GRUPO ESPAÑOL CARBÓN
www.gecarbon.org

BOLETIN del Grupo Español del Carbón

ISSN 2172 - 6094
nº 46/Diciembre 2017

INDICE

Aplicaciones de los carbones activados en catálisis ambiental.....2

Aplicaciones medioambientales de los geles de carbón.....7

Materiales de carbono a partir de lignina.....17

Recuperación de productos con valor añadido en una planta industrial de tratamiento de caucho procedente de neumáticos fuera de uso.....20

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

Este número del Boletín del Grupo Español del carbón (Boletín nº 46), junto con el anterior, recogen los resúmenes de las ponencias presentadas en las Jornadas Conmemorativas del 25 Aniversario del Grupo Español del Carbón celebradas en Zaragoza de del 14 al 16 de Septiembre de 2016. Con él, doy por terminada también mi labor como Editor Jefe del Boletín del Grupo Español del Carbón que pasará a ser dirigido por la Profesora Olga Guerrero, a quien deseo los mayores éxitos, de acuerdo con lo establecido en la Asamblea General del GEC celebrada recientemente en Málaga tras la XIV Reunión del GEC.

Durante los últimos cuatro años, la vocación del Grupo Editor ha sido la de acercar el Boletín del GEC a dos colectivos claros: los jóvenes investigadores y los investigadores iberoamericanos, intentando aprovechar su empuje para favorecer simultáneamente la expansión y la internacionalización del mismo. El primer número que coordinamos (Boletín nº 32), ya fue dirigido y todas las comunicaciones redactadas por investigadores postdoctorales del GEC. La misma filosofía se aplicó en el nº 40, en este caso dirigido y redactado por jóvenes investigadores de diversos centros de Portugal. Respecto a las colaboraciones iberoamericans se recogen en los números 36, 43 y 44 dirigidos y redactados por investigadores de diversos centros de México, el n º 38 de Colombia y el nº 39 también de Portugal. Quizás el objetivo general más importante fue intentar indexar el Boletín en bases de datos progresivamente más importantes, y aunque este es un camino siempre incompleto, actualmente ya aparece en la Web of Science Core Collection **(**Emerging Sources Citation Index) en la categoría Materials Science, Multidisciplinary.

Quiero aprovechar fundamentalmente este editorial para agradeceros a todos vuestra colaboración. En primer, lugar agradecer la labor realizada por todos los investigadores que han participado como Editores Invitados y a todos los autores que con sus artículos han hecho posible la publicación del Boletín del GEC en este periodo. Sinceramente, muchas gracias. Sé que no es fácil, mejor dicho, rentable, dedicar tiempo a organizar un número del Boletín del GEC o preparar los artículos correspondientes. Gracias porque todos vosotros habéis respondido satisfactoriamente a las invitaciones que os hemos ido haciendo, otros respondieron con una sonrisa, pero olvidaron mandar el artículo. La otra alternativa, la de enviar artículos al Boletín por iniciativa propia, es sin embargo la gran tarea pendiente para el colectivo de investigadores que formamos el GEC. Creo, que salvo las reseñas a las Tesis Doctorales (que son obligatorias para optar al Premio Jóvenes Investigadores), no se ha recibido ninguna otra comunicación por este medio. Digo esto con cierta pena, teniendo en cuenta que el Boletín es una herramienta del GEC, y fundamentalmente para el GEC, un colectivo amplio, de gran nivel científico y con capacidad de generar multitud de resultados, artículos de divulgación, publicaciones, patentes, recibir premios, etc que sin embargo no son difundidos en el medio que nos otorgamos a nosotros mismos. Tanto es así que al principio pensé que el Boletín funcionaba como una trituradora de amigos, pero luego comprendí que no, que era un detector, un detector del grado de compromiso.

En el mismo sentido quiero resaltar y agradecer también la enorme implicación de Isabel Suelves, y el papel de otros miembros del Grupo Editorial como Olga Guerrero y M. Angeles Lillo, o ajenos a él, como Francisco García Labiano. Gracias por vuestro trabajo, y sobre todo, por estar ahí cuando era más necesario. Gracias por vuestro apoyo.

Finalmente, agradecer a la Junta Directiva del GEC, que con su confianza me otorgó el honor de dirigir el Boletín durante estos cuatro años. Con la tranquilidad de haber hecho lo mejor posible el trabajo encomendado, os deseo a todos una Feliz Navidad y un futuro próspero.

