciones más eficientes. Por otro lado, la preparación convencional del grafeno a partir de derivados fósiles plantea preocupaciones ambientales, lo que está impulsando el desarrollo de rutas sostenibles de nanomateriales tipo grafeno basadas en biomasa residual, ruta que aún necesita ser optimizada.

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de materiales tipo grafeno a partir de biocarbón de macroalgas procedente de la industria del Agar-Agar, obtenidos a 750°C, y se estudia su viabilidad como adsorbente de uranio en agua.

Experimental

Se utilizó como material de partida un biocarbón residual de la industria del Agar-Agar obtenido mediante un proceso de pirólisis convencional a 750 °C. A modo de comparación se utilizó un grafito comercial como producto de partida. Ambos materiales se emplearon como precursores en la síntesis de óxido de grafeno mediante el método de Hummers, seguido de una etapa de sonicación para exfoliar las láminas. Los óxidos de grafeno resultante (GO-Algae y GO a partir de Alga y grafito comercial respectivamente), se caracterizaron mediante distintas técnicas espectroscópicas, como HRTEM, Raman y XPS.

La eficiencia de eliminación de adsorción de uranio en agua de GO-Algae y GO se evaluó en función de la concentración de uranio (100–1500 ppb) y la dosis del material grafénico (40–160 ppm) a pH neutro. La cuantificación del uranio residual se realizó mediante ICP-MS.

Resultados y discusión

GO-Algae fue caracterizado mediante XPS, que confirmó la presencia de nitrógeno heterogéneo en su composición según el espectro de alta resolución N1s (Figura 1,a). El espectro XPS C1s de GO-Algae (Figura 1,b) mostró una curva bimodal típica del óxido de grafeno, con dos picos principales, el atribuido a los carbonos Csp^2 (284,5 eV) y a los carbonos C-O (286,5 eV). Sin embargo, el pico C-O en Al-GO fue significativamente menos intenso, lo que está de acuerdo con lo observado para este tipo de óxidos de grafeno provenientes de residuos de alga [2]. En el espectro de Raman de GO-Algae se observa la presencia de un espectro de segundo orden, esperado para los materiales tipo grafeno, tal y como presenta GO. Las imágenes de HRTEM de GO-Algae revelan una estructura de tipo laminar defectuosa, y formada por pocas capas apiladas. Esto puede estar influenciado por la naturaleza del material de partida como por su respuesta al proceso de oxidación.

Los ensayos de adsorción mostraron que los materiales de grafeno derivados de algas presentan una capacidad de adsorción de uranio similar a la del comercial. La presencia de deformaciones estructurales o de átomos de nitrógeno pudieran afectar negativamente a su capacidad de adsorción de uranio.

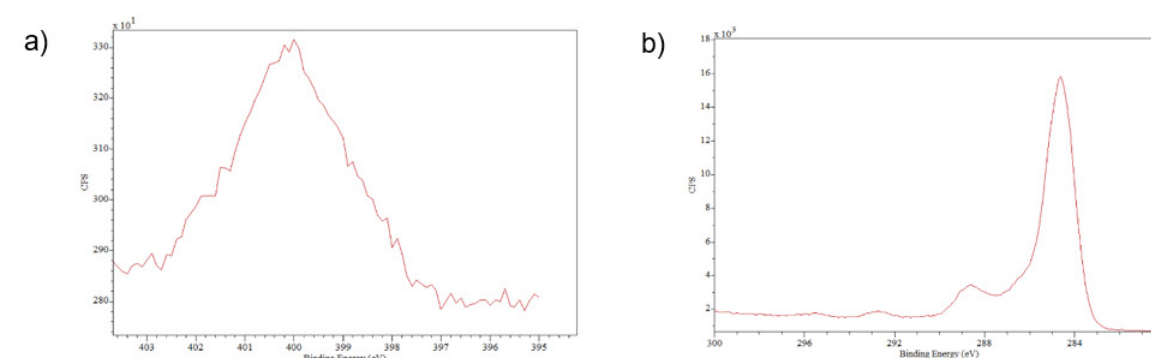


Figura 1. Espectro XPS de alta resolución de los picos N1s y C1s.

Conclusiones

Los residuos de macroalgas representan una fuente renovable viable para la producción de materiales tipo grafeno, disminuyendo la dependencia de fuentes fósiles. La presencia de defectos estructurales en este tipo de materiales puede ser atribuida a su origen natural. Estos materiales muestran una alta eficiencia en la adsorción de radionúclidos, como el uranio.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por SEKUENS (Gobierno del Principado de Asturias and EU-FEDER). Los autores agradecen a la empresa ROKO-AGAR la cesión del residuo industrial para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] F.W. Low, C.W. Lai, N.A. Samsudin, Y. Yusoff, S.M. Goh, C.F. Chau, M. Shakeri, N. Amin, S.K. Tiong, Chapter 5 - Graphene and its derivatives, synthesis route, and mechanism for photovoltaic solar cell applications, in: K.Y. Cheong, L.-C. Chen (Eds.), Sustainable Materials for Next Generation Energy Devices, Elsevier, 2021: pp. 103–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820628-7.00005-8>.
- [2] M. González-Ingelmo, M. Granda, B. Ruiz, E. Fuente, U. Sierra, V.G. Rocha, Z. González, P. Álvarez, R. Menéndez, Proactive Effect of Algae-Based Graphene Support on the Oxygen Evolution Reaction Electrocatalytic Activity of NiFe, Materials 16 (2023) 7641. <https://doi.org/10.3390/ma16247641>.



