

INDICE

The versatility of carbon materials.....2

Meso- y macroporosidad en materiales carbonosos preparados por tratamiento térmico y químico de materiales lignocelulósicos. Adsorción de Cu(II) y Zn(II).....8

Estado actual y retos de los procesos Chemical Looping. 16

Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones. 22

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

Editorial

Las Jornadas Conmemorativas del 25 Aniversario del Grupo Español del Carbón se celebraron en Zaragoza del 14 al 16 de Septiembre de 2016, con el objetivo de rendir un homenaje a todos aquellos investigadores que han formado parte de la Asociación y que le han permitido alcanzar el prestigio científico que tiene a día de hoy.

El acto de apertura comenzó con una presentación de la historia del GEC realizada por el Dr. Rafael Moliner, seguida de una mesa redonda en la que intervinieron todos los Presidentes que ha tenido el GEC desde su fundación, D. Francisco Rodríguez Reinoso (1991-1999), D. Ángel Linares Solano (1999-2003), Dña. Rosa Menéndez López (2003-2011), D. Diego Cazorla Amorós (2011-2015) y Dña. María Jesús Lázaro Elorri (2015-actualidad). Además de la celebración de los actos conmemorativos, se organizaron también unas Jornadas de Formación de Jóvenes Investigadores, para que estos pudieran conocer el estado actual de las principales investigaciones que se están desarrollando en el ámbito del carbón y de los materiales carbonosos. Los participantes en las Jornadas pudieron además asistir a dos de las conferencias organizadas por el CSIC-Aragón en su ciclo "¿Que sabemos de...?" tituladas "El reto tecnológico de generar energía limpia con combustibles fósiles" y "¿Qué sabemos del grafeno?" y que fueron impartidas por el Dr. Juan Adánez y por la Dra. Rosa Menéndez, respectivamente.

Las Jornadas de Formación de Jóvenes Investigadores incluyeron 11 conferencias, impartidas por investigadores del CSIC y de varias Universidades españolas con especial vinculación con el GEC. Dichas jornadas contaron con una asistencia de 87 participantes, en su mayoría estudiantes y jóvenes investigadores, 73 de los cuales son socios del grupo y que procedían de distintas instituciones de toda España: ICB-CSIC, Universidad de Zaragoza, Universidad de Alicante, Universidad

de Málaga, Universidad de Granada, Universidad Autónoma de Madrid, INCAR-CSIC, CIEMAT, Universidad de Extremadura, Instituto de Materiales de Sevilla-CSIC, Universidad de Sevilla y Universidad de Cádiz. Durante las conferencias se abordaron temas relacionados con la versatilidad de los materiales de carbono, su preparación y modificación superficial, y se presentaron algunas de sus numerosas aplicaciones catalíticas, energéticas y medioambientales, así como aspectos relacionados con la generación sostenible de energía a partir de combustibles fósiles.

Gracias al esfuerzo y colaboración de los profesores que participaron en las Jornadas ha sido posible elaborar dos números del Boletín (nº 45 y nº 46), en los que se va a incluir un resumen de la mayor parte de las ponencias presentadas.

Comité Organizador Local

The versatility of carbon materials

Versatilidad de los materiales basados en carbono

Francisco Rodríguez Reinoso

Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante. Alicante, España.

reinoso@ua.es

Abstract

The versatility of carbon materials will be discussed using a series of examples taken from materials studied at our research group along the last forty years. Thus, carbon adsorbents (activated carbon, carbon molecular sieves, etc.) constitute a good example of this versatility, not only for the variety of precursors/activation methods that can be used in their manufacture, but also for the flexibility in their physical forms, or porous and chemical structure, that are the base for the very large number of applications; for these reasons activated carbon is known as the universal adsorbent. The versatility is also notorious in the use of some of these carbon materials in catalysis or in the synthesis/application of structural carbons, composites, etc. Today, nanotubes and graphene are being developed to widen further our appreciation of the unique versatility of carbon materials.

Resumen

La versatilidad de los materiales basados en el carbono se discute usando una serie de ejemplos extraídos de la experiencia de nuestro grupo de investigación a lo largo de los últimos cuarenta años. Adsorbentes como el carbón activado, tamices moleculares de carbón, etc. constituyen un buen ejemplo de esta versatilidad, no solo por la variedad de precursores y métodos de activación que se pueden usar en su fabricación, sino también por la flexibilidad en las formas físicas o las estructuras porosa y química, que son la base para la gran cantidad de aplicaciones; por esta razón el carbón activado es considerado como el adsorbente universal. La versatilidad es también notoria cuando algunos de estos materiales de carbón se utilizan en catálisis o en la síntesis/aplicación de carbones estructurales, materiales, compuestos, etc. Finalmente, la irrupción del grafeno y los nanotubos de carbón nos ha permitido ampliar la perspectiva de la versatilidad excepcional de los materiales de carbón.

1. Introducción

El carbono, elemento 6 de la tabla periódica, es muy especial; forma parte de todos los seres vivos conocidos, es la base de la Química Orgánica (unos 16 millones de compuestos) y se encuentra en la naturaleza en varias formas, siendo las dos más conocidas el grafito (una de las sustancias más blandas) y el diamante (la más dura). Muchos de los descubrimientos en el campo de los materiales están relacionados con el elemento carbono; así, el descubrimiento y la síntesis de los fullerenos, de los nanotubos y, más recientemente, del grafeno (todas ellas formas diferentes del carbono) constituyen una de las fuentes más atractivas para futuras

tecnologías. Por otra parte, el elemento carbono puede considerarse como base de preparación de materiales sintéticos destinados a resolver problemas actuales como los ambientales y energéticos. Nuestro grupo, Laboratorio de Materiales Avanzados, ha sido muy activo en los últimos cuarenta años en la investigación de muchos de estos materiales, entre los que destacaríamos:

i) Adsorbentes, especialmente carbones activados en muchas de sus formas [1,2], tamices moleculares de carbón [3], carbones mesoporosos [4,5], etc. y su aplicación en adsorción [6], almacenamiento de gases [7-9], captura de CO₂ [3,10], formación de hidratos de CH₄ ó CO₂ [11,12], almacenamiento de energía [13], suministro controlado de medicamentos [14], etc.

ii) Catalizadores, principalmente catalizadores metálicos soportados en materiales de carbón [15] y su uso en reacciones de hidrogenación selectiva [16],

iii) Materiales estructurales: especialmente grafito para la industria del automóvil (por ejemplo, pistones o anillos de cierre) [17] o de reactores de fusión nuclear [18]

iv) Nanotubos de carbón [19,20] y grafeno [21,22].

Por limitaciones de espacio el análisis de la versatilidad se concentrará principalmente en el caso de los materiales adsorbentes, que son uno de los mejores ejemplos de la versatilidad de los materiales basados en el carbono y la parte final estará dedicada a destacar algunos ejemplos de los otros tres tipos de materiales.

2. Adsorbentes

El carbón activado es sin duda el adsorbente más importante a nivel industrial por el elevado número de aplicaciones, que son consecuencia de características muy especiales tales como poros en forma de rendija, porosidad que se puede diseñar a demanda, naturaleza química bastante inerte por estar constituido casi exclusivamente por carbono, adsorción selectiva de especies apolares (lo que constituye una ventaja en el caso de adsorción en presencia de humedad), química superficial que puede modificarse en función de la aplicación. Por estas razones el carbón activado se considera como el adsorbente universal, del que en años recientes se ha superado una producción anual mundial de 1.5 millones de toneladas, con un crecimiento anual estimado de aproximadamente 5.5%. Si a esto sumamos el hecho de que el carbón activado puede fabricarse en muchas formas físicas diferentes, desde las tradicionales como polvo, granular,

aglomerado y pelletizado a las más actuales como fibras, telas, fieltros y monolitos, se puede entender la excepcional versatilidad que este material basado en carbono presenta.

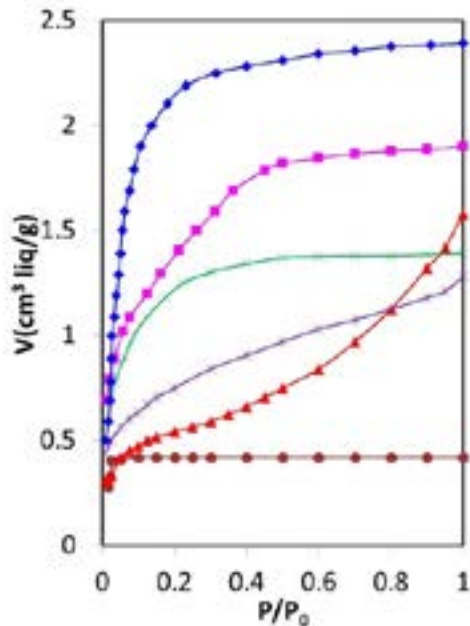


Figura 1. Isothermas de adsorción de n-butano a 0°C en carbonos activados obtenidos a partir de un precursor común. Adaptada de [15]

Figure 1. Adsorption isotherms of n-butane at 0°C on activated carbons prepared from a common precursor. Adapted from [15]

El carbón activado se suele fabricar por dos vías principales, la física (o térmica) y la química, pero a veces es necesario hacer una combinación de los dos procesos para llegar a conseguir la porosidad adecuada para una aplicación tecnológica. Así, a título de ejemplo, la Figura 1 incluye las isothermas de adsorción de n-butano a 0°C sobre una serie de carbonos activados preparados a partir de un mismo precursor lignocelulósico, hueso de melocotón, utilizando diversos métodos de activación [15]. La forma de las isothermas, que es un reflejo de la porosidad (recordar que según la IUPAC la porosidad se divide en tres grupos en función del tamaño, microporos hasta 2.0 nm, mesoporos entre 2.0 y 50.0 nm y macroporos mayor de 50.0 nm [23]), muestra que es posible preparar carbonos con porosidades y, consecuentemente, propiedades adsorbentes muy

diferentes a partir de un mismo precursor si se usa un proceso de activación adecuado.

Dentro de los carbonos activados hay la posibilidad de preparar materiales especiales, destacando en los últimos años los tamices moleculares de carbón por las enormes posibilidades que se abren para competir con otros tamices inorgánicos o híbridos. En este caso se trata de carbonos en los que sólo se desarrolla la microporosidad y que ésta es limitada a un tamaño tal que permita una adsorción selectiva de moléculas de un tamaño inferior. El mercado actual es muy limitado y son pocos los tamices de carbón que se usan en la industria, destacando los destinados a la separación industrial del nitrógeno del aire a temperatura ambiente (se utiliza una zeolita para la separación industrial del oxígeno de aire en un proceso similar). Nuestro grupo ha dedicado especial atención a la síntesis de tamices moleculares de carbón, utilizando distintas aproximaciones, que van desde la gasificación muy controlada de un material lignocelulósico carbonizado, a la activación química de residuos de petróleo con KOH [3], e incluyendo en algunos casos la adición de grupos funcionales en la entrada de los microporos. El hecho de que los microporos tengan forma de rendija es una ventaja adicional de estos materiales porque permite que, además de la separación por tamaño molecular, se pueda realizar la separación en función de la forma molecular (por ejemplo, el benceno - disco de 0.57 x 0.37 nm-se adsorbe en un microporo de 0.4 nm mientras que una especie como el 2,2, dimetil butano -casi esfera de 0.56 nm- no se adsorbería). En una etapa posterior del desarrollo de adsorbentes carbonosos se diseñó la síntesis de materiales que fueran capaces de almacenar grandes cantidades de gas natural, para lo que era necesario tener un adsorbente con muy elevada microporosidad relativamente estrecha (algo menos de 1.0 nm) y en adición una mesoporosidad de tamaño inferior a 4.0 nm, donde se pudiera almacenar metano a alta presión (Figura 2). Para ello se utilizaron residuos de petróleo y se activaron químicamente con KOH utilizando un amplio abanico de condiciones experimentales [9]. De esta forma se han conseguido carbonos con superficie BET de hasta 4.300 m²/g, capaces de adsorber hasta 160 V/V a temperatura

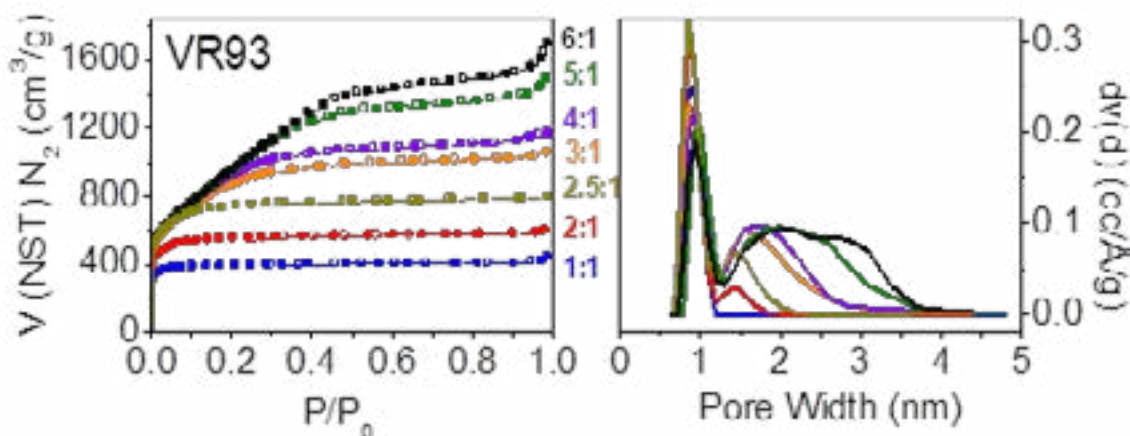


Figura 2. Isothermas de adsorción de N₂ a -196°C en una serie de carbonos activados. Adaptado de [9]

Figure 2. N₂ adsorption isotherms at -196°C on a series of activated carbons. Adapted from [9].

ambiente y 3.5 MPa ó 200 V/V a 10.0 MPa, siendo en el último caso un valor prácticamente igual a la cantidad almacenada en un depósito lleno de gas natural comprimido a 20 MPa. Esas son cantidades adsorbidas de exceso que, lógicamente, son inferiores a las cantidades de gas almacenado en el depósito que contiene el adsorbente [8].

Otro ejemplo de versatilidad dentro de los carbones activados es el de adsorbentes que, además de una elevada microporosidad (donde se realiza la mayor parte del proceso de adsorción) puedan tener una alta mesoporosidad (a través de la cual se produce el acceso del adsorbente a los microporos) [24]. Mediante la utilización del CaCl_2 en una activación química de un carbón obtenido por activación química de hueso de melocotón con ZnCl_2 se ha conseguido un carbón activado que tiene una microporosidad que es prácticamente coincidente con la del original, pero con una mesoporosidad muy desarrollada, Figura 3 [4].

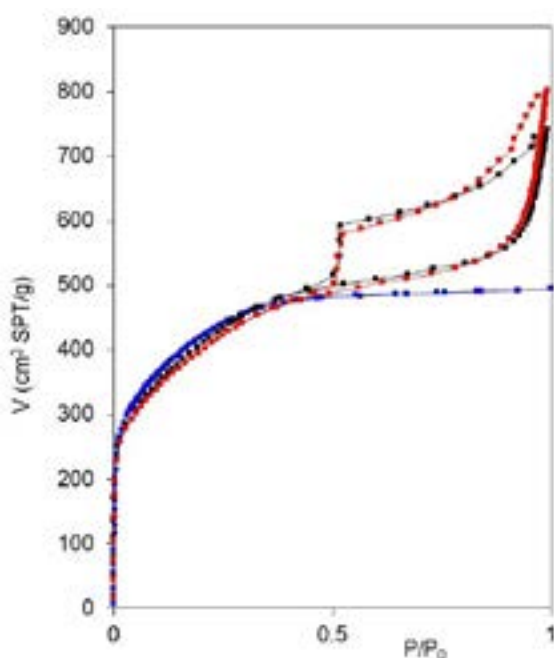


Figura 3. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C en un carbón microporoso (azul) y otros activados para desarrollar adicionalmente la mesoporosidad (rojo y negro). Adaptado de [4]

Figure 3. N_2 (-196°C) adsorption isotherms on a microporous carbon (blue) and two others activated to additionally develop mesoporosity (red and black). Adapted from [4].

Es importantes destacar que los poros de los carbones activados pueden ser considerados como reactores en los que pueden llevarse a cabo reacciones que, por el efecto de confinamiento, serían equivalentes a reacciones realizadas en condiciones muy extremas. Un buen ejemplo es una reciente investigación de nuestro grupo en la que se pretendía comprobar si era posible realizar la formación de cristales de hidratos de metano en la porosidad de carbones nanoporosos en condiciones experimentales mucho más suaves que las que han producido los hidratos de metano naturales en el fondo de los océanos y en el permafrost. Esta síntesis se ha llevado a cabo realizando la adsorción de metano a 2°C y hasta 10 MPa sobre algunos de los carbones activados

descritos anteriormente en el almacenamiento de metano, previamente humedecidos a distintos valores de la relación agua/carbón [11]. Las isotermas de metano (Figura 4) muestran claramente la formación del hidrato y dicha formación ha sido posteriormente confirmada mediante estudios de dispersión inelástica de neutrones en el Rutherford Appleton del Reino Unido y difracción de rayos X en el sincrotrón español Alba. Esta ha sido la primera vez que se confirma experimentalmente la formación de hidratos de metano en el laboratorio con la misma estequiometría que en la naturaleza, con cinética mucho más rápida (en minutos) y de forma reversible, pero en unas condiciones muchos más suaves que en la naturaleza. Más recientemente, el grupo ha podido demostrar que la formación del hidrato de gas puede ser reversible en el caso de metano y dióxido de carbono, lo que abre nuevas perspectivas para el uso del metano y la captura del dióxido de carbono [12].

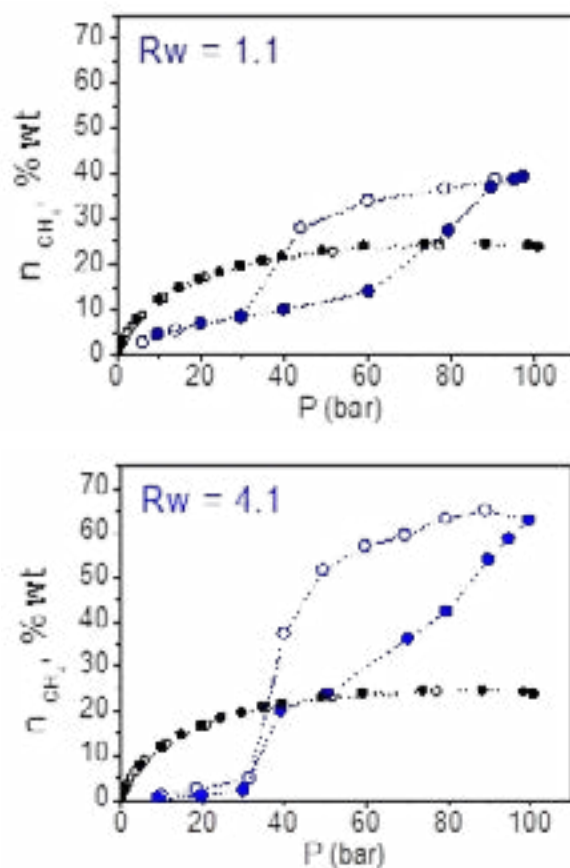


Figura 4. Adsorción de metano a 2°C en el carbón activado seco (negro) y en presencia de agua con proporciones agua/metano de 1:1 y 4:1 (azul). Adaptada de [11].

