

## INDICE

Iron-modified carbon paste electrodes and their application as sensors in As(V) detection. 2

Anchorage of lanthanum oxyhydroxides on activated carbon to increase its fluoride removal from water..... 7

Enzymatic degradation of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes ..... 13

Effect of pyrolysis temperature and microwave frequency on dielectric properties of lignocellulosic material used as carbon precursor..... 17

Reseña Tesis. Alternative anodic materials for the development of sustainable lithium-ion batteries..... 21

Reseña Tesis Doctoral. Carbon nanofilaments from catalytic decomposition of methane-rich streams as precursors of graphenic materials..... 24

Reseña Tesis Doctoral. Microwave-induced synthesis of carbon xerogels. Design of bespoke porous materials. .... 27

Editor Jefe:

**F. José Maldonado Hódar**  
Universidad de Granada

Editores:

**Miguel Montes**  
INCAR. Oviedo

**Patricia Álvarez**  
INCAR. Oviedo

**Olga Guerrero**  
Universidad de Málaga

**Jorge Bedia**  
Universidad Autónoma Madrid

**M. Ángeles Lillo-Ródenas**  
Universidad de Alicante

**Manuel Sánchez-Polo**  
Universidad de Granada

**Isabel Suelves**  
ICB-CSIC, Zaragoza

Editor invitado:

**Dr. René Rangel Méndez**  
División de Ciencia Ambientales  
Instituto Potosino de  
Investigación Científica y  
Tecnológica A. C.

## Editorial

Agradezco al comité editorial del Boletín del Grupo Español de Carbón su atenta invitación para ser editor invitado en éste número especial, donde se publican algunos trabajos presentados en el Primer Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono (AMEXCarb2015), el cual se llevó a cabo del 10 al 13 de noviembre de 2015 en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. (IPICyT), localizado en San Luis Potosí, S.L.P., México. Este congreso marcó el inicio de una serie de eventos bianuales que tienen como objetivo reunir investigadores, estudiantes y profesionistas de la industria para discutir ideas de interés mutuo que incluyen aspectos científicos, tecnológicos y la aplicación de materiales a base de carbono.

Agradezco el apoyo a los colegas que participan en este número especial, a quienes menciono a continuación. Dr. Armando Ramírez Monroy y Dra. Maribel Arroyo de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Dr. Carlos Ávila Orta del Centro de Investigación de Química Aplicada, Dr. Emilio Muñoz Sandoval del IPICyT, Dr. Héctor Amézquita García de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz del IPICyT, Dra. Margarita Miranda Hernández de la Universidad Nacional Autónoma de México, Dra. Virginia Hernández Montoya del Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

Finalmente, agradezco la importante colaboración de la Dra. Angélica Aguilar Aguilar y Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz del IPICyT en el procesos de selección y edición de los trabajos aquí publicados.

Asociación Mexicana de Carbono (AMEXCarb)

<http://www.ipicyt.edu.mx/AMEXCarb/congresos.html>

Email: [amexcarb@gmail.com](mailto:amexcarb@gmail.com)

# Iron-modified carbon paste electrodes and their application as sensors in As(V) detection.

## Electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro y su aplicación como sensores en la detección de As(V).

E. Toral-Sánchez<sup>1</sup>, J.R. Rangel-Méndez<sup>1</sup>, L.F. Cházaro Ruiz<sup>1\*</sup>

*1 División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, SLP, México.*

\*Corresponding author: [luis.chazaro@ipicyt.edu.mx](mailto:luis.chazaro@ipicyt.edu.mx)

### Abstract

The electrochemical detection of arsenic (V) [As(V)] was evaluated on a carbon paste electrode modified with iron hydro(oxide) particles in the presence of NaNO<sub>3</sub> salt used as electrolytic media in the experiments. The modified graphite powder was easily prepared using the slurry method. The resulting material was examined by surface charge and pKa's distribution, point of zero charge, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and pore size distribution, potentiometric titration and X-ray diffraction. Adsorption experiments with the modified materials exhibited good As(V) removal capacity even in the presence of electrolytic media. For the As(V) detection, differential pulse voltammetry technique was used by the application of reduction potential of -1.10 V for 180 s at pH 2.5. The detailed physicochemical characterization of modified materials and electrochemical analysis allowed to propose a reduction mechanism of As(V) on the electrode surface. Detection limit of 10 µg/L can be achieved for As(V), therefore this electrode could potentially be applied as a sensor for the detection of this pollutant in water samples.

### Resumen

La detección electroquímica de arsénico(V) fue evaluada en un electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hidro(óxidos) de hierro en medio electrolítico de NaNO<sub>3</sub>. El polvo de grafito modificado se preparó fácilmente utilizando el método "slurry". El material resultante fue caracterizado mediante la determinación de su distribución de carga superficial y punto de carga cero, distribución de pKa's de los grupos funcionales superficiales, área superficial y distribución de tamaño del poro mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la identificación de las formas cristalinas de los compuestos de hidro(óxidos) de hierro por difracción de rayos X. Adicionalmente, se encontró que el material modificado exhibió una buena capacidad de remoción de As(V), incluso en el medio electrolítico. Para la detección de As(V), se utilizó la técnica de voltamperometría de pulso diferencial, para la cual se aplicó un potencial de reducción/acumulación de -1.10 V(vs. Ag/AgCl/KCl (sat.)) por 180 segundos a pH 2.5. La caracterización fisicoquímica de los materiales modificados y el análisis electroquímico, permitió proponer un mecanismo de reducción de As(V) sobre la superficie del electrodo. El límite de detección (LOD)

de As(V) alcanzado fue de 19.40 µg/L, por lo cual este electrodo podría ser potencialmente aplicado como sensor en la detección de este contaminante en muestras de agua.

### 1. Introducción

El arsénico (As) es un elemento tóxico que afecta seriamente la salud humana, cuando este excede el límite máximo permisible de 10 µg/L en agua potable recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1]. La exposición crónica de este contaminante está asociada con varios problemas de salud como arsenicosis, hiperqueratosis y diferentes tipos de cáncer [2]. En las aguas naturales, las formas inorgánicas de As se encuentran como especies disueltas, formando oxianiones que involucran las especies de As(V) y As(III). Las especies de As(V) se encuentra de manera más común en el ambiente como en agua subterránea y suelos, siendo menos tóxico y soluble que las especies de As(III) [3]. En consecuencia, diferentes métodos analíticos se han desarrollado con el fin de detectar As en agua a bajas concentraciones. En especial, las técnicas electroanalíticas sugieren una opción en la detección de este contaminante, ya que ofrecen una alta sensibilidad y fácil operación, además de desarrollar dispositivos portátiles los cuales permiten una detección rápida, selectiva y a bajas concentraciones [4].

Uno de los principales problemas de la detección electroquímica de As(V) es su reducción electroquímica irreversible en la superficie del electrodo [5]. En ese sentido, se han empleado diferentes estrategias con el objetivo de facilitar la reducción de As(V) a As(III), mediante el uso de agentes químicos reductores en medios fuertemente ácidos como KI, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, L-cisteína, entre otros. Así mismo, se ha recurrido a la modificación de electrodos de pasta de carbón con películas de oro y con diferentes formas cristalinas de hidro(óxidos) de hierro, debido a que es bien conocida la afinidad de estas últimas por las especies de As, y por lo cual se les ha visto como materiales útiles para la remoción de As(V) del agua [6,7]. El uso de estos compuestos de hierro ha mitigado la irreversibilidad del proceso de reducción de este elemento [8]. Sin embargo, también es importante considerar las formas cristalinas de los compuestos de hierro que pueden estabilizarse en el pH de trabajo. Por lo tanto, es fundamental una detallada caracterización del material del electrodo para un mejor entendimiento

del proceso de detección de As en agua. En consecuencia, este trabajo de investigación se enfocó en la elaboración, caracterización y estudio electroquímico de un electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hierro (EPCM-Fe) y su aplicación en la detección de As(V) en agua.

## 2. Metodología

### 2.1 Modificación del polvo de grafito y preparación de los electrodos

Las partículas de hierro fueron inmovilizadas en el polvo de grafito mediante el método slurry, el cual consistió en adicionar una solución de  $\text{FeCl}_3$  1 mol/L a pH 2.0 y homogeneizar la mezcla utilizando un vórtex. Se probaron diferentes proporciones de hierro en el material de 4, 6, 10, 15 y 20 %, siendo el material modificado al 4 % (EPCM-Fe al 4 %) el que tuvo una mejor respuesta y reproducibilidad durante los experimentos electroquímicos. La pasta de carbón modificada (PCM-Fe) se preparó mezclando cuidadosamente el polvo de grafito modificado con aceite de parafina como agente aglomerante (55:45 % w/w), en un mortero de ágata. La pasta de carbón modificada (PCM) se empacó dentro de un tubo de polipropileno (2.4 mm d.i.) presionándose con un émbolo en una superficie plana para su compactación. Posteriormente, un alambre de cobre se insertó en el interior de la pasta empacada, sirviendo como conexión eléctrica con un potenciostato/galvanostato. La superficie del electrodo se renovó después de cada experimento voltamperométrico.

### 2.2 Caracterización del material

El área específica y la distribución del tamaño de poro del polvo de grafito antes y después de su modificación, se determinó mediante fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K utilizando el analizador ASAP 2020 Micrometrics. El punto de carga cero (PZC) y la cantidad de grupos oxigenados próticos superficiales del material se llevó a cabo mediante titulaciones potenciométricas utilizando una tituladora automática METTLER TOLEDO T70. La distribución de carga y pKa's de los grupos funcionales de los materiales se determinó mediante el software SAEIU-pK-Dist© (1994) program [9]. Las fases cristalinas de las partículas de hidro(óxidos) de hierro inmovilizadas en la PCM-Fe, se analizaron mediante un difractor de rayos X de polvos Bruker D8 ADVANCE.

### 2.3 Isotermas de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron para determinar la afinidad existente entre la PCM y el As en solución. La detección electroquímica de As se llevó a cabo en medio electrolítico de  $\text{NaNO}_3$  a

pH 2.5 y 25 °C. Por tal motivo, los experimentos de adsorción se realizaron a estas mismas condiciones con y sin medio electrolítico, con la finalidad de evaluar la competencia entre los oxianiones de As(V) y los iones  $\text{NO}_3^-$  por los sitios activos de adsorción. La concentración final de As en solución se determinó mediante ICP-OES (Varian 730-ES).

### 2.4 Análisis electroquímico

La evaluación electroquímica para la detección de As, se llevó a cabo empleando un equipo potenciostato/galvanostato de la marca Biologic SAS modelo VSP controlado por el software EC-Lab V 10.23. Los experimentos se realizaron en una celda con arreglo de tres electrodos conformada por un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (sat), una barra de grafito como electrodo auxiliar y un EPCM y sin modificar (EPC-SM) como electrodo de trabajo. La técnica empleada para detectar As a pH 2.5 y temperatura ambiente fue la voltamperomería de pulso diferencial (DPV, por sus siglas en inglés), la cual consistió en aplicar un potencial de reducción de -1.10 V por 180 s bajo agitación constante. El barrido de potencial en dirección anódica se realizó de -0.70 a 0.70 V (vs Ag/AgCl/KCl(sat)) a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>. Antes de empezar los experimentos voltamperométricos, se aplicó un potencial de pre-tratamiento de -1.00 V por 5 s. Las soluciones fueron saturadas con argón antes y durante los experimentos electroquímicos.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización del material

El área específica y distribución del tamaño del poro se determinó mediante la ecuación de BET y la teoría de funcionales de la densidad (DFT), respectivamente. En la Tabla 1 se puede observar que el polvo de grafito sin modificar (PG-SM) tiene un área superficial de 13.95 m<sup>2</sup>/g, debido a que es un material meso y macroporoso. En contraste, el polvo de grafito modificado (PGM-Fe) sufrió una ligera disminución en el área superficial (12.32 m<sup>2</sup>/g) de 11.7 %, sugiriendo que las partículas de hierro inmovilizadas en el material podrían estar bloqueando la entrada de los poros, en especial de los mesoporos (ver Tabla 1). La presencia de meso y macroporos en el PGM puede favorecer la difusión de las especies de As en la superficie del electrodo, facilitando su detección electroquímica.

El análisis de difracción de rayos X determinó que las formas cristalinas de los hidro(óxidos) de hierro presentes en la PCM-Fe son la ferrihidrita y goethita, sugiriendo que la pre-concentración de As en la superficie del electrodo se verá favorecida debido a

Tabla 1. Parámetros texturales de los materiales

Table 1. Textural parameters of materials

Material	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Micro (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. Meso (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. Macro (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. Total (cm <sup>3</sup> /g)
PG-SM	13.95	0.0	0.026	0.016	0.042
PGM-Fe al 4 %	12.32	0.0	0.011	0.015	0.026

la alta selectividad entre estas formas cristalinas y las especies de As(V) [10]. Asimismo, se realizó el difractograma de la PCM-Fe después de la aplicación del potencial de pretratamiento observándose una disminución en la intensidad de los picos de la ferrihidrita y goethita, lo cual se puede deber a una posible electrodisolución de estas formas cristalinas de hierro producto del potencial de reducción aplicado durante el pretratamiento [11].

También, se estimó que los grupos oxigenados mayormente presentes en el PG-SM son de tipo carbonilo (1.43 meq/g), los cuales son capaces de explicar satisfactoriamente el comportamiento redox de los materiales de carbono, al poder catalizar reacciones las cuales involucran la transferencia de electrones entre especies electroactivas [12]. Inclusive, estos grupos carbonilo pueden ser de tipo pirona considerando que estos presentan un valor de pKa de 10.9, el cual está asociado a un pico de mayor intensidad, en un diagrama de distribución de grupos funcionales en función de valores de pKa's [12]. En contraste, los grupos carboxílicos, láctónicos y fenólicos tuvieron menores concentraciones con valores de 0.031, 0.23 y 0.39 meq/g, respectivamente.

Las titulaciones potenciométricas mostraron que el PG-SM y la PCM-Fe poseen un PZC de 7.3 y 2.3, respectivamente. El cambio en este valor sugiere que el proceso de adsorción se verá influenciado por las interacciones electrostáticas entre la PCM-Fe y las especies de As(V), las cuales a su vez favorecen la detección electroquímica del contaminante, tal y como se discute más adelante.

### 3.2 Isotermas de adsorción

La Tabla 2 muestra las capacidades máximas de adsorción ( $q_{max}$ ) de la PCM-Fe en una solución de As(V) sin medio electrolítico (PCM-Fe + As) y con medio electrolítico (PCM-Fe + As + NaNO<sub>3</sub>). Se puede observar que la capacidad de adsorción disminuyó 25 %, de 612.7 a 459.6  $\mu\text{g/g}$  en presencia del medio electrolítico, debido a la competencia entre los aniones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> por los sitios activos de adsorción [13]. Por otro lado, se confirmó que el material sin modificar tiene una capacidad de adsorción del anión H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> de 1.91  $\mu\text{g/g}$ , lo cual equivale a un 0.3 % de la  $q_{max}$  del material modificado. Estos resultados sugieren que las formas cristalinas de hierro, ferrihidrita y goethita, presentes en el material favorecen la adsorción de este contaminante debido su alta afinidad por las especies de As(V) [14], lo cual favorece la detección electroquímica de As en solución. Cabe mencionar que las isotermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir.

### 3.3 Análisis electroquímico

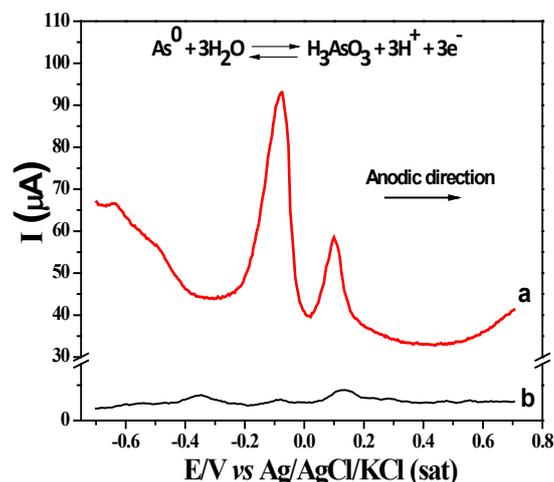
Como se mencionó anteriormente, el EPCM-Fe al 4 % mostró una respuesta voltamperométrica de As con menor contribución capacitiva, por lo cual se le eligió para realizar la detección electroquímica. En la Fig. 1 se puede observar la respuesta voltamperométrica del As a pH 2.5 (curva a) con un pico alrededor de un potencial de pico anódico Epa  $\approx$  -0.8 V, lo cual se asocia con el proceso de oxidación de As(0) a As(III).

**Tabla 2.** Parámetros de la isoterma de Langmuir y coeficientes de correlación estimados de los datos experimentales

**Table 2.** Langmuir isotherm parameters and correlation coefficients estimated from experimental data

Isoterma	b (L $\mu\text{g}^{-1}$ )	$q_{max}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
PCM-Fe + As(V)	$7.25 \times 10^{-3}$	612.7	0.99
PCM-Fe + As(V) + NaNO <sub>3</sub>	$3.39 \times 10^{-3}$	459.6	0.97

Asimismo, se puede visualizar un segundo pico menos intenso alrededor de un Epa  $\approx$  0.1 V, lo cual puede corresponder al proceso de oxidación de complejos de As no definidos. Además, se puede observar en la misma figura (curva b) una respuesta voltamperométrica del As poco definida al emplear un electrodo sin modificar (EPC-SM), lo cual sugiere que las partículas de Fe inmovilizadas en la superficie del electrodo contribuyen y mejoran la detección de As(V) en el EPCM-Fe al 4 %. Por otro lado, se pudo determinar que la intensidad de corriente de ambos picos fue sensible a la concentración de arsénico en solución, como se podrá revisar en la siguiente sección.