Carbones activados a partir de biomasa para su uso en la reducción electrocatalítica de CO₂

A. Herrera Owono, F.A. Guerrero-Román, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Pastrana-Martínez

NanoTech - Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada (España).

lpastrana@ugr.es

Palabras clave: almidón, quitosano, electro-reducción de CO₂, níquel.

Introducción

La acelerada expansión del uso de combustibles fósiles desde el inicio de la era industrial ha provocado un incremento en las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂), lo que ha contribuido significativamente al cambio climático y a una crisis energética global. En este escenario, los enfoques electroquímicos para cerrar el ciclo del carbono han surgido como estrategias prometedoras para lograr la descarbonización de la economía y fomentar un desarrollo verdaderamente sostenible.

La reducción electrocatalítica de CO₂ ha emergido como una estrategia prometedora para disminuir la elevada concentración de este gas en la atmósfera, transformándolo en productos de alto valor añadido (CO, CH₄ y CH₃OH, entre otros). No obstante, se trata de una reacción con una cinética lenta y baja selectividad, lo que exige el empleo de electrocatalizadores adecuados para mejorar su eficiencia. Los materiales basados en carbono preparados a partir de biomasa han ganado relevancia como electrocatalizadores, ya que ofrecen una buena combinación de bajo coste, disponibilidad y propiedades ajustables que les permiten cumplir con estos requisitos [1,2].

Experimental

Se sintetizaron distintos carbones activados (CAs) a partir de almidón y quitosano, empleando como agentes activantes FeCl₃, ZnCl₂ ó una combinación de ambos [3]. Como resultado, se obtuvieron seis tipos de carbones: St-Fe, St-Zn y St-FeZn, derivados del almidón, así como Q-Fe, Q-Zn y Q-FeZn, derivados del quitosano. Adicionalmente, los materiales activados con FeCl₃ (St-Fe y Q-Fe) fueron dopados con diferentes porcentajes de níquel con el fin de mejorar su rendimiento catalítico. Todos los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas, incluyendo difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TG) y microscopía electrónica de barrido (SEM), entre otras. La actividad de los diferentes catalizadores fue evaluada en una celda electrocatalítica compuesta por un electrodo de trabajo RRDE (Disco de GC y Anillo de Pt), un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgCl.

Resultados y discusión

El análisis morfológico para las muestras de St-Zn, St-Fe, St-FeZn y Q-Fe se llevó a cabo mediante SEM y los resultados se muestran en la Figura 1. En comparación con la activación con ZnCl₂, el tratamiento con FeCl₃ genera una estructura más compacta y con una mayor aglomeración de partículas, lo que podría influir en la distribución y accesibilidad de los poros. Los resultados de DRX muestran que la activación con FeCl₃, empleada en varios de los carbones sintetizados, produce picos anchos alrededor de 25° y 43°, que corresponden a las reflexiones de los planos (002) y (100) del carbono, típicas de estructuras grafiticas. En todos los difractogramas analizados, la presencia de estos picos confirma la naturaleza parcialmente cristalina de las muestras.

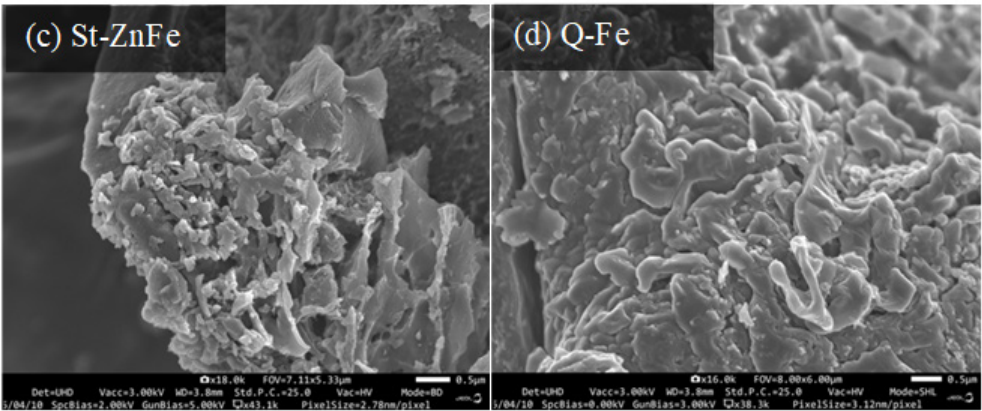
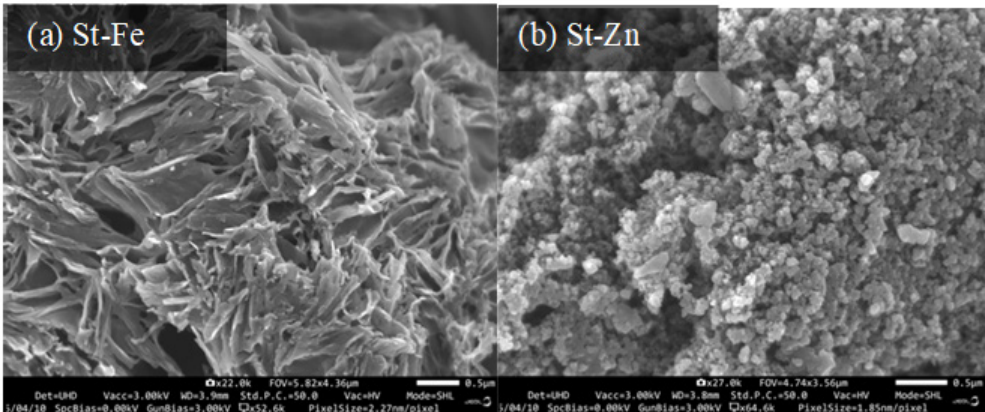