Figure 4. Adsorption of methane at 2°C on dry activated carbon (black) and in the presence of water, with water/carbon ratios of 1:1 and 4:1 (blue). Adapted from [11].

Algunos de los carbones nanoporosos mencionados en el almacenamiento de metano presentaban una estructura porosa que parecía ser adecuada para la adsorción/captura de CO_2 , uno de los principales retos del problema relacionado con el cambio climático producido por las emisiones de este gas invernadero a la atmósfera. La adsorción de CO_2 a 25°C ha sido estudiada en nuestro grupo a presión atmosférica y a alta presión (4.5 MPa) porque las condiciones industriales van a depender del punto de

emisión y de la tecnología de adsorción seleccionada para la captura. A 25°C y presión atmosférica se requiere un alto volumen de microporos estrechos de dimensiones inferiores a 0.6 nm (se ha logrado una adsorción de ≈ 170 mg/g ó 17% del peso del adsorbente), mientras que a alta presión (4.5 MPa) los poros entre 2.0 y 3.0 nm condicionan la capacidad de adsorción (≈ 1500 mg/g ó 150% del peso de adsorbente), valores muy elevados en ambos casos [25].

3. Catalizadores

La versatilidad mostrada en la variedad de adsorbentes y sus aplicaciones se ve ampliada cuando se incluyen a los catalizadores basados en el carbono. En este caso se dan dos posibilidades muy claras, que el catalizador sea el propio carbón (poroso o no) o que éste sea el soporte del catalizador [26]. Aunque el carbón poroso se utiliza como catalizador en importantes procesos industriales como la fabricación de fosgeno, cloruro de tionilo y el herbicida glifosato, la versatilidad se pone más de manifiesto en el uso de carbones porosos como soporte de catalizadores heterogéneos, por su estructura porosa y química superficial [15]. Las características de los carbones porosos como soporte que les hace presentar una flexibilidad única en el diseño de catalizadores heterogéneos se pueden resumir en las siguientes: i) porosidad, que estabiliza las partículas metálicas altamente dispersas, al dificultar la emigración superficial de las partículas metálicas y consiguiente aglomeración, con la consiguiente pérdida de dispersión; ii) flexibilidad en la funcionalización superficial, que permite controlar la hidrofobia y polaridad, facilitando así la síntesis de catalizadores muy diferenciados; iii) inercia química, ya que la superficie del carbón es resistente a medios ácido y básico, además de permitir la reducción del precursor metálico al estado de oxidación cero (lo que es mucho más difícil en un soporte constituido por óxidos); iv) menor tendencia a la desactivación que en catalizadores soportado en óxidos; y v) la fase activa del catalizador gastado se recupera fácilmente mediante combustión controlada del soporte.

Nuestro grupo ha dedicado una especial atención a

catalizadores heterogéneos soportados en diferentes formas de carbón poroso y su aplicación en reacciones industriales como la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados, deshidrogenación de alcanos ligeros, oxidación de CO, destrucción de COVs, hidrodesulfuración, síntesis de Fischer-Tropsch, etc.

4. Carbones estructurales

En los materiales descritos en las secciones anteriores la versatilidad giraba fundamentalmente alrededor de la porosidad, pero dicha versatilidad también se muestra en los llamados materiales estructurales. Aunque estos materiales se definen formalmente como aquellos que se estudian o utilizan por sus propiedades mecánicas y no por sus características electrónicas, magnéticas, químicas u ópticas, en el caso del carbono se da una gran variedad de posibilidades, especialmente por incluir los materiales compuestos. Se entiende por material compuesto aquel que se forma por la unión de dos materiales para obtener la combinación de propiedades que no es posible conseguir en los materiales originales. Nuestro grupo ha dedicado un considerable esfuerzo en el estudio de materiales como las espumas de carbón, carbones de mesofase, grafito isótropo, materiales compuestos metal-carbón, etc. Entre los materiales de carbón para las aplicaciones más atractivas desde el punto de vista práctico se han incluido los grafitos isótropos utilizados en la fabricación de pistones y anillos de cierre para la industria del automóvil, carbones infiltrados por aleaciones metálicas, especialmente de aluminio, etc. [30, 31], para la fabricación de pistones y el bloque del motor, así como la utilización de materiales compuestos grafito/cerámica (TiC, ZrC, B_4C , SiC) en aplicaciones nucleares (reactor de fusión nuclear), mejorando la estabilidad y la conductividad térmica (ver Figura 5, donde se muestra la emisión experimentada en un test de alto flujo de calor realizado en un grafito y en el mismo dopado con circonio y donde se pone claramente de manifiesto el efecto beneficioso del dopado en la emisión de partículas de la muestra), o aplicaciones aeroespaciales, mejorando en gran medida la resistencia a la oxidación [32].

Undoped



Zr doped



Figura 5. Test de alto flujo de calor (2.43 GW/m^2) en grafito y el mismo grafito dopado con Zr.
Figure 5. High heat flux test (2.43 GW/m^2) on graphite and Zr-doped graphite.

5. Nanotubos y grafeno

Finalmente, otro grupo de materiales basados en el carbono que ha sido estudiado por nuestro grupo en los últimos años está constituido por los nanotubos de carbono y el grafeno. En el primer caso nuestro interés ha estado centrado en la adsorción de especies como el agua en los espacios intersticiales e interiores de los nanotubos de carbono de pared simple (principalmente nanocuernos) [19], y en la apertura controlada de los nanocuernos con el objetivo de que pudieran ser utilizados en la práctica como espacios de confinamiento para especies moleculares [20]. Por otra parte, ante la posibilidad de poder aplicar estos materiales en el almacenamiento de gases supercríticos como el metano, se ha estudiado en detalle el proceso de adsorción de metano a alta presión en nanocuernos [27] y de metano e hidrógeno en nanotubos [28], en ambos casos de pared simple.

En lo que respecta al grafeno, nuestro interés ha estado centrado, por una parte, en la optimización del proceso de síntesis a partir de óxido grafito [21], material sobre el que ya habíamos realizado investigaciones en los años setenta [29] y, por otra, en la aplicación oftalmológica del grafeno (y en algunos casos nanotubos de carbono) en el reforzamiento de la córnea [22].

6. Conclusiones

El carbono es uno de los elementos más excepcionales de la tabla periódica, no solo por el elevadísimo número de compuestos típicos de la química orgánica, sino además por la enorme variedad de materiales que pueden prepararse para multitud de aplicaciones tecnológicas. Los ejemplos descritos aquí no son sino una insinuación de la gran versatilidad que exhiben los materiales basados en este elemento, pues se ha podido mostrar que es casi infinito el número de adsorbentes y catalizadores diferentes que se pueden preparar mediante la adecuada selección de precursor y método de síntesis, lo que permite cubrir prácticamente todas las necesidades de las tecnologías que van apareciendo en el escenario industrial. Esta situación se repite en todos los materiales basados en el carbono, tanto en los estructurales como en las recientes posibilidades de aplicación del grafeno y los nanotubos.

7. Bibliografía

- [1]. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [2]. P. Pfeifer, F. Ehrburger-Dolle, T.P. Rieker, M.T. González, W.P. Hoffman, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, P.W. Schmidt, D.J. Voss. *Physical Review Letters* 2002; 88, 115502-1 115502-4.
- [3]. A. Wahby, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *ChemSusChem* 2010; 3, 974-981.
- [4]. A. Silvestre-Albero, M. Gonçalves, T. Ito, K. Kaneko, M. Endo, M. Thommes, F. Rodríguez-Reinoso, J. Silvestre-Albero. *Carbon* 2012; 50, 66-72.
- [5]. F. Hurtado, P. Galvosa, M. Gonçalves, F.D. Kopinke, S. Naumov, F. Rodríguez-Reinoso, U. Roland, R. Valiuyllin, J. Karger. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 2437-2443.
- [6]. M. Gonçalves, L. Sánchez-García, E. Jardim, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Environm. Sci. & Technol.* 2011; 45, 10605-10610.
- [7]. S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 202-2024.
- [8]. M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, E. Gadea-Ramos, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Chem. Mater.* 2015; 27, 959-964.
- [9]. M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 2015; 93, 11-21.
- [10]. J. Silvestre-Albero, A. Wahby, A. Sepúlveda-Escribano, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso. *Chem. Comm.* 2011; 47, 6840-6842.
- [11]. M.E. Casco, J. Silvestre-Albero, A.J. Ramírez-Cuesta, F. Rey, J.L. Jordá, A. Bansode, A. Urakawa, I. Peral, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso. *Nature Comm* 2015; 6, 6432.
- [12]. M.E. Casco, J.L. Jordá, F. Rey, F. Fauth, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero. *Chem. Eur. J.* 2016; 22, 10028-10035.
- [13]. V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 2009; 47, 195-200.
- [14]. T. López, L. Albarrán, K. Espinoza, A. Kozina, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Nanosc. Nanotechnol.* 2011; 6, 5508-5514.
- [15]. F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 1998; 36, 159-175.
- [16]. J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 2008; 253, 159-166.
- [17]. C. Gómez de Salazar, E. Romero Palazón, F. Rodríguez-Reinoso, R. Santamaría. *Patente Europea EP0585193B1*, 1997.
- [18]. P. Carreira, J. Sánchez-Coronado, J. Narciso, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Anal. & Appl. Pyrolysis* 2008; 83, 137-144.
- [19]. E. Bekyarova, Y. Hanzawa, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima. *Chem. Phys. Letters* 2002; 366, 463-468.
- [20]. E. Bekyarova, K. Kaneko, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, A. Huidobro and F. Rodríguez-Reinoso. *J. Phys. Chem. B* 2003; 107, 4479-4474.
- [21]. C. Botas, P. Alvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. *Carbon* 2012; 50, 275-282.
- [22]. A. Vega-Estrada, J. Silvestre-Albero, A.E. Rodríguez, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Gómez-Tejedor, C.M Antolinos-Turpin, L. Bataille, J.L. Alió. *J. Ophtalmol.* 2016; ID: 4041767.
- [23]. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Pure and Appl. Chem.* 2015; 87, 1051-1069.
- [24]. F. Hurtado, P. Galvosa, M. Gonçalves, F.D. Kopinke, S. Naumov, F. Rodríguez-Reinoso, U. Roland, R. Valiuyllin, J.

Kärger. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 2437-2443.

^[25] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 2014; 67, 230-235.

^[26] P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds): *Carbon materials for catalysis*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.

^[27] S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 2022-2024.

^[28] M. Yamamoto, T. Itoh, T. Fujimori, K. Urita, Y. Hattori, T. Ohba, H. Hagita, H. Kanoh, S. Niimura, K. Hata, K. Takeuchi, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko. *Adsorption* 2011; 17, 643-651.

^[29] E.L. Evans, J.D. López-González, A. Martín-Rodríguez, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 1975; 13, 461-464.

^[30] A. Rodríguez-Guerrero, S.A. Sánchez, J. Narciso, E. Louis, F. Rodríguez-Reinoso. *Acta Materialia* 2006; 54, 1821-1831.

^[31] S.A. Sánchez, J. Narciso, F. Rodríguez-Reinoso, D. Bernanrd, I.G. Eatson, P.D. Lee, R.J. Dashwood. *Adv. Eng. Mat.* 2006; 8, 491-495.

^[32] J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso. *Journal of the European Ceramic Society.* 2013; 33, 583-591.

Meso- y macroporosidad en materiales carbonosos preparados por tratamiento térmico y químico de materiales lignocelulósicos. Adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Meso- and macroporosity in carbonaceous materials prepared by thermal and chemical treatment of lignocellulosic materials. Adsorption of Cu(II) and Zn(II)

J.A. Sandía-Manchado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez Serrano

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n, E-06071-Badajoz, Spain

Resumen

Se investiga la preparación de materiales carbonosos meso-y/o macroporosos a partir de cáscara de almendra (CA), hueso de cereza (HC), troncos de jara (TJ) y madera de olivo (MO) mediante tratamiento térmico entre 200 y 900 °C y por posterior tratamiento químico con HNO₃ o NaOH en disolución acuosa. Algunas muestras seleccionadas han sido ensayadas como adsorbentes de los iones Cu(II) y Zn(II) en disolución acuosa. Los adsorbentes carbonosos han sido caracterizados mediante análisis elemental, porosimetría de mercurio, espectroscopia FT-IR y medida del pH del punto de carga cero (pH_{pcc}). El rendimiento del proceso de carbonización varía entre el 93.8% y el 19.3%. En el caso de las muestras tratadas con HNO₃, el rendimiento suele ser más elevado con el carbonizado a 400 °C. Las muestras presentan un amplio espectro de tamaños y volúmenes de poros en las zonas de meso- y macroporos. La mesoporosidad es más heterogénea según: CA > MO > TJ > HC. La macroporosidad es más heterogénea en productos tratados con HNO₃, debido al ensanchamiento de porosidad. Las muestras preparadas a partir de MO son las que presentan el mayor desarrollo de la porosidad, estimada como $V_T = V_{me-p} + V_{ma-p}$. V_T es igual a 1.39 cm³g⁻¹ para MO9 y a 1.12 cm³g⁻¹ para MO9N. Por el contrario, V_T es igual a 0.37 cm³g⁻¹ para CA9 y a 0.40 cm³g⁻¹ para HC6N. Para MO9, $V_{ma-p} = 0.96$ cm³g⁻¹ y $V_{me-p} = 0.43$ cm³g⁻¹. La cinética del proceso de adsorción es más rápida en particular para el sistema formado por TJ4N y Zn(II).

Abstract

Here, the preparation of meso- and macroporous carbonaceous materials from almond shells (CA), cherry stones (CS), rockrose trunks (TJ) and olive wood (MO) by heat treatment between 200 and 900 °C and by subsequent chemical treatment with HNO₃ or NaOH in aqueous solution is investigated. Some selected samples have been tested as adsorbents of Cu(II) and Zn(II) in aqueous solution. The carbonaceous adsorbents have been characterized in terms of elemental analysis and by mercury porosimetry, FT-IR spectroscopy and measurement of pH of the point of zero charge (pH_{pcc}). The yield of the carbonization process ranges between 93.6% and 19.3%. For the HNO₃-treated samples, yield as a rule is higher with the product carbonized at 400 °C. Samples present a wide spectrum of pore sizes

and volumes. Mesoporosity is more heterogeneous by CA > MO > TJ > HC. Macroporosity is more heterogeneous in HNO₃-treated products because of pore widening. Larger degrees of development of porosity, as estimated by $V_T = V_{me-p} + V_{ma-p}$, are attained for samples prepared from MO. V_T is equal to 1.39 cm³g⁻¹ for MO and to 1.12 cm³g⁻¹ for MO9N. Conversely, V_T is equal to 0.37 cm³g⁻¹ for CA9 and to 0.40 cm³g⁻¹ for HC6N. For MO9, V_{ma-p} is equal to 0.96 cm³g⁻¹ and V_{me-p} to 0.43 cm³g⁻¹. The kinetic of the adsorption process is faster in particular for the system made up of TJ4N and Zn(II).

1. Introducción

En un número bastante elevado de las aplicaciones actuales de los materiales carbonosos, como en los casos de su empleo como soporte de catalizadores, electrodos de baterías, condensadores y en biomedicina, los adsorbatos suelen ser moléculas grandes o macromoléculas [1,2]. Para éstas y otras aplicaciones similares cada vez es más evidente que el material utilizado de carbón debe poseer no solo un elevado grado de desarrollo del área superficial y la microporosidad, sino que también son importantes los contenidos de meso- y macroporos. De hecho es bien conocido que los mesoporos, o poros de transición, son los canales que conducen a los adsorbatos hasta los microporos, que es donde realmente tiene lugar en su mayor parte la adsorción. Para carbones activados convencionales típicos, el volumen de mesoporos y el área superficial suelen oscilar entre 0.1-0.5 cm³/g y entre 10-200 m²/g, respectivamente [3]. Según otra fuente bibliográfica [4], para los citados carbones los volúmenes de poros y el área superficial correspondiente varían en los intervalos: 0.2-0.8 cm³/g y 0.5-2 m²/g, macroporos; 0.02-0.10 (0.7) cm³/g y 20-70 (200-450) m²/g, mesoporos; y 0.15-0.50 cm³/g y es al menos el 95% del área superficial específica, microporos. En el presente trabajo, como punto para partida de futuras investigaciones, se investiga la influencia del material de partida, la temperatura de carbonización y el posterior tratamiento de productos carbonizados resultantes con HNO₃ o NaOH sobre el desarrollo de la meso- y la macroporosidad. El objeto de los tratamientos químicos efectuados con un ácido o una base ha sido eliminar, en lo posible, material alquitranoso retenido en porosidad incipiente de los productos carbonizados intermedios y averiguar los

posibles efectos sobre la meso- y macroporosidad. Asimismo se ha pretendido modificar el carácter hidrofílico/hidrofóbico de los carbonizados mediante la formación de grupos superficiales. Algunas muestras seleccionadas han sido utilizadas como adsorbentes de los iones Zn(II) y Cu(II) en disolución acuosa.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación de las muestras

Los materiales lignocelulósicos de partida empleados en la preparación de los productos carbonizados han sido la cáscara de almendra (CA), el hueso de cereza (HC), troncos de jara (TJ) y la madera de olivo (MO). Tras la recogida o recepción de estos materiales, en primer lugar se efectuó la reducción de tamaño y el tamizado de los mismos, seleccionándose la fracción de tamaños de partícula comprendida entre 1 y 2 mm. Después, utilizando un horno cilíndrico tubular (Carbolite), los materiales en atmósfera de N₂ (gas, $\varphi = 100 \text{ mLmin}^{-1}$) fueron calentados a distintas temperaturas entre 200 y 900 °C durante 2 h. La velocidad de calentamiento del horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de tratamiento térmico (TMTT) fue de 10 °Cmin⁻¹. Posteriormente, $\approx 10 \text{ g}$ de producto carbonizado fueron tratados con una disolución acuosa de HNO₃

o NaOH durante 24 h. Por tanto se prepararon dos series de muestras con cada material de partida, como se resume en la Tabla 1; en la que se indican asimismo las notaciones asignadas a las muestras y los valores del rendimiento del proceso de preparación de las mismas. Las muestras así preparadas, todas o a veces tan solo algunas de ellas, fueron caracterizadas mediante análisis elemental, porosimetría de mercurio, medida de la densidad por desplazamiento de mercurio, espectroscopia FT-IR y medida del pH del punto de carga cero (pH_{pcc}).