**Figura 1.** Respuesta voltamperométrica del EPCM-Fe al 4 % (curva a) y del EPC-SM (curva b) expuesto a 25  $\mu\text{g/L}$  de As(V) en una solución de NaNO<sub>3</sub> 0.1 mol/L a pH 2.5.

**Figure 1.** Voltammetry response of MCPE-Fe at 4% (curve a) and UM-CPE (curve b) exposed to 25  $\mu\text{g/L}$  of As(V) in 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> solution at pH 2.5

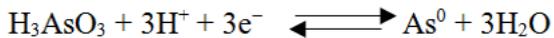
Este comportamiento sugiere una interacción entre las especies de As y las partículas de hierro, lo cual permitió proponer que el proceso de detección consiste de las siguientes etapas:

Primeramente, las especies H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> son adsorbidas por la (ferrihidrita y goethita presentes en la superficie del electrodo mediante la formación de compuestos de coordinación de esfera interna [15]. Enseguida, las especies de As(V) en solución son químicamente reducidas a especies de As(III) del tipo H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, por el Fe(II) generado por electrodisolución durante el pretratamiento electroquímico en la interface del electrodo [16]. Posteriormente, estas reacciones pueden ser acopladas a un paso electroquímico en el cual las especies de As(III) son reducidas a As(0) en la superficie del electrodo durante su deposición electroquímica a -1.10 V. Finalmente, el As(0) es re-oxidado y re-disuelto durante el barrido anódico. A continuación, se describen las etapas del dicho mecanismo de reducción:

a. Reducción química de As(V) a As(III) en la superficie del electrodo.



b. Reducción electroquímica de As(III) a As(0) en la superficie del electrodo



### 3.4 Calibración del electrodo y límite de detección (LOD)

Con la finalidad de determinar la sensibilidad del EPCM-Fe, se realizó una curva de calibración para la detección de As(V). La pendiente y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fueron  $0.035 \mu\text{A}/\mu\text{g L}$  y  $0.995$ , respectivamente. El buen ajuste lineal de los valores experimentales en un intervalo de concentración de As(V) de 25 hasta  $1000 \mu\text{g/L}$ , confirmó que la respuesta voltamperométrica corresponde al proceso de redisolución de As después de su electrodeposición en la superficie del electrodo. Se determinó un valor del LOD de  $19.4 \mu\text{g/L}$ . Sin embargo, fue posible detectar As(V) a una concentración de  $10 \mu\text{g/L}$ , el cual es el límite permisible establecido por la OMS de As en agua potable. En la Fig. 2 se puede observar, forma de barras el incremento de la intensidad de corriente conforme a medida que aumenta la concentración de As(V).

Del mismo modo, se realizaron curvas de calibración de detección de As(V) a más altas concentraciones empleando los electrodos modificados al 4 y 6 % (EPCM-Fe 6%). En la Fig. 4 se pueden visualizar los ajustes lineales correspondientes, y en donde también se aprecia que el electrodo EPCM-Fe al 6% presentó una mayor sensibilidad ( $0.003 \mu\text{A}/\mu\text{g L}$ ). Sin embargo, dicho electrodo no es apropiado para la detección de As a bajas concentraciones (de 10 a  $1000 \mu\text{g/L}$ ), ya que como se mencionó antes, una mayor cantidad de compuestos de hierro, aumenta la contribución capacitiva del electrodo, lo que provoca que no se aprecie la respuesta voltamperométrica de este contaminante.

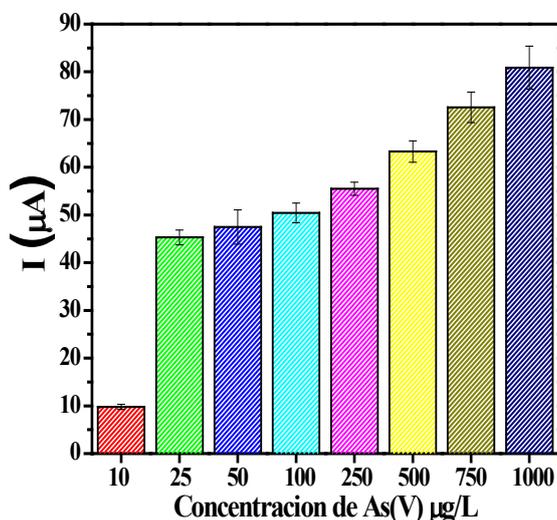


Figura 2. Incremento de la intensidad de corriente vs concentración de As(V)

Figure 2. Increase of current intensity vs As(V) concentration

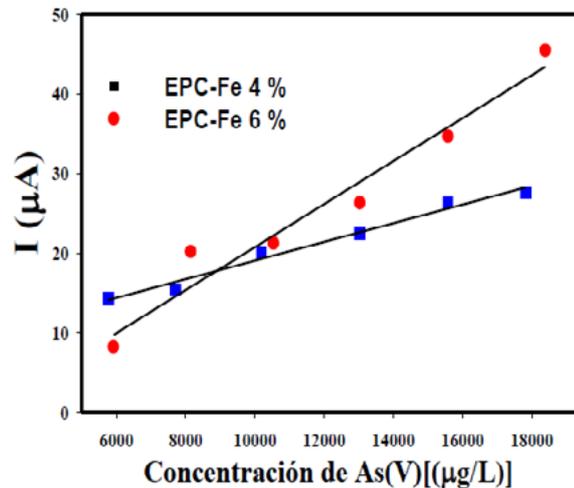


Figura 3. Calibración del EPCM-Fe al 4% y 6% en la detección del arsénico

Figure 3. Calibration of MCPE-Fe at 4% and 6% in the arsenic detection

Por otra parte, el electrodo EPCM-Fe al 4% también es capaz de detectar concentraciones más elevadas de As(V) con una sensibilidad de  $0.001 \mu\text{A}/\mu\text{g L}$  (ver Fig. 3), lo cual sugiere que este electrodo puede ser utilizado en sitios contaminados con bajas y altas concentraciones de As(V).

### 4. Conclusiones

Los resultados demostraron que la capacidad de adsorción del As(V) en el material carbonoso incrementó cuando este es modificado con las partículas de hierro, debido al incremento de los grupos oxigenados los cuales interactúan con las especies de As(V) mediante intercambio de ligandos (complejo de esfera interna). Las formas cristalinas de dichos compuestos fueron la ferrihidrita y la goethita, las cuales fueron efectivas para pre-concentrar As en la superficie del electrodo, y por consiguiente para favorecer su detección electroquímica. El mecanismo de reducción de As(V) está conformado por reacciones químicas y electroquímicas, donde los iones arseniato interactúan con los complejos de Fe inmovilizados en la superficie del electrodo. El electrodo modificado exhibió una buena respuesta hacia la detección de As total, a una concentración mínima de  $10 \mu\text{g/L}$  ( $133.33 \text{ nm}$ ), lo cual es el límite máximo permisible recomendado por la OMS. En consecuencia, este electrodo podría ser potencialmente aplicado como un sensor para la detección de este contaminante en muestras de agua natural. Sin embargo, es necesario el desarrollo de nuevos materiales para electrodos, los cuales incrementen la sensibilidad de detección de As a niveles de  $\text{ng/L}$  y en presencia de metales tóxicos endógenos, aniones de importancia ambiental y matrices orgánicas en agua.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CONACyT a través de los proyectos No. 169634 y 105920, a la División de Ciencias Ambientales del IPICYT, a los laboratorios nacionales LANBAMA y LINAN, así como el soporte técnico brindado por A. Aguilar-Aguilar, Ma. del C. Rocha-Medina, D. Partida

Gutiérrez, M. Martínez-Pérez, G. Vidriales-Escobar, B. Rivera-Escoto, J.P. Rodas-Ortiz y G. Vidal-García. Toral-Sánchez agradece al CONACyT por la beca de maestría otorgada No. 323473.

2002; 36(14):3188–3193

### Bibliografía

[1] WHO | Guidelines for drinking-water quality - Volume 1: Recommendations, WHO. (n.d.). [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/) (accessed January 15, 2014).

[2] Hughes MF. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol. Lett* 2002; 133(1):1–16

[3] Vaclavikova M, Gallios GP, Hredzak S, Jakabsky S. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technol. Environ. Policy* 2007; 10(1):89–95

[4] Sanlloriente-Méndez S, Domínguez-Renedo O, Arcos-Martínez MJ. Determination of arsenic(III) using platinum nanoparticle-modified screen-printed carbon-based electrodes. *Electroanalysis* 2009; 21(3-5):635–639.

[5] Brusciotti F, DUBY P. Cyclic voltammetry study of arsenic in acidic solutions. *Electrochimica Acta* 2007; 52(24):6644–6649.

[6] Arcibar-Orozco JA, Avalos-Borja M, Rangel-Mendez JR. Effect of phosphate on the particle size of ferric oxyhydroxides anchored onto activated carbon: As(V) removal from water. *Environ. Sci. Technol* 2012; 46(17):9577–9583

[7] Vitela-Rodríguez AV, Rangel-Mendez JR. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles. *J. Environ. Manage* 2013; 114(1):225–231

[8] Cepriá G, Hamida S, Laborda F, Castillo JR. Electroanalytical determination of arsenic(III) and total arsenic in 1 mol L<sup>-1</sup> HCl using a carbonaceous electrode without a reducing agent. *Anal. Lett* 2009; 42(13):1971–1985

[9] Jagiello J. Stable numerical solution of the adsorption integral equation using splines. *Langmuir* 1994; 10(8):2778–2785

[10] Pierce ML, Moore CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res* 1982; 16(7):1247–1253

[11] Grygar T. Electrochemical dissolution of iron(III) hydroxides: more information about the particles. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun* 1996; 61(1):93–106

[12] Montes-Morán MA, Suárez D, Menéndez JA, Fuente E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon* 2004; 42(7):1219–1225

[13] Negrea A, Muntean C, Lupa L, Lazau R, Ciopec M, Negrea P. Arsenite adsorption on some materials containing iron. Effect of anionic species. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara* 2010; 55(69):46–49

[14] Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, Serpaud B, Bollinger JC. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *J. Colloid Interface Sci* 2002; 255(1):52–58

[15] Sherman D. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2003; 67(22):4223–4230

[16] Melitas N, Conklin M, Farrell J. Electrochemical study of arsenate and water reduction on iron media used for arsenic removal from potable water. *Environ. Sci. Technol*

# Anchorage of lanthanum oxyhydroxides on activated carbon to increase its fluoride removal from water.

## Inmovilización de oxihidróxidos de lantano sobre carbón activado para incrementar su capacidad de remoción de fluoruros del agua.

E. Vences-Alvarez<sup>1</sup>, J. R. Rangel Méndez<sup>1\*</sup>

*1 División de ciencias ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, AC, Camino a la presa San José 2055 Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí, C.P.78216, México.*

\* Corresponding author: [rene@ipicyt.edu.mx](mailto:rene@ipicyt.edu.mx)

### Abstract

Fluoride is beneficial to humans health at a concentration of 0.7 mg L<sup>-1</sup>, but it is considered dangerous when ingested at concentrations above 1.5 mg L<sup>-1</sup>, which is the limit concentration recommended by the World Health Organization (WHO). Water pollution by fluorides occurs in many places around the world. Therefore, more efficient materials and technology are required to overcome this environmental problem. The objective of this research was to anchor lanthanum oxides on a commercial granular activated carbon (GAC) to remove fluorides from water. The modified GAC was characterized by FT-IR, XRD, SEM, pK<sub>a</sub>'s distribution, and point of zero charge (PZC) in order to suggest how lanthanum anchors on the activated carbon surface and also to propose the fluoride adsorption mechanism on the modified carbon. Adsorption experiments were carried out in batch to study the effect of pH, presence of co-existing anions, and the maximum adsorption capacity in aqueous solution. These results showed that the adsorption capacity of the modified carbon (GAC-La) increased 5 times compared to the commercial GAC at an initial concentration of 20 mg L<sup>-1</sup> of F<sup>-</sup> at pH 7 and 25° C. Finally, the presence of co-existing anions has no effect on the fluoride adsorption capacity at concentrations below 30 mg L<sup>-1</sup>.

### Resumen

El flúor es beneficioso para la salud humana a una concentración de 0.7 mg L<sup>-1</sup>, pero se considera peligroso cuando es ingerido a concentraciones superiores a 1.5 mg L<sup>-1</sup>, el cual es el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La contaminación del agua por fluoruros es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. Por lo tanto, se requiere invertir en el desarrollo de nuevos materiales y tecnología más eficientes para la remoción de contaminantes prioritarios. El objetivo de esta investigación fue anclar óxidos de lantano sobre un carbón activado granular (CAG) comercial para remover fluoruros presentes en el agua. El CAG modificado con lantano se caracterizó mediante FT-IR, XRD, SEM, distribución de pK<sub>a</sub>'s y punto de carga cero (PCC) con la finalidad de elucidar el posible mecanismo de anclaje del lantano sobre la superficie del carbón activado y el mecanismo de adsorción de fluoruros en el carbón modificado. Se

realizaron experimentos de adsorción en batch para estudiar el efecto del pH, de la presencia de aniones co-existentes, y la capacidad máxima de adsorción en solución acuosa. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción del carbón modificado con lantano (CAG-La) aumentó 5 veces con respecto al CAG comercial a una concentración inicial de F<sup>-</sup> de 20 mg L<sup>-1</sup>, a pH 7 y 25 °C. La presencia de aniones co-existentes no tiene ningún efecto en la capacidad de adsorción del fluoruro a concentraciones menores de 30 mg L<sup>-1</sup>.

### Introducción

El flúor es beneficioso para la salud humana a una concentración de 0.7 mg L<sup>-1</sup>, pero se considera peligroso cuando es ingerido a concentraciones superiores a 1.5 mg L<sup>-1</sup>, límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1]. La contaminación del agua por fluoruros es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. En México, la concentración de fluoruros en el agua de los estados de Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Zacatecas y San Luis Potosí está por encima del límite máximo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 [2,3]. Debido a los problemas de salud relacionados con el alto contenido de fluoruros en el agua, las normas cada vez son más estrictas en cuanto al contenido de contaminantes prioritarios. La NOM-041-SSA1-1993 propone un límite máximo permisible para fluoruros en agua potable de 0.7 mg L<sup>-1</sup> [4]. Aunado a lo anterior, se requiere invertir en el desarrollo de nuevos materiales y tecnología más eficientes para la remoción de contaminantes prioritarios. Entre las diversas metodologías disponibles para la eliminación de fluoruros se encuentra la adsorción, la cual se considera un proceso prometedor para la remoción de este contaminante. Numerosos estudios han reportado los beneficios del proceso de adsorción en la remoción de F<sup>-</sup> y otros contaminantes prioritarios de soluciones acuosas [5-7]. Sin embargo, el éxito de este proceso depende de las propiedades físico-químicas de los materiales adsorbentes, dentro de los cuales se encuentran materiales orgánicos e inorgánicos. Los adsorbentes a base de carbono (nanotubos, fibras, grafeno y carbones activados granulares) modificados con oxihidróxidos metálicos han tendido una gran atención en los últimos años debido a su alta capacidad de adsorción y selectividad. La

literatura reporta la remoción de fluoruros mediante el uso de óxidos de lantano [8, 9] y carbón activado modificado con óxidos metálicos [5]. Algunos autores han reportado que los óxidos de lantano poseen una alta capacidad de adsorción de  $F^-$ . Sin embargo, no se han encontrado reportes del uso de óxidos de lantano anclados sobre carbón activado para su aplicación en el tratamiento de aguas. El objetivo de esta investigación fue anclar óxidos de lantano sobre un carbón activado granular (CAG) comercial para remover fluoruros presentes en el agua.

## 2. Caracterización del carbón comercial (F400) modificado con lantano

El carbón activado comercial se modificó con diferentes concentraciones de lantano (0.03, 0.05, 0.1, 0.15 y 1.2 M de La), con la finalidad de encontrar la concentración óptima de lantano para alcanzar la mayor capacidad de adsorción [10]. Los materiales modificados fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, punto de carga cero y contenido de lantano.

**Fisisorción:** El área específica y distribución de tamaño de poros de los materiales carbonosos fueron determinados mediante isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K empleando la ecuación de BET y los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT), respectivamente. La Figura 1 muestra las isothermas de adsorción de  $N_2$  para los materiales (CAG-LaX). Todos los materiales presentaron isothermas tipo I, que indica la presencia de microporos [11].

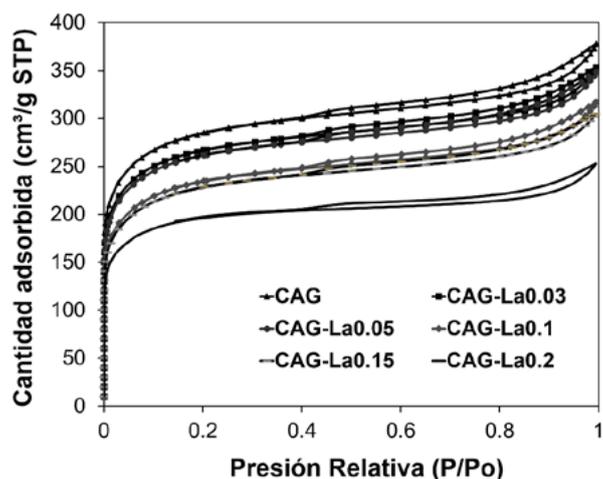


Figura 1. Isothermas de adsorción de  $N_2$  de los carbones modificados y sin modificar.