Figura 1. Imágenes de SEM para (a) St-Zn, (b) St-Fe, (c) St-FeZn y (d) Q-Fe.

En relación a los resultados obtenidos para CO₂RR, la actividad electroquímica de los catalizadores se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV). Primero, se realizaron medidas en soluciones saturadas con N₂ y luego en soluciones saturadas con CO₂. Los voltamogramas obtenidos mediante la técnica RRDE muestran un pico de oxidación en el anillo de platino alrededor de 0,85 V vs RHE, asociado a la posible oxidación electroquímica del monóxido de carbono (CO).

Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado y evaluado materiales con propiedades prometedoras para su aplicación como catalizadores en CO₂RR. Estos materiales fueron obtenidos a partir de precursores de bajo coste y origen renovable, como el almidón y el quitosano, lo que no solo demuestra su viabilidad técnica, sino que también destaca su potencial para sustituir materiales tradicionales más costosos y menos sostenibles. De este modo, se contribuye al aprovechamiento de residuos orgánicos, se promueve la economía circular y se avanza hacia una transición energética más limpia, accesible y eficiente.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Junta de Andalucía – Conserjería de Universidad, Investigación e Innovación - Proyecto P21_00208.

Referencias

[1] X. Chen, J. Zhao, G. Li, D. Zhang, H. Li, Recent advances in photocatalytic renewable energy production, Energy Materials, (2022).
[2] V.R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P.P. Lopes, N.M. Markovic, Energy and fuels from electrochemical interfaces, Nature Materials, 16 (2017) 57-69.
[3] J. Bedia, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J.J. Rodríguez, C. Belder, Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃, C. Journal of Carbon Research, 6 (2020).



Materiales sostenibles tipo grafeno para aplicaciones biomédicas a partir de posidonia oceanica

A. López Pérez, I. Rodríguez Pastor, I. Martín Gullón, J.C. García Quesada

Instituto Universitario de Ingeniería de Procesos Químicos. Universidad de Alicante. Alicante, España.

adelia.lopez@ua.es

Palabras clave: grafeno, lignina, Posidonia oceánica, hidrocarbonización alcalina..

Introducción

El grafeno es un material con un enorme potencial en diversas áreas, desde la biomedicina hasta el almacenamiento de energía, gracias a sus excepcionales propiedades físicas y químicas. Tradicionalmente, la producción de materiales basados en grafeno, como el óxido de grafeno (GO) y las nanoplaquetas de grafito (GNPs), se realiza mediante la exfoliación química de grafito natural [1][2]. Este proceso suele implicar el uso de agentes químicos muy agresivos, como ácido sulfúrico y permanganato de potasio, lo que genera impactos ambientales significativos y altos costes de producción. Por esta razón, aunque los derivados del grafeno siguen siendo muy demandados, su fabricación tradicional presenta desafíos importantes en términos de sostenibilidad y viabilidad económica.

Frente a esta situación, la búsqueda de métodos alternativos y más ecológicos para obtener materiales tipo grafeno ha cobrado gran relevancia. Una opción prometedora es la síntesis de grafeno sostenible mediante la carbonización hidrotermal alcalina de residuos lignocelulósicos [3]. En este contexto, el uso de biomasa abundante, como la lignina contenida en residuos de la planta marina *Posidonia oceanica*, ofrece una vía atractiva para producir estos materiales de manera más responsable con el medio ambiente.

Mediante un tratamiento alcalino y reacciones térmicas controladas, se obtiene material tipo grafeno sin usar químicos agresivos, lo que representa una alternativa más sostenible y económica para su producción, con potencial en aplicaciones biomédicas y energéticas.