2.2. Adsorción en disolución

Para el estudio de la cinética del proceso de adsorción de los iones Cu(II) y Zn(II) en disolución acuosa por algunas muestras de adsorbente seleccionadas, primero se prepara una disolución 10⁻³ M de cada ion a partir de Cu(NO₃)₂·3H₂O y ZnCl₂. Después se pesa una cantidad de $\approx 0.1 \text{ g}$ de adsorbente, que se introduce en una serie de tubos de ensayo de 30 mL de capacidad, a los que se adicionan seguidamente 25 mL de la disolución de adsorbato. A continuación se colocan los tubos en un baño termostático (Unitronic-OR-C, Selecta), con el agua a 25 °C y una velocidad de agitación de 50 oscilacionesmin⁻¹; manteniéndose el sistema en régimen estacionario durante diferentes tiempos de adsorción hasta un tiempo máximo de 175 h. La diferencia entre cada

Tabla 1. Preparación de las muestras. Notaciones y rendimientos.

Table 1. Preparation of samples. Notations and yields.

Material de partida	TMTT*/ °C	Notación	Rendimiento %	TQ*	Notación	Rendimiento %
Cáscara de almendra(CA)	200	CA2	90.7	HNO ₃ 1:1	CA2N	48.8
	400	CA4	34.5		CA4N	69.9
	600	CA6	27.5		CA6N	65.5
	900	CA9	22.8		CA9N	66.8
	600			NaOH 1:1	CA6S	58.9
Hueso de cereza (HC)	200	HC2	93.8	HNO ₃ 1:1	HC2N	48.6
	400	HC4	35.1		HC4N	74.6
	600	HC6	27.6		HC6N	69.2
	900	HC9	23.1		HC9N	69.1
	600			NaOH 1:1	HC6S	60.8
Tronco de jara (TJ)	200	TJ2	90.6	HNO ₃ 1:1	TJ2N	46.9
	400	TJ4	34.3		TJ4N	65.3
	600	TJ6	27.6		TJ6N	71.8
	900	TJ9	20.9		TJ9N	63.6
	600			NaOH 1:1	TJ6S	59.3
Madera de olivo (MO)	200	MO2	89.4	HNO ₃ 1:1	MO2N	48.4
	400	MO4	37.3		MO4N	65.7
	600	MO6	28.7		MO6N	65.6
	900	MO9	19.3		MO9N	57.7
	600			NaOH 1:1	MO6S	61.1

(*) TMTT, temperatura máxima de tratamiento térmico; TQ, tratamiento químico.

dos tiempos consecutivos fue al principio pequeña y después cada vez mayor hasta la consecución del equilibrio de adsorción/desorción. Después de cada tiempo de adsorción, se interrumpe el contacto entre las fases líquida y sólida mediante filtración y se almacena el líquido residual resultante para el posterior análisis del Cu(II) o el Zn(II) presente en el mismo por espectroscopia de absorción atómica en un equipo Thermo, Series S.

3. Resultados y discusión

3.1. Preparación de las muestras

Los valores de rendimiento del proceso de preparación de las muestras se encuentran en la Tabla 1. Para las muestras tratadas térmicamente, el rendimiento más que del material de partida (CA, HC, TJ y MO) depende sobre todo de la TMTT. Así, los valores de rendimiento para las muestras carbonizadas a 900 °C varían entre el 93.8% para HC9 y el 19.3% para MO9. Asimismo, el rendimiento es $\approx 27.5\%$ para la mayor parte de las muestras calentadas a 600 °C. Como puede observarse, el rendimiento disminuye de una forma muy significativa con el aumento de la TMTT entre 200 y 900 °C. Sin embargo, con independencia del material de partida, la disminución del rendimiento es mucho mayor entre 200 y 400 °C que entre 400 y 600 °C, especialmente, y 600 y 900 °C. Según la TMTT, los intervalos de variación del rendimiento (%) son: 93.8-89.4, 200 °C; 37.3-24.3, 400 °C; 28.7-27.5, 600; y 23.1-19.3, 900 °C. Estos resultados están en perfecto acuerdo con el mecanismo que suele postularse para la pirólisis de materiales lignocelulósicos, según el cual cuando se calientan estos materiales en atmósfera inerte se produce su despolimerización y desvolatilización. Este proceso origina una gran pérdida de masa por debajo de 400-450°C, que va acompañada de la aromatización progresiva en el sólido residual. Desde el punto de vista del cambio producido en la masa, suele considerarse que a la temperatura de 600 °C ha finalizado ya en gran parte el proceso de pirólisis. A temperaturas superiores aumenta aún más el carácter aromático en el carbonizado, pues hay liberación de hidrógeno y fusión de anillos, y la pérdida de masa es menor y bastante parecida a las distintas temperaturas de tratamiento térmico. Los valores del rendimiento que han resultado para los distintos materiales de partida (Tabla 1) no son muy diferentes de los obtenidos generalmente en anteriores estudios, realizados también con materiales lignocelulósicos [5-7].

Para las muestras preparadas a partir de los productos carbonizados por tratamiento con HNO₃ (véase la Tabla 1), el rendimiento primero aumenta con la TMTT hasta 400 o 600 °C y después disminuye a TMTT más elevadas. En un mayor número de casos, el valor más alto del rendimiento correspondera la muestra preparada a partir del carbonizado a 400 °C. El rendimiento mucho más bajo cuando se calienta previamente a 200 °C, que es una temperatura a la que no hay prácticamente pirólisis, se relaciona con el hecho de que algún biopolímero de los materiales de partida como la celulosa experimente hidrólisis

ácida en presencia de HNO₃. Es posible que el rendimiento en el caso de carbonizados obtenidos a temperaturas más altas esté asociado a un cierto desarrollo de la porosidad en dichos productos, acceso del HNO₃ a una fracción de dicha porosidad y acción de este ácido sobre material residual presente en los poros; pues es muy probable que a la temperatura de carbonización de 600 °C el proceso de pirólisis ya haya tenido lugar casi por completo desde el punto de vista de los cambios químicos experimentados por los materiales de partida. La oxidación del carbonizado con formación de grupos funcionales superficiales daría lugar a un aumento de la masa de muestra y también del rendimiento, lo que no sería compatible con la mencionada variación del rendimiento con la TMTT. Asimismo, la masa de muestra también tendería a aumentar en el supuesto de que protones presentes en la disolución de HNO₃ fueran retenidos entre capas grafénicas de los productos carbonizados. Para las muestras carbonizadas a 600 °C que fueron tratadas después químicamente con NaOH, el rendimiento del proceso es sensiblemente más bajo que el obtenido para las muestras tratadas con HNO₃, por ejemplo, 65.5% para CA6N y 58.9% para CA6S. Estos resultados son compatibles con una mayor eliminación de material residual del producto carbonizado y con una menor formación de grupos superficiales con NaOH que con HNO₃.

3.2. Caracterización de las muestras

3.2.1 Análisis elemental

Los datos del análisis elemental determinado para los productos carbonizados a 400 °C y las respectivas muestras tratadas con HNO₃ se encuentran en la Tabla 2. A la vista de los mismos se comprueba, como era de prever, que el constituyente químico más abundante en todas las muestras es el carbono, cuyo contenido varía entre el 74.4% para HC4 y el 69.0 para TJ4. Los contenidos de hidrógeno y nitrógeno son mucho más bajos, oscilando en torno al 3.8% y 3.5% (valores medios) respectivamente. El contenido de azufre es prácticamente cero para todos los carbonizados y los productos tratados con HNO₃. Por último, el contenido oxígeno es también elevado en términos relativos. Es de hacer notar que en el caso de las muestras tratadas químicamente se produce una disminución bastante significativa de los contenidos de carbono e hidrógeno en favor de los contenidos de nitrógeno y oxígeno. Estos resultados parecen indicar que el ácido HNO₃ oxida al carbonizado y que como consecuencia de ello se forman grupos superficiales de nitrógeno y oxígeno. La interacción química del ácido con el carbonizado podría estar favorecida por el hecho de que a una temperatura de carbonización tan baja como 400 °C el grado de aromatización sea más bien pequeño y que el carbonizado sea entonces menos estable y más susceptible por tanto al ataque químico por el ácido. Estas conjeturas están perfectamente de acuerdo con los rendimientos mucho más altos del proceso de carbonización a 400 °C que a cualquier otra TMTT, salvo a 200 °C. Con miras a la utilización

de los carbonizados como productos intermedios en la preparación de carbón activado por el método de activación física es también reseñable el bajo contenido de azufre que presentan los mismos.

Tabla 2. Datos del análisis elemental para las muestras seleccionadas.

Table 2. Data of the elemental analysis for selected samples.

Muestra	% C	% H	% N	% S	% O*
CA4	73.9	3.9	3.9	0.0	18.3
CA4N	65.2	3.1	4.9	0.0	26.8
HC4	74.4	3.8	3.8	0.0	18.0
HC4N	63.3	2.9	4.5	0.0	29.3
TJ4	69.0	3.6	2.2	0.0	25.2
TJ4N	60.7	2.9	4.3	0.0	32.1
MO4	71.1	3.7	3.9	0.0	21.3
MO4N	58.9	3.5	6.0	0.2	31.6

*Obtenido por diferencia.

3.2.2. Texturas meso- y macroporosa

Las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro obtenidas para las ocho series de muestras objeto de estudio pueden observarse en la Figura 1 y los valores de los volúmenes de meso- y macroporos (V_{me-p} , V_{ma-p}) junto con los valores de la densidad medida por desplazamiento de mercurio (ρ_{Hg}) se han recopilado en la Tabla 3.

Simplemente a la vista de la Figura 1 es evidente que el material lignocelulósico de partida y el método de preparación de las muestras influyen de una forma

muy importante sobre la distribución de porosidad en la regiones de meso- y macroporos. En la región de los mesoporos, en general, la distribución de porosidad es más ancha según el orden CA > MO > TJ > HC. Se observa que en el caso de la mesoporosidad estrecha la tendencia es hacia el aumento para las muestras de la serie CA y en menor medida para las muestras de serie HC y hacia la disminución para las muestras de las series MO; en el caso de las muestras de la serie TJ se presenta una u otra tendencia según la muestra. En lo que se refiere a los macroporos, la distribución de tamaños de poro es mucho más homogénea para las muestras preparadas a partir de HC, en cuyo caso la mayor parte de los poros presentes en las mismas poseen radios comprendidos entre $\approx 1000 \text{ \AA}$ y 4000 \AA . Por otra parte, la distribución de porosidad depende también de la temperatura de carbonización y del tratamiento químico efectuado a los carbonizados. Por ejemplo, la distribución de mesoporos es más estrecha en CA2 que en el resto de las muestras de la serie CA. Este comentario es también válido para CA4 y CA6 en comparación a CA4N y CA6N, respectivamente. Nótese que la mesoporosidad apenas se desarrolla en CA2N. La macroporosidad es más heterogénea en los productos tratados con HNO_3 . CA2N es una muestra esencialmente macroporosa. Por tanto, es evidente que el tratamiento de las citadas muestras de carbonizados con HNO_3 origina un ensanchamiento de la porosidad. En el caso de las muestras CA4 y CA4N, los resultados obtenidos sobre la composición y la porosidad demuestran que como consecuencia

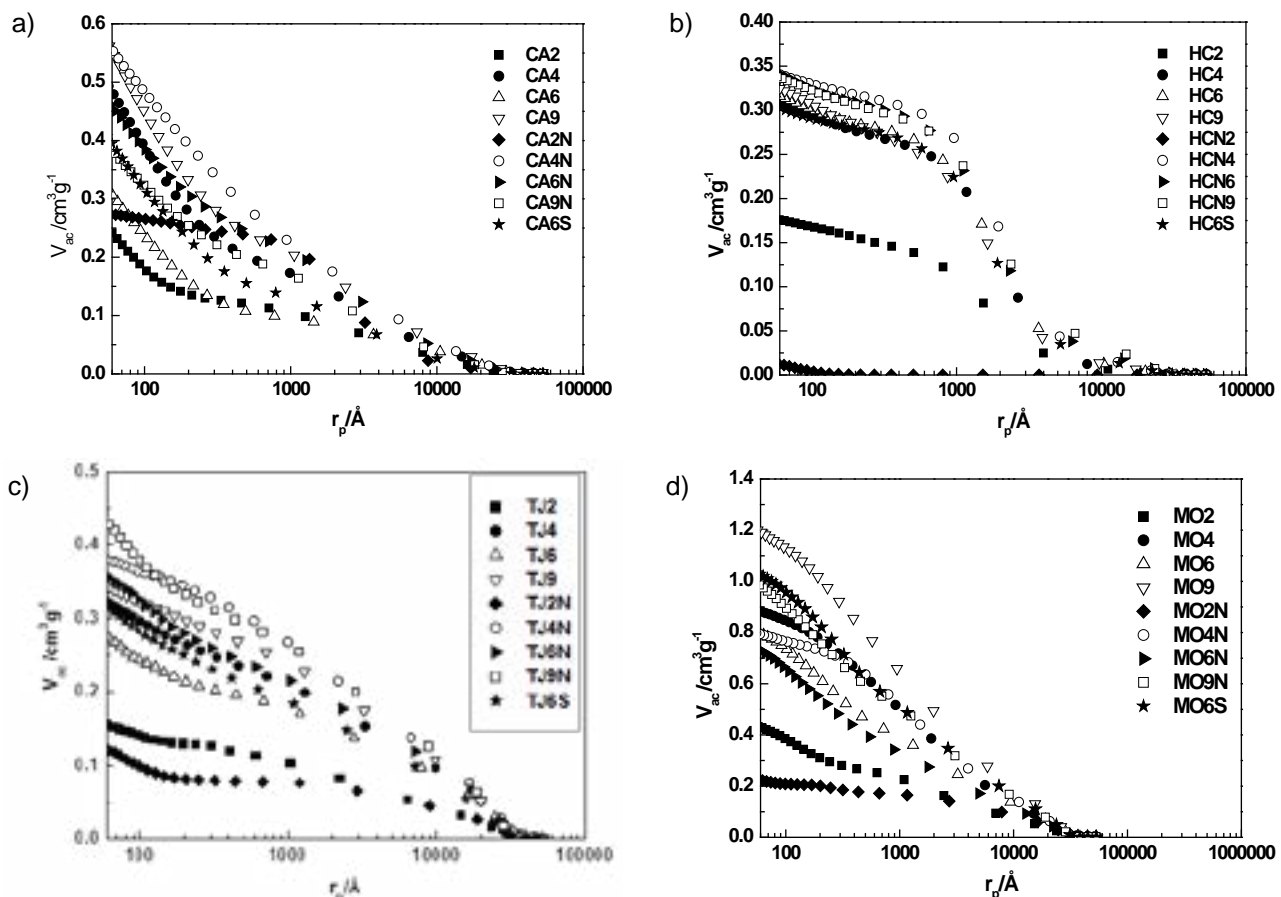


Figura 1. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: (a), serie CA; (b), serie HC; (c), serie TJ; y (d), serie MO.

Figure 1. Curves of mercury intrusion. Samples: (a), series AC; (b), series HC; (c), series TJ; and (d), series MO.

de la reacción del HNO_3 con el carbonizado tiene lugar la incorporación de N y la eliminación también de material residual que se encuentra obstruyendo mesoporosidad en el material carbonoso. En CA6N y CA6S, sin embargo, es bastante parecida la distribución de tamaños de poro en ambas zonas de porosidad. En relación con las tres series de muestras restantes, es digno de mención la menor influencia de la temperatura de carbonización y de los tratamientos químicos sobre la porosidad en el caso de las muestras preparadas a partir de HC. En comparación a los carbonizados, cabe destacar no obstante la gran reducción producida en la porosidad de HC2Ny también, si bien en menor medida, de MO2N y TJ2N. Nótese asimismo el predominio de la mesoporosidad estrecha en TJ4N y la presencia de mesoporos de distintos tamaños en CA4N, a diferencia de lo que sucede sobre todo de HC4N.

De los datos presentes en la Tabla 3 se infiere que el desarrollo máximo de la porosidad en las regiones de meso- y macroporos ($V_T = V_{\text{me-p}} + V_{\text{ma-p}}$ en cm^3g^{-1}) para los productos carbonizados pertenecientes a las cuatro series de muestras sigue la secuencia: MO9 (1.39) > CA9 (0.80) > HC6 (0.39) > CA9 (0.37). Por tanto es evidente que, en general, el máximo desarrollo de la porosidad se consigue calentando a la TMTT más alta. La muestra con el mayor contenido de poros es con gran diferencia MO9, que es además mucho más macro- que mesoporosa ($V_{\text{ma-p}} = 0.96 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y $V_{\text{me-p}} = 0.43 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Esto mismo es también aplicable al resto de las muestras de la serie MO y a las muestras de las series HC y TJ, al contrario de lo que se observa para las muestras de la serie CA. Para las muestras tratadas con HNO_3 , (V_T)_{máx.} varía según: MO9N (1.12) > CA4N (0.74) > TJ9N

(0.58) > HC6N (0.40); siendo de destacar que V_T sea máximo para CA4N, a pesar de la TMTT tan baja en el caso de esta muestra. La comparación de los valores de $V_{\text{me-p}}$ y $V_{\text{ma-p}}$ obtenidos para CA4, HC4, TJ4 y MO4 y para sus respectivas muestras CA4A, HC4A, TJ4A y MO4A prueba de nuevo que el tratamiento de los productos carbonizados a 600 °C con HNO_3 origina un aumento notable de la macroporosidad para todas las series de muestras. Sin embargo, para la serie MO se produce una disminución acusada de la mesoporosidad. Por último, el tratamiento de dichos carbonizados con NaOH apenas ocasiona cambios en la mesoporosidad y un aumento en la macroporosidad, que es bastante general y mucho más importante en el caso de CA6N y MO6S.