Figure 1.  $N_2$  adsorption isotherms of the modified and unmodified carbons.

Los resultados del análisis de fisisorción se presentan en la Figura 2, en la cual se observa una disminución en el área específica a medida que aumenta la concentración de lantano en el CAG-LaX (Figura 2A). Dicha disminución está asociada a la reducción del volumen de microporos (Figura 2B) por la formación de especies de La(III), indicando que son lo suficientemente pequeñas para penetrar y bloquear los microporos del carbón (<2 nm). A medida que aumenta la concentración de lantano durante la impregnación existe una mayor disminución del volumen de microporo (hasta en un 9%), lo cual indica que el aumento en la

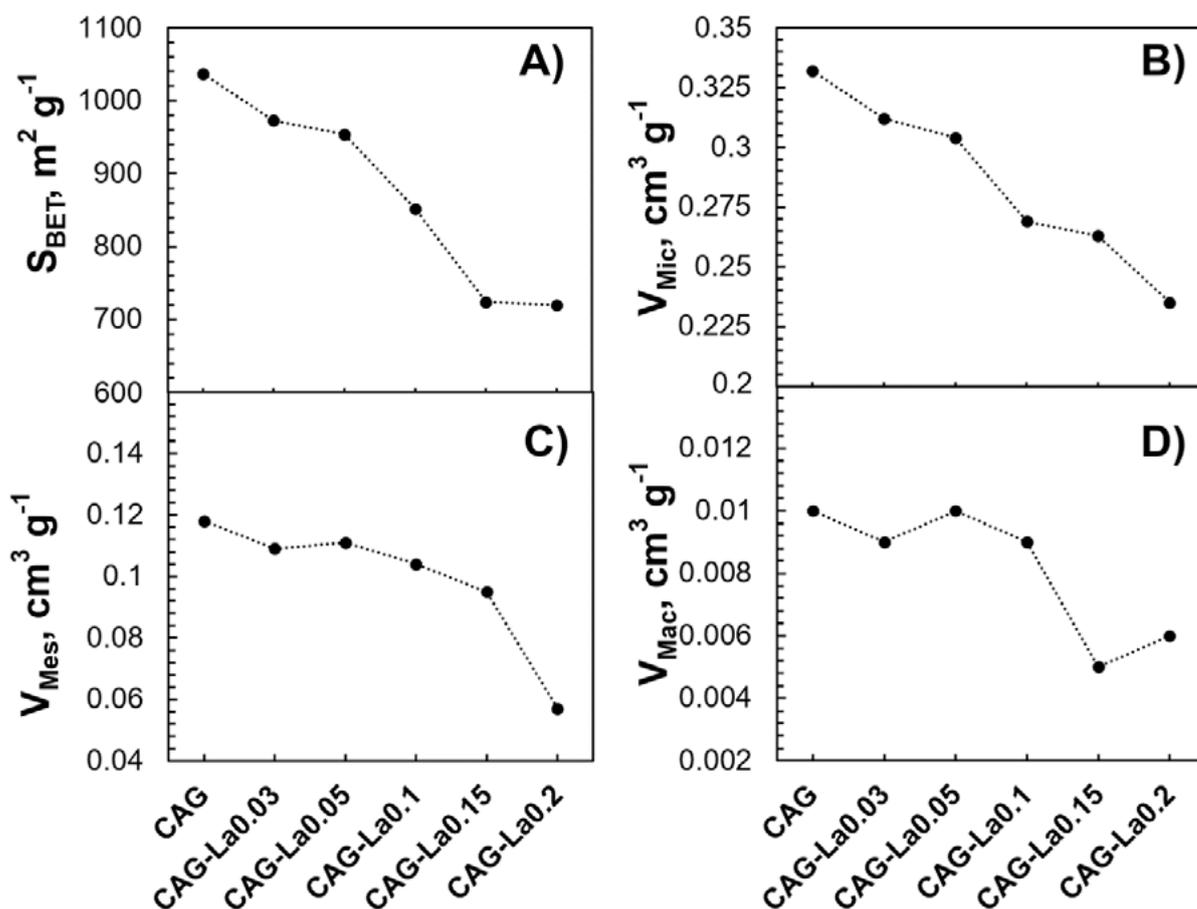


Figura 2. Área superficial BET y distribución de tamaño de poro del carbón activado sin modificar y los modificados.

Figure 2. BET surface area and pore size distribution of unmodified and modified activated carbons.

concentración de La(III) se traduce en un incremento en la cantidad de partículas incorporadas. Además, existe una disminución marcada de macroporos para el CAG-La0.15, y de mesoporos y macroporos para el CAG-La0.2 (Figura 2C y 2D).

**Punto de carga cero (PCC):** La distribución de la carga superficial del CAG y CAG-LaX se muestra en la Tabla 1. El  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del CAG es de 8.7, lo que indica el predominio de los grupos básicos. Al modificar el CAG con lantano el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  cambió ligeramente a 8 para el CAG-La0.15 y CAG-La0.2, a 8.4 para el CAG-La0.1 y a 8.9 para el CAG-La0.05. El  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  para el CAG-La0.03 no varió con respecto al CAG. En la Tabla 1 se puede observar que el PCC disminuye cuando el contenido de  $\text{La}^{3+}$  es mayor a 2%, debido a la obstrucción de sitios activos y a que el lantano es considerado un ácido fuerte de Lewis.

**Tabla 1.** Contenido de lantano, área superficial y punto de carga cero de los carbones activados modificados con diferente concentración de lantano.

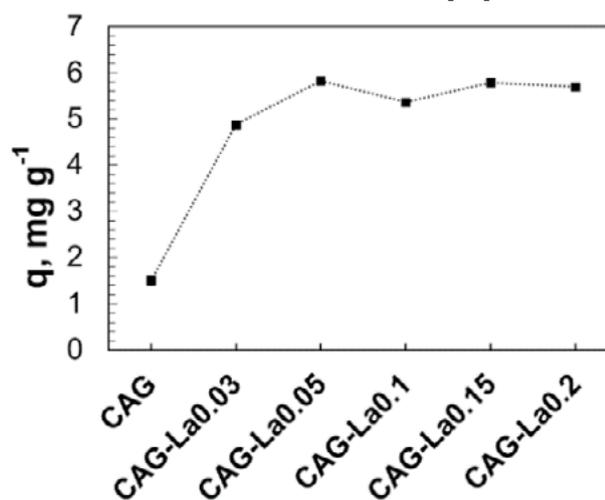
**Table 1.** Lanthanum content, surface area, and point of zero charge of the modified activated carbons with different lanthanum concentrations.

Muestra	%W $\text{La}^{3+}$	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	PCC
CAG	ND*	1037	8.7
CAG-La0.03	1.2	973	8.7
CAG-La0.05	2.1	954	8.9
CAG-La0.1	3.0	852	8.4
CAG-La0.15	3.8	724	8.0
CAG-La0.2	4.4	720	8.0

### 3. Experimentos de adsorción

Se realizaron experimentos de adsorción para determinar la capacidad de adsorción de los carbones activados modificados y así determinar cuál es la concentración de lantano óptima para tener un material con una alta afinidad por los iones  $\text{F}^-$ . En la Figura 3 se puede observar que el CAG es capaz de remover fluoruros ( $q = 1.5 \text{ mg g}^{-1}$ ) lo cual es posible debido a su origen bituminoso, que involucra la presencia de otros óxidos metálicos, de Al, Fe y Si, que son afines al ion  $\text{F}^-$ . Además, los experimentos de adsorción se realizaron a un pH menor a su PCC (8.7), por lo tanto, el carbón está cargado positivamente, favoreciendo la atracción electrostática del fluoruro y, por ende, su adsorción. Al realizar la modificación de los carbones activados se observa que su capacidad de adsorción aumenta; esto se atribuye a la presencia de La(III), el cual posee alta afinidad por el fluoruro y vuelve el proceso de adsorción más eficiente. Sin embargo, el carbón activado modificado con 0.05M de lantano tiene una mayor capacidad de adsorción de  $5.8 \text{ mg g}^{-1}$  con respecto a los demás carbones modificados (ver Figura 3). Por lo tanto, es importante considerar que el contenido de lantano, el área específica y el punto de carga cero (PCC) influyen en la capacidad de adsorción de los materiales. Posteriormente, se determinó el efecto de aniones co-existentes y efecto

de pH en la capacidad de adsorción del CAG-La0.05, debido a que fue el carbón activado que tiene mayor eficiencia en la remoción de iones  $\text{F}^-$  [10].



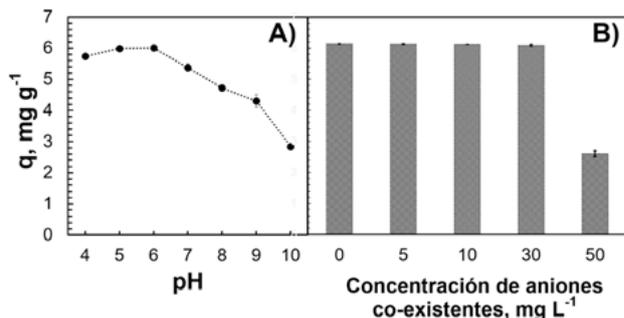
**Figura 3.** Capacidad de adsorción de fluoruros ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) de los carbones activados modificados con diferentes concentraciones de lantano.

**Figure 3** Fluoride adsorption capacity ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) for modified activated carbons with different lanthanum concentrations.

**3.1 Efecto de pH:** Para estudiar el impacto del pH en la capacidad de adsorción del ion fluoruro se realizaron experimentos de adsorción a diferente pH (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) utilizando el CAG-La0.05. Se seleccionaron estos datos ya que entre ellos se encuentran las aguas naturales (pH de 6 a 8) y aguas industriales. En la Figura 4A se observa que la mayor capacidad de adsorción ( $6 \text{ mg g}^{-1}$ ) se obtiene a pH 5 y 6, la cual disminuye conforme incrementa el pH. Estos resultados indican que existe un efecto del pH en la capacidad de adsorción de fluoruros en solución acuosa. Lo anterior está fuertemente relacionado con el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ . Así, en la Figura 4A se observa que a pH menor a 8.9 ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del CAG-La0.05) el material está cargado positivamente, y en consecuencia atrae al ion fluoruro. Sin embargo, conforme el pH incrementa ( $>8.9$ ) la superficie del material se vuelve más negativa, indicando un incremento en las repulsiones electrostáticas entre el  $\text{F}^-$  y el CAG-La0.05. Lo anterior explica la baja capacidad de adsorción del material a pH 10 [10].

**3.2 Efecto de aniones co-existentes:** El efecto de los aniones co-existentes tales como, cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que normalmente se encuentran en el agua subterránea, sobre la capacidad de adsorción de fluoruro en el CAG-La0.05 se muestra en la Figura 4B. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de fluoruros no fue influenciada significativamente por la presencia de aniones competidores cuando se tenía una concentración menor a  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de cada anión ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) [9]. Sin embargo, a concentraciones altas de co-aniones ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  de cada anión), se mostró una reducción en la capacidad de adsorción de los iones fluoruro del 58%. Aunque en el último caso la capacidad de adsorción de fluoruro disminuyó notablemente, se puede observar que el CAG-La0.05 tienen afinidad por iones fluoruro incluso a

muy alta concentración de aniones co-existentes ( $>30 \text{ mg L}^{-1}$ ) [10].



**Figura 4.** Efecto de pH (A) y aniones coexistentes (B) en la capacidad de adsorción de fluoruros sobre el carbón activado modificado (CAG-La0.05).

**Figure 4.** Effect of pH (A) and coexisting anions (B) in the fluoride adsorption capacity of modified activated carbon (GAC-La0.05).

#### 4. Mecanismo de anclaje del La(III) en el CAG y de adsorción de fluoruros sobre el carbón activado modificado con lantano (CAG-La).

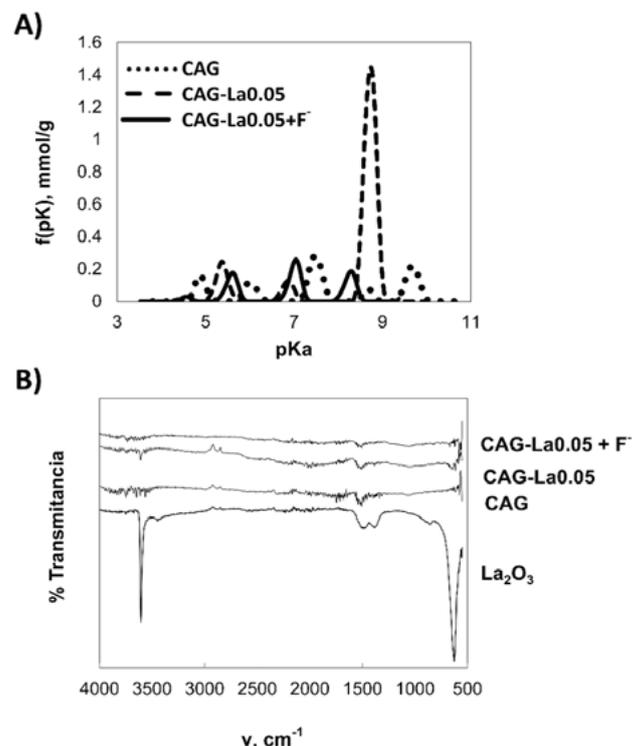
Para elucidar el mecanismo de anclaje del lantano sobre la superficie del carbón activado y el mecanismo de adsorción de los iones fluoruro en el material modificado, se emplearon diversas técnicas de caracterización de los materiales tales como XRD, FT-IR y distribución de  $pK_a$ 's [10].

**4.1 Distribución de  $pK_a$ .** La intensidad y la distribución de  $pK_a$ 's se presentan en la Figura 5A, donde se ilustran los cambios químicos en la superficie de carbón activado comercial y modificado. Se puede observar un aumento en los grupos fenólicos ( $8 \leq pK_a \leq 11$ ) y una disminución en los grupos carboxilo ( $3 \leq pK_a \leq 7$ ), así como un desplazamiento de los picos de dichos grupos cuando el lantano se ancló a la superficie del carbón. Estos cambios en los  $pK_a$ 's pueden estar asociados al cambio de la química superficial del material modificado. Los resultados demostraron que los grupos fenólicos y carboxílicos juegan un papel importante en el anclaje de los iones lantano. Esto es debido a que el lantano es un ácido fuerte, por lo que busca enlazarse principalmente con los grupos fenólicos y carboxilos [10,12].

**4.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).** Los FT-IR del óxido de lantano, CAG y CAG-La0.05 antes y después de la adsorción de fluoruro se muestran en la Figura 5B. Cuando el CAG se impregnó con La(III) el espectro FT-IR mostró una banda de adsorción en la región de  $3608 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los OH de los grupos hidroxilo del  $\text{La}(\text{OH})_3$  [13]. También se observó una banda de vibración débil en  $615 \text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha en  $1515 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen a la unión del lantano con los grupos carboxilos (La-O). Lo anterior se comparó con el FT-IR de un estándar de  $\text{La}_2\text{O}_3$  el cual muestra picos en  $3606 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de los grupos hidroxilo del lantano (-OH). Las bandas anchas en la región de  $1514$  a  $1362 \text{ cm}^{-1}$  y el pico de alta intensidad en la región de  $624 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la unión La-O. Los resultados indicaron que los iones de La(III) tienen una mayor interacción con los OH de los grupos carboxílicos y fenólicos para formar un complejo. Cuando se adsorbe el fluoruro

(CAG-La0.05 +  $\text{F}^-$ ) el pico relacionado con los OH en la región  $3608 \text{ cm}^{-1}$  tuvo una forma más nítida y de muy baja intensidad comparada con la del pico del CAG-La0.05. Esto implica que los grupos hidroxilo están involucrados en el proceso de adsorción de fluoruros.