Para este estudio, en primer lugar, se obtuvo el licor negro a partir de egagrópilas (conocidas como bolas de Neptuno) de *Posidonia oceanica*. Después, se sintetizaron tres muestras mediante carbonización hidrotermal a distintas temperaturas.

Experimental

Para obtener el licor negro, se limpiaron previamente las egagrópilas recogidas en la playa. A continuación, se introdujeron 35 g de *Posidonia oceanica*, 350 mL de agua y 8,42 g de NaOH en un reactor autoclave, donde se mantuvieron a 180 °C durante 1 h. Tras el tratamiento, se separó la fracción sólida y se almacenó la parte acuosa (licor negro)

En una segunda etapa, se mezclaron 150 mL de agua con 150 mL de licor negro y se trataron en un reactor autoclave a 180 °C, 210 °C y 240 °C durante 6 h. El producto se acidificó con HCl al 20 % (v/v) para coagular, se filtró y lavó dos veces con agua. Finalmente, se secó en estufa a 60 °C durante 24 h.

Las muestras fueron caracterizadas mediante XPS, XRD, TGA, FTIR, Raman y TEM.

Resultados y discusión

Los resultados de XPS, presentados en la Figura 1, muestran una disminución en la presencia de grupos oxigenados a medida que aumentan las condiciones de severidad del proceso, especialmente a 240 °C. Inicialmente, la muestra de lignina presenta una relación C/O de 3,36, la cual se incrementa hasta 4,15 en la muestra tratada a 240 °C durante 6 horas (240-6). Este aumento sugiere una progresiva desoxigenación del material y una mayor proporción relativa de carbono, lo cual puede asociarse con una estructura más aromática o carbonosa.

Esta evolución estructural también se evidencia en las imágenes de TEM, donde se observa una transición desde una morfología amorfa hacia estructuras más ordenadas y planas, indicativas de una reorganización hacia dominios grafiticos o carbonosos más definidos.

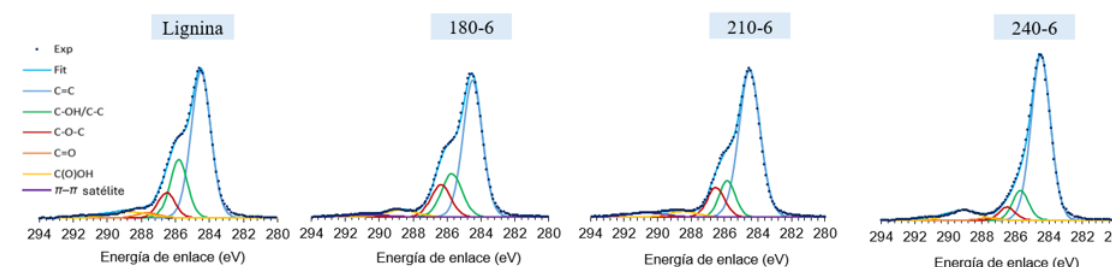


Figura 1. EEspectro C1s de XPS para las muestras de lignina, 180-6, 210-6, 240-6.

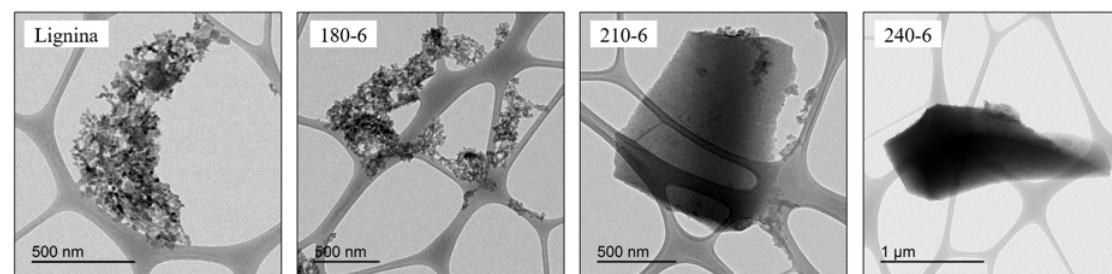


Figura 2. Imágenes de TEM para las muestras de lignina, 180-6, 210-6, 240-6.

Conclusiones

Los resultados confirman que el aumento de la temperatura en la carbonización hidrotermal alcalina favorece la desoxigenación de la lignina y promueve una mayor organización estructural del material. Este avance estructural, evidenciado por TEM y la evolución de la relación C/O, indica una transformación progresiva hacia materiales tipo grafeno, sin necesidad de agentes químicos tan agresivos.

Agradecimientos

este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de investigación ECO-GRAPH-APPS, referencia PID2023 150761OB C22, financiado por MICIU/AEI /10.13039/501100011033 y por FEDER, UE.

Referencias

- [1] Hummers W.S., Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide. Carbon, 1958; 6(1):12–13.
- [2] Dimiev AM, Ceriotti G, Tour JM, Chemical Mass Production of Graphene Nanoplatelets in ~100% Yield, ACS Nano, 2015; 9(3): 3270–3277.
- [3] Ding Z., Yuan T., Wen J., Cao X., Sun S., Xiao L.-P., Shi Q., Wang X., Sun R., Green synthesis of chemically converted graphene sheets derived from pulping black liquor. Carbon, 2020; 158:690–697.