En la Tabla 3 se han incluido también los valores de la densidad aparente, ρ_{Hg} , para las muestras. Como puede observarse, para todas las series de muestras ρ_{Hg} -con independencia de que hayan sido tratadas con HNO_3 o no- primero disminuye y luego aumenta para la temperatura de carbonización de 600 o 900 °C. Y por tanto, de acuerdo con el significado físico de esta densidad [8], una menor ρ_{Hg} es compatible con el presencia en la muestra de fracciones más ligeras y de una porosidad total más desarrollada. En consecuencia, como ejemplo, pueden sorprender los valores más altos de ρ_{Hg} medida para HC9 y HC9N que para HC6 y HC6N, respectivamente. En relación con estos resultados se ha de tener presente que aunque es posible que el producto carbonizado a 900 °C sea muy homogéneo desde el punto de vista químico, el calentamiento a esta temperatura tan alta puede causar también encogimiento e incluso cierre de porosidad estrecha generada debido al proceso de pirólisis.

Tabla 3. Volúmenes de macro- y mesoporos. Densidades de mercurio.

Table 3. Volumes of meso- and macropores. Mercury densities.

Muestra	$V_{\text{me-p}}$ cm^3g^{-1}	$V_{\text{ma-p}} \rho_{\text{Hg}}$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{gcm}^{-3}$		Muestra	$V_{\text{me-p}}$ cm^3g^{-1}	$V_{\text{ma-p}} \rho_{\text{Hg}}$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{gcm}^{-3}$	
CA2	0.23	0.13	1.04	TJ2	0.07	0.13	1.46
CA4	0.37	0.26	0.80	TJ4	0.16	0.26	0.96
CA6	0.35	0.13	0.95	TJ6	0.13	0.21	1.32
CA9	0.49	0.31	0.73	TJ9	0.10	0.29	0.93
CA2N	0.07	0.25	1.34	TJ2N	0.11	0.08	2.14
CA4N	0.37	0.37	0.83	TJ4N	0.12	0.34	0.93
CA6N	0.32	0.29	0.97	TJ6N	0.16	0.27	1.03
CA9N	0.36	0.20	0.97	TJ9N	0.26	0.32	0.87
CA6S	0.35	0.20	0.97	TJ6S	0.14	0.24	0.98
HC2	0.05	0.16	1.13	MO2	0.19	0.30	1.00
HC4	0.09	0.27	1.01	MO4	0.25	0.74	0.69
HC6	0.09	0.28	1.00	MO6	0.31	0.58	0.89
HC9	0.08	0.28	1.08	MO9	0.43	0.96	0.57
HC2N	0.03	0.00	1.24	MO2N	0.14	0.10	1.71
HC4N	0.08	0.31	1.03	MO4N	0.16	0.72	0.63
HC6N	0.09	0.31	0.99	MO6N	0.39	0.50	1.01
HC9N	0.07	0.30	1.10	MO9N	0.41	0.71	0.62
HC6S	0.08	0.28	1.01	MO6S	0.33	0.77	0.60

3.2.3. Espectros FT-IR

Los espectro FT-IR registrados para CA4N, HC4N, TJ4N y MO4N (Fig. 2 (a)) en lo que refiere al número, posición e intensidad de las bandas de absorción son bastante parecidos entre sí. En los mismos se observa la presencia de una serie de bandas más intensas centradas entre ≈ 1750 y 1200 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse a vibraciones de tensión de enlaces como C=O, C=C y C-O. Los enlaces C=C podrían estar formando parte de estructuras olefínicas y/o aromáticas, en consonancia con la achura de la banda. Tampoco se puede descartar la presencia en las muestras del grupo nitro (C-NO₂), dado que este grupo en compuestos aromáticos absorbe radiación infrarroja entre 1560 y 1490 cm^{-1} y entre 1360 y 1310 cm^{-1} debido a las vibraciones de tensión de enlace asimétrica y simétrica, respectivamente [9]. Los espectros obtenidos para las muestras tratadas con NaOH denotan una mayor variedad y contenido de grupos funcionales y estructuras superficiales en el caso de TJ6S y MO6S, a diferencia de lo que sucede para CA6S y CH6S. Algunas funcionalidades presentes en la primera pareja de muestras podría ser térmicamente estables a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y permanecer como tales inalteradas después del tratamiento efectuado con NaOH.

3.2.4. pH del punto de carga cero

Los valores del pH_{pcc} medido para todas las muestras se encuentran en la Tabla 4. Como puede observarse, el pH_{pcc} depende muy poco del material de partida, variando no obstante en general según el orden MO > CA > TJ > HC. Sin embargo, la influencia sobre el pH_{pcc} es mucho mayor en el caso de la TMTT, pues primero disminuye entre 200 y $400\text{ }^\circ\text{C}$ y después aumenta a temperaturas superiores. Los valores del pH_{pcc} oscilan entre 4.6 - 7.2 , 6.8 - 8.2 y 9.0 - 10.8 para las muestras calentadas a 400 , $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Para las muestras tratadas con HNO₃, el pH_{pcc} es generalmente muy bajo (≥ 2.0), con independencia prácticamente tanto del material del partida como de la TMTT. Solo cuando se trata de la serie MO, el pH_{pcc} tiende a aumentar con la TMTT y alcanza el valor más alto de 5.8 para MO9N. En el caso de las muestras tratadas con NaOH, el pH_{pcc} ≥ 7.0 ; siendo bastante parecido al que presentan las respectivas muestras carbonizadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

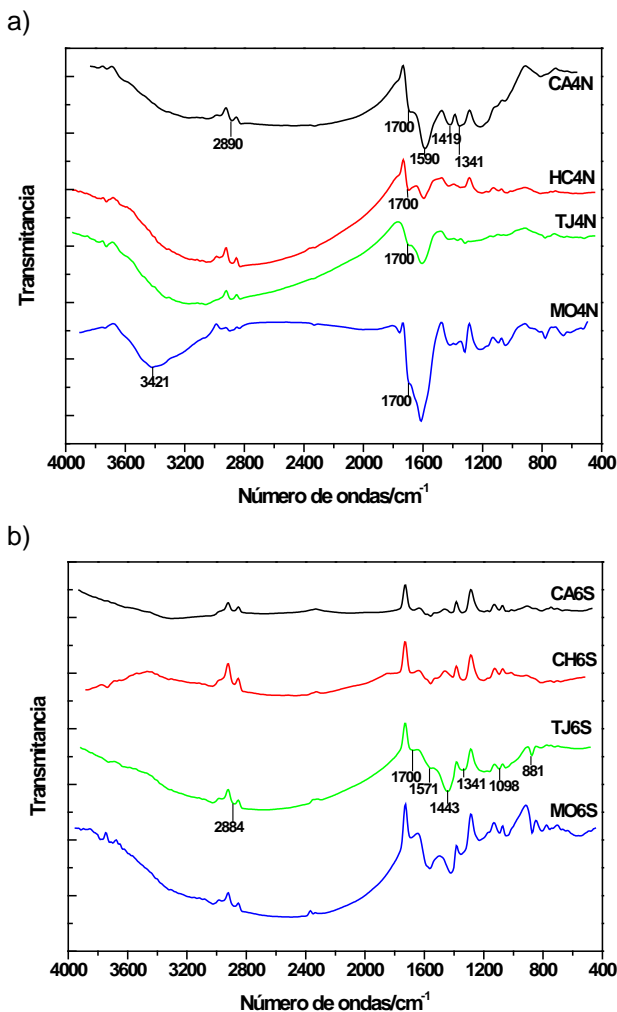


Figura 2. Espectros FT-IR. Muestras: a), CA4N, HC4N, TJ4N, MO4N; b), CA6S, CH6S, TJ6S, MO6S.

Figure 2. FT-IR spectra. Samples: a), CA4N, HC4N, TJ4N, MO4N; b), CA6S, CH6S, TJ6S, MO6S.

3.3. Adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Las representaciones gráficas de la concentración de ion adsorbato (C) frente al tiempo de adsorción (t) para una serie de muestras de adsorbente seleccionadas se encuentran en la Figura 3. De la Figura 3 (a) se infiere que el proceso de adsorción del ion Cu(II) tiene lugar en dos etapas de cinética diferente, siendo la primera de ellas mucho más rápida que la segunda; esto es, solo una fracción de los centros activos para la adsorción es accesible con facilidad al ion Cu(II), al contrario de lo que

Tabla 4. Valores del pH_{pcc}.

Table 4. Values of pH_{pcc}.

Muestras	pH _{pcc}	Muestras	pH _{pcc}	Muestras	pH _{pcc}	Muestras	pH _{pcc}
CA2	7.2	HC2	4.6	TJ2	4.8	MO2	6.0
CA4	6.0	HC4	2.8	TJ4	4.5	MO4	7.5
CA6	8.1	HC6	6.8	TJ6	7.7	MO6	8.2
CA9	10.0	HC9	9.0	TJ9	10.2	MO9	10.8
CA2N	2.0	HC2N	2.2	TJ2N	2.3	MO2N	2.2
CA4N	2.0	HC4N	2.0	TJ4N	2.0	MO4N	2.1
CA6N	2.4	HC6N	2.6	TJ6N	2.2	MO6N	4.8
CA9N	2.0	HC9N	2.0	TJ9N	3.1	MO9N	5.8
CA6S	7.1	HC6S	6.7	TJ6S	8.7	MO6S	7.6

sucede con el resto de centros activos. Atendiendo a la disminución que se produce en la adsorción a valores bajos del tiempo (cinética más rápida), los adsorbentes siguen la secuencia: TJ4N \approx MO4N > CA4N > HC4N. Para el ion Zn(II), la cinética del proceso es bastante más rápida con TJ4N que con MO4N. En solo varias horas de adsorción, la concentración de la disolución de Zn (II) se reduce hasta \approx 80% y 60% de la concentración inicial para TJ4N y MO4N, respectivamente.

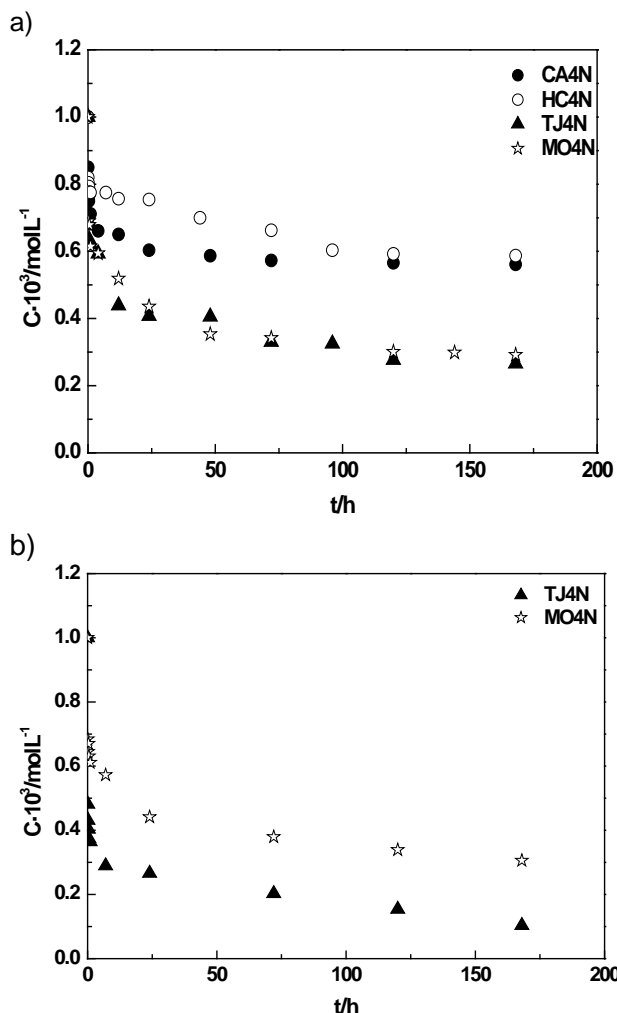


Figura 3. Cinética del proceso adsorción de (a), Cu(II) y (b), Zn(II) (b).

Figure 3. Kinetics of the adsorption process of (a), Cu(II) and (b), Zn (II).

El comportamiento de las muestras TJ4N y HC4N se puede justificar en base simplemente a la presencia de una mayor proporción de mesoporos estrechos en TJ4N y a un menor desarrollo de la mesoporosidad en HC4N, tal como puede constatarse a la vista de la Figura 1 (b) y (c) y de los datos de la Tabla 3. El comportamiento de ambas muestras en la cinética del proceso de retención de los iones es asimismo consistente con el rendimiento mucho más bajo del proceso de preparación de las mismas (65.3%, TJ4N; 74.6%, HC4N; Tabla 1), lo que puede inducir a pensar en una mayor presencia de material residual en HC4N que en TJ4N, y con un contenido más alto de grupos funcionales superficiales en TJ4N que en HC4N, de acuerdo con los valores del contenido de oxígeno

calculado para ambas muestras (32.1%, TJ4N; 29.3%, HC4N; Tabla 2). La cinética más rápida del proceso de adsorción del ion Zn(II) por TJ4N y MO4N está en línea con el buen desarrollo de la meso- y macroporosidad en TJ4N y especialmente en MO4N (Tabla 3).

Por último, señalar que el pH_{pcc} es 2 para las muestras de adsorbente y que a este pH_{pcc} tan bajo es probable que al pH de la disolución de adsorbato los iones Cu(II) y Zn(II) se encuentren en estado libre [10] y que su adsorción tenga lugar mediante interacciones electrostáticas con grupos superficiales del adsorbente, como el grupo de ácido carboxílico. Según el tamaño de los adsorbatos (0.72 Å, Cu²⁺; 0.83 Å, Zn²⁺ [11]), la cinética del proceso de retención debería ser más rápida para el ion Cu(II) que para el ion Zn(II) y por tanto los resultados parecen indicar que el factor que en último extremo controla la cinética del proceso es la afinidad química entre el adsorbato y el adsorbente (número de centros activos para la adsorción). Por otra parte, si la adsorción de los iones tuviera lugar mediante cambio iónico, el proceso sería también más desfavorable para el ion Zn(II), debido a su mayor tamaño en comparación al ion Cu(II) y al menor potencial iónico por tanto en el caso del ion Zn(II).

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la preparación de materiales carbonosos meso- y/o macroporosos partir de de cuatro materiales de partida por métodos térmicos y químicos han permitido extraer las siguientes conclusiones. El rendimiento del proceso de preparación de los productos carbonizados depende mucho más de la temperatura máxima de tratamiento térmico que del material de partida. Para las muestras preparadas por métodos químicos con HNO₃, el rendimiento suele ser más elevado con el carbonizado preparado a 400 °C. Asimismo, el rendimiento es más elevado de forma significativa con HNO₃ que con NaOH. El tratamiento de carbonizados con HNO₃ origina un aumento considerable de los contenidos de nitrógeno y oxígeno en los productos obtenidos. El contenido de azufre es generalmente nulo en las muestras. Tanto el material de partida como el método de preparación influyen de forma notable en la distribución de porosidad de las muestras en las regiones de meso- y macroporos. Así, la mesoporosidad es más heterogénea según: CA > MO > TJ > HC. La macroporosidad es mucho más homogénea en las muestras preparadas a partir de HC. Sin embargo, esta fracción de porosidad es más heterogénea en productos tratados con HNO₃, debido al ensanchamiento de porosidad. Las muestras preparadas partir de MO, tanto térmica como químicamente, son las que presentan el mayor desarrollo de la porosidad. $V_T (=V_{me-p} + V_{ma-p})$ es igual a 1.39 cm³g⁻¹ para MO9 y a 1.12 cm³g⁻¹ para MO9N. Por el contrario, V_T es igual a 0.37 cm³g⁻¹ para CA9 y a 0.40 cm³g⁻¹ para HC6N. MO9 es mucho más macro- que mesoporosa, siendo V_{ma-p} igual a 0.96 cm³g⁻¹ y

V_{me-p} a $0.43 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Los espectros FT-IR muestran la presencia de bandas de absorción compatibles con la presencia en las muestras de enlaces C=O, C=C y C-O. El pH_{pcc} suele aumentar con la temperatura de carbonización, alcanzando valores en torno a 10. Para las muestras preparadas con HNO_3 , el pH_{pcc} es generalmente próximo a 2.0. La cinética del proceso de retención es más rápida en el caso del sistema formado por la muestra TJ4N y el ion Zn(II).

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a la Junta de Extremadura la ayuda prestada a los Grupos de Investigación, que ha permitido la realización del mismo.

5. Bibliografía

- [1] Lu W, Chung DDL. Mesoporous activated carbon filaments. *Carbon* 1997; 35: 427-436.
- [2] Hu Z, Srinivasan MP. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2001; 43: 267-275.
- [3] Bansal RC, Donnet J-B, Storckli F. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988.
- [4] Cookson JT Jr. Adsorption mechanism: The chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: Paul N. Cheremisinoff, Fred Ellerbusch editors. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980, p. 241-330.
- [5] Gómez-Serrano V, Pastor-Villegas P, Pérez-Florindo A., Durán-Valle C. Valenzuela-Calahorra C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1996; 36:71-80.
- [6] Gómez-Serrano V, Píriz-Almeida F, Durán-Valle C J, Pastor-Villegas J. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon* 1999; 37:1517-1528.
- [7] Durán-Valle CJ, Gómez-Corzo M, Pastor-Villegas J, Gómez-Serrano V. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2005; 73: 59-67.
- [8] Smisek M, Cerny S. *Active Carbon. Manufacture, Properties and Applications*. Elsevier, Amsterdam, 1970.
- [9] Pretsch E, Bühlmann P, Badertscher M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [10] Baes CF Jr., Mesmer RE. *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [11] Emsley J. *The Elements*. Clarendon Press, Oxford, 1989.

Estado actual y retos de los procesos *Chemical Looping*

Current status and challenges of Chemical Looping processes

Francisco García Labiano

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

Corresponding author: glabiano@icb.csic.es

Resumen:

La sociedad actual está cada vez más concienciada sobre la realidad del cambio climático y sobre la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. El reciente Acuerdo de París trata de impedir que la temperatura media de la tierra aumente más de 2 °C a finales de siglo. La captura y almacenamiento de CO₂ es según todas las previsiones una de las tecnologías para alcanzar dicho objetivo. En este sentido, la tecnología de *Chemical Looping* aplicada a la captura de CO₂ se plantea como una de las más ventajosas desde el punto de vista económico. Su gran versatilidad permite la realización de un gran número de combinaciones que abarcan tanto procesos de combustión (*Chemical Looping Combustion*) para la producción de calor o electricidad, como de reformado (*Chemical Looping Reforming*), para la producción de H₂ con captura de CO₂ o de gas de síntesis para diferentes aplicaciones. Asimismo permite la utilización de diferentes tipos de combustibles tanto en forma de gas (gas natural, gas de síntesis, etc.), líquidos (gasóleo, aceites, bioetanol, etc.) o en forma sólida (carbón, biomasa, etc.). En este trabajo se muestra el estado actual y las principales líneas de evolución de la tecnología de *Chemical Looping* en los diferentes ámbitos.