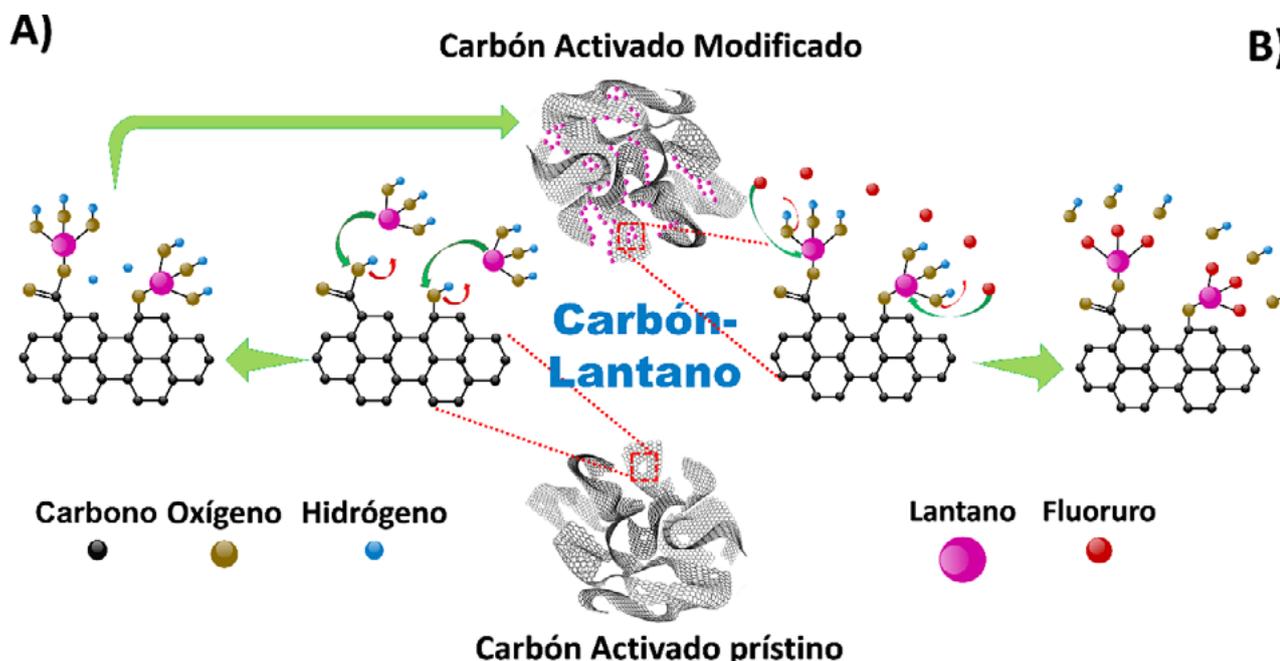
El aumento en la intensidad del pico asociado al grupo fenólico en el CAG-La0.05 se puede atribuir al incremento de la concentración de grupos OH debido a la presencia del hidróxido de lantano. Cuando los iones fluoruro se adsorbieron en CAG-La0.05 (véase la Figura 5B), la distribución y la intensidad de los picos de  $pK_a$  cambia debido a la interacción de los complejos de lantano con  $\text{F}^-$ . Principalmente se puede observar una disminución en la intensidad y la cantidad del grupo funcional (de  $0.509$  a  $0.191 \text{ meq g}^{-1}$ ), debido al desplazamiento de los OH del hidróxido de lantano por los iones  $\text{F}^-$  cuando la solución de éstos se puso en contacto con el material adsorbente (CAG-La0.05). Esto se debe a que el  $\text{F}^-$  es una base de Lewis fuerte, y por lo tanto aumenta la basicidad del adsorbente debido a los sitios de adsorción básicos desarrollados de la interacción entre CAG y La(III).



**Figura 5.** Caracterización: A) Distribución de  $pK_a$ 's y B) FTIR del CAG, CAG-La0.05 y CAG-La0.05+F<sup>-</sup>.

**Figure 5.** Characterization: A)  $pK_a$ 's distribution and B) FTIR of CAG, CAG-La0.05 and CAG-La0.05+F<sup>-</sup>.

**4.3 Mecanismos.** Las titulaciones potenciométricas (distribución de  $pK_a$ ), estudios de espectroscopia (FT-IR) y cambio de pH en la cinética de adsorción proporcionaron información valiosa sobre el proceso de adsorción de fluoruro en el CAG-La0.05. Mediante el análisis de FT-IR se logró identificar los principales grupos funcionales implicados tanto en el anclaje de los iones de La(III) en el carbón activado comercial (F400), como en la incorporación de fluoruro en el CAG-La0.05. Con los resultados de los análisis anteriores es posible proponer una



**Figura 6.** A) Posible mecanismo de anclaje del lantano en el carbón activado. B) Posible mecanismo de adsorción de los fluoruros sobre el CAG-La0.05.

**Figure 6.** A) Possible lanthanum anchoring mechanism on the activated carbon. B) Possible fluoride adsorption mechanism on GAC-La0.05.

primera interacción entre los grupos funcionales oxigenados (-COOH y -OH) de la superficie de carbón activado como se muestra en la Figura 6A. El  $\text{La}(\text{OH})_3$  se ancla en los grupos carboxilos y fenólicos mediante el desplazamiento de iones  $\text{H}^+$ , formando una estructura tetraédrica. Aunado a esto se han encontrado reportes en los que indican la afinidad del lantano por los grupos carboxilos [10, 14-16]. En la adsorción de fluoruro en la superficie del CAG-La0.05, el fluoruro será atraído por el  $\text{La}(\text{III})$  mediante el desplazamiento de  $\text{OH}^-$  formando tri-fluoruro de lantano [9, 10]. En base a nuestros resultados, se puede proponer un simple mecanismo de adsorción de fluoruros sobre el CAG-La0.05, como se indica en la Figura 6B.

## 5. Conclusiones

El carbón activado modificado con lantano (CA-La0.05) incrementa 5 veces su capacidad de adsorción a una concentración inicial de  $\text{F}^-$  de 20  $\text{mg L}^{-1}$  con respecto a la capacidad de adsorción del CAG comercial (F400). La presencia de aniones co-existentes no influye en la capacidad de adsorción de fluoruros en el material adsorbente a concentraciones de 5 a 30  $\text{mg L}^{-1}$ . Los resultados mostraron la preferencia del  $\text{La}(\text{III})$  por hacer enlace con los grupos carboxilos y fenólicos del CAG mediante el desplazamiento de iones  $\text{H}^+$ . El fluoruro se une al  $\text{La}(\text{III})$  mediante el desplazamiento de los  $\text{OH}$  del  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

## 6. Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por los proyectos SEP-CB-2008-01-105920 y SEP-CB-2014-01-237118. Esmeralda Vences agradece al Dr. Luis Felipe Cházaro por su apoyo en este trabajo y a los técnicos María del Carmen Rocha y Dulce Partida por su apoyo técnico.

## 7. Bibliografía

- [1] Fawell J, Bailey K, Chilton J, Dahi E, Fewtrell L, Magara Y. Fluoride in Drinking-water. World Health Organization (WHO) by IWA 2006; 37-39.
- [2] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- [3] Alvarado L. Cuantificación de arsénico y flúor en agua de consumo en localidades de seis estados de la República Mexicana con hidrofluorosis endémica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México. Tesis de Licenciatura 2001.
- [4] Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, Bienes y servicios. Agua purificada envasada.
- [5] Velazquez-Jimenez LH, Hurt RH, Matos J, Rangel-Mendez JR. Zirconium-Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water: Oxalic Acid Mediated  $\text{Zr}(\text{IV})$  Assembly and Adsorption Mechanism. *Environmental science & technology* 2014; 48(2):1166-1174.
- [6] Babaeivelni K, Khodadoust AP. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of colloid and interface science* 2013; 394(1): 419-427.
- [7] Gallegos-Garcia M, Ramírez-Muñiz K, Song S. Arsenic Removal from Water by Adsorption Using Iron Oxide Minerals as Adsorbents: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2012; 33(5):301-315.
- [8] Nagendra Rao CR, Karthikeyan J. Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide. *Water, Air, & Soil Pollution* 2012; 223(3):1101-1114.
- [9] Na CK, Park HJ. Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 183(1-3):512-520.
- [10] Vences-Alvarez E, Velázquez-Jimenez LH, Chazaro-Ruiz LF, Diaz-Flores PE, Rangel-Mendez JR. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon.

J Colloid Interface Sci. 2015; 455:194–202.

[11] Lowell S, Shields JE. Powder Surface Area and Porosity. Springer, 1991.

[12] Nieboer, E, Richardson DHS. The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical 1980; 1(1):3–26.

[13] Salavati-Niasari M, Hosseinzadeh G, Davar F. Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method. Journal of Alloys and Compounds 2011; 509(10):4098–4103.

[14] Koner R, Goldberg I. A unique two-dimensional coordination network of 1-benzofuran-2,3-dicarboxylate with lanthanum(III) obtained by solvothermal synthesis. Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications 2009; 65(Pt 4):m149–151.

[15] Koner R, Goldberg I. Two- and three-dimensional hydrated coordination polymers of diaqualanthanum(3+) ions with 2-hydroxypropanedioate, oxalate and acetate anions as bridging ligands. Acta Crystallographica Section C. Crystal Structure Communications 2009; 65(Pt 4): m160–m164.

[16] Wen-Jing Di SML. Poly[[tetra- $\mu(3)$ -acetato-hexa- $\mu(2)$ -acetato-diaqua- $\mu(2)$ -oxalato-tetra-lanthanum(III)] dihydrate]. Acta crystallographica. Section E, Structure reports online 2011; 67(Pt 10):m1436–7.

# Enzymatic degradation of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes

## Degradación enzimática de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

G. Azuara-Tuexi<sup>1,2</sup>, F. López-Urías<sup>1</sup>, M. Quintana<sup>2</sup>, E. Muñoz-Sandoval<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Advanced Materials Division, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México.

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, UASLP, Av. Manuel Nava #6, Zona Universitaria, C.P. 78290, San Luis Potosí, S.L.P. México.

\* Corresponding Author: [ems@ipicyt.edu.mx](mailto:ems@ipicyt.edu.mx)

### RESUMEN

Es bien conocido que a la fecha la toxicidad de los nanotubos de carbono aún no está bien estudiada. Muy recientemente se estableció que los nanotubos de carbono llamados MWCNT-7 sean clasificados como posiblemente carcinogénicos para los humanos [1]. Este resultado es muy importante ya que promueve una evaluación muy cuidadosa de las nanoestructuras de carbono cada vez que se pretenda comercializarlos mediante una aplicación. Por tanto, el estudio de la interacción de estos materiales de carbono con sistemas biológicos es de fundamental importancia para el desarrollo seguro de nanomateriales, en particular de nanomateriales de carbono. En este trabajo presentamos resultados referentes a la respuesta de nanotubos de carbono multicapas dopados con nitrógeno (N-MWCNTs) al estar expuestos a la enzima peroxidasa de rábano picante (*horseradish peroxidase*, HRP, por sus siglas en inglés). De acuerdo a los resultados de la caracterización de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, encontramos que la degradación de los N-MWCNTs aumenta a medida que el tiempo de exposición aumenta. Los mecanismos de degradación se discuten de acuerdo a estos resultados.

### ABSTRACT

It is well known that to date the toxicity of carbon nanotubes is not well studied. Most recently it was established that carbon nanotubes called MWCNT-7 are classified as possibly carcinogenic to humans [1]. This result is very important because it promotes a very careful assessment of the carbon nanostructures whenever intended to market by a specific application. Therefore, the study of the interaction of these carbon materials with biological systems is critical to the safe development of nanomaterials, particularly carbon nanomaterials. We present results concerning the response of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes (N-MWCNTs) when exposed to the enzyme horseradish peroxidase (HRP). According to the results of the characterization of scanning electron microscopy and transmission, we found that the degradation of N-MWCNTs increases as the exposure time increases. The mechanism of degradation is discussed according to these results.

### INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbonón continúan siendo uno de los nanomateriales que más se han estudiado en las dos últimas décadas. En la primera parte de su desarrollo, entre los años 1991 y 2000, se les adjudicaron muchísimas propiedades potenciales que posiblemente iban a invadir todos los ámbitos de la industria [2]. Sin embargo, debido al descubrimiento experimental del grafeno su importancia disminuyó considerablemente y la del grafeno aumentó drásticamente [2,3]. No obstante esta situación, los nanotubos de carbono siguen siendo uno de los nanomateriales con mayor número de publicaciones y con aplicaciones industriales que están verdaderamente avanzando con éxito [4]. Recientemente se han analizado los alcances de las investigaciones y aplicaciones del carbono [5]. En este mismo estudio se reconocen varias áreas con mucho potencial para el caso de nanomateriales, y también se presentan las dificultades que este tipo de estructuras pueden tener con respecto a la toxicidad para los humanos y los posibles daños al medio ambiente, si su fabricación, desarrollo y uso de estos nanocarbons no se hace de manera responsable y en forma segura [5]. Por esta situación, es muy importante estudiar las interacciones de los nanomateriales de carbono con los seres vivos en general y, en particular, los daños biológicos que los nanotubos de carbono dopados y sin dopar pueden causar. El dopaje de MWCNTs con nitrógeno, es decir la incorporación de un átomo de nitrógeno en las redes grafiticas de los MWCNT ayuda, por ejemplo, a mejorar la reactividad química de la superficie. Recientemente, y con el fin de dilucidar la bioactividad de los nanotubos de carbono de múltiples capas dopados con nitrógeno (N-MWCNTs) en las células humanas, se estudiaron los efectos de sus propiedades físico-químicas en estos sistemas biológicos y se compararon con el caso de los conocidos MWCNT-7 [6]. En este sentido, la bibliografía recoge ejemplos en los que el dopaje con átomos de nitrógeno en las capas de carbono de los MWCNTs aumentó su biocompatibilidad [7]. Por otra parte, ya se ha mostrado que N-MWCNTs que habían sido previamente tratados con ácidos presentan citotoxicidad a altas dosis, es decir, su toxicidad depende directamente de su concentración [8]. También se ha investigado la citocompatibilidad y hemocompatibilidad de MWCNTs sin dopar y

N-MWCNTs sintetizados por deposición química en fase vapor [9]. En este caso los resultados mostraron que N-MWCNTs tienen una buena citocompatibilidad, pero presentan cierto grado de toxicidad en el curso del cultivo. Independientemente de los resultados que se han encontrado con respecto a la toxicidad de los nanotubos de carbono, es necesario plantear estrategias que permitan disminuir el efecto negativo que pudieran tener los nanotubos de carbono en un sistema biológico. Una de las rutas para hacer desaparecer a los nanotubos de carbono (NTC) toda vez que hayan cumplido con su misión, es su degradación mediante protocolos biológicos. Por tanto, implementando el uso de diferentes métodos de degradación de MWCNT se ha podido demostrar que los NTC pueden ser eliminados mediante el uso de enzimas [10-13]. Siguiendo la referencia [10], en este trabajo se ha estudiado la respuesta que los N-MWCNTs previamente funcionalizados tienen ante un tratamiento biológico usando la enzima peroxidasa de rábano (HRP por sus siglas en inglés) como eliminador de los nanotubos de carbono y usando como sustrato de la enzima el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Se encuentra que hay una mayor degradación cuando se realiza un tratamiento ácido a los nanotubos previo a su degradación enzimática.

#### METODOLOGIA

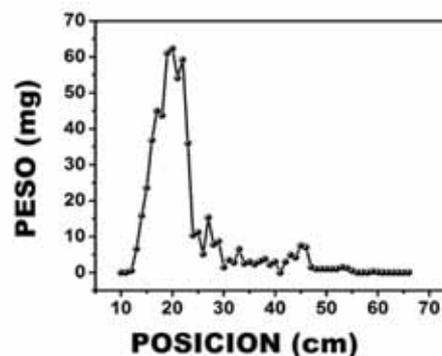
Los nanotubos de carbono de paredes múltiples dopados con nitrógeno fueron fabricados mediante la pirólisis de una disolución compuesta de ferroceno ( $Fe(C_5H_5)_2$ ) y de bencilamina ( $C_6H_5CH_2NH_2$ ) usando el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (*Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition*, AACVD, por sus siglas en inglés). La solución se preparó con 2.5% de ferroceno y 97.5% de bencilamina, ambas en peso. La bencilamina se utiliza para incluir átomos de nitrógeno a la red grafitica de los N-MWCNTs, aunque también es una fuente de átomos de carbono. En el caso del ferroceno, se utiliza para generar las nanopartículas de hierro o de carburo de hierro que son el catalizador para la producción de N-MWCNTs. El ferroceno también contribuye con átomos de carbono para la fabricación de estos nanotubos de carbono. El material depositado dentro del tubo de cuarzo, que es utilizado como reactor, se obtuvo raspando cuidadosamente centímetro por centímetro la superficie del tubo de cuarzo y se recogió en papel encerado que se utiliza para pesar. El material obtenido de cada centímetro, se pesa y se almacena en papel de aluminio para su posterior funcionalización y caracterización. Todas las muestras obtenidas después de la síntesis, de la funcionalización con ácidos y las degradadas se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido usando un microscopio Nanolab FEI Helios 600 que funciona a 5 kV. También se usó para la caracterización morfológica un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) de 300 kV FEI Tecnai F30 STWIN G2. La funcionalización química de los N-MWCNTs se realizó utilizando una mezcla acuosa 4 M de ácido

sulfúrico y ácido nítrico (3:1, v/v), dando un total de 400 ml de una mezcla homogénea. La relación entre los N-MWCNTs y la mezcla de ácido fue de 1 (x ml de ácido para x mg de N-MWCNTs). Esta sustancia se sometió a una agitación ultrasónica durante 30 minutos en un matraz Erlenmeyer. A continuación, se logró un lavado extensivo con agua destilada hasta que el valor pH de la solución estuvo alrededor de 7. El material obtenido después de este procedimiento se llamó N-MWCNTs-ox.

El procedimiento para la degradación enzimática fue el siguiente: i) 1 mg de N-MWCNTs-ox se mezcló con 1 ml de agua destilada en un vial de vidrio y se dispersó utilizando un mezclador ultrasónico; ii) con el fin de activar la enzima, 0,8 mg de enzima HRP se incorporaron a 1 ml de solución salina de fosfato (*Phosphate-buffered saline*, PBS por sus siglas en inglés) a un pH de 7,0 a 7,4; iii) 10  $\mu$ l de  $H_2O_2$  se añadieron como sustrato a una concentración de 80 mM; iv) las muestras se agitaron a 200 rpm durante 24 horas, pero a las 4, 6, 8, 10 y 12 horas se añadieron 250  $\mu$ l de  $H_2O_2$  para evitar la muerte y desactivación de la enzima. Las muestras se recogieron y se lavaron con agua desionizada con la finalidad de detener la reacción catalítica. El producto obtenido después de este proceso se denomina N-MWCNTs-ox-e. Las diferentes muestras se prepararon para caracterizarlas mediante SEM y TEM.

#### RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 1 se muestra el perfil de los pesos obtenidos de cada centímetro que se raspó en el interior del tubo de cuarzo, el cual se utilizó para la síntesis de N-MWCNT. El máximo valor para el peso se obtuvo en la región entre los centímetros 21 y 23. Se observa un segundo pico entre los centímetros 41 y 43, pero el rendimiento no es tan pronunciado. Nótese que la zona que rodea al máximo contiene la mayor parte de la muestra.

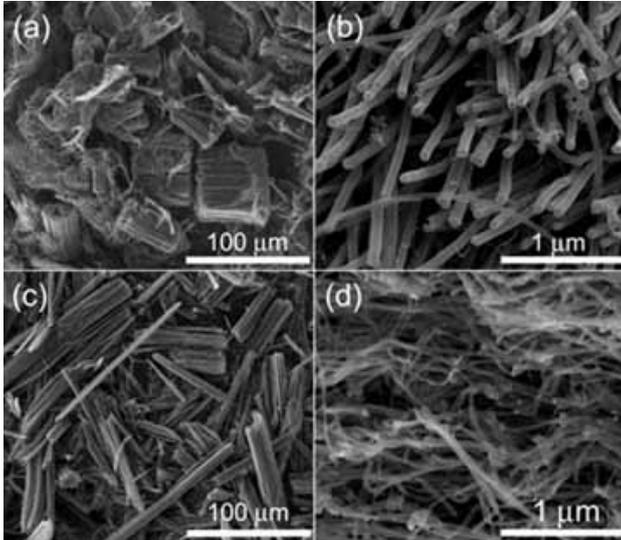


**Figura 1.** Perfil de los pesos de los N-MWCNT obtenidos de cada centímetro del tubo de cuarzo utilizado como reactor para la síntesis.

**Figure 1:** Profile of the weights of N-MWCNT scratched from each centimeter of quartz tube used as reactor for the synthesis.

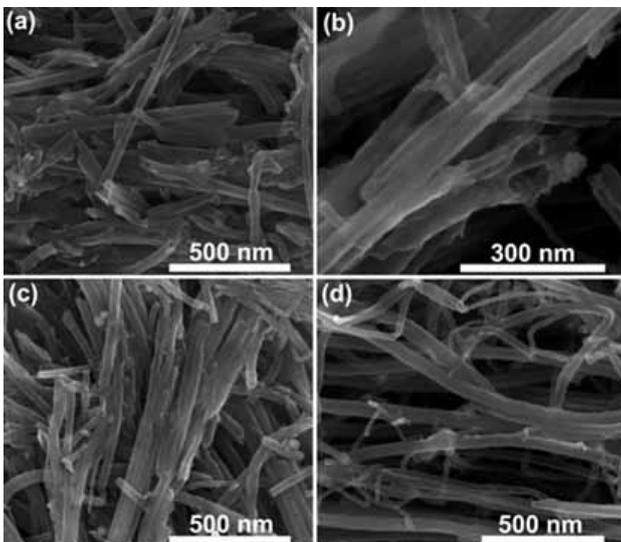
En la Figura 2 se muestran imágenes de microscopía de barrido (SEM por sus siglas en inglés) de los diferentes aspectos de los N-MWCNTs tal y como fueron obtenidos después de la síntesis en el caso del centímetro 15 (Figura 2a y Figura 2b) y del centímetro 23 (Figura 2c y Figura 2d). Se puede observar a partir de las imágenes SEM de baja

magnificación que las muestras que se obtuvieron en el centímetro 15 presentan nanotubos de carbono con diámetros mayores que en el caso del centímetro 23. Sin embargo, en las imágenes de alta magnificación de SEM (Figura 2b y Figura 2d) se observa que el diámetro de los nanotubos del centímetro 15 es más grande que el de los nanotubos fabricados en el centímetro 23.



**Figura 2.** Imágenes de SEM a baja y alta magnificación de N-MWCNTs crecidos en el centímetro 15 (a y c) y en el centímetro 23 (b y d).

**Figure 2.** SEM images at low and high magnification of N-MWCNTs grown on centimeter 15 (a and c) and on centimeter 23 (b and d).



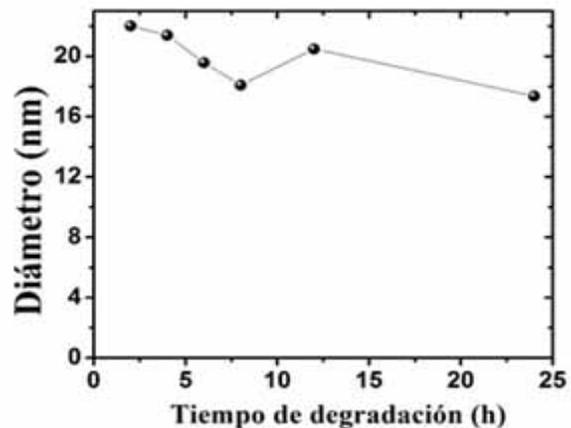
**Figura 3.** Imágenes de microscopía SEM presentando N-MWCNTs que después de haber sido sometidos a un proceso de oxidación se expusieron a un proceso de degradación enzimática. (a-d) presentan los casos de 2, 4, 8 y 12 horas de exposición a esta enzima, respectivamente.

**Figure 3.** SEM microscopy images showing nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes that after having been subjected to an oxidation process were exposed to an enzymatic degradation process. (a-d) show the cases of 4, 6, 8 and 12 hours of exposure to the enzyme, respectively.

En la Figura 3 se muestran imágenes SEM de las diferentes muestras que se han sometido a tratamientos ácidos y tratamientos con la enzima HRP. En la Figura 3a se observan nanotubos muy pequeños de, aproximadamente, 2 micras de longitud. Algunos de ellos están carcomidos (ver flecha). Nótese que a 4 horas de exposición con

las enzimas HRP los N-MWCNTs se observan severamente dañados. La Figura 3b muestra N-MWCNTs expuestos a un tratamiento enzimático durante 6 horas. Los N-MWCNTs presentan grandes orificios y diámetros no uniformes. A 8 horas de exposición (ver Figura 3c) los N-MWCNT además de poseer longitudes muy pequeñas, parecen tener un diámetro menor. Aparentemente no hay mucho cambio en los N-MWCNTs después de estar 12 horas expuestos a la enzima HRP. Sin embargo, parece que hay presentes nanotubos muy delgados (ver Figura 3d).

La Figura 4 muestra los resultados de las mediciones de los diámetros de las diferentes caracterizaciones SEM para los diversos casos analizados. Se observa que, en general, el diámetro tiende a decrecer a medida que la exposición de los N-MWCNTs es más larga, aunque en el caso de 12 horas aparentemente hay un incremento del diámetro. Desconocemos la razón por la cual este comportamiento pudo haberse dado y estudios más detallados son necesarios para dilucidar tal situación.

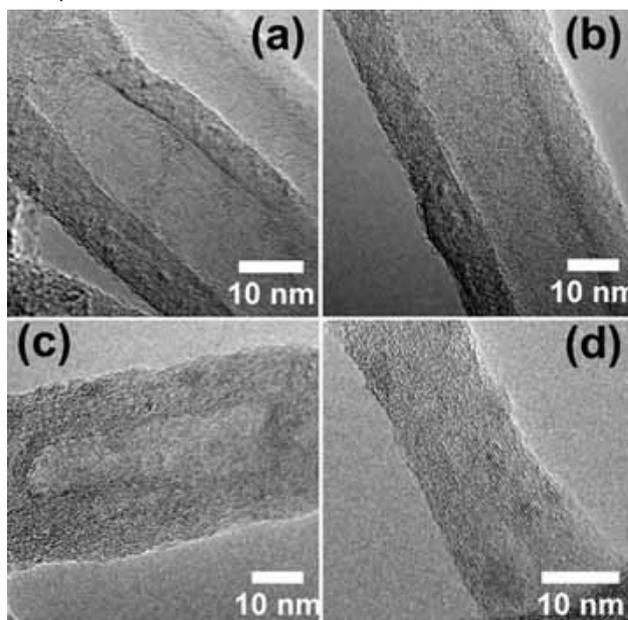


**Figura 4.** Grafica de diámetros de N-MWCNTs contra tiempo de exposición enzimática. Cada punto representa el promedio de más de 100 mediciones de diámetros en imágenes SEM obtenidas en cada caso.

**Figure 4.** Plot of diameters of N-MWCNTs versus enzyme exposure time. Each point represents the average of over 100 diameter measurements obtained from SEM images corresponding to each case.

La Figura 5 presenta imágenes TEM de N-MWCNTs prístinos (de partida), (Figura 5a); después de un tratamiento ácido (Figura. 5b); después de estar expuestos a una degradación enzimática durante 4 horas (Figura 5c); y después de estar expuestos a degradación enzimática durante 8 horas (Figura 5d). En la Figura 5a los N-MWCNTs presentan su morfología típica tipo bambú con compartimentos separados por una multicapa delgada de carbono. Nótese que su superficie a veces contiene algunas capas de carbono onduladas. En la Figura 5b los N-MWCNTs se caracterizaron después del tratamiento ácido al que fueron sometidos para las pruebas de degradación. En este caso se observan algunos pequeños cambios en su superficie; en algunos casos las capas externas del nanotubo se distinguen bien a esta magnificación y están un poco desgarradas (ver parte superior derecha). La Figura 5c muestra los N-MWCNT después de que estuvieron bajo un proceso de degradación enzimática durante

4 horas. Estos nanotubos presentan deformación en su estructura, su superficie está dañada y los compartimentos también se ven afectados; las capas de carbono a veces se interrumpen y la superficie (6 u 8 capas) se observa también seriamente dañada (véase la Figura 5c). Si los N-MWCNT se exponen durante 4 horas más a la enzima HRP, los daños estructurales de los N-MWCNTs son severos (ver Figura 5d). Es posible observar que el diámetro se reduce y el compartimento a veces se elimina. También es posible observar daños graves en los compartimentos.



**Figure 5.** HRTEM images of N-MWCNT in different situations: (a) pristine; (b) after acid treatment; (c) after 4 hours of enzymatic degradation; (d) after 8 hours of enzymatic degradation.

**Figure 5.** HRTEM imágenes de N - MWCNT en diferentes situaciones: (a) prístino; (b) después de tratamiento con ácido; (c) después de 4 horas de la degradación enzimática; (d) después de 8 horas de la degradación enzimática.

## CONCLUSIONES

Los nanotubos N-MWCNTs se sometieron a un tratamiento ácido para quitarles impurezas y carbono amorfo. Este tipo de estructuras son las que pueden ser usadas para diferentes aplicaciones. Es por tanto menester que este tipo de nanotubos sean estudiados en su respuesta a la degradación enzimática. En este trabajo se muestra como tras la exposición a enzimas HRP, los N-MWCNTs sufren cambios morfológicos que dan lugar a superficies carcomidas y a la aparición de huecos en las paredes del NTC. En este trabajo se investigó la degradación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante la utilización de la enzima HRP. Se demostró que la enzima ataca y elimina átomos de carbono de la superficie de la nanotubos, ocasionando daños importantes en las paredes grafiticas. También demostramos que los daños estructurales en los nanotubos pueden ser controlados por los tiempos de exposición con la enzima.

## AGRADECIMIENTOS

GAT agradece al IPICYT por las facilidades prestadas para realizar esta investigación. EMS agradece al proyecto CONACYT CB-2013-220744.

Los autores agradecen al LINAN y al IPICYT por las facilidades otorgadas para una caracterización completa. También agradecemos a M.C. Beatriz A. Rivera-Escoto, a la Dra. Gladis J. Labrada-Delgado, a la Dra. Ana Iris Peña-Maldonado, y al Dr. Héctor G. Silva-Pereyra por su asistencia técnica.

## REFERENCIAS

### Artículos de revistas científicas.

- [1] <http://www.psr.org/environment-and-health/environmental-health-policyinstitute/responses/iarcs-review-carbon-nanotubes.html>.
- [2] Davenport M. Twists and Shouts: A nanotube Story. *ChemEng News* 2015; 93(23):10-15.
- [3] Munoz-Sandoval E. Trends in nanoscience, nanotechnology and carbon nanotubes: a bibliometric approach. *J Nanopart Res* 2013; 16(1): 2152.
- [4] De Volder MFL, Tawfik SH, Baughman RH, Hart AJ. Carbon Nanotubes: Present and future commercial applications. *Science* 2013, 339:535-539.
- [5] Zhang J, Terrones M, Park CR, Mukherjee R, Monthioux M, Koratkar N, Kim YS, Hurt R, Frackowiak E, Enoki T, Chen Y, Bianco A. Carbon science in 2016: status, challenges and perspectives. *Carbon* 2016; 98:708-732.
- [6] Mihalchik AL, Ding W, Porter DW, McLoughlin C, Schwegler D, Sisler JD, Stefaniak AB, Snyder-Talkington BN, Cruz-Silva R, Terrones M, Tsuruoka S, Endo M, Castranova V, Qian Y. Effects of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes compared to pristine multi-walled carbon nanotubes on human small airway epithelial cells. *Toxicology* 2015, 333, 25.
- [7] Terrones M. Synthesis, toxicity and applications of doped carbon nanotubes. *Acta Microscopica* 2007; 16 (1-2):33-34.
- [8] Munguía-Lopez JG, Muñoz-Sandoval E, Ortiz-Medina J, Rodríguez-Macias FJ, De Leon-Rodríguez A. Effects of nitrogen-doped Multiwall Carbon Nanotubes on Murine fibroblasts. *J Nanomater* 2015; 801606.
- [9] Zhao ML, Li DJ, Yuan L, Yue YC, Liu H, Sun X. Differences in cytocompatibility and hemocompatibility between carbon nanotubes and nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon* 2011; 49(9); 3125-3133.
- [10] Zhao Y, Allen BL, Star A. Enzymatic degradation of multiwalled carbon nanotubes. *J Phys ChemA* 2011;115(34):9536-9544.
- [11] Modugno G, Ksar F, Battigelli A, Russier J, Lonchambon P, Eleto da Silva E, Ménard-Moyon C, Soulac B, Galibert A-M, Pinault M, Flahaut E, Mayne-L'Hermite M, Bianco A. A comparative study on the enzymatic biodegradability of covalently functionalized double- and multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2016; 100:367-374.
- [12] Bussy C, Hadad, PM, Bianco A, Kostarelos K. Intracellular degradation of chemically functionalized carbon nanotubes using a long-term primary microglial culture model. *Nanoscale* 2016;8:590-601.
- [13] Sureshbabu AR, Kurapati R, Russier J, Ménard-Moyon C, Bartolini I, Meneghetti K, Kostarelos, Bianco A. Degradation-by-design: Surface modification with functional substrates that enhance the enzymatic degradation of carbon nanotubes. *Biomaterials* 2015; 72:20-28.

# Effect of pyrolysis temperature and microwave frequency on dielectric properties of lignocellulosic material used as carbon precursor

## Efecto de la temperatura de pirólisis y la frecuencia de radiación de microondas en las propiedades dieléctricas de un residuo lignocelulósico usado como precursor de carbón

G. Durán-Jiménez<sup>1</sup>, V. Hernández-Montoya<sup>1\*</sup>, S. Kingman<sup>2</sup>, T. Monti<sup>2</sup>, E. Binner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 20256 Aguascalientes, México

<sup>2</sup>Microwave Process Engineering Research Group, Energy and Sustainability Research Division, Faculty of Engineering, University of Nottingham, University Park, Nottingham, NG7 2RD, United Kingdom

\*Corresponding author: [virginia.hernandez@yahoo.com.mx](mailto:virginia.hernandez@yahoo.com.mx)

### Abstract

In the present work the determination of dielectric properties of one lignocellulosic waste used in the preparation of carbon was studied using the cavity perturbation method. Dependence of dielectric properties of material with respect to temperature and radiation frequency were analyzed from room temperature to 650 °C and at frequencies in the range of 396-2989 MHz. Microwave absorption was found to be low at low temperatures. However, absorption increases in the region in which the carbon is formed. The results indicate that the carbonization of biomass is necessary to increase the absorption of microwave radiation, and the effective use of microwave assisted technology in the process of activation and regeneration is possible using carbon.

### Resumen

En el presente proyecto de investigación se estudió la determinación de las propiedades dieléctricas de un residuo lignocelulósico usado en la preparación de carbón mediante la técnica de perturbación de la cavidad. La dependencia de las propiedades dieléctricas del material con respecto a la temperatura y a la frecuencia de radiación fue estudiada desde temperatura ambiente hasta 650 °C a frecuencias en el intervalo de 396 a 2989 MHz. Se encontró que a temperaturas bajas, la absorción de microondas es baja. Sin embargo, la absorción incrementa en la región en la que se forma el carbón. Los resultados permiten establecer que es necesaria la carbonización de la biomasa para incrementar la absorción de radiación de microondas y que, empleando el carbón, es posible el uso eficaz de la tecnología asistida por microondas para procesos de activación y regeneración del mismo.

### 1. Introducción

La biomasa se ha convertido en una fuente natural importante en procesos de preparación de carbón activado debido a su bajo costo. Efectos como rampa de calentamiento, métodos de activación, temperatura y métodos de calentamiento han sido estudiados exhaustivamente. Específicamente, la preparación de carbones activados con radiación de

microondas ha cobrado gran interés en la comunidad científica por los resultados prometedores que se han obtenido. Sin embargo, en la bibliografía es recurrente observar la ausencia o poco entendimiento de los mecanismos involucrados en el calentamiento por microondas y el efecto que tiene sobre la biomasa. En este sentido, las propiedades dieléctricas del material determinarán en gran medida el grado de absorción de microondas, y su conocimiento es fundamental en la aplicación de esta tecnología [1]. Aunado a lo anterior, el entendimiento de los efectos que tiene la composición del material, la temperatura y la frecuencia de microondas es imprescindible, ya que éstos determinan los factores de diseño, implementación y escalamiento de los procesos industriales de preparación y/o modificación de materiales usando radiación de microondas.

