

Del oro verde al oro negro: materiales de carbono altamente poroso a partir de cáscaras de pistacho

A. Fernández-Lera*, D. Casal, T. Valdés-Solís, M. Sevilla

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC.

ana.lera@incar.csic.es

Palabras clave: porosidad, material de carbono, biomasa, residuo, carbonización hidrotermal.

Introducción

Los materiales porosos de carbono son demandados en un número importante de aplicaciones de gran relevancia para la transición hacia un sistema energético más sostenible, como son el almacenamiento o la conversión de energía y el almacenamiento de gases. En muchas de estas aplicaciones es importante el control de la estructura porosa del material en el rango de los microporos para maximizar la capacidad de almacenamiento de iones o gases. Si bien las metodologías de nanomoldeo son las que permiten un control más preciso de la distribución de tamaños de poro (PSD), los procesos clásicos de activación siguen siendo los más empleados por su relativa simplicidad y proceso de fabricación más desarrollado con un fácil escalado. En particular, se suele recurrir a los procesos de activación química por ser los que permiten mayores desarrollos porosos (>2000 m²/g) y distribuciones de tamaños de poro más estrecha, pero con el inconveniente en muchos casos de la elevada toxicidad y corrosividad de los agentes activantes usados [1]. En este trabajo se muestra que es posible también lograr materiales con características similares mediante un control preciso del proceso de activación física con CO₂, que implica residuos más fáciles de gestionar, así como mediante la selección de un pretratamiento adecuado (tratamiento ácido, carbonización hidrotermal) de la biomasa (cáscaras de pistacho).

Experimental

Las cáscaras de pistacho fueron acondicionadas mediante lavado con agua, secado, molienda y tamizado a <75 μm. Posteriormente, se sintetizaron materiales de carbono siguiendo tres aproximaciones: i) carbonización directa a 850 °C y lavado con HCl diluido (muestra CP), ii) pretratamiento con una disolución de H₂SO₄ (10 vol%) [2] y carbonización a 850 °C (muestra CPS) y iii) carbonización hidrotermal a 250 °C (4 h, 320 g/L) seguido de carbonización a 850 °C (muestra CPH).

Los carbonos activos (CAs) se prepararon mediante activación física con CO₂ a 820 °C en el caso de CP (denominado CP-T-x, donde T = T^a activación, x=BO) y 830-840 °C para CPS (CPS-T-x) y CPH (CPH-T-x), durante 6-42 h. De este modo se obtuvieron diferentes grados de quemado o *burn-off* (% BO), que se calcularon mediante balance de masas.

Resultados y discusión

La Tabla 1 recoge los valores de reactividad (BO/t), así como de las propiedades texturales de los CAs obtenidos mediante las diferentes rutas de síntesis. Los pistachos carbonizados directamente muestran una reactividad con el CO₂ muy superior a la de los pistachos pretratados, los cuales tienen una reactividad similar entre sí. Este resultado se correlaciona con el grado de ordenamiento estructural determinado mediante espectroscopía Raman, i.e., relación de áreas integradas ID/IG: CP (2.71) > CHS (2.61) ≈ CPS (2.60). Además, tanto el tratamiento ácido como la carbonización hidrotermal permiten eliminar la materia mineral de las cáscaras de pistacho, mientras que, en el caso de carbonizar directamente las cáscaras, es necesaria una etapa de lavado ácido posterior (que no es tan efectiva en la eliminación de la materia mineral). Debido a la mayor reactividad y tamaño de partícula de CP, su PSD es más heterogénea, con poros > 2 nm para un BO similar a CPS y CPH (Figura 1a). Además, la creación de área es menos eficiente que para CPS y CPH, como muestra la correlación de S_{BET} con el *burn-off* (Figura 1b). Si se tiene en cuenta el rendimiento global del proceso (pretratamiento+carbonización+activación), la estrategia de síntesis que incluye el tratamiento hidrotermal demuestra ser la más efectiva (Figura 1c). Destacar los altos valores de área superficial obtenidos en este caso, incluso con el aumento de la temperatura de activación para reducir el tiempo de síntesis (2900 m²/g), manteniéndose una elevada microporosidad (75 % del volumen de poros corresponde a microporos) y todos los poros por debajo de 3 nm.

Conclusiones

Se ha demostrado la síntesis de carbonos altamente microporosos (1900-2900 m²/g) mediante activación física con CO₂ a partir de cáscaras de pistacho a través de la selección del pretratamiento adecuado. En concreto, la realización de un proceso de carbonización hidrotermal permite además aumentar el rendimiento global del proceso para un mismo desarrollo poroso.

Tabla 1. Características texturales de los carbonos activos preparados a partir de cáscaras de pistacho

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	BO/t (%/h)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
CP-820-55	820	6	9.20	1586	0.72	0.58
CPS-835-52	835	25	2.10	1859	0.76	0.7
CPS-835-72	835	45	1.70	2721	1.21	0.99
CPH-835-58	835	27	2.10	2042	0.86	0.77
CPH-835-76	835	47	1.60	2844	1.32	1.01
CPH-845-77	845	35	2.19	2902	1.34	1.00

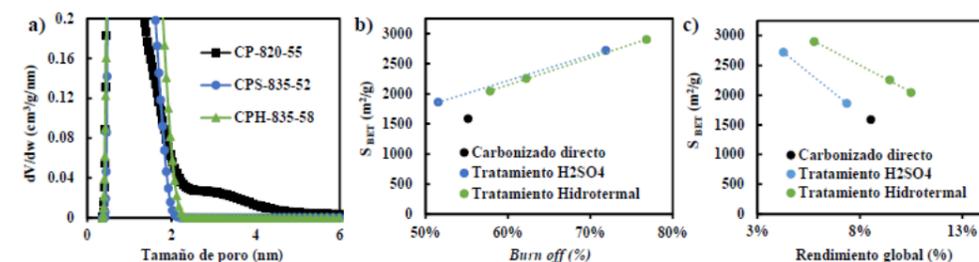


Figura 1. a) PSD 2D-HS-NLDFT de los CAs con BO~52-58 % obtenidos según los diferentes procedimientos, b) correlación de S_{BET} con burn-off y c) correlación de S_{BET} con rendimiento global.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Europea, programa marco Horizonte Europa, HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01, proyecto MAST3RBOOST, GA 101058574.

Referencias

- [1] Sevilla M, Mokaya R, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, Energy Environ. Sci., 2014, 7: 1250-1280.
- [2] Plaza-Recobert M, G. Trautwein G, Pérez-Cadenas M, Alcañiz-Monge J, Superactivated carbons by CO₂ activation of loquat stones, Fuel Process. Technol., 2017, 159: 345-352.