Abstract:

Today's society is increasingly aware of the reality of climate change and the need to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere. The recent Paris Agreement aims to prevent the average temperature of the earth from rising by more than 2 °C by the end of the century. The CO₂ capture and storage (CCS) is according to all forecasts one of the technologies needed to achieve this goal. In this sense, Chemical Looping is considered as one of the most promising CO₂ capture technology from the economic point of view. Its great versatility allows the realization of a large number of combinations that includes both Chemical Looping Combustion (CLC) processes for heat or electricity production, and Chemical Looping Reforming, for H₂ production with CO₂ capture or syngas production to be used in chemical applications. It also allows the use of different types of fuel including gaseous (natural gas, syngas, etc.), liquids (diesel, oils, bioethanol, etc.) or solids (coal, biomass, etc.). This paper shows the current state and main future research lines regarding Chemical Looping technology.

1. Introducción.

Según el 5º Informe del Panel Intergubernamental del Cambio Climático [1], "el calentamiento en el

sistema climático terrestre es inequívoco", y "proviene principalmente del aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera". Asimismo, "la influencia humana en dicho fenómeno es clara", y es obvio que para contener el cambio climático "será necesario reducir de forma sustancial y sostenida las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI)". Han sido varios los intentos realizados por la comunidad internacional para frenar dichas emisiones entre los que se incluyen el protocolo de Kyoto, el acuerdo de Doha o el reciente Acuerdo de París de 2015 [2]. Según dicho Acuerdo se debería evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2 °C respecto a los niveles preindustriales, así como promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1.5 °C. El Acuerdo fue firmado por 194 países y entró en vigor el pasado 4 de Noviembre de 2016 tras ser ratificado por al menos 55 países cuyas emisiones representaban al menos el 55% de las emisiones globales de GEI. A fecha de hoy el Acuerdo ha sido ratificado por 143 países que representan el 82.91% de las emisiones globales de CO₂ [3].

Para alcanzar dichos objetivos, es necesario empezar a reducir lo antes posible y de forma muy significativa las emisiones de GEI, principalmente las emisiones de CO₂, y mantener la tendencia descendente e incluso alcanzar emisiones negativas a final de siglo [4]. Según todas las previsiones, la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) es una de las tecnologías necesarias para alcanzar dicho objetivo [5]. En este sentido, la tecnología de *Chemical Looping* aplicada a la captura de CO₂ se plantea como una de las más ventajosas desde el punto de vista económico, aunque presenta todavía falta de madurez y debe desarrollarse a nivel industrial [6]. El objetivo de este trabajo consiste por tanto en mostrar el estado actual de la tecnología de *Chemical Looping* y sus principales líneas de evolución en los diferentes ámbitos.

2. Procesos de combustión/reformado con transportadores sólidos de oxígeno.

Los procesos de combustión/reformado con transportadores sólidos de oxígeno (denominados en inglés como procesos *Chemical-Looping*) están basados en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico. Dependiendo del oxígeno aportado al combustible se pueden distinguir procesos de combustión (*Chemical Looping Combustion*, CLC) o de reformado (*Chemical Looping Reforming*, CLR). A modo de ejemplo, la Figura 1 muestra las composiciones en equilibrio termodinámico para diferentes relaciones de oxígeno

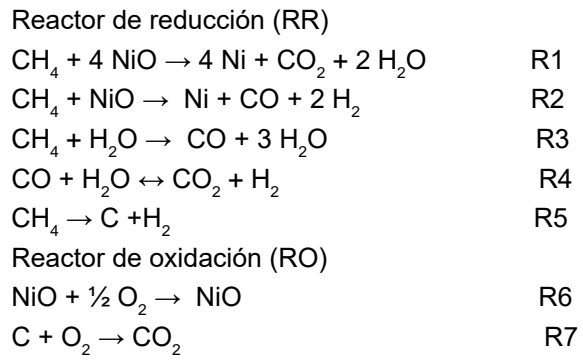
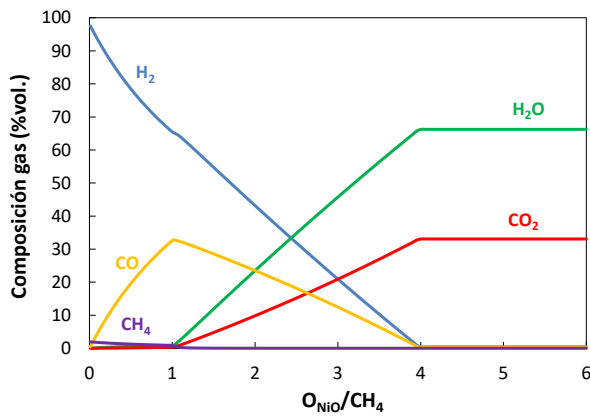


Figura 1. Composición/reacciones de combustión y reformado. Combustible= CH₄.
 Figure 1. Gas composition and reactions in Chemical Looping Combustion and Reforming.

aportado por el transportador/combustible utilizando CH₄ como combustible y NiO como transportador de oxígeno, así como las reacciones que se producen en los reactores de reducción y oxidación.

Como se ve en la reacción R1, la relación estequiométrica para combustión completa a CO₂ y H₂O corresponde a un valor de 4. Por lo tanto, en procesos de combustión (CLC) se utilizarán ratios de oxígeno superiores a 4. Para procesos de reformado (CLR) en los que se quiera obtener gas de síntesis (CO+H₂) se utilizará menor cantidad de oxígeno (ratios entre 1 y 4). En este caso se producen las reacciones de oxidación parcial (R2) y de reformado con H₂O (R3), la cual está catalizada por la presencia de Ni metálico, así como la reacción *Water Gas Shift* en fase gas. Si se alimentan ratios inferiores a 1, no existe oxígeno suficiente para la oxidación parcial y se produce la descomposición del CH₄ (R5) formándose carbono e hidrógeno. Estas condiciones no son deseables ya que dicho carbono se transporta al reactor de oxidación donde se quema con aire y produciendo CO₂, lo cual disminuye la eficacia de captura de CO₂ en el sistema.

Como puede verse, la tecnología *Chemical Looping* es muy versátil existiendo diferentes procesos tanto de combustión, para producción de energía y calor, como de reformado, destinados a producción de gas de síntesis o hidrógeno con captura de CO₂ (ver Tabla 1), pudiendo utilizarse una gran variedad de combustibles (sólidos, líquidos o gases). Asimismo, la Figura 2 muestra un esquema de todos los procesos mencionados.

En lo que respecta a la evolución de la tecnología puede afirmarse que ésta ha sufrido un gran avance durante los últimos 20 años [6, 7]. En la Figura 3 se muestran las diferentes plantas piloto existentes actualmente diferenciando entre combustibles y año de operación. Actualmente existen 13 plantas piloto para utilización de gases, 3 plantas para utilización de combustibles líquidos y 18 plantas para combustibles sólidos con 3 que se espera que entren en funcionamiento a lo largo de 2017, con potencias que varían entre 300 W y 4 MW. A continuación se muestra el estado actual de la tecnología y principales retos que presentan distinguiendo entre los diferentes tipos de combustible.

Tabla 1. Principales procesos que utilizan tecnología de *Chemical Looping*.
 Tabla 1. Main Processes using Chemical Looping technology.

	Combustible	Proceso	Principales fundamentos		
Combustión	Gas	CLC	- Combustible se quema con los transportadores de oxígeno		
	Líquido				
	Sólido			Syngas-CLC	- Gasificación previa del combustible sólido - Se necesita O ₂ para la gasificación
	Sólido			iG-CLC	- Gasificación del combustible sólido dentro del "reactor de reducción" - Se requieren transportadores de oxígeno baratos.
	Sólido	CLOU	- Uso de transportadores de oxígeno capaces de desprender O ₂ (gas) - Rápida conversión del combustible sólido		
Producción Hidrógeno	Gas	SR-CLC	- Reformado CH ₄ con vapor en típicos reactores tubulares - Energía necesaria para el SR se obtiene quemando gas PSA en CLC		
	Gas Líquido	a-CLR	- Oxidación parcial del combustible con transportadores de oxígeno en vez de usar O ₂ gas - Proceso puede producir N ₂ puro y la relación CO/H ₂ deseada		

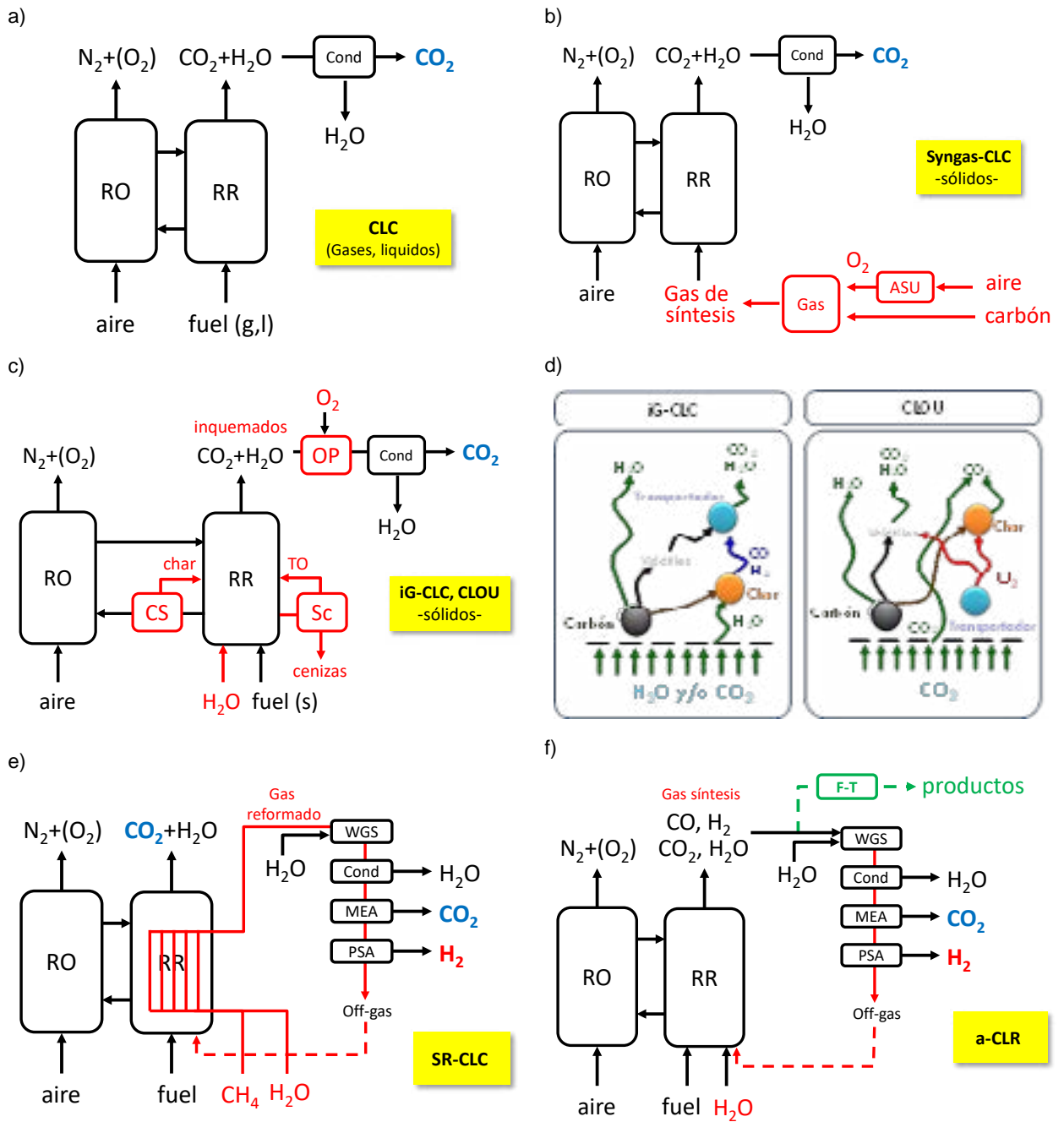


Figura 2. Principales procesos de Chemical Looping para combustión y reformado.

Figure 2. Main Chemical Looping Combustion and Reforming processes.

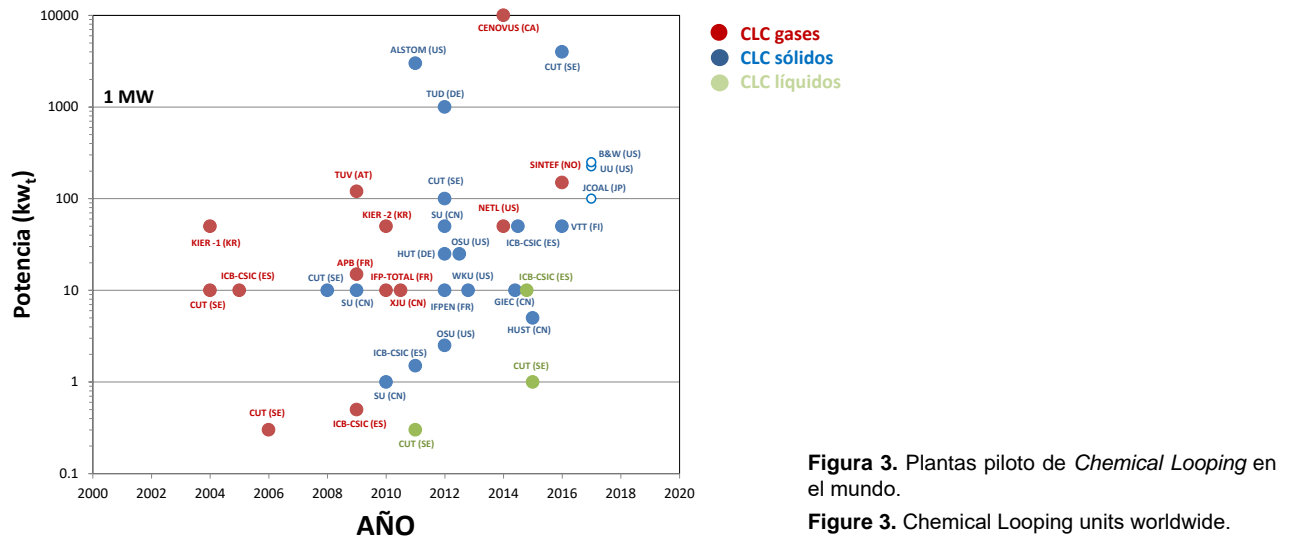


Figura 3. Plantas piloto de Chemical Looping en el mundo.

Figure 3. Chemical Looping units worldwide.

4. CLC con combustibles gaseosos.

Como puede verse en la Figura 2, de entre las diferentes opciones posibles, la utilización de combustibles gaseosos en procesos de combustión con transportadores sólidos de oxígeno fue la primera en investigarse y la que presenta actualmente un mayor grado de desarrollo. El concepto CLC con combustibles gaseosos, mostrado en la Figura 1.a, es el típico de dos reactores interconectados entre los que circula el transportador de oxígeno. El combustible se quema con el transportador de oxígeno para dar CO_2 y H_2O , lo que tras una condensación permite obtener una corriente concentrada de CO_2 . Existen gran cantidad de combustibles gaseosos que pueden utilizarse en dichos procesos como por ej. gas natural, gas de refinería, etc. En el caso de utilizar combustibles sólidos es necesaria una gasificación previa para obtener un gas de síntesis que es el que se alimenta al sistema (syngas-CLC) (ver Figura 1.b). Sin embargo, este proceso requiere el uso de oxígeno lo que encarece el proceso.

Los resultados obtenidos con estos combustibles han sido muy buenos, llegándose a alcanzar valores de captura de CO_2 y de combustión del gas del 100%. Para ello se suelen utilizar transportadores de oxígeno sintéticos, principalmente basados en Ni, Cu y Fe. Actualmente ya existen materiales que han demostrado una elevada vida media aunque éste es uno de los factores donde todavía es posible introducir mejoras. Asimismo también se han desarrollado materiales resistentes al azufre que puede existir en algunos de los combustibles gaseosos. En este sentido los transportadores de oxígeno basados en hierro son los que han mostrado un mejor comportamiento.

Actualmente, el proceso se encuentra demostrado a escala de 120 kW en la planta piloto situada en la Universidad Técnica de Viena (ver Figura 2). Entre los principales retos que plantea la tecnología CLC aplicada a combustibles gaseosos se encuentra el de escalado de la preparación de los transportadores de oxígeno mediante métodos industriales que permitan la producción a escala de toneladas, y que sigan manteniendo una elevada vida media. Asimismo se plantea la operación a presión (≈ 10 bares), que podría aumentar las eficiencias energéticas del proceso global al integrar el proceso CLC en un ciclo combinado para producción de electricidad. Sin embargo, las últimas tendencias parece que apuestan por el uso de CLC en centrales de menor tamaño para la producción de vapor. En efecto, el proyecto CENOVUS planteó la construcción de una planta de 10 MW en Alberta (Canadá) para la producción de vapor mediante combustión de gas natural que se utilizaría en la extracción mejorada de pizarra bituminosa, aunque el proyecto fue finalmente descartado.

4. CLC con combustibles líquidos.

La utilización de combustibles líquidos en procesos de Chemical Looping es el que presenta un menor desarrollo, ya que las primeras pruebas datan de

2010 (Ver Figura 2). La utilización de este tipo de combustibles líquidos presenta el inconveniente de la gran expansión de gas que se produce dentro del reactor de reducción durante su combustión, lo que hace necesaria la realización de diseños específicos de los reactores. Asimismo, es necesario la utilización de sistemas de alimentación que eviten la descomposición del combustible antes de alcanzar el reactor, lo cual provocaría el taponamiento del inyector. Los combustibles líquidos que pueden utilizarse se dividen entre los de carácter fósil (residuos pesados, aceites residuales, etc.) y los de carácter renovable (etanol, glicerina, etc.). Estos últimos resultan de gran interés ya que la integración de procesos de captura, en este caso CLC, y almacenamiento junto con el uso de materias primas renovables permiten alcanzar emisiones negativas de CO_2 en la atmósfera. Las primeras pruebas destacables se realizaron en el año 2012 en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia), habiéndose actualmente utilizado fueloil y residuo de vacío como combustible en la planta CLC de 10 kWt y diferentes materiales como transportadores de oxígeno. En el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza se ha utilizado una planta de 500 Wt para la realización de experimentos tanto en modo de combustión como en procesos de reformado para la producción de gas de síntesis/ H_2 . Para ello se han utilizado diferentes combustibles líquidos (etanol, diesel y aceites lubricantes, etc.).

Las posibles líneas de evolución de esta tecnología se dirigen hacia la utilización de diferentes combustibles de origen renovable, o la posible integración de procesos CLC/CLR en una refinería para obtención de calor e H_2 a partir de residuos líquidos.