En años recientes ha sido demostrado que la absorción de radiación de microondas es dependiente de las propiedades dieléctricas del material. En trabajos previos se ha establecido la baja absorción de microondas en la biomasa y que ésta incrementa cuando el material es completamente carbonizado. A pesar de ello, la mayoría de los trabajos publicados describen las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente y son escasos los reportes que demuestran la dependencia de las propiedades dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia de radiación de microondas empleada [2]. Particularmente, en procesos de preparación de carbón activado por microondas el conocimiento del perfil dieléctrico en función de la temperatura permite establecer la viabilidad de la aplicación de dicho calentamiento. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se describe la caracterización dieléctrica de un precursor de carbón (cáscara de nuez pecanera), en función de la temperatura de pirólisis y en el intervalo de frecuencias que va desde 395 MHz a 2989 MHz.

### 2. Determinación de las propiedades dieléctricas

La respuesta dieléctrica que tiene un material a la energía electromagnética puede ser cuantificada por sus propiedades dieléctricas, y éstas son representadas por la permisividad compleja la cual está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon^* = \varepsilon_0 (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (1)$$

Donde  $\varepsilon_0$  es la permisividad del libre espacio ( $8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ),  $\varepsilon^*$  es la permisividad compleja, y  $j$  es una unidad imaginaria ( $j^2 = -1$ ). La permisividad compleja está compuesta por dos componentes: la constante dieléctrica,  $\varepsilon'$ , la cual es una medida de la habilidad de un material para ser polarizado y almacenar energía, y el factor de pérdida dieléctrica,  $\varepsilon''$ , la cual representa la habilidad de un material para disipar la energía almacenada en calor. El factor de pérdida dieléctrica describe diversos mecanismos de interacción: dipolares, electrónicos, atómicos, y de Maxwell-Wanger; todos son dependientes de la frecuencia. La habilidad que tiene un material para convertir ondas electromagnéticas en calor a una específica frecuencia se representa con la tangente de pérdida dieléctrica, la cual es el coeficiente del factor de pérdida dieléctrica y la constante dieléctrica ( $\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ ).

En el presente trabajo, las propiedades dieléctricas de la cáscara de nuez fueron obtenidas usando la técnica de perturbación de la cavidad. De manera general en la Figura 1 se muestra un esquema del sistema utilizado. Particularmente, una cantidad conocida de muestra fue introducida en un tubo de cuarzo de 3 milímetros de diámetro interno y fue empaquetada con extremo cuidado con la finalidad de obtener una densidad de empaquetamiento homogénea entre cada réplica. Adicionalmente, se empleó un horno localizado en la parte superior de la cavidad, en el cual la muestra fue calentada hasta el valor de temperatura deseado. Una vez alcanzada la temperatura, un motor automático movió rápidamente el tubo a la posición de la

cavidad en donde, mediante un analizador de redes vectoriales, se determinó el cambio en la frecuencia y el valor resultante del factor  $Q$  del tubo vacío respecto al tubo con la muestra. Los valores de la constante dieléctrica y el factor de pérdida dieléctrica fueron procesados utilizando ecuaciones de Maxwell derivadas de la teoría de perturbación:

$$\varepsilon' = 1 + 2 \left( J_1^2(X_{l,m}) \right) \left( \frac{V_0}{V_s} \right) \left( \frac{f_0 - f_1}{f_0} \right) \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \left( J_1^2(X_{l,m}) \right) \left( \frac{V_0}{V_s} \right) \left( \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (3)$$

Donde  $J_1$  = primer orden de la función de Bessel,  $(X_{l,m}) = n\pi h$  es la raíz de primer orden de la función de Bessel,  $V_0$  = volumen de la cavidad ( $\text{mm}^3$ ),  $V_s$  = volumen de la muestra ( $\text{mm}^3$ ),  $f_0$  = frecuencia resonante de la cavidad vacía (GHz),  $f_1$  = frecuencia resonante de la cavidad cargada con muestra (GHz),  $Q_0$  = factor Q de la cavidad vacía,  $Q_1$  = factor Q de la cavidad cargada con muestra.

### 3. Resultados

Los resultados de las propiedades dieléctricas de la cáscara de nuez obtenidos desde temperatura ambiente hasta  $650^\circ\text{C}$  a diferentes frecuencias de radiación de microondas se muestran en la Figura 2. Es evidente que las propiedades dieléctricas del material son altamente dependientes de la temperatura y la frecuencia. Se observa que, tanto para la constante dieléctrica ( $\varepsilon'$ ), como para el factor de pérdida dieléctrica ( $\varepsilon''$ ), hay un máximo a una temperatura de  $650^\circ\text{C}$ . En general, se pueden distinguir tres regiones de cambio. La primera va

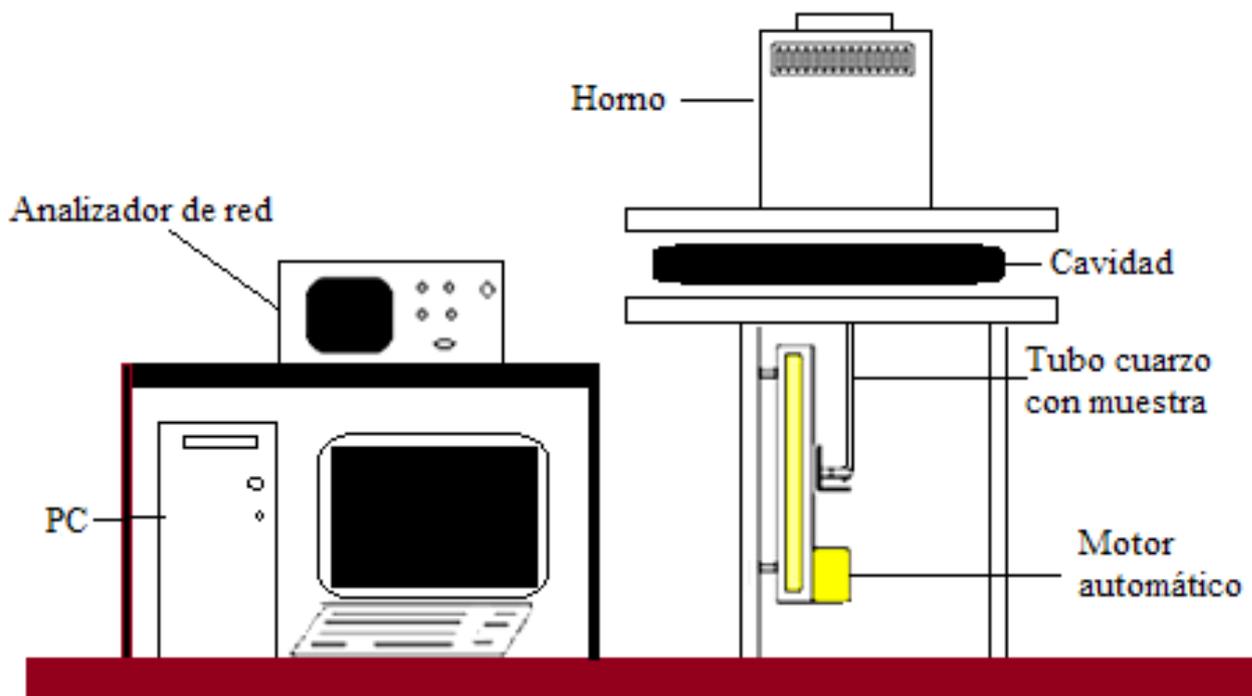


Figura. 1 Representación esquemática de la técnica de perturbación de cavidad

Figure. 1 Schematic representation of the cavity perturbation technique

desde temperatura ambiente hasta los 100 °C, y en ella existe un incremento del factor de pérdida dieléctrica y la constante dieléctrica, el cual se relaciona con la pérdida de humedad del material. La segunda región se observa en un rango de 100 °C hasta a 500 °C; en esta etapa, las propiedades dieléctricas experimentan un decremento paulatino, como resultado de la descomposición química de la biomasa. Específicamente en esta región se lleva a cabo la volatilización de compuestos de baja estabilidad térmica. El decremento en las propiedades dieléctricas más significativo se lleva a cabo en la región de 300 a 350 °C, temperatura a la cual se asocia la descomposición de celulosa [3]. La tercera región corresponde a la formación de carbono a temperaturas entre 550 y 650 °C. Particularmente, en la literatura se ha reportado que la biomasa en general es un material cuyo grado de absorción de microondas es muy pobre. Sin embargo, los resultados de la presente investigación permiten establecer que la absorción de radiación incrementa en la etapa de formación de carbón. El incremento en las propiedades dieléctricas del material, y el grado de conversión de energía de microondas de la cáscara de nuez en ésta tercera etapa, es atribuido a la eliminación de la barrera eléctrica aislante que existe en el material, y que es eliminada como resultado de la carbonización que experimenta la biomasa. A partir de la transformación del residuo lignocelulósico en un material carbonizado, el grado de ordenamiento en la estructura del material y la conductividad aumentan, lo que se traduce en el incremento en la absorción de la radiación de microondas. Lo anterior ha permitido establecer que es posible utilizar carbón, por ejemplo carbones bituminosos, carbón pirolizado a partir de biomasa y grafito, como agentes absorbentes de radiación de microondas en diversas áreas de aplicación.

Adicionalmente, en la Figura 2 se observa que las propiedades dieléctricas del material son

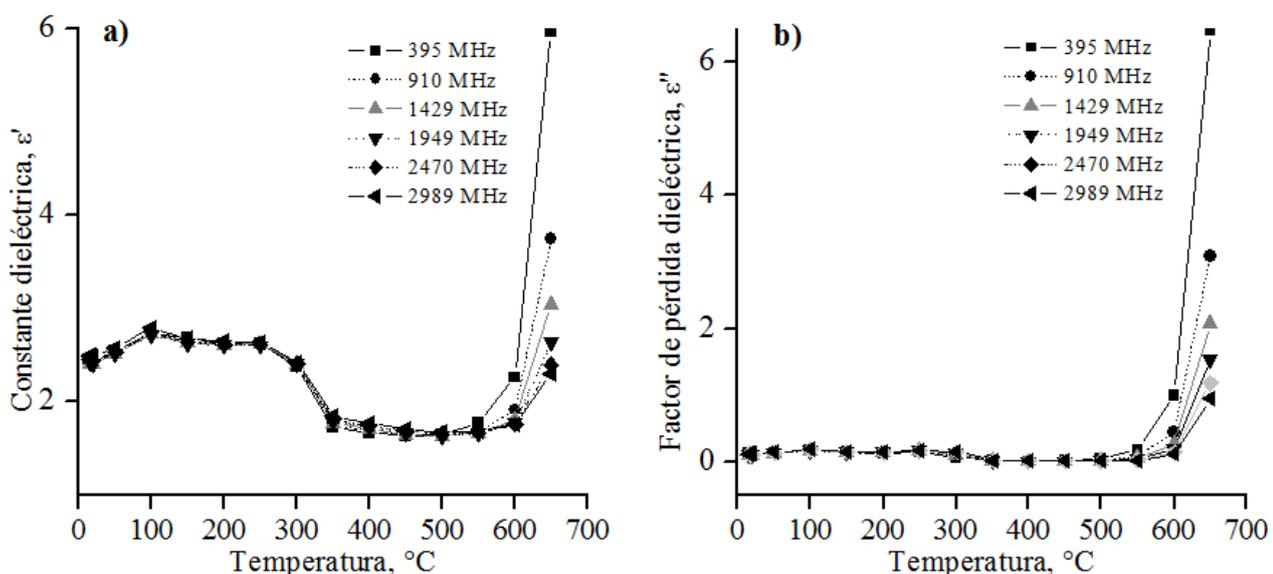
relativamente dependientes de la frecuencia empleada. Este comportamiento es importante debido a que existen diferencias significativas en la región de carbonización de la biomasa. Actualmente, las frecuencias que se emplean comercialmente son 910 MHz y 2470 MHz. Es evidente que a una temperatura de 650 °C la constante dieléctrica a 910 MHz es mucho más grande que a 2470 MHz. Este comportamiento puede ser atribuido a la relación que existe entre la constante dieléctrica con la frecuencia descrita en la ecuación 2. Es importante resaltar que los resultados obtenidos en el presente trabajo son similares a los reportados para otro tipo de biomasa como el Alerce [4].

#### 4. Conclusiones

Las propiedades dieléctricas de la cáscara de nuez pecanera fueron determinadas en un rango de temperaturas y frecuencias de radiación de microondas. Se encontró que la biomasa es transparente a la radiación de microondas a bajas temperaturas como resultado de eliminación de humedad y compuestos volátiles. Sin embargo, cuando la biomasa es carbonizada, la absorción de microondas incrementa significativamente. Con los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que la cáscara de nuez, como precursor de carbón, debe ser sometida a un proceso de carbonización previo al tratamiento con microondas con la finalidad de que la absorción de microondas sea mayor durante el proceso de tratamiento.

#### 5. Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado por CONACyT (proyecto AGS-2012-C02-198207). Los autores agradecen especialmente al Dr. Jeremy Titman y al grupo de técnicos de la Universidad de Nottingham por su apoyo en el desarrollo de la presente investigación. Así mismo, Gabriela agradece el apoyo recibido por CONACyT con el número de beca 230257.



**Figura. 2.** Propiedades dieléctricas de cascara de nuez respecto a la temperatura y a la frecuencias desde 395 hasta 2989 MHz (a) constante dieléctrica, (b) factor de pérdida dieléctrica.

**Figure. 2.** Dielectric properties of nut shell against temperature at frequencies from 395 to 2989 MHz (a) relative dielectric constant, (b) relative loss factor.

## 6. Bibliografía

[1] Motasemi F, Salema AA, Afzal MT. Dielectric characterization of corn stover for microwave processing technology. *Fuel Processing Technology* 2015; 131:370-375.

[2] Navarrete A, Mato RB, Dimitrakis G, Lester E, Robinson JR, Cocero MJ. Measurement and estimation of aromatic plant dielectric properties. Application to low moisture rosemary. *Industrial Crops & Products* 2011; 33(3):697-703.

[3] Omar R, Idris A, Yunus R, Khalid K, Isma MIA. Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. *Fuel* 2011; 90(4):1536-1544.

[4] Robinson J, Dodds C, Stavriniades A, Kingman S, Katrib J, Wu Z. Microwave Pyrolysis of Biomass: Control of Process Parameters for High Pyrolysis Oil Yields and Enhanced Oil Quality. *Energy* 2015; 29:1701–1709.

# Reseña Tesis. Alternative anodic materials for the development of sustainable lithium-ion batteries.

N. Cuesta Pedrayes ( [n.cuesta@incar.csic.es](mailto:n.cuesta@incar.csic.es) )

Presented in December 2016 at Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo and developed at Instituto Nacional del Carbón (CSIC).

**Supervisors:** Ignacio Cameán Martínez (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo) and Alberto E. Ramos Alonso (Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real).

## OBJETIVES AND NOVELTY

Lithium-ion batteries (LIBs) are the most attractive and feasible alternative for the development of massive electrical energy storage systems to allow the implementation of renewable energy sources as well as the electric vehicle, thus contributing to the transition from an energy model based on fossil fuels to other more sustainable. Nevertheless, it is necessary to identify new environmentally friendly electrode materials (active materials, binders) capable of improving the LIBs performance without increasing the cost. Therefore, the Main Objective of this Thesis is to develop efficient anodes for LIBs to improve the energy and power of these devices as well as the battery life, reducing the environmental impact associated with their manufacture, use and subsequent recycling. To achieve this goal, the work is organized in three activities that are related to the following Specific Objectives:

- To prepare graphitic nanomaterials from biogas-derived carbon nanofibers with suitable structural, textural and electrical properties to be used as anodes in LIBs. The carbon nanofibers are produced by catalytic decomposition of biogas, a renewable energy source which has been exploited to this end for the first time.
- To substitute the fluorinated organic compounds, the binders in the anodes of LIBs, by natural bio-derived, water-soluble, harmful and biodegradable polymers known as hydrocolloids. These environmentally friendly biopolymers are basically employed in the food and pharmaceutical industrial sectors, therefore, the proposed application is absolutely innovative, and would also allow the opening of new markets for these products in the field of energy.
- To prepare silicon/biogas-derived carbon nanofibers *composite* materials, through an easily scalable procedure, to be further used as anodes for high-power lithium-ion batteries.

## RESULTS

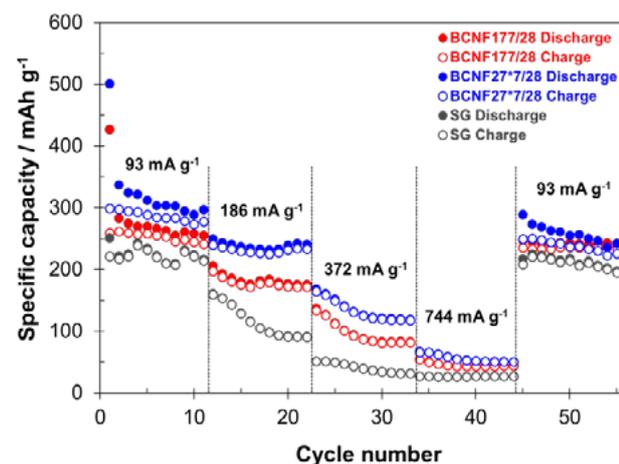
In a first activity, graphitic nanomaterials (graphite nanofibers) with a highly-developed tri-dimensional structure and low porosity (**Table 1**) were achieved by heat treatment at high temperatures of carbon nanofibers produced in the catalytic decomposition of biogas.