Supramolecular peptide assemblies as functional coatings for mapping MoS₂ and graphene domains

R. Garriga¹, M. Tripathi², F. Lee², S. P. Ogilvie², V. L. Cebolla³, I. Jurewicz⁴, A. B. Dalton², E. Muñoz³

¹ Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain.

² Department of Physics and Astronomy, University of Sussex, Brighton BN1 9RH, UK.

³ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, Spain.

⁴ Department of Physics, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, Guildford GU2 7XH, UK.

rosa@unizar.es

Palabras clave: functional coatings, chemical sensors, graphene, MoS₂ nanosheets.

Introduction

Amino-terminated oligoglycine two-dimensional (2D) peptide self-assemblies, known as tectomers [1], have a versatile surface chemistry that allows them to specifically interact with a variety of nanomaterials. In this work [2], we explore the binding affinities of the amine surface groups of tectomers towards MoS₂ and graphene nanosheets, opening promising avenues for sensor applications.

Experimental

The fabrication of MoS₂ crystals island over silica was performed as described in the literature [3]. Mechanically exfoliated graphene was fabricated through scotch tape method and deposited over silica. Atomic Force Microscopy (AFM), Raman mapping, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) characterization techniques were used.

Results and discussion

Molecular structure of bi-antennary oligoglycine, and scheme of association in 2D self-assemblies (tectomers), stabilized by extensive networks of hydrogen bonds between neighbouring antennae are shown in Figure 1.

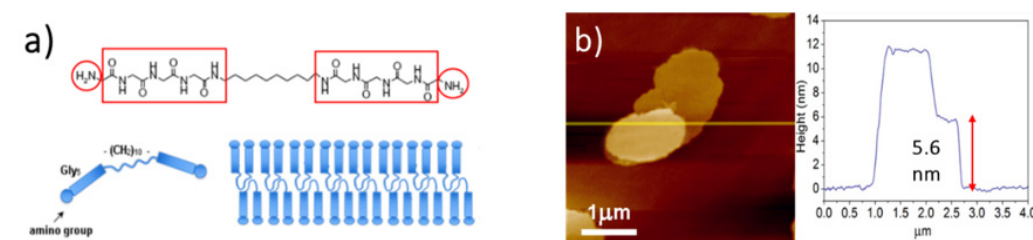


Figura 1. Chemical structure of biantennary oligoglycine (a) and AFM characterization (b), showing 5.6 nm thick individual tectomer platelets deposited on mica.

The interfacial adhesion between tectomer amino groups and 2D materials, such as MoS₂ and graphene, has been explored in this work using tectomer-functionalised AFM probes (Figure 2).

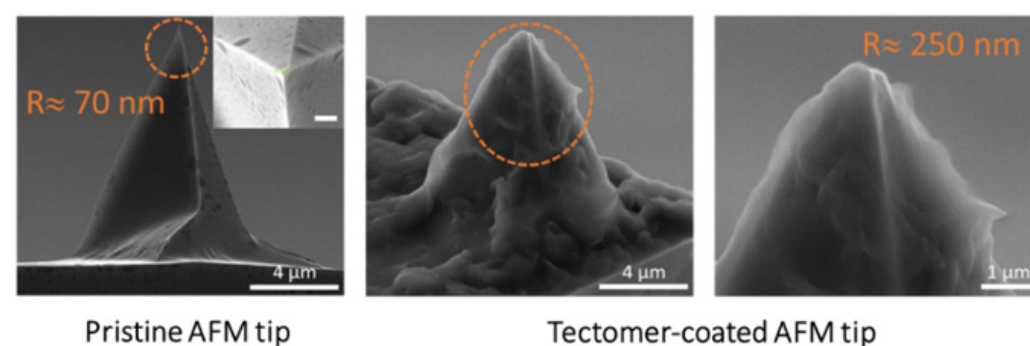


Figura 2. SEM image of pristine AFM tip and of tectomer-coated AFM tip apex.

Adhesion force measurements were performed using tectomer-functionalised AFM probes scanning over MoS₂ and graphene deposited on silica substrates, as illustrated in Figure 3. This force corresponds to the interaction between tectomer and the measured sample. There is a significant contrast in the adhesion force maps measured for silica substrate, graphene and MoS₂ layers. Moreover, it was shown that tectomer-coated AFM probe was sensitive to the number of layers for both MoS₂ and graphene.