5. CLC con combustibles sólidos

Actualmente, el mayor potencial de desarrollo de la tecnología CLC radica en el uso de combustibles sólidos, principalmente carbón, aunque más recientemente el uso de materias primas de origen renovable (biomasa principalmente) está teniendo un gran auge. La utilización de combustibles sólidos directamente en procesos CLC presenta importantes retos de diseño en planta con el fin de aumentar su aprovechamiento (ver Figura 2.c):

- La existencia de *char* sin reaccionar a la salida del reactor de reducción hace necesaria la instalación de un sistema de separación del *char* (en inglés denominado como "*carbón stripper*", CS) para ser reintegrado al RR y mejorar su combustión, ya que en caso contrario su combustión en el reactor de oxidación disminuiría enormemente la eficacia de captura de CO_2 .
- La existencia de inquemados a la salida del reactor de reducción, especialmente cuando se utilizan combustibles con elevados contenidos en materia volátil, requieren de un sistema adicional de combustión (denominado en inglés "*oxygen polishing*", OP) con O_2 con la finalidad de alcanzar la calidad requerida en la corriente de CO_2 . Sin embargo, esto encarece el proceso por lo que

se requieren nuevos diseños que disminuyan aumenten al máximo la eficacia de combustión.

- La pérdida del transportador de oxígeno por el drenaje de las cenizas hace necesaria la instalación de un sistema de separación de ambos, con el fin de recuperar el transportador y reintegrarlo al sistema, especialmente cuando se opera con transportadores sintéticos. En este caso se están desarrollando nuevos transportadores con propiedades magnéticas o sistemas basados en procesos fluidodinámicos.

Existen dos procesos mediante los cuales se procesan los combustibles sólidos en sistemas CLC (ver Figura 2.d):

- **CLC con gasificación in-situ (iG-CLC)**, en el que el combustible sólido presente en el reactor de reducción se gasifica con vapor de agua y/o CO_2 obtenidos en el propio proceso, siendo éstos gases (CO , H_2 , etc.) los que reaccionan con el transportador de oxígeno para su combustión final. El principal inconveniente del proceso iG-CLC reside en que el proceso de gasificación del char es relativamente lento, lo que plantea la necesidad de superar los retos planteados anteriormente. Asimismo, teniendo en cuenta que parte del transportador de oxígeno se pierde junto con las cenizas en el proceso de drenaje, se han utilizado materiales de bajo coste, basados principalmente en Fe y Mn, entre los que se encuentran minerales (ilmenita, etc.) o ciertos residuos industriales (red mud, etc.).

Esta tecnología se encuentra demostrada a escala de 1 MW en la planta de Darmstadt que ha operado utilizando ilmenita como transportador de oxígeno, y de 3 MW en la planta de Alstom en USA, que utiliza el sistema redox CaSO_4/CaS como transportador (ver Figura 1).

- **Proceso CLOU (Chemical Looping with oxygen uncoupling)**, basado en la propiedad que presentan algunos óxidos metálicos en descomponerse liberando oxígeno en forma de gas, siendo éste el que reacciona con el *char* y los volátiles generados en el proceso de pirólisis del combustible sólido. Este proceso tiene importantes ventajas ya que la velocidad de combustión con oxígeno gas es muy superior a la de gasificación necesaria en el proceso iG-CLC. La menor presencia de *char* en el lecho hace que no sea tan decisiva la instalación del separador de carbón en la planta, a la vez que se elimina la necesidad de instalar la etapa de "oxygen polishing". Hasta el momento se han desarrollado transportadores sintéticos basados principalmente en los sistemas $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$. Sin embargo, el grado de desarrollo alcanzado por este proceso es muy inferior al del iG-CLC. Actualmente, se encuentra demostrado a escala de 1.5 kW_t tanto con carbón como con biomasa en la planta existente en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Sin embargo, es necesario aumentar la vida media de los transportadores de oxígeno con el fin de

reducir su coste.

Las principales líneas de evolución planteadas en los procesos que utilizan combustibles sólidos son las siguientes:

- Aumento de la eficacia combustión en procesos iG-CLC, con el fin de reducir el coste del oxígeno en el proceso de *oxygen polishing*, a la vez que se aumenta la eficacia de captura de CO_2 .
- Desarrollo de transportadores de oxígeno sintéticos mejorados para el proceso CLOU, basados principalmente en el aumento de su vida media y en características mejoradas para su separación de las cenizas del combustible sólido utilizado.
- Uso de biomasa como combustible, que debido a su carácter renovable permite alcanzar emisiones negativas de CO_2 al combinarse con un proceso de captura y almacenamiento de CO_2 .
- Escalado del proceso a un tamaño representativo del proceso.
- Demostración a escala industrial durante un periodo suficiente para poder considerarse una tecnología madura.

6. CLC con combustibles sólidos especiales

La versatilidad que ofrecen los procesos redox con transportadores sólidos de oxígeno permiten también ser utilizados en procesos de combustión no convencionales. Un ejemplo podría ser su utilización en la industria de producción de ácido sulfúrico para la combustión de azufre elemental [8], tal como se muestra en la Figura 3. Este proceso presenta importantes ventajas respecto al proceso convencional ya que permite obtener corrientes de SO_2 más concentradas a la vez que el calor se extrae en el reactor de oxidación donde la atmósfera no es corrosiva. La demostración de este proceso se realizó en la planta de 500 W situada en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Para ello se utilizó un transportador de oxígeno sintético basado en hierro, ya que son los únicos resistentes a compuestos de azufre.

7. Producción de gas de síntesis/ H_2 con captura de CO_2 .

El hidrógeno es un vector energético que es necesario obtener a partir de fuentes energéticas primarias. Actualmente el principal proceso de producción de H_2 es el reformado de metano con vapor. En este proceso el metano reacciona con vapor de agua a elevadas presiones (20-30 bares), y temperaturas, (800-880 °C), en reactores tubulares rellenos con catalizadores de Ni en su interior. Debido a la necesidad de aportar energía al proceso endotérmico de reformado, los reactores tubulares se encuentran situados en el interior de un horno al que se alimenta como combustible metano junto con una corriente recirculada de gases residuales donde se queman con aire, lo cual produce elevadas emisiones de CO_2 .

En este sentido, la utilización de procesos basados en Chemical Looping ayudan a disminuir dichas

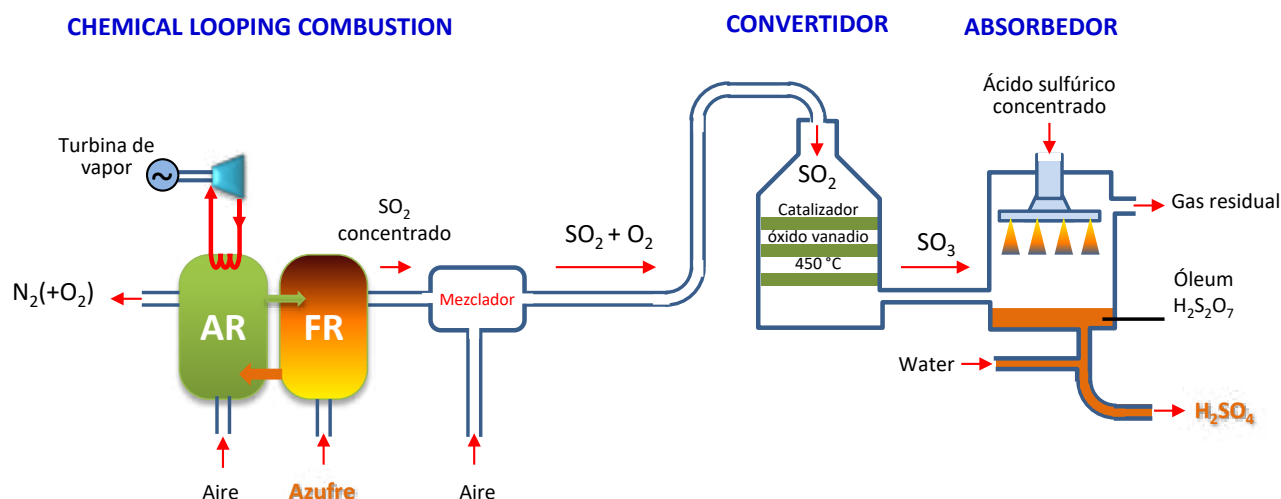


Figura 4. Producción de ácido sulfúrico mediante procesos de *Chemical Looping*.

Figure 4. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur.

emisiones [6]. En el proceso conocido como Steam reforming-Chemical Looping Combustion (SR-CLC), los reactores tubulares de reformado se integran en el interior de uno de los reactores de lecho fluidizado del proceso CLC, pudiendo colocarse tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación (ver Figura 2.e). De esta manera se pueden alcanzar capturas de CO₂ cercanas al 100%, sin formación de NO_x. Un aspecto clave en este proceso es la integración energética realizada en la instalación.

Por otro lado, el proceso Chemical Looping Reforming (a-CLR) permite la producción de gas de síntesis o hidrógeno mediante la oxidación parcial y la reacción de reformado del combustible en condiciones autotérmicas (ver Figura 2f). Este proceso tiene la ventaja de aportar oxígeno al combustible sin la necesidad de utilizar O₂ procedente de una unidad de separación de aire, lo cual abarata enormemente el coste de producción de hidrógeno, a la vez que permite producir N₂ puro y la relación CO/H₂ deseada dependiendo del agente de reformado utilizado. Actualmente, esta tecnología se encuentra desarrollada a escala de 140 kW en la Universidad Tecnológica de Viena.

Las principales líneas de evolución del proceso CLR se basan en el desarrollo de transportadores de oxígeno más resistentes, nuevos materiales que no estén basados en Ni, el desarrollo del proceso a-CLR a presión y la utilización de diferentes tipos de combustibles entre los que se incluyen líquidos de carácter renovable.

8. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto ENE2014-56857-R), por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, por el CSIC (proyecto 201780E035) y por el Gobierno de Aragón (Ref. T06).

9. Bibliografía

[1] IPCC. Climate Change 2013: The physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth

Assesment Report of the IPCC,» Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

[2] United Nations. Framework Convention on Climate Change. Paris Agreement. 12 Diciembre 2015.

[3] Potsdam Institute for Climate Impact Research (PIK). <https://www.pik-potsdam.de/paris-reality-check/entry-into-force/>

[4] IPCC's Fifth Assessment Report (AR5). 2014.

[5] Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, New York, 2005.

[6] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog. Energy and Combust Sci.* 2012;38 :215-282.

[7] Adánez J, Abad A, Mendiara T, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Chemical Looping Combustion units burning solid fuels. *Prog. Energy and Combust. Sci.* 2017. En prensa.

[8] García-Labiano F, de Diego LF, Cabello A, Gayán P, Abad A, Adánez J, Sprachmann G. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur. *Appl Energy* 2016;178 :736-745.

Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones.

Tailoring the surface chemistry of carbon materials. A key to improve their applications.

Carolina González-Gaitán, Ramiro Ruiz-Rosas, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós

Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, España

ABSTRACT

The modification of the surface chemistry of carbon materials makes possible to tune their properties, what is in many cases necessary to enhance their performance in different applications. A large number of covalent and non-covalent functionalization techniques have been developed in the last decades for this purpose, providing a toolset to achieve effective tailoring of surface functionalities. Depending on the employed procedure, these techniques can be regarded as chemical or electrochemical, being the electrochemical more selective to a specific heteroatom or functional group. This review contains an introduction to the surface chemistry of carbon materials as well as a classification and a brief explanation of the most commonly used techniques for its modification.

RESUMEN

La modificación de la química superficial en los materiales carbonosos posibilita la adaptación de sus propiedades con objeto de mejorar su rendimiento en diferentes aplicaciones. En los últimos años se han desarrollado un gran número de técnicas de funcionalización covalente y no-covalente que permiten una modificación selectiva de la química superficial de los materiales carbonosos. Estas técnicas pueden ser catalogadas como métodos químicos o métodos electroquímicos, siendo los últimos más selectivos hacia un heteroátomo o grupo funcional determinado. En esta revisión se muestra una introducción a la química superficial en los materiales carbonosos así como una clasificación y una breve explicación de las técnicas comúnmente empleadas para su modificación.

1. INTRODUCCIÓN

La química superficial de los materiales carbonosos juega un papel determinante en sus propiedades físico-químicas. Dicha química está definida en gran medida por la presencia de distintos heteroátomos formando diferentes funcionalidades en su superficie. En los materiales carbonosos, los heteroátomos más frecuentemente encontrados son oxígeno y nitrógeno, aunque también pueden existir fósforo, azufre, boro, entre otros. La presencia de estos heteroátomos puede darse naturalmente en la superficie del material carbonoso, aunque también puede ser generada durante su preparación o por tratamientos posteriores. La existencia de diversas funcionalidades modifica la reactividad de los materiales, su estabilidad física y química, estructura y, por consiguiente, las aplicaciones para las cuales

pueden ser usados.

La formación de los diferentes grupos funcionales está determinada por la reactividad de los materiales carbonosos. Este aspecto ha sido objeto de discusión desde hace décadas. En aquellos donde predomina el enlace sp^2 y cuya unidad fundamental es el grafeno, se considera que existen diferencias marcadas entre la reactividad de átomos de carbono con enlaces covalentes carbono-carbono ubicados dentro de la lámina de grafeno, es decir, los sitios del plano basal, y la de los que se encuentran en los bordes de la lámina grafénica, del tipo zig-zag o tipo silla de montar (Figura 1) [1,2]. Todavía existe cierta controversia sobre la naturaleza de los sitios activos, aunque estudios recientes confirman que los sitios tipo carbino de los bordes del plano basal en posiciones tipo silla de montar y los sitios carbino en posiciones zig-zag son aquellos de mayor reactividad [3]. Estos átomos de carbono están en un estado de valencia insaturado y son más reactivos que los emplazados en el plano basal.

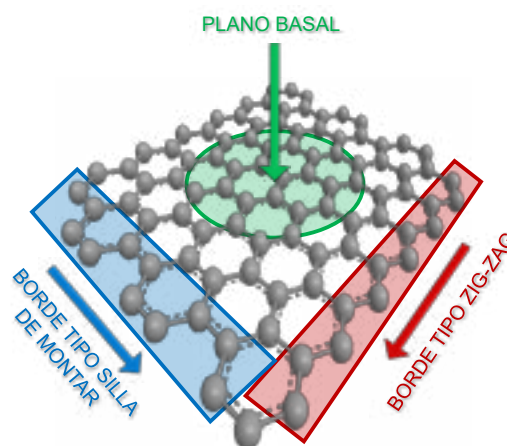


Figura 1 Plano basal y sitios borde en una lámina de grafeno

Figure 1 Basal plane and edge-sites in a graphene layer

No obstante, el plano basal no es inactivo. Posee una alta densidad electrónica π , con gran número de electrones deslocalizados, lo que incrementa el potencial de adsorción del grafeno, permite la funcionalización no-covalente y da cierta basicidad a la superficie del material carbonoso [4]. Otro ejemplo de su reactividad es la posibilidad de formar grupos epóxido en el plano basal por el *spillover* del dióxido adsorbido en sitios tipo carbino de los sitios del borde, lo que explica la funcionalización en las paredes de los nanotubos de carbono.

La tensión inducida en los enlaces C-C por la curvatura de las láminas grafénicas también puede afectar en gran medida a la reactividad del plano basal, especialmente en los nanotubos de carbono [5]. Este tipo de curvatura puede aparecer en el grafeno por la presencia de pentágonos o heptágonos en la red hexagonal, que llevan a una alteración de la curvatura en el plano basal, y cuyos átomos de carbono constituyen sitios de elevada reactividad.

2. MÉTODOS DE MODIFICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

Existen diversos métodos de modificación de materiales carbonosos. En la Figura 2 se presenta un breve esquema de las técnicas más frecuentemente empleadas para la funcionalización de materiales carbonosos.

2.1. Funcionalización química de materiales carbonosos

2.1.1. Métodos de funcionalización no covalente

La funcionalización no covalente es una alternativa de modificación que permite preservar la conjugación π de los materiales carbonosos nanoestructurados, lo cual es un requerimiento de numerosas aplicaciones [6,7]. Para este tipo de funcionalización se emplean polímeros, surfactantes, enzimas, proteínas y moléculas con grupos amino en su estructura. Las interacciones entre la molécula y la superficie del material carbonoso se dan entre el sistema π de su estructura y ligandos que contienen hidrógeno, cationes, y aniones o electrones π en la estructura de la molécula, lo que lleva a implicaciones energéticas y geométricas favorables que permiten anclar funcionalidades de manera duradera [7].

La fortaleza de la funcionalización no covalente

está dada por la combinación de distintos efectos: electrostáticos, dispersivos, inductivos, y fuerzas de repulsión; y está basada en gran medida en el sistema de electrones π deslocalizados en la estructura del material carbonoso. Consecuentemente, esta funcionalización es muy adecuada para materiales con una estructura ordenada y con una gran superficie aromática expuesta, como los nanotubos de carbono y el grafeno [8]. Además de preservar sus propiedades, la funcionalización no covalente facilita su procesabilidad, permitiendo preparar tintas y suspensiones de los mismos de elevada concentración, incluso empleando agua como disolvente. En el caso de materiales porosos existen algunos ejemplos del uso de métodos de funcionalización no covalente [9], pero en este tipo de materiales la adsorción de moléculas grandes conlleva el bloqueo de la porosidad, lo que impone una severa limitación al uso de esta funcionalización.