Specifically, more structurally ordered materials were obtained from carbon nanofibers by adding silica because of the catalytic effect of the silicon in the presence of the inherent nickel and cobalt

metals. Furthermore, it appeared that the fishbone microstructure facilitates the graphitization of the carbon nanofibers. The graphite nanofibers were further tested as anode active material for lithium-ion batteries. Provided comparable development of the crystalline structure, particularly the crystal thickness (a key factor as regards lithium intercalation), the electrochemical performance of these nanomaterials, in terms of specific capacity ( $\sim 250 \text{ mAh g}^{-1}$ , after 50 cycles at  $37.2 \text{ mA g}^{-1}$ ), capacity retention (70-80 %) and cycling efficiency (100%), is comparable, or even superior at high-density currents (**Fig. 1**), to that of oil-derived micrometric graphite, which is used on a large scale for LIBs. Therefore, this result can be associated with the nanometric particle size as well as the larger surface area of the graphite nanofibers which, respectively, reduces the diffusion time of the lithium ions for the intercalation/de-intercalation processes, allowing faster charge/discharge rates, and increases the contact area at the anode active material/electrolyte interface which may improve the lithium ions access, i. e. charge transfer reaction. By contrast, the larger surface area of the graphite nanofibers leads to higher irreversible consumption of lithium ions during the SEI formation.

**Table 1.** Interlayer distance  $d_{002}$ , crystallite sizes  $L_c$  and  $L_a$ , and surface area  $S_{\text{BET}}$  of graphite nanofibers (BCNF) and reference graphite (SG).

Material	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
BCNF167/28	0.3362	35.4	99.6	21
BCNF177/28	0.3360	46.8	>100	33
BCNF267/28	0.3370	21.6	55.9	37
BCNF277/28	0.3364	31.1	62.9	45
BCNF27*7/28	0.3363	48.3	>100	36
SG	0.3360	47.0	99.5	5



**Fig. 1.** Cycling performance of graphite nanofibers and reference graphite at different electrical current densities.

Afterwards, a series of hydrocolloids were investigated as potential alternative binders to replace the polyvinylidene difluoride (PVDF), a synthetic fluorinated polymer, used in the graphite anodes of the commercial LIBs, namely agar-agar (AA), carrageenan (CAR) and guar gum (GG) which have not been investigated for this application previously, sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC), sodium alginate (Na-ALG), xanthan gum (GX) and gum arabic (GA). All of them proved to be thermally and electrochemically stable in the range of temperatures and potentials in which these batteries operate as assessed by thermogravimetric analysis cyclic voltammetry, respectively. Focusing on hydrocolloid concentration and nature, the electrochemical response of graphite electrodes containing those of linear structure (Na-Alg, Na-CMC, GG, GX) at 5 wt% was comparable or slightly superior to that of electrodes with 8 wt% of PVDF as binder. Capacities up to 300 mAh g<sup>-1</sup> and capacity retentions of 100 % were measured for graphite anodes using these hydrocolloids at electrical current density of 37.2 mA g<sup>-1</sup>. Furthermore, they showed good rate performance on increasing electrical current density, particularly from 37.2 mA g<sup>-1</sup> to 186 mA g<sup>-1</sup>, providing up to 190 mAh g<sup>-1</sup> at the last one which is comparable to that of PVDF-based graphite electrode (Fig. 2).

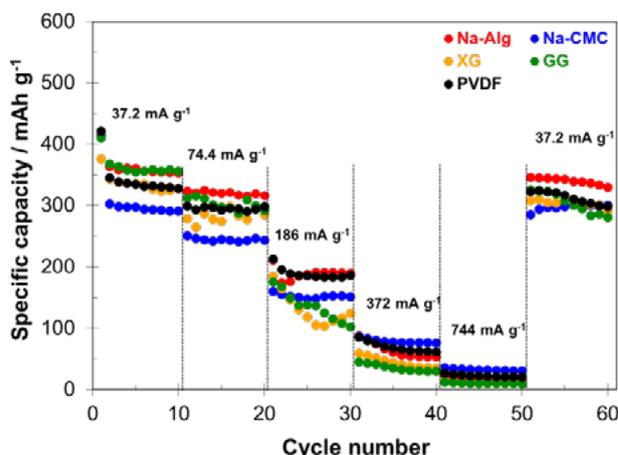


Fig. 2. Cycling performance at variable electrical current density of graphite electrodes with 5 wt% of Na-CMC, Na-ALG, XG and GG, or 8 wt% of PVDF.

Finally, silicon/carbon nanofibers composites were prepared by different methods and they were used as active mixtures in the electrodes, taking advantage of the theoretical capacity of silicon, which is 10 times higher than that of graphite, and the capability of the nanofibers to act as a matrix to accommodate the volume changes associated with the lithiation/de-lithiation process in silicon, that causes a progressive degradation of the electrode. Once the electrode preparation was optimized in terms of type and ratio of the different components (Si/C active mixture, binder, conductive additive), as well as the potential window applied during cycling, it can be concluded that the most suitable electrodes are those with an active mixture made up of nanosilicon/biogas-derived carbon nanofilaments with a certain surface area and porosity, Na-CMC as a binder and carbon black as a conductive additive. Thus, specific capacities up

to 2.5 times higher than the graphite electrode were registered, with comparable capacity retentions and efficiencies, or even up to 5 times higher at elevated density currents (Fig. 3), which implies an outstanding increment of the energy and power densities of the battery.

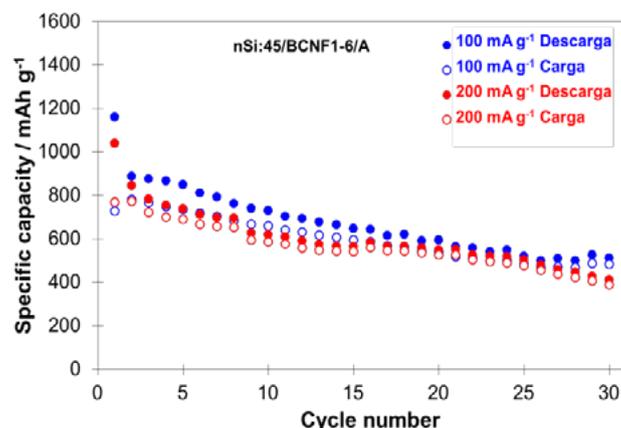


Fig. 3. Cycling performance of Si/carbon nanofiber composite electrode at 100 mA g<sup>-1</sup> and 200 mA g<sup>-1</sup>.

## CONCLUSIONS

The development of this work has allowed to identify a series of alternative active materials and binders for their use in the anodes of LIBs that improve the performance and, at the same time, reduce the environmental impact caused by these devices, thus contributing to the definitive implementation of the electric vehicle and the massive electrical energy storage systems in a sustainable way. The main conclusions drawn are detailed below:

- The preparation of graphite nanofibers by high-temperature heat treatment of biogas-derived carbon nanofibers and their subsequent use as active material in the anodes of LIBs is feasible. The electrochemical performance as anodes of these nanofibers is comparable (at low current densities) and even higher (at high current densities) to the micrometric oil-derived graphite that is massively used for this purpose in commercial LIBs.
- The use of the Na-CMC, Na-ALG, XG and GG hydrocolloids (the latter, never before considered for this purpose) as binders in graphite anodes of LIBs as a substitute of PVDF, is absolutely viable. Taking into account also the price and the possibility of using water instead of an organic solvent, the implementation of these hydrocolloids in commercial LIBs would mean a significant reduction of costs as well as the environmental impact associated with these devices.
- The use of biogas-derived carbon nanofibers as matrix and Na-CMC hydrocolloid as binder substantially improves the capacity retention of the silicon-based anodes, allowing to accommodate more easily the changes of volume that causes the lithiation/de-lithiation process in its structure. Moreover, all this has been possible through an easily scalable preparation process for the Si/C composites.

**RELATED PUBLICATIONS**

<sup>[1]</sup> de Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Arroyo J, Moreno F, Muñoz M, Monné C, Cameán I, Ramos A, Cuesta N, García AB. Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuel for SI engines and valuable nanocarbons. Int J Hydrogen Energy 2013; 38:15084-15091.

<sup>[2]</sup> Cuesta N, Cameán I, Ramos A, de Llobet S, García AB. Graphitic nanomaterials from biogas-derived carbon nanofibers. Fuel Process Technol 2016; 152:1-6.

<sup>[3]</sup> Cuesta N, Cameán I, Ramos A, García AB. Graphitized biogas-derived carbon nanofibers as anodes for lithium-ion batteries. Electrochim Acta 2016; 222:264-270.

<sup>[4]</sup> Cameán I, Cuesta N, de Llobet S, García AB, Moliner R, Pinilla JL, Ramos A, Suelves I. Patente Española P201331057, 2013.

<sup>[5]</sup> Cuesta N, Ramos A, Cameán I, Antuña C, García AB. Hydrocolloids as binders for graphite anodes of lithium-ion batteries. Electrochim Acta 2015; 155:140-147.

Full Thesis can be downloaded from

<http://hdl.handle.net/10261/143931>

# Reseña Tesis Doctoral. Carbon nanofilaments from catalytic decomposition of methane-rich streams as precursors of graphenic materials.

D. Torres ( [dtorres@icb.csic.es](mailto:dtorres@icb.csic.es) )

Presented in 2016, Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain.

**Supervisors:** I. Suelves Laiglesia (Instituto de Carboquímica, Zaragoza) and J.L. Pinilla Ibarz (Instituto de Carboquímica, Zaragoza).

## OBJECTIVES AND NOVELTY

The catalytic decomposition of methane-rich streams such as natural gas or biogas is a viable alternative to conventional  $H_2$  or syngas production processes such as steam or dry methane reforming. The formation of nanosized carbon materials as carbon nanofibers (CNF) or nanotubes (CNT) plays an important role in the economic feasibility of these processes. This Thesis work addresses the control of the morphology of the carbonaceous products obtained from catalytic decomposition of methane (CDM) and biogas (CDB) by catalysts design, and their transformation into graphene oxide-based materials through oxidation/exfoliation routes.

Thus, Ni and Fe-based catalysts were developed and used for fishbone-like CNF and multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) obtention, respectively. The subsequent transformation of these nanofilaments to graphene oxide-based materials was based on its chemical oxidation using the modified Hummers method and subsequent exfoliation by sonication. Resulting graphene materials with different chemical and morphological characteristics included: few-layer graphene oxide (FLGO) from both carbon nanofilaments types, and graphene oxide nanofibers (GONF) and graphene oxide quantum dots (GOQD) exclusively from CNF. The oxygen content of these materials was partially removed by hydrothermal reduction methods, resulting in the restoration of the graphene network. Furthermore, a novel and green reduction method based on the supercritical water

gasification of glycerol was developed, enhancing the reduction performance thanks to  $H_2$  and autogenous pressure generated.

On the other hand, an effective separation process based on degressive differential centrifugation was implemented for the separation by size and oxidation degree of the different fractions obtained by exfoliation of CNF: GONF, FLGO sheets and GOQD. This method produces GOQD in high weight yields with controllable photoluminescent properties by hydrothermal reduction treatments.

Figure 1 summarizes the graphene oxide- and reduced graphene oxide-based materials and oxidation/exfoliation routes of both types of nanofilaments addressed in this Thesis.

## RESULTS

### Carbon Nanotube Obtention and Derived Graphene-Based Materials

MWCNT were obtained by CDM using Fe and Fe-Mo massive catalysts with  $Al_2O_3$  or MgO as textural promoter. These catalysts were developed and tested in thermobalance determining their optimum formulation, including the effect of Mo doping, and their optimum operating temperature range. The scaling-up was carried out in semi-pilot installations based on rotary and fluidized bed reactors using massive Fe-based catalysts. The behavior of the catalysts in thermobalance was reproduced on this scale, reaching carbon yields of  $0.53 \text{ g}_C \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$  for FeMo/ $Al_2O_3$  at 750 °C in the rotary bed reactor,

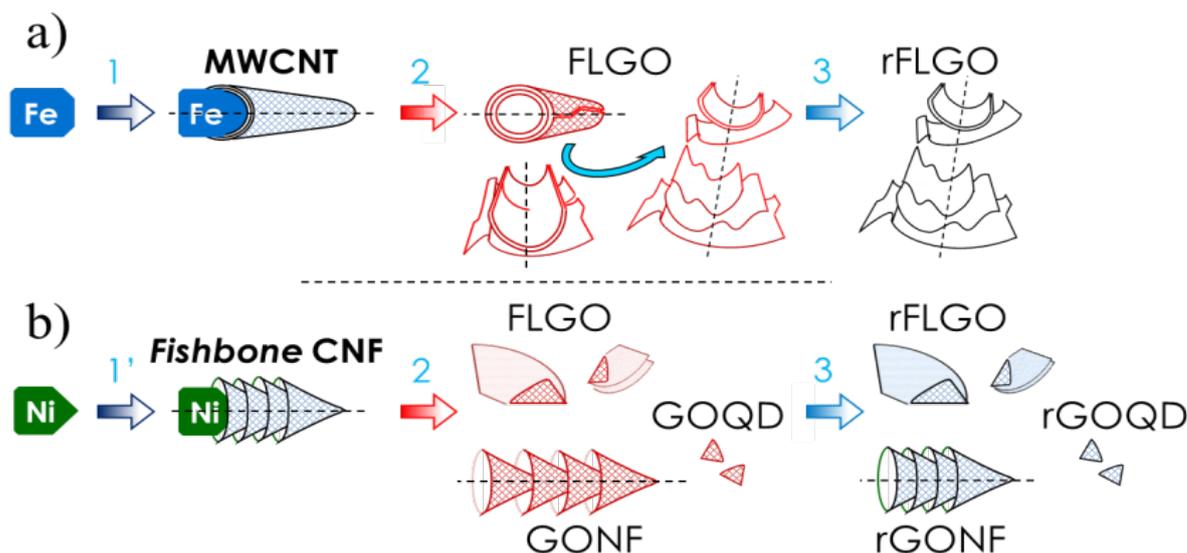


Figure 1. Graphene oxide- and reduced graphene oxide-based materials obtained after (2) oxidation/exfoliation and subsequent (3) hydrothermal reduction, respectively, of a) MWCNT grown from Fe catalysts by (1) CDM and b) fishbone-type CNF grown from Ni catalysts by (1') CDB.

and 0.60 to 0.80  $\text{g}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  at 800 °C in the fluidized bed reactor. Regarding the carbon nanofilaments characterization, the use of Fe and FeMo catalysts mainly promoted the formation of straight and bamboo (discontinuous hollow core) type MWCNT (see Figure 2a-b), with high degree of graphitization and specific surface areas around 70120  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Fragmentation of the active metal particles takes place during the CDM resulting in bamboo type structures and the deactivation of the catalyst by encapsulation. Regarding the scaling effect, no significant differences was observed in the characteristics of carbon nanotubes produced. Textural promoters and Fe/Mo ratio had an influence on morphology and diameter distribution of the carbon nanofilaments: higher Fe/Mo ratio resulted in narrower carbon nanotubes.

Homogeneous dispersions of FLGO with a high edge/basal planes ratio were obtained by oxidation/exfoliation of unpurified MWCNT. Characterization of the materials produced with different oxidation degrees clearly showed the surface functional groups evolution during oxidation and structural and morphological changes. The stepwise process of oxidation and exfoliation of graphene layers from MWCNT was found to proceed via the formation of phenol and ether groups, with the subsequent opening of the outer walls and the formation of carbonyl groups. Subsequent exfoliation of graphene planes resulted in the exposure of new planes to further oxidation. In Figure 2c, a partially opened MWCNT can be observed. The full opening of the MWCNT resulted in FLGO sheets (see Figure 2d) from a  $\text{KMnO}_4/\text{MWCNT}$  ratio of 6. Higher oxidation ratio resulted in the shortening in size of these fragments. On the other hand, larger diameter nanotubes were easier to open completely than the narrower ones due to the higher defects content, including oxygen-containing functionalities and structural defects, which disrupt the  $\text{sp}^2$ -carbon network of exposed graphene layers. On the contrary, narrower nanotubes ( $\text{Ø} = 8.6 \pm 3.3$  nm) were more graphitic and straighter than larger ones ( $\text{Ø} = 17.7 \pm 11.9$  nm), and led to FLGO sheets presenting non-oxidized graphite stacking, lower

specific surface area and higher thermostability.

A green and efficient hydrothermal method based on the supercritical water gasification of glycerol was developed to reduce FLGO sheets. In this manner, reduction of FLGO and valorization of glycerol was jointly achieved, obtaining at 400 °C rFLGO (see Figure 2e) with a C/O ratio of 29.1, well above those of the traditionally hazardous hydrazine-based methods (C/O  $\sim 10.311.5$ ). It was demonstrated that the  $\text{sp}^2$  conjugated graphene network was restored through the removal of basal oxygenated groups. In addition,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and CO gases and valuable liquids products were recovered. The  $\text{H}_2$  produced by glycerol gasification enhanced the FLGO reduction in supercritical water, achieving larger oxygen removal that the recently reported process of reduction by water or fluids in supercritical conditions.