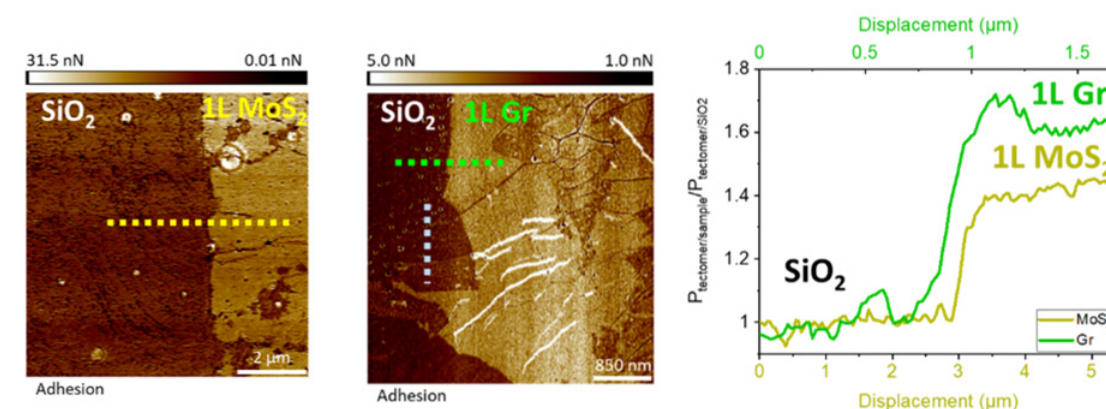


Figura 3. AFM morphology and adhesion force map of the tectomer-coated tips scanning over silica-MoS₂ and silica-graphene, and adhesive pressure ratio profile. (1L= single layer)..

Raman mapping showed tectomer-induced charge transfer to MoS₂, showing p-doping on monolayer MoS₂ and n-doping on multilayer MoS₂. By contrast, graphene is n-doped by tectomer independently of layer number, as confirmed by XPS.

Conclusions

AFM probe functionalisation by wrapping tectomer around the tip apex provides spatially resolved information on interfacial interaction as well as quantitative measurement of critical adhesion force (pull-out) between tectomers and the 2D materials tested. Thus, it is demonstrated here that these probes have potential for chemically sensitive imaging of 2D materials, which will be useful for mapping chemically distinct domains of surfaces.

Agradecimientos

We would like to acknowledge strategic development funding from the University of Sussex. Additional funding from the Aragon Government is also acknowledged (Grupo de Nanosensores y Sistemas Bioanalíticos (N&SB), ref. E25_23R).

Referencias

- [1] R. Garriga, I. Jurewicz et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016; 8 :1913-1921.
- [2] M. Tripathi, R. Garriga et al., 2D Mater., 2022; 9 :045033.
- [3] M. A. Parthenios, J. Anastopoulos et al., 2D Mater., 2018; 5 :035035.



Ultra-low palladium electrodeposition on graphene for hydrogen production

J. Torres-Barrera, M. Martínez-Tejada, G.M. Arzac-Di Tomaso, M.I. Domínguez-Leal, M.A. Centeno, S. García-Dalí

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49, Sevilla, 41092, Spain.

sergio.dali@icmse.csic.es

Palabras clave: palladium, ultra-low, graphene, hydrogen.

Introducción

El desarrollo de catalizadores sostenibles y de alta eficiencia para la producción de hidrógeno es fundamental para avanzar en tecnologías de energía limpia. Entre las diferentes rutas disponibles, la deshidrogenación del ácido fórmico (FA) ha cobrado gran interés debido a su alta densidad de hidrógeno, baja temperatura de descomposición y su compatibilidad con celdas de combustible [1]. En este contexto, el paladio (Pd) es uno de los metales más estudiados por su alta actividad catalítica y selectividad en la descomposición del FA, especialmente cuando se encuentra en forma de nanopartículas [2]. Por otro lado, el grafeno ha emergido como un soporte catalítico ideal gracias a su elevada área superficial, excelente conductividad eléctrica y estabilidad química. No obstante, el grafeno prístino carece de heteroátomos, lo cual limita su hidrofiliidad y los sitios disponibles para la nucleación de nanopartículas metálicas. Una estrategia efectiva para superar esta limitación es la exfoliación electroquímica del grafito bajo condiciones anódicas, lo que permite introducir grupos funcionales oxigenados que mejoran la mojabilidad y proporcionan sitios activos para la deposición metálica [3].

Experimental

El grafeno funcionalizado se obtuvo mediante exfoliación electroquímica anódica de grafito en medio acuoso, lo que permitió la incorporación directa de grupos oxigenados sobre su superficie. Posteriormente, se llevó a cabo la electrodeposición de Pd a partir de una disolución precursora, variando el potencial aplicado con el objetivo de controlar el tamaño de las nanopartículas formadas. La síntesis se realizó en condiciones controladas de pH, temperatura y concentración, con el propósito de obtener una dispersión homogénea del metal sobre el soporte grafénico. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante TEM, SEM, XRD y XPS, con el fin de analizar la morfología, estructura cristalina y composición superficial de los compuestos Pd-grafeno.