2.1.2. Métodos de funcionalización covalente

La funcionalización covalente por medio de métodos químicos ha sido ampliamente utilizada para la modificación de las propiedades de los materiales carbonosos por la adición de heteroátomos o moléculas al mismo. La incorporación de grupos funcionales de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo [10–13] ofrece un mayor rendimiento que el anclaje de otras moléculas de carácter orgánico y mayor tamaño, en las que los rendimientos del proceso son generalmente bajos. Dichos heteroátomos pueden actuar como sitios activos o como promotores de actividad en un catalizador, pueden proporcionar pseudocapacidad para almacenamiento de energía

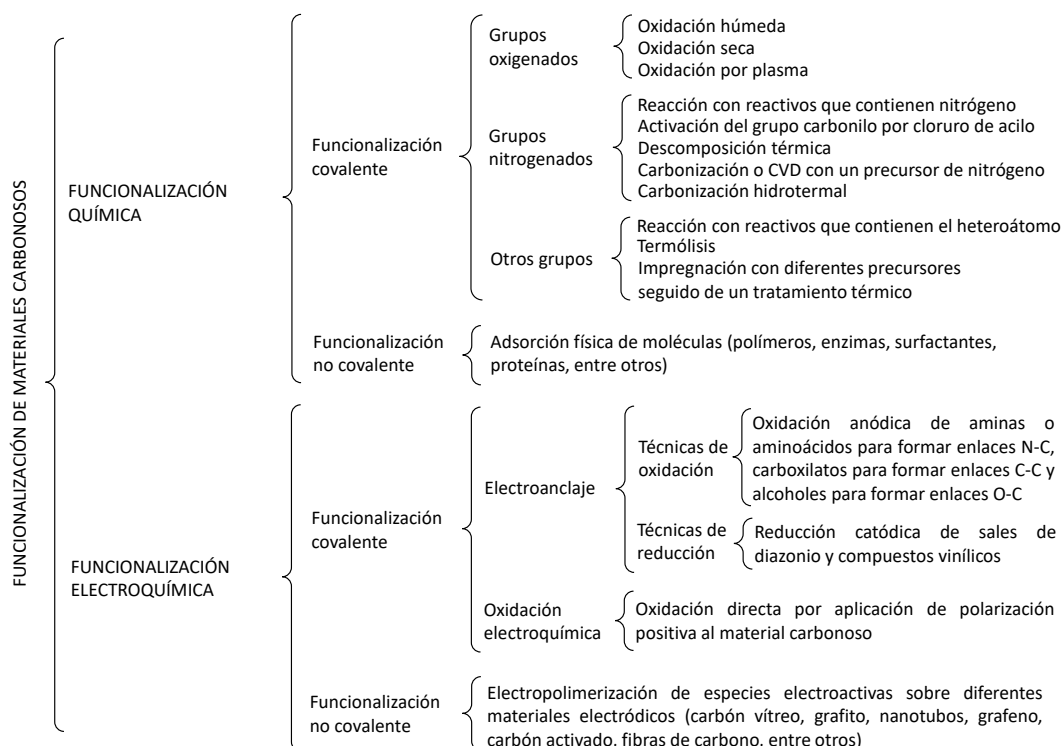


Figura 2 Esquema de las técnicas para la funcionalización de materiales carbonosos

Figure 2 Scheme of the techniques for the functionalization of carbon materials

eléctrica, pueden incrementar la hidrofiliidad y modificar la carga y polaridad de la superficie, pueden ser puntos de anclaje para subsiguientes funcionalizaciones o pueden mejorar la resistencia a la oxidación del material.

2.1.3. Funcionalización con grupos oxigenados

Los grupos funcionales oxigenados son inherentes a cualquier superficie carbonosa expuesta a la atmósfera. Tradicionalmente, los grupos superficiales oxigenados (SOGs, por sus siglas en inglés) son clasificados en dos familias dependiendo la naturaleza ácida o ligeramente básica (o neutra) de los mismos [14–16]. En esta clasificación, los ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas corresponden a grupos ácidos, mientras que los fenoles, quinonas, carbonilos y éteres son considerados grupos ligeramente básicos. En la Figura 3 se presenta un esquema de una lámina de grafeno con los grupos superficiales oxigenados más frecuentes, además se incluyen sitios activos, como radicales en borde o centro de lámina o enlaces tipo carbino en borde de lámina, que son también de notable importancia cuando se analiza la química superficial de los materiales carbonosos [17].

Existen dos rutas tradicionales para la generación de SOGs [10,18] la oxidación húmeda, donde el material carbonoso se pone en contacto con una disolución de un agente oxidante, y ii) oxidación seca, donde la superficie del material carbonoso se expone a un gas oxidante, usualmente aire, a temperaturas moderadas. La oxidación por plasma es otro método disponible para este propósito, sin embargo su uso es menos frecuente.

La ruta de oxidación húmeda se usa preferentemente para la formación de grupos ácidos, mientras que la oxidación en aire genera mayores cantidades de

grupos básicos o neutros. De cualquier manera, la selectividad de estos métodos es baja. Los SOGs descomponen en diferentes intervalos de temperatura [19] por lo que se pueden emplear tratamientos térmicos subsecuentes en atmósferas inerte o reductora para modular en algún grado la naturaleza de los SOGs [19].

2.1.4. Funcionalización con grupos nitrogenados

El nitrógeno es otro de los heteroátomos que se encuentra más frecuentemente en la superficie de los materiales carbonosos. En general, el nitrógeno puede encontrarse enlazado a uno (grupo amino) o dos (grupos piridínicos y pirrólicos) átomos de carbono y pueden también sustituir un átomo de carbono en posición valle del borde de lámina o del centro de la lámina grafénica (nitrógeno cuaternario) [20]. La posición del heteroátomo de nitrógeno en la lámina grafénica rige las propiedades de esos grupos y puede producir cambios estructurales locales en ésta. También existen grupos funcionales nitrogenados que involucran funcionalidades oxigenadas (i.e. grupos piridonas). En la Figura 4 se presentan los diferentes grupos funcionales nitrogenados que se pueden generar en la superficie de los materiales carbonosos.

Estas funcionalidades modifican propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos como la basicidad de la superficie, su hidrofiliidad, su reactividad química, su estabilidad electroquímica o su conductividad eléctrica, entre otras.

Las funcionalidades nitrogenadas pueden generarse en la superficie de los materiales carbonosos mediante el uso de diversos métodos [11,15,21]:

- Reacción con reactivos que contienen nitrógeno, ya sea en fase gas o fase líquida, habitualmente amoníaco, urea o NO

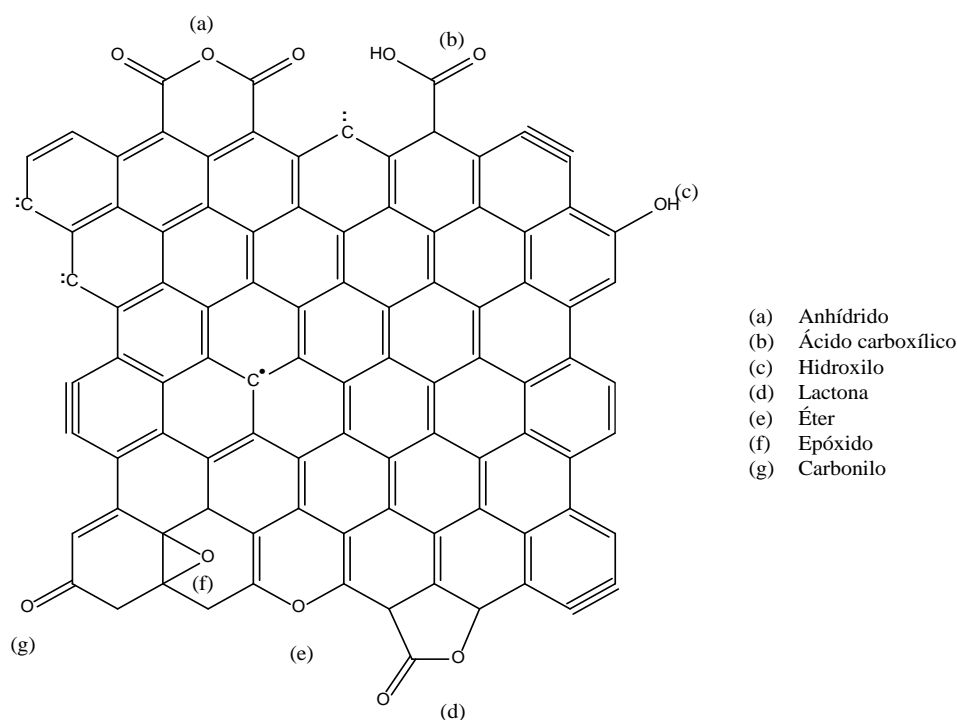


Figura 3 Sitios activos y grupos funcionales oxigenados más frecuentes en la superficie del material carbonoso

Figure 3 Active sites and the most frequent oxygen functionalities found on carbon surface

- Conversión de los grupos funcionales carboxilos en grupos amida por activación del grupo carboxilo con cloruro de acilo
- Descomposición térmica de un precursor o polímero (melamina, poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, etc.) que contiene nitrógeno en presencia de un material carbonoso
- Carbonización o depósito químico en fase vapor usando precursores que contengan nitrógeno, y en algunos casos seguido de una activación química o física para el desarrollo de porosidad
- Carbonización hidrotermal de precursores biomásicos con contenido en nitrógeno

La temperatura es un parámetro crítico en la selectividad de la reacción. En general, el tratamiento a alta temperatura promueve la formación de nitrógeno cuaternario, piridinas y pirroles, y la descomposición de especies menos estables como las lactamas, aminas e iminas.

Una de las formas de generar grupos nitrogenados mediante funcionalización covalente es el empleo de reacciones de química orgánica [21]. El uso de condiciones de síntesis por lo general más suaves permite un mayor control sobre la modificación de la estructura porosa y del orden estructural del material de partida. Un ejemplo de este tipo de funcionalización es el realizado sobre carbón activado empleando reacciones de amidación con una posterior transposición de Hofmann. En dicho estudio se realizó una oxidación previa del material con ácido nítrico para introducir grupos oxigenados. Estos grupos fueron transformados en cloruro de acilo y mediante una reacción posterior con nitrato de amonio se generaron grupos amida.

Esta reacción puede producir de forma paralela compuestos cíclicos como piridinas, mediante reacciones como las mostradas en la Figura 5a, o las amidas pueden ser convertidas en aminas mediante la transposición de Hofmann. Si se usa un carbón activado sin oxidación previa, se introducen también amidas, aminas y compuestos nitrogenados

cíclicos, como puede apreciarse en el espectro XPS de la Figura 5b, con la ventaja de no modificar la estructura porosa original [22]. Este es un método de modificación que permitió obtener diferentes grupos funcionales en la superficie del material y así determinar la influencia de los distintos grupos nitrogenados para la aplicación de almacenamiento de energía en supercondensadores [21]

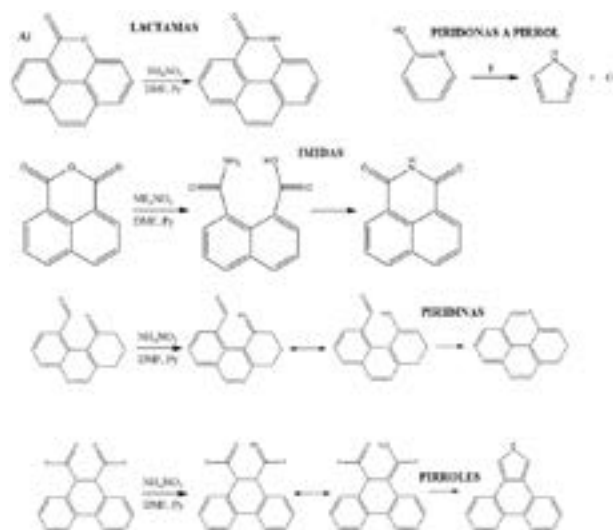


Figura 5 (a) Esquema de reacciones para la obtención de grupos funcionales nitrogenados cíclicos en la superficie de un carbón activado mediante reacciones de química orgánica, y la transformación de piridonas a pirroles durante un tratamiento térmico posterior.

Figure 5 a) Scheme of reaction for the generation of cyclic nitrogen functional groups in the surface of an activated carbon by organic reactions and the transformation from pyridones to pyrroles during a post heat treatment.

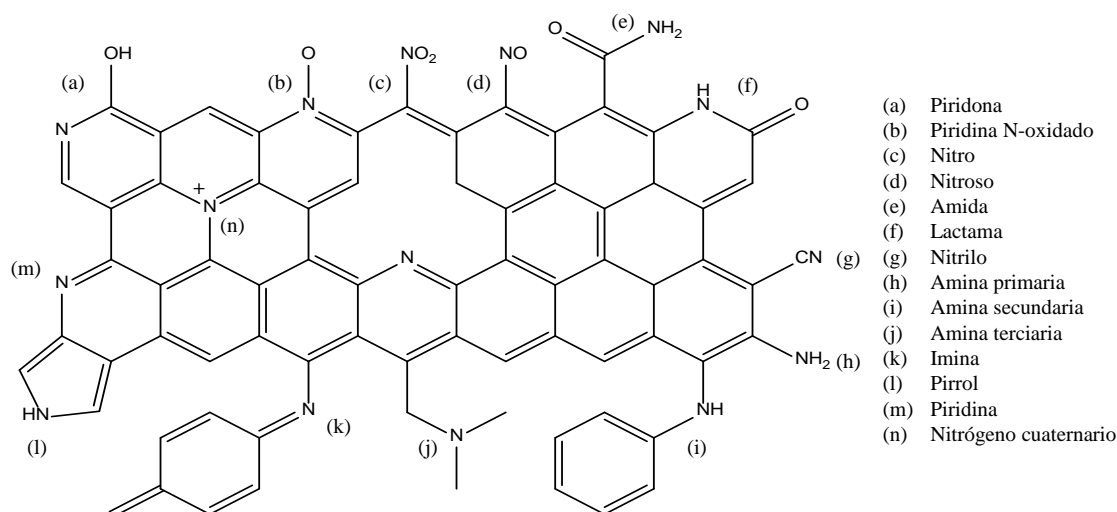


Figura 4 Grupos funcionales nitrogenados encontrados en la superficie del material carbonoso

Figure 4 Nitrogen functionalities found on carbon surface

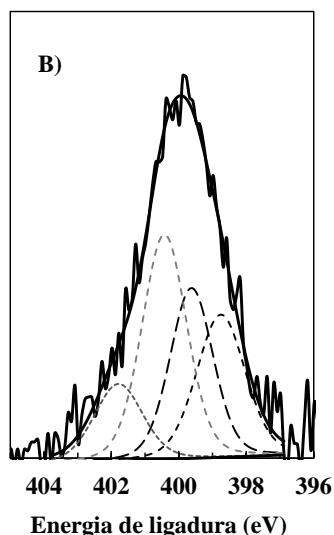


Figura 5 (b) Región N1s del espectro XPS de un carbón activado nitrogenado mediante la ruta propuesta en [21] donde se aprecia la presencia de hasta 4 grupos nitrogenados diferenciables.

Figure 5 b) N1s XPS spectrum of a nitrogen doped activated carbon using the proposed route in [21] where there are 4 different nitrogen groups.

2.1.5. Funcionalización con otros heteroátomos

La funcionalización de materiales carbonosos con otros grupos funcionales ha sido estudiada en menor medida, encontrándose ejemplos de funcionalización con azufre, fósforo, boro, entre otros.

El azufre puede encontrarse de forma natural en el carbón mineral, sin embargo la mayor parte no está enlazada químicamente a la superficie del material carbonoso y se encuentra como materia inorgánica. No obstante, pueden existir diferentes tipos de funcionalidades de azufre en los materiales carbonosos que se clasifican, según el número de átomos de carbono enlazados a los átomos de azufre, en sulfuros o sulfóxidos (dos átomos de carbono, siendo los más frecuentes) y en tioles o tioquinonas (un átomo de carbono). En general, la presencia del azufre proporciona una mayor estabilidad química, y funcionan como centro catalítico en diversas reacciones [23]. En cuanto a las vías para generar grupos funcionales de azufre lo más habitual es emplear técnicas de post-modificación [12]. Por ejemplo, se han realizado estudios de funcionalización de carbones activados con azufre por reacción con reactivos que contengan azufre como H_2S , CS_2 o SO_2 [18].

El fósforo es otro heteroátomo que puede encontrarse en forma de grupos funcionales en la superficie de los materiales carbonosos. Los grupos funcionales de fósforo pueden anclarse directamente al material carbonoso formando enlaces C-P o por medio de átomos de oxígeno formando enlaces C-O-P. Se encuentra presente en forma de fosfinas, fosfonatos, fosfatos y polifosfatos [24]. El dopado de éstos con fósforo se ha estudiado con detalle para inhibir la reacción C-O₂ [25] debido a su capacidad de reducir

la velocidad de oxidación, y de servir como agente retardante de llama. Además de su efecto inhibitor de la oxidación, los grupos funcionales de fósforo modifican la acidez, las propiedades electroquímicas y la reactividad de los materiales carbonosos [24]. El dopado de éstos con fósforo se ha estudiado con detalle para inhibir la reacción C-O₂ [25] debido a su capacidad de reducir la velocidad de oxidación, y de servir como agente retardante de llama. Además de su efecto inhibitor de la oxidación, los grupos funcionales de fósforo modifican la acidez, las propiedades electroquímicas y la reactividad de los materiales carbonosos [24]. El método más frecuente para la funcionalización con fósforo es la activación con ácido fosfórico de un precursor de material carbonoso. La reacción del material de partida con oxoácidos de fósforo genera una estructura porosa altamente desarrollada gracias a la formación de puentes fosfato y polifosfato en la matriz carbonosa [26]. Otro método efectivo para anclar átomos de fósforo en la superficie del material carbonoso es la impregnación con compuestos organofosforados, H_3PO_4 , $POCl_3$, fosfatos ácidos o fosfatos metálicos, seguida de un tratamiento térmico a temperaturas moderadas [27].

En el caso de la funcionalización con boro, esta produce una modificación importante en las propiedades electrónicas del material carbonoso, incluso cuando se introduce una cantidad muy pequeña, sin causar notables cambios estructurales. Es un elemento dopante tipo *p* con actividad electrocatalítica cuando se inserta en nanotubos de carbono y grafeno [28]. Las especies de boro también han sido usadas para proteger los materiales compuestos de carbón a la oxidación y para mejorar la fisiorción del hidrógeno.

2.2. Funcionalización electroquímica de materiales carbonosos

El uso de técnicas electroquímicas presenta diversas ventajas comparadas con las rutas químicas tradicionales. Los procedimientos son sencillos de aplicar y controlar, pudiendo ser inmediatamente interrumpidos, pueden realizarse a temperatura ambiente, presión atmosférica y usando volúmenes y cantidades de reactivos muy pequeñas, las condiciones de reacción pueden ser reproducidas con gran precisión, y los métodos son altamente sensibles y selectivos [29].

2.2.1. Funcionalización no covalente

Las técnicas electroquímicas permiten crecer controladamente películas delgadas de un polímero sobre la superficie del material carbonoso. Estas síntesis se llevan a cabo en electrolitos donde se añaden los monómeros necesarios para la síntesis. El polímero se forma habitualmente mediante la formación de radicales del monómero presente en disolución, frecuentemente mediante la oxidación electroquímica del mismo formando un radical-catión, sobre la superficie del electrodo. Estos radicales inician la nucleación y crecimiento del polímero, el cual puede interactuar con la superficie del electrodo, formando una película que lo recubre.

Las películas poliméricas así formadas suelen interaccionar con el material carbonoso mediante funcionalización no covalente, aunque no se puede descartar que ocurra el anclaje de monómeros directamente a la superficie del material carbonoso o a través de funcionalidades ya existentes [30].