### Carbon Nanofiber Obtention and Derived Graphene-Based Materials

Fishbone CNF (see Figure 3a) were obtained by DCB using a  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. As a result of the oxidation/exfoliation process (as shown in the Figure 1b), GONF (Figure 3b), FLGO sheets (Figure 3c) and GOQD (Figure 3d-e) were obtained and successfully separated by degressive differential centrifugation. Decreasing velocities minimizes the entrainment of the small particles along with the larger ones, maximizing the weight yield of the complete centrifugation process. A fraction with a yield as high as 42 wt. % led to photoluminescence response, including GOQD or GObased fractions with active  $\text{sp}^2$  domains. Isolated GOQD showed an excitation-dependent photoluminescent emission with a maximum at 578 nm (yellow) for an excitation of 455 nm. Hydrothermal reduction blue shifted the photoluminescence response to the violet light region (448 nm at an excitation of 330 nm) after partial removal of hydroxyl and epoxide groups from basal planes and recovering of graphene network. The photoluminescence quantum yield was dependent on the size and the oxidation state, being the maxima at 5.5 and 7.0 % for GOQD and rGOQD, respectively, in supernatants at 14800 rpm.

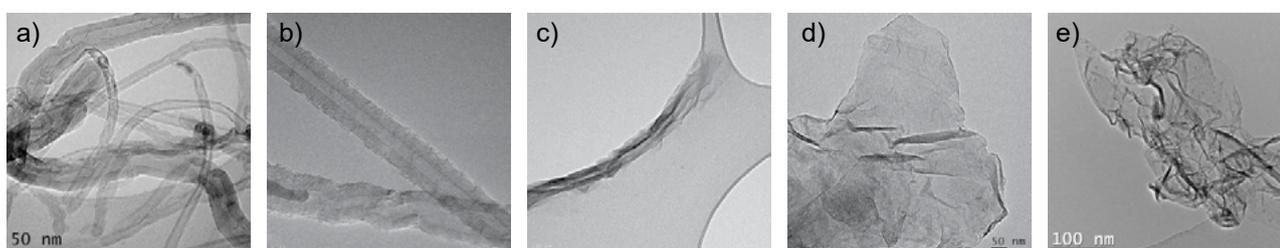


Figure 2. TEM images of a-b) MWCNT, c) partially-exfoliated MWCNT, d) FLGO and e) rFLGO.

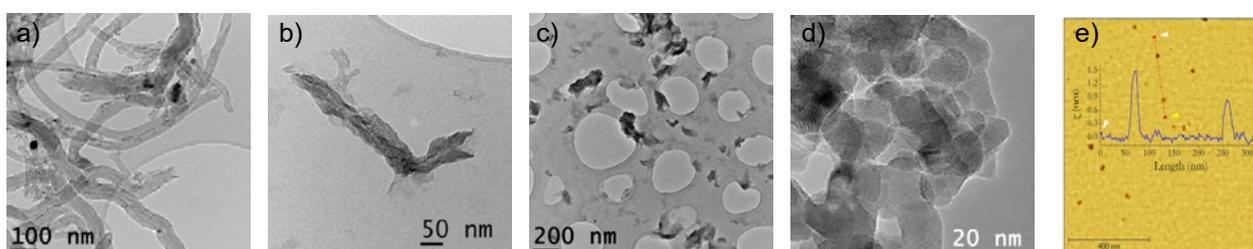


Figure 3. TEM images of a) Fishbone CNF, b) GONF, c) FLGO, d) GOQD; e) AFM image and height profile of GOQD.

## CONCLUSIONS

**The obtained carbon nanofilaments from catalytic decomposition of methane-rich streams can be used as precursors of graphene-based materials which extends the range of their potential applications.** The research work developed along this Thesis shows a comprehensive study of the overall nanostructured carbon materials obtention and characterization as a complementing value in the economic viability of H<sub>2</sub> or syngas production processes.

## RELATED PUBLICATIONS

[<sup>1</sup>] Torres D, De Llobet S, Pinilla JL, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor, *J Nat Gas Chem*, 2012; 21, 367-373.

[<sup>2</sup>] Pinilla JL, Torres D, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Cañadas I, Rodríguez J, Vidal A, Martínez D, Metallic and carbonaceous-based catalysts performance in the solar catalytic decomposition of methane for hydrogen and carbon production, *Int J Hydrogen Energy*, 2012; 37, 9645-965.

[<sup>3</sup>] Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, De Llobet S, Utrilla R, Torres D, Moliner R, New developments in catalytic decomposition of methane to produce CO<sub>2</sub>-free hydrogen and advanced carbon materials, In: Honnery DR, Moriarty P, eds. *Hydrogen Production: Prospects and Processes*. 1st ed. New York: 2012. Nova Science Publishers Inc. 141-73.

[<sup>4</sup>] Torres D, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I, Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts, *Int J Hydrogen Energy*, 2014; 39, 3698-3709.

[<sup>5</sup>] Torres D, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, 2015; 81, 405-417.

[<sup>6</sup>] Torres D, Pinilla JL, Gálvez EM, Suelves I, Graphene quantum dots from fishbone carbon nanofibers, *RSC Adv*, 2016; 6, 48504-48514.

[<sup>7</sup>] Torres D, Pinilla JL, Suelves I, Unzipping of multi-wall carbon nanotubes with different diameter distributions: effect on few-layer graphene oxide obtention, *Appl Surf Sci*, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.273>.

[<sup>8</sup>] Torres D, Arcelus-Arrillaga P, Millan M, Pinilla JL, Suelves I, Green and enhanced reduction of graphene oxide by supercritical water gasification of glycerol, *Green Chem*, under review.

Full Thesis can be downloaded from

<http://digital.csic.es/handle/10261/142668>

# Reseña Tesis Doctoral. Microwave-induced synthesis of carbon xerogels. Design of bespoke porous materials.

N. Rey-Raap ([nataliarey@fe.up.pt](mailto:nataliarey@fe.up.pt))

Presented in 2016, Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo.

Supervisors: Dr. J. A. Menéndez and Dra. A. Arenillas. Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC)

## OBJECTIVES AND NOVELTY

Carbon xerogels are synthetic materials which have attracted a great interest over the last decades due to the possibility of tailoring their chemical and porous properties. It is therefore feasible to produce a wide range of tailor-made and purpose designed materials, whose characteristics fit the needs of specific applications. It can be said that carbon xerogels are high value-added materials that have a strong commercial potential [1]. However, until a few years ago, the synthesis process was handicapped by the conventional synthesis process, which involved heating the precursor solution in an electric furnace for several days. This drawback was addressed by the research group Microwave and Carbons Applied to Technology (MCAT, [www.incar.csic.es/mcat](http://www.incar.csic.es/mcat)) in which the present PhD thesis was performed, by using microwave radiation as heating method. By this method, a reduction in time of more than 90% was achieved (from several days to 5-6 h), which turns the process feasible at an industrial scale.

Microwave-induced synthesis of carbon xerogels is a very novel method, and hence, it needs to be thoroughly investigated. This novelty led to the first aim of this PhD Thesis (Figure 1), which is focused on the study of the main variables involved in

the microwave-induced synthesis process (time, temperature and volume of the precursor solution) in order to determine the optimum operating conditions for obtaining carbon xerogels with well-developed porous structures [2].

The possibility of designing bespoke properties of these materials was also addressed by using two strategies: i) by varying simultaneously the concentration of all the reagents (resorcinol, formaldehyde, water and catalyst) [3-5] and, ii) by introducing additives into the precursor solutions [6]. In order to establish the synergistic effects produced between the reagents, results obtained were processed by statistical techniques that allowed the interdependence between the reagents to be assessed and the synthesis process to be optimized. These studies led to porous materials which properties fit the requirements of several applications. Among all, lithium-ion batteries aroused special interest due to the lack of knowledge on the type of porosity that carbon gels should have to be use as electrode material in this application. Therefore, the third objective of the PhD thesis involves the study of the effect of the porous properties of carbon gels on the electrochemical capacity of lithium-ion batteries [7]. However, not only the applicability of carbon xerogels

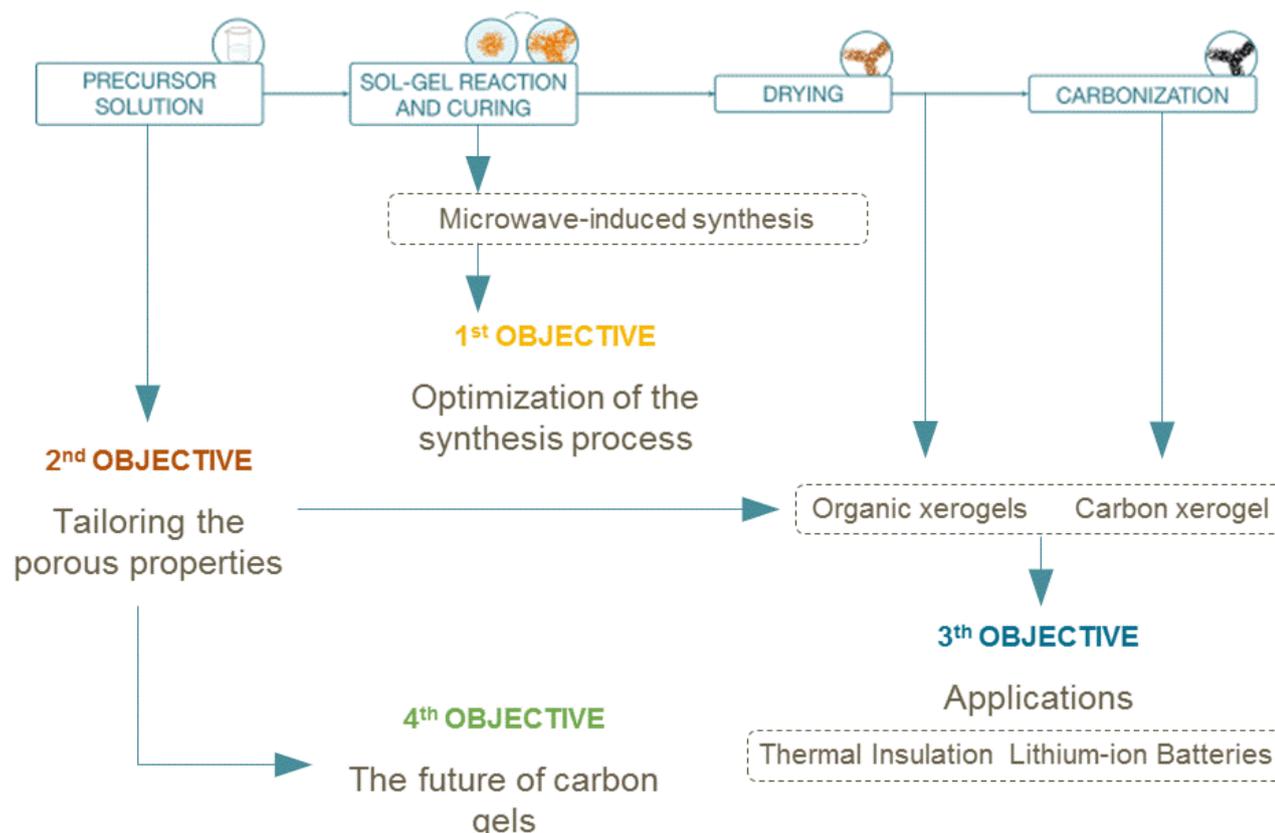


Figure 1. Outline of the PhD Thesis.

was addressed, but also the use of organic xerogels as thermal insulator materials was considered [8]. These materials offer an important commercial advantage in that the carbonization step is removed and thus production costs are considerably reduced. Finally, the possibility of replacing one of the main reagents, the resorcinol, by a more environmentally friendly compound was also studied [9-10].

## RESULTS

### *Optimization of the synthesis process*

The optimum operating conditions for obtaining carbon xerogels with well-developed porous structures were established by studying the influence of time, temperature and volume of precursor solution on the final porous properties [2]. It was found that temperature modified the time necessary to enable the gelation which causes, therefore, time to be a key parameter. Nevertheless, by monitoring the energy consumed by the microwave oven during the process, it was possible to identify the time required to fully complete the reaction. Additionally, it was observed that the development of porosity produced by microwave heating was hardly influenced by the increase in the initial volume of the precursor solution. The results obtained demonstrated that the process was energy efficient and saved a considerable amount of time, which is a good indicative that carbon xerogels can be produced on a large scale via a cost effective way.

### *Tailoring the porous properties*

Statistical analysis were applied to the porous properties of more than 200 carbon xerogels. It was found that the simultaneous modification of the pH, the dilution ratio (D) and the resorcinol-formaldehyde (R/F) molar ratio, resulted in materials with properties that were not possible to obtain by modifying just one of these variables independently [3-5]. It was observed that microporosity not only depends on the conditions of the carbonization process, but also varied depending on the R/F molar ratio. Mesoporosity was increased by decreasing the R/F molar ratio, while macroporosity depended almost exclusively on the pH of the precursor solution within the range of combination of pH-D-R/F studied.

It was also demonstrated that the addition of surfactants into the precursor solution modifies the formation of the polymeric structure and hence, its addition can be consider as a useful alternative for tailoring the porous properties of carbon xerogels [6].

### *Application of organic and carbon xerogels*

The mathematical models obtained were used to design the properties of organic and carbonized xerogels in order to use them as thermal insulating material and as electrode material in lithium ion batteries, respectively. It was found that organic xerogels can be considered as a novel and attractive line of materials with good insulating properties, since the first approach of tailoring their porosity led to thermal conductivities close to that offered by one of the most commonly employed commercial materials

(35 mW/mK for organic xerogels vs. 34 mW/mK for expanded polystyrene) [8]. On the other hand, the use of carbon xerogels as electrode material in lithium-ion batteries allowed the use of water instead of N-methyl-2-pyrrolidone, the organic solvent most commonly used in the preparation of electrodes despite it is toxic and costly. It was thus possible to yield electrodes with similar electrochemical performances making the battery assembly process more economical and environmentally friendly [7]. The results of this study also confirm the existence of a relationship between the surface area and the yield of the cells, which served as a starting point to determine the optimal properties of carbon xerogels to be effective electrodes.

### *The future of carbon gels*

The future of carbon xerogels is focused in using more economical and environmentally friendly reagents. Therefore, some of the studies in this work were addressed to move a step closer towards the synthesis of tailored carbon xerogels by a sustainable route. For this purpose, the reagent of higher cost (resorcinol) was replaced by tannin, which is an eco-friendly, cheap and non-toxic reagent. The results obtained show that tannin-based carbon xerogels can be successfully synthesized by microwave-heating, given rise to materials that are more cost-effective and environmentally greener than the commonly used resorcinol-formaldehyde xerogels [9-10].

## CONCLUSIONS

The studies involved in this PhD thesis allowed to optimize the microwave heating process used to synthesized carbon xerogels and to tailor the properties of the obtained materials. Furthermore, mathematical models which allows to predict the properties of carbon xerogels were also obtained. This means that from now on, the applicability of the mathematical model lets the design of the properties of xerogels, both organic and carbonized, to fit the requirements of any application without the need to perform a large number of experiments and, therefore, assuming great cost-savings. In fact, the developed mathematical models were used in this thesis to design the properties of organic and carbonized xerogels in order to use them as thermal insulating material and as electrode material in lithium ion batteries, respectively. It was thereby demonstrated the usefulness of this thesis in the field of synthesis and applicability of carbon gels.

## RELATED PUBLICATIONS

[1] Rey-Raap N, Arenillas A, Menéndez JA. Formaldehyde in the Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Carbon Gels In: A. Patton Ed. Formaldehyde: Synthesis, Applications and Potential Health Effects. Nova Science Publishers, Inc. 2015 p. 31-60.

[2] Rey-Raap N, Menéndez JA, Arenillas A. Optimization of the process variables in the microwave-induced synthesis of carbon xerogels. *J Sol-Gel Sci Technol* 2013; 69: 488-497.

[3] Rey-Raap N, Menéndez JA, Arenillas A. RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale. *Micropor*

Mesopor Mater 2014; 195: 266-275.

<sup>[4]</sup> Rey-Raap N, Menéndez JA, Arenillas A. Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon* 2014; 78: 490-499.

<sup>[5]</sup> Rey-Raap N, Arenillas A, Menéndez JA. A visual validation of the combined effect of pH and dilution on the porosity of carbon xerogels. *Micropor Mesopor Mater* 2016; 223: 89-93.

<sup>[6]</sup> Rey-Raap N, Rodríguez-Sánchez S, Alonso-Buenaposada ID, Calvo EG, Menéndez JA, Arenillas A. The enhancement of porosity of carbon xerogels by using additives. *Micropor Mesopor Mater* 2015; 217: 39-45.

<sup>[7]</sup> Rey-Raap N, Piedboeuf MLC, Arenillas A, Menéndez JA, Léonard AF, Job N. Aqueous and organic inks of carbon xerogels as models for studying the role of porosity in lithium-ion battery electrodes. *Mater Design* 2016; 109: 282-288.

<sup>[8]</sup> Rey-Raap N, Calvo EG, Menéndez JA, Arenillas A. Exploring the potential of resorcinol-formaldehyde xerogels as thermal insulators. *Micropor Mesopor Mater* 2017.

<sup>[9]</sup> Rey-Raap N, Szczurek A, Fierro V, Celzard A, Menéndez JA, Arenillas A. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels. *Ind Crops Prod* 2016; 82: 100-106.

<sup>[10]</sup> Rey-Raap N, Szczurek A, Fierro V, Menéndez JA, Arenillas A, Celzard A. Towards a feasible and scalable production of bio-xerogels. *J Colloid Interface Sci* 2015; 456: 138-144.

Full Thesis can be downloaded from

<https://digital.csic.es/handle/10261/130096>

## Socios protectores del Grupo Español del carbón