Resultados y discusión

Los análisis estructurales y superficiales confirmaron la deposición efectiva de Pd sobre el grafeno funcionalizado. Las micrografías TEM revelaron que el tamaño y la distribución de las nanopartículas de Pd dependían fuertemente del potencial de electrodeposición. A potenciales óptimos, se obtuvo una dispersión uniforme con un tamaño medio de partícula reducido, lo cual es crucial para maximizar el número de sitios activos disponibles. Además, el análisis XPS mostró un fuerte acoplamiento entre el Pd y los grupos funcionales oxigenados del grafeno, lo que favorece la estabilidad y anclaje de las nanopartículas. Las pruebas catalíticas demostraron una mejora significativa en la generación de hidrógeno a partir de ácido fórmico en fase acuosa, atribuida a la relación directa entre el tamaño controlado de las nanopartículas, confirmando la importancia del ajuste fino de las condiciones electroquímicas durante la síntesis.

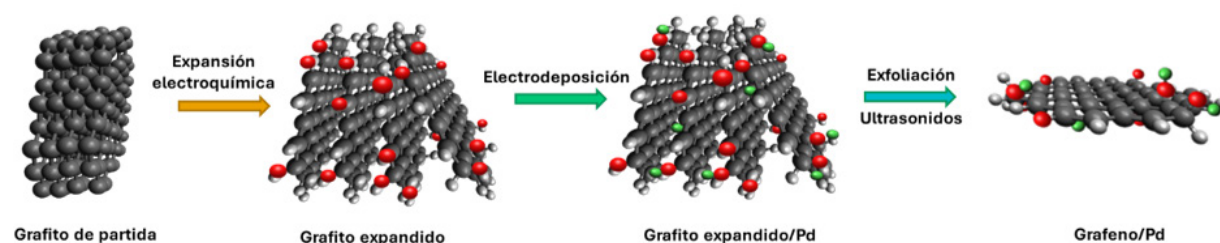


Figura 1. Esquema ilustrativo del proceso de síntesis electroquímica del Pd-grafeno.

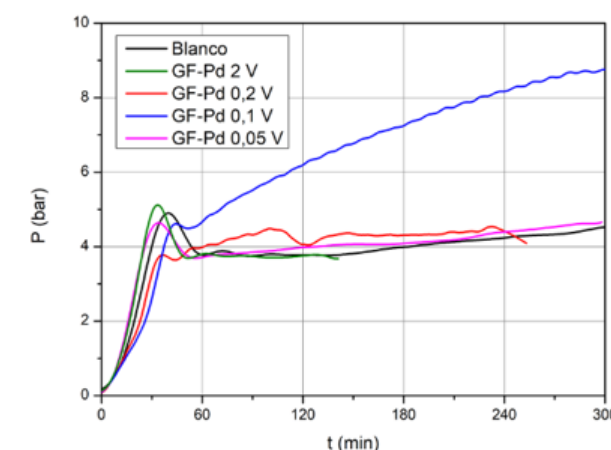


Figura 1. Variación de la presión generada durante el tiempo de reacción.

Conclusiones

Este trabajo demuestra el potencial de una estrategia electroquímica integrada para la obtención de materiales Pd-grafeno altamente activos en la deshidrogenación del FA. La exfoliación electroquímica del grafito no solo permite la obtención de grafeno de alta calidad con grupos funcionales oxigenados, sino que también facilita la deposición controlada de nanopartículas metálicas. Al ajustar el potencial de electrodeposición, fue posible controlar el tamaño y la dispersión de Pd, optimizando así su rendimiento catalítico. Estos resultados abren nuevas oportunidades para el diseño racional de catalizadores avanzados basados en nanocompuestos metal-carbono para aplicaciones en energía limpia.

Agradecimientos

Los autores agradecen al aporte financiero del Ministerio de Ciencia, Innovación e Universidades (MCIN/AEI /10.13039/ 501100011033/) cofinanciado con fondos FEDER (una manera de hacer Europa), proyecto PID2023-147861OB-C22. Así mismo, esta contribución es parte de la ayuda JDC2023-051536-I, financiado por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE+.

Referencias

- [1] H. Li, D. Song, X. Wang, X. Li, G. Lei, Recent progress on heterogeneous catalytic formic acid decomposition for hydrogen production, *Fuel* 383 (2025) 133824. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133824>.
- [2] J.L. Santos, E. Ruiz López, S. Ivanova, A. Monzón, M.Á. Centeno, J.A. Odriozola, Low CO₂ hydrogen streams production from formic acid through control of the reaction pH, *Chemical Engineering Journal* 455 (2023) 140645. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140645>.
- [3] D.F. Carrasco, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, An electrochemical route to holey graphene nanosheets for charge storage applications, *Carbon* 195 (2022) 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.003>.



MOS₂ / Carbon nanotube hybrid resistive sensors for NO₂ detection

E. Muñoz¹, R. Garriga², C. Sánchez-Vicente³, J. L. Sanjurjo³, J. P. Santos³, S. P. Ogilvie⁴, A. B. Dalton⁴, I. Sayago³

¹ Instituto de Carboquímica (ICB), CSIC, 50018 Zaragoza, Spain
² Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain
³ Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información (ITEFI), CSIC, 28006 Madrid, Spain
⁴ Department of Physics and Astronomy, University of Sussex, Brighton BN1 9RH, UK.

edgar@icb.csic.es
Palabras clave: NO₂ sensors, carbon nanotubes, MoS₂ nanosheets, resistive sensors.