Un ejemplo bien conocido de este tipo de funcionalización es el depósito de películas de polianilina (PANI). Éstas han sido depositadas por ejemplo sobre la superficie de carbones activados y fibras de carbón activadas por medio de métodos químicos y electroquímicos, obteniéndose materiales con mayor capacidad en medio acuoso que el material original cuando son caracterizados como electrodos de supercondensadores [31]. Por ejemplo, y en función de las condiciones empleadas, es posible crecer una película delgada de PANI sobre la microporosidad de las fibras, que permite una fuerte interacción entre la PANI y la superficie del material carbonoso, evitando que ésta se desorba o se degrade cuando el electrodo es cargado y descargado de forma cíclica. La Figura 6 ilustra cómo el depósito de la película de PANI no obstruye la porosidad de la fibra, consistiendo en una delgada película de 0.5 nm de grosor aprox. [32], mientras que la técnica de XPS permite detectar la presencia de la diamina característica de la PANI en la fibra dopada. La formación de estas películas reduce los problemas generados por el cambio de volumen de los polímeros cuando se someten a ciclos continuos de carga-descarga [31,32].

Otro ejemplo lo constituye la funcionalización de un *Zeolite Templated Carbon* ZTC – material carbonoso obtenido por nanomoldeo empleando zeolita Y como plantilla – con películas delgadas de polímeros formados de los ácidos 2- y 4- aminobenzoico (2- y 4-ABA), el cual se ha realizado empleando técnicas potenciodinámicas. Este material se caracteriza por una muy elevada área específica y un tamaño de poro ordenado, pero también por una elevada reactividad que lo hace especialmente proclive a ser dañado cuando se intenta su funcionalización. En este caso, el crecimiento de las películas delgadas sobre la porosidad del material se consiguió empleando potenciales de oxidación suaves, lo que permitió preservar sus propiedades texturales y la estructura del material inicial, y además mejoró su resistencia a la electrooxidación. Esta película es también útil al proporcionar posibles puntos de anclaje de nuevas moléculas y, además, induce pseudocapacidad en el material para su aplicación en supercondensadores (Figura 7a) [33]. En la Figura 6b se muestra la velocidad de desorción de HCN durante un experimento de desorción a temperatura programada llevado a cabo sobre el ZTC funcionalizado con ácidos aminobenzoicos, en donde se ve claramente una desorción a elevada temperatura, correspondiente a la descomposición térmica de los grupos amina e imina existentes en el polímero formado en la superficie del material carbonoso. Este ejemplo ilustra cómo las técnicas electroquímicas son lo suficientemente precisas y selectivas para conseguir el depósito de una capa polimérica delgada sin cambiar la naturaleza del material carbonoso.

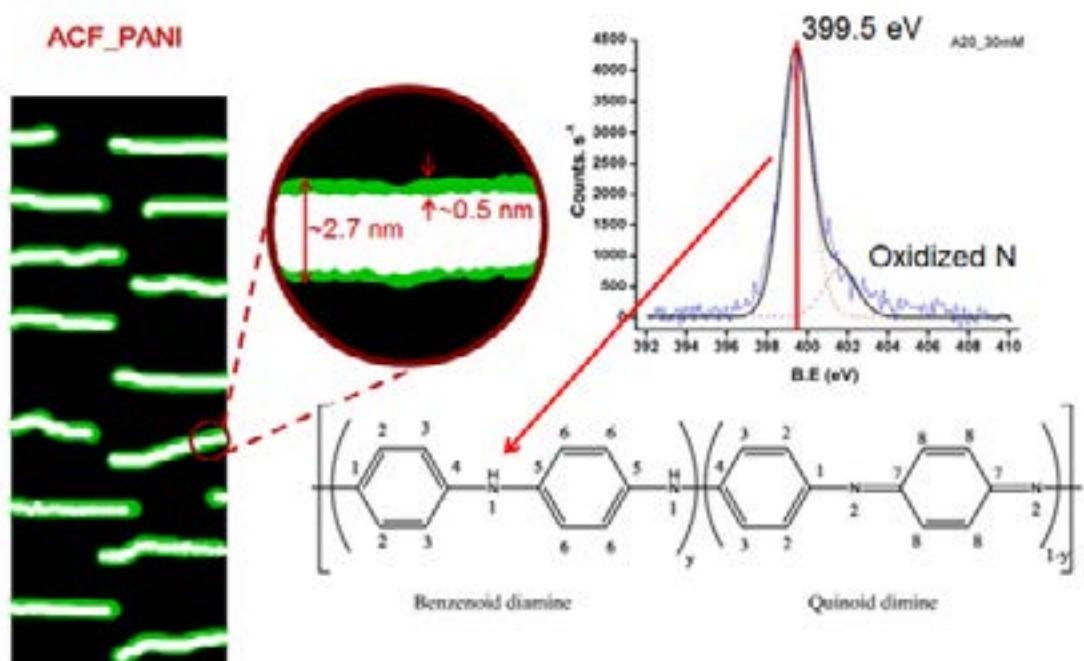


Figura 6 Esquema de las dimensiones de la película de PANI depositada en una fibra de carbón activada (ACF_PANI). La región N1s del espectro confirmó la presencia grupos nitrogenados tipo amina correspondiente al puente de la molécula de PANI en el interior de los poros de ACF_PANI.

Figure 6 Scheme of the dimensions of the deposited PANI film on the activated carbon fiber (ACF_PANI). N1s XPS spectra confirmed the presence of amine type nitrogen groups, attributed to the amino bridge in the PANI molecule inside the porosity of the ACF_PANI.

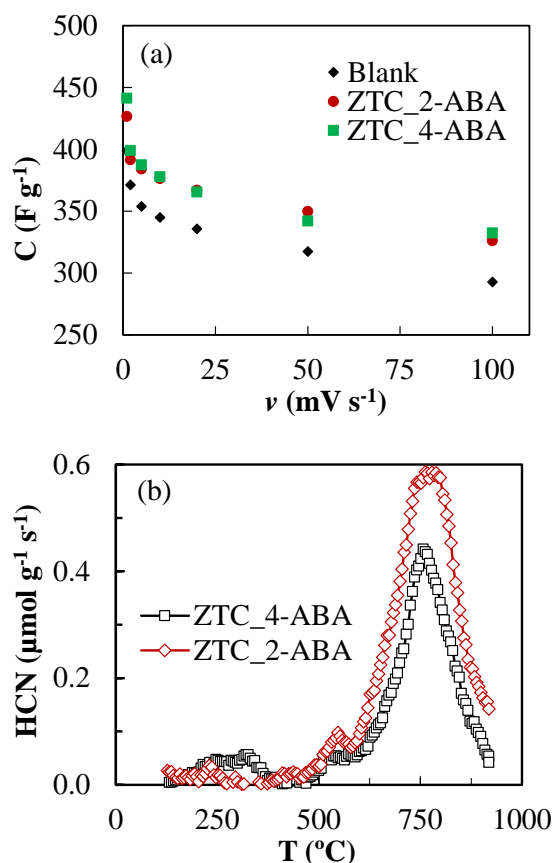


Figura 7 (a) Retención de capacidad a distintas velocidades de barrido para el ZTC funcionalizado con 2- y 4-ABA. (b) Perfil de desorción de HCN de los experimentos a temperatura programada.

Figure 7 (a) Rate performance of functionalized ZTC with 2- and 4-ABA. (b) HCN desorption profile from temperature programmed desorption experiments.

2.2.2. Funcionalización covalente

Es posible emplear un tratamiento electroquímico para funcionalizar un material carbonoso formando enlaces covalentes entre la superficie del mismo y una molécula disuelta, un ion del electrolito o incluso moléculas del disolvente [34]. Esta estrategia permite incorporar una gran variedad de grupos funcionales o incluso moléculas orgánicas de elevado tamaño a la estructura del material carbonoso [35]. La funcionalización covalente en materiales carbonosos nanoestructurados está gobernada por la presencia de sitios de elevada reactividad, como los descritos con anterioridad. La funcionalización covalente puede obtenerse empleando técnicas de reducción o de oxidación. La primera está referida al uso de polarización negativa del electrodo, destacando en este enfoque la técnica de electroanclaje mediante reducción de sales de diazonio y compuestos vinílicos, entre otros [34]. La segunda alternativa son las técnicas oxidativas, en condiciones similares a las empleadas para la funcionalización no covalente con polímeros, y que permite anclar grupos funcionales y moléculas como aminas, carboxilatos y alcoholes, ya sea por generación de especies radicales de las mismas que atacan los sitios reactivos del material carbonoso, o por adsorción de la molécula seguida

por formación del enlace covalente [34].

El ejemplo más simple y representativo de esta ruta de funcionalización es la generación electroquímica de grupos funcionales oxigenados. Esta se entiende como la generación de SOGs en la superficie del electrodo cuando se aplica una polarización positiva al mismo. Este tipo de funcionalización es posible empleando técnicas potenciostáticas y potenciodinámicas [36]. La electrooxidación de la superficie de un material carbonoso puede darse por dos mecanismos: (i) la oxidación directa en la que una polarización directa del material da paso a la formación de grupos tipo fenol y oxidación a quinonas y subsecuentemente formación de carboxilos por la oxidación de especies tipo CO, y (ii) la oxidación indirecta, que ocurre por la formación de agentes oxidantes sobre electrodos de óxidos metálicos usados como soporte del material carbonoso. La naturaleza de estas especies es diferente y depende del electrolito y electrodo empleados.

Un ejemplo ilustrativo de este caso es la electrooxidación de ZTC. Ésta se ha estudiado por medio de técnicas galvanostáticas empleando diferentes electrolitos, NaCl, NaOH y H₂SO₄. En la Figura 8 se presenta las curvas de polarización obtenidas a baja, media y alta corriente. Cuando se aplica una corriente positiva baja, el potencial empieza a incrementarse desde el valor de equilibrio hasta el valor del potencial a circuito abierto. El potencial del electrodo durante los experimentos galvanostáticos es menor que el observado en la ausencia del material carbonoso, lo que muestra que la superficie del material actúa como electrodo. El potencial del electrodo incrementa con el tiempo hasta que el valor alcanza un valor constante muy cercano al obtenido en ausencia del material carbonoso. Una mayor corriente aplicada conlleva a un incremento más rápido del potencial del electrodo.

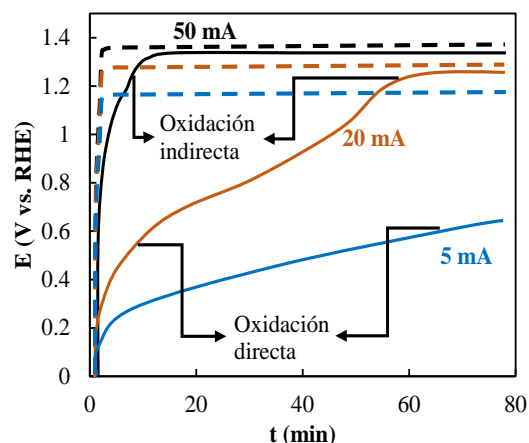


Figura 8 Ejemplos de curvas de polarización obtenidas para in electrodo con (línea continua) y sin material carbonoso (línea discontinua) en condiciones galvanostáticas a diferentes intensidades de corriente

Figure 8 Examples of polarization curves for the electrode with (solid lines) and without carbon (dashed lines) attained under galvanostatic condition at different current

La primera parte de la curva de polarización está asociada con el mecanismo de oxidación directa, mientras que la segunda parte corresponde con la oxidación indirecta, que ocurre una vez que se han agotado la mayor parte de sitios reactivos que forman grupos tipo CO. Esto permite la reacomodación de más iones en la doble capa eléctrica y por consiguiente el potencial se mueve lentamente hacia una región donde empieza la formación de especies oxidantes (mecanismo de oxidación indirecta). Si se aplica una corriente mayor, el potencial se mueve rápidamente hacia la formación de oxígeno y/o cloro, haciendo que haya una mayor participación del mecanismo de oxidación indirecta en el proceso de oxidación. Como resultado, la electrooxidación del material carbonoso se debe a una combinación de una polarización directa por la corriente positiva aplicada y las especies oxidantes electrogeneradas. En medio libre de cloro, la reacción de desprendimiento de oxígeno por la oxidación del agua produce especies oxidadas intermedias como radicales hidroxilo. En el caso de electrolitos clorados, la reacción de desprendimiento de cloro forma especies altamente oxidantes, como cloro, ácido hipocloroso e iones hipoclorito, que participan en el proceso de electrooxidación [36]. De esta manera, la selectividad a la formación de SOGs se puede lograr ajustando el tiempo, la corriente o potencial y el electrolito usado durante el tratamiento.

CONCLUSIONES

La modificación de la química superficial de materiales carbonosos ha sido ampliamente estudiada y existen diversas técnicas para la funcionalización covalente y no covalente mediante procedimientos químicos y electroquímicos. El uso de técnicas electroquímicas se presenta como una forma simple que permite una funcionalización selectiva de la superficie del material carbonoso. De acuerdo con los parámetros empleados, esto es, electrolito, electrodo, potencial, intensidad de corriente y tiempo, es posible introducir selectivamente grupos funcionales en cantidades precisas. El conocimiento de la reactividad de la superficie de los materiales carbonosos es necesaria para la implementación de dichas técnicas satisfactoriamente. El anclaje de diversos grupos funcionales hace que los materiales funcionalizados puedan ser empleados para diversas aplicaciones catalíticas y de almacenamiento de energía.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen financiación recibida MINECO y FEDER (CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER y JCI-2012-12664). Se agradece también la ayuda de la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2013/038, PROMETEOII/2014/010 y GRISOLIA/2013/005)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abrahamson J. The surface energies of graphite. *Carbon*. 1973;11(4):337–62
- [2] Walker P.L, Taylor RL, Ranish JM. An update on the carbon-oxygen reaction. *Carbon*. 1991;29(3):411–21
- [3] Radovic LR. Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO₂ Formation in Carbon Oxidation. *J Am Chem Soc*. 2009;131(47):17166–75
- [4] Radovic LR, Silva IF, Ume JI, Menéndez JA, Leon y Leon CA, Scaroni AW. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*. 1997;35(9):1339–48
- [5] Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew Chemie Int Ed*. 2002;41(11):1853–9
- [6] Simmons TJ, Bult J, Hashim DP, Linhardt RJ, Ajayan PM. Noncovalent Functionalization as an Alternative to Oxidative Acid Treatment of Single Wall Carbon Nanotubes with Applications for Polymer Composites. *ACS Nano*. 2009;3(4):865–70
- [7] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, Chandra V, Kim N, Kemp KC, et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem Rev*. 2012;112(11):6156–214
- [8] Kuila T, Bose S, Mishra AK, Khanra P, Kim NH, Lee JH. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog Mater Sci*. 2012;57(7):1061–105
- [9] Godino-Salido ML, López-Garzón R, Gutiérrez-Valero MD, Arranz-Mascarós P, Melguizo-Guijarro M, López de la Torre MD, et al. Effect of the surface chemical groups of activated carbons on their surface adsorptivity to aromatic adsorbates based on π - π interactions. *Mater Chem Phys*. 2014;143(3):1489–99
- [10] Hirsch A, Englert JM, Hauke F. Wet chemical functionalization of graphene. *Acc Chem Res*. 2013;46(1):87–96
- [11] Shen W, Fan W. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *J Mater Chem A*. 2013;1(4):999–1013
- [12] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*. 2014;68:1–32
- [13] Ayala P, Arenal R, Rummeli M, Rubio A, Pichler T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*. 2010;48(3):575–86
- [14] Boehm H-P. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv Catal*. 1966;16:179–274
- [15] Boehm H-P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994;32(5):759–69
- [16] Donnet JB. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*. 1968;6(2):161–76
- [17] Radovic LR. Surface Chemical and Electrochemical Properties of Carbons. In: Beguin F, Frackowiak E, editors. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. Taylor & Francis (CRC Press); 2010. p. 163–219
- [18] Bandoz TJ, Ania CO. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: *Interface Science and Technology*. Elsevier; 2006. p. 159–229 (Interface Science and Technology; vol. 7).

- [19] Román-Martínez MCC, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, de Lecea CS-M. TPD and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. *Carbon*. 1993;31(6):895–902
- [20] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Find J, Wild U, Schlögl R. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. *Carbon*. 2002;40(4):597–608
- [21] Mostazo-López MJ, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Generation of nitrogen functionalities on activated carbons by amidation reactions and Hofmann rearrangement: Chemical and electrochemical characterization. *Carbon*. 2015;91:252–65
- [22] Mostazo-López MJ, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Nitrogen doped superporous carbon prepared by a mild method. Enhancement of supercapacitor performance. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(43):19691–701
- [23] Bandosz TJ. Surface Chemistry of Carbon Materials. In: Serp P, Figueiredo JL, editors. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc.; 2008. p. 45–92
- [24] Berenguer R, Ruiz-Rosas R, Gallardo A, Cazorla-Amorós D, Morallón E, Nishihara H, et al. Enhanced electro-oxidation resistance of carbon electrodes induced by phosphorus surface groups. *Carbon*. 2015;95:681–9
- [25] McKee DW, Spiro CL, Lamby EJ. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon*. 1984;22(3):285–90
- [26] Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*. 1998;36:1085–97
- [27] Wu X, Radovic LR. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon*. 2006;44(1):141–51
- [28] Panchakarla LS, Subrahmanyam KS, Saha SK, Govindaraj A, Krishnamurthy HR, Waghmare U V., et al. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv Mater*. 2009;21(46):4726–30
- [29] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon*. 2012;50(3):1123–34
- [30] Bleda-Martínez MJ, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation: Effect of carbon surface chemistry. *Electrochim Acta*. 2007;52(15):4962–8
- [31] Salinas-Torres D, Sieben JM, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Asymmetric hybrid capacitors based on activated carbon and activated carbon fibre–PANI electrodes. *Electrochim Acta*. 2013;89:326–33
- [32] Salinas-Torres D, Sieben JM, Lozano-Castello D, Morallón E, Burghammer M, Riekkel C, et al. Characterization of activated carbon fiber/polyaniline materials by position-resolved microbeam small-angle X-ray scattering. *Carbon*. 2012;50(3):1051–6
- [33] González-Gaitán C, Ruiz-Rosas R, Nishihara H, Kyotani T, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Successful functionalization of superporous zeolite templated carbon using aminobenzene acids and electrochemical methods. *Carbon*. 2016;99:157–66
- [34] Bélanger D, Pinson J. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chem Soc Rev*. 2011;40(7):3995–4048
- [35] Baranton S, Bélanger D. Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *J Phys Chem B*. 2005;109(51):24401–10
- [36] Berenguer R, Nishihara H, Itoi H, Ishii T, Morallón E, Cazorla-Amorós D, et al. Electrochemical generation of oxygen-containing groups in an ordered microporous zeolite-templated carbon. *Carbon*. 2013;54:94–104

Socios protectores del Grupo Español del carbón