Introduction

We here report on the response to low NO₂ concentrations of a resistive gas sensor based on films of MoS₂ nanosheets, reaching sub-ppm detection levels. The sensor operating temperature greatly affects the response and kinetics of the sensing process in both dry and humid air atmospheres. Interfering gases such as methane and ethanol were also targeted for detection. The sensing mechanism and the performance of MoS₂/carbon nanotubes hybrid sensor layers are also discussed here.

Experimental

Films of MoS₂ nanosheets were deposited by drop-casting on a microsensor platform (micro-hotplates). The micro-hotplate consists of a suspended 1 mm × 1 mm silicon nitride (Si₃N₄) membrane with interdigitated platinum electrodes and a resistive heater. The prepared sensors were placed in a sealed test cell with gas inlet/outlet. An automated gas line allowed to obtain the desired gas concentrations by means of mass flow controllers. The detection process and equipment were controlled by means of an in-house developed LabVIEW software.

Results and discussion

The MoS₂ sensor response to NO₂ at the different operating temperatures increases with NO₂ concentration. In all cases, the recovery to the baseline is fast and complete, as after exposure to NO₂ the sensor resistance returns to its initial value with almost no drift.

Enhanced sensor response is achieved in humid air atmosphere (50% relative humidity) compared to dry air [1]. Thus, dissolved NO₂ in the surface-adsorbed water layer may result in soluble ions, such as NO₂⁻ and NO₃⁻, leading to a significantly increased NO₂ take-up.

For concentrations below 500 ppb, the best performance in dry air corresponds to an operating temperature of 300°C, whereas in humid air, the response is higher at 200°C, with a tendency to saturation, as evidenced by the asymptotic trend of the curve (Fig. 1.a). The response in humid air at 100°C is almost linear, and it is the highest one above 500 ppb.

A n-type detection mechanism based on a charge transfer process between the gas molecules and the surface of the MoS₂ sensing material is proposed here. NO₂ is an oxidising gas, with an unpaired electron, which when adsorbed withdraws electrons from MoS₂, increasing the resistance of the MoS₂ sensor layers.

The performance of MoS₂/multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) hybrid sensor layers was also studied here: an improved sensor response was achieved for MoS₂/MWCNT (4:1) in dry air at 300°C (Fig. 1.b) [2].

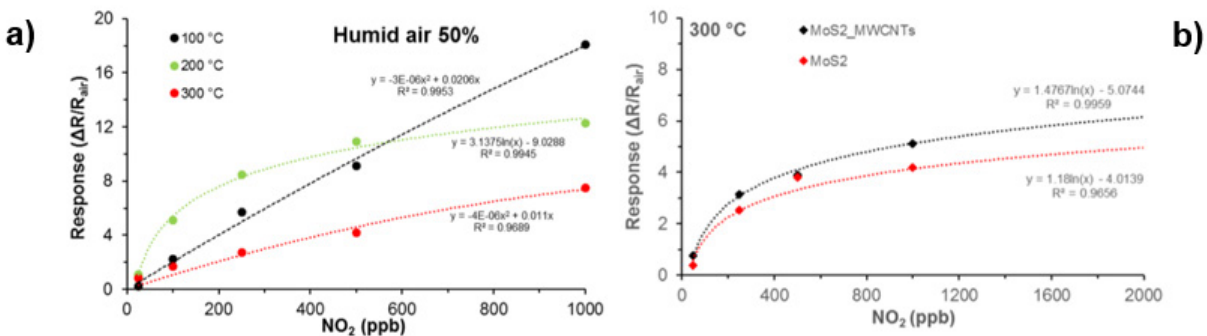


Figura 1. MoS₂ sensor response to NO₂ in humid air atmosphere at different temperatures (a). Comparison of the NO₂ detection performance of MoS₂- and MoS₂/MWCNT hybrid sensor layers (b).



Conclusions

The MoS₂-based cost-effective resistive sensors reported here provide remarkable performances for NO₂ detection, allowing measuring NO₂ concentrations as low as 20 ppb at moderate temperatures both in dry and humid air atmospheres. A n-type MoS₂ sensing mechanism is here proposed. Selectivity towards interfering gases such as methane and ethanol has been demonstrated. Enhanced sensor responses were achieved for MoS₂/MWCNT hybrid sensor layers due to an increased surface area, which leads to higher NO₂ adsorption [2].

Referencias

- [1] I. Sayago; C. Sánchez-Vicente, J.L. Sanjurjo, J.P. Santos, S.P. Ogilvie, H.J. Wood, A.A. Graf, M.J. Large, A.B. Dalton, R. Garriga, E. Muñoz. Proceedings of the 2021 13th Spanish Conference on Electron Devices, CDE 9455718 2021, 110-113.
[2] I. Sayago et al., submitted.



Socios protectores del Grupo Español del carbón



Química del Nalón