F.J. Maldonado Hódar

Applications of activated carbons in environmental catalysis

Aplicaciones de los carbones activados en catálisis ambiental

Juan J. Rodriguez

Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid

juanjo.rodriguez@uam.es

Abstract

Activated carbons have recognized properties which make them frankly interesting materials in heterogeneous catalysis. However, their potential application in environmental engineering has been so far restricted, except as adsorbents. However, along more or less the last three decades there has been a growing interest on exploring these materials for the abatement of gas and water pollutants by catalytic emerging technologies. In the field of water treatment particular attention has been paid to advanced oxidation processes (AOPs) addressed to the removal of hazardous species of recalcitrant character. Catalytic wet air and peroxide oxidation (CWAO and CWPO) are representative approaches where the potential application of activated carbons and other carbon materials is being investigated. Hydrotreatment using carbon-supported catalysts represents an emerging technology focused on the detoxification of aqueous streams contaminated by organohalogenated and nitrogen-bearing species. Nitrate reduction is a particularly interesting case in that respect. This technology has been also studied for gas effluents. Some results on these potential solutions are presented in this paper

Resumen

Los carbones activados constituyen un tipo de materiales cuyas bien conocidas propiedades físicas y químicas avalan su potencial aplicación en el campo de la catálisis heterogénea. Sin embargo, hasta la fecha lo cierto es que sus posibilidades han sido explotadas muy por debajo de las expectativas, especialmente en el ámbito de la ingeniería ambiental, donde se han utilizado casi exclusivamente como adsorbentes. Sin embrago, durante las aproximadamente tres últimas décadas se ha podido observar un creciente interés por estudiar el empleo de estos materiales para la eliminación de contaminantes en aguas y gases mediante tecnologías emergentes basadas en el uso de catalizadores. En el tratamiento de aguas se viene dedicando particular atención a los procesos avanzados de oxidación (PAOs), orientados hacia la degradación de contaminantes peligrosos de carácter recalcitrante. La oxidación húmeda con aire y con peróxido de hidrógeno (CWAO y CWPO, en sus siglas inglesas) constituyen casos representativos de procesos en los que el empleo del carbón activo y otros materiales carbonosos está siendo investigado. El tratamiento con hidrógeno mediante catalizadores soportados en materiales de base carbono representa una tecnología emergente orientada a la detoxificación de aguas contaminadas por compuestos orgánicos halogenados y especies nitrogenadas. La reducción catalítica de nitrato constituye un caso particularmente interesante en este sentido. Eta tecnología se estudia también para el tratamiento de efluentes gaseosos. En este artículo se muestran algunos resultados en relación con estas posibles soluciones.

Introducción

Resulta bien conocida la trascendental importancia de la catálisis en el desarrollo de los procesos químicos. En el campo de la Ingeniería Ambiental se ha limitado hasta ahora casi exclusivamente al ámbito de las tecnologías para la depuración de efluentes gaseosos, muy en partículas gases de combustión, tanto en fuentes móviles como fijas, que absorbe un volumen muy importante del mercado actual de catalizadores. Sin embargo, la aplicación de procesos catalíticos en el tratamiento de aguas contaminadas, tiene, de momento, una presencia poco más que testimonial en la práctica, por otra parte, con una participación relativa mayoritariamente orientada hacia la catálisis homogénea, con el proceso Fenton como exponente más destacado, junto con distintas versiones de la oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) en menor medida. En este ámbito de la contaminación hídrica, la preocupación creciente por los contaminantes de carácter peligroso, en general de naturaleza recalcitrante, marcará a corto y medio plazo la reconversión tecnológica del sector, con una penetración cada vez mayor de sistemas avanzados de tratamiento, donde la catálisis verá, a buen seguro, un horizonte más abierto. La investigación en las dos últimas décadas apunta claramente en esa dirección, con un interés creciente en la bibliografía científica y de patentes hacia el empleo de catalizadores para el desarrollo de nuevos procesos avanzados de oxidación (PAOs, AOPs en sus siglas inglesas) y de tratamiento con hidrógeno, estos últimos, en particular, para la detoxificación de aguas contaminadas con especies orgánicas halogenadas y para la reducción de nitrato.

En relación con la catálisis heterogénea, los carbones activados configuran un grupo de materiales, con un gran potencial como soportes y como catalizadores en sí mismos, por sus propiedades texturales y su química superficial, así como por su estabilidad química a temperaturas moderadas, situación habitual en el tratamiento de aguas y que se da también en algunos procesos de depuración de gases. En el presente artículo se presentan algunos resultados derivados de las investigaciones del grupo de ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid, en relación con el empleo de catalizadores soportados en carbones activados en distintos procesos de interés ambiental.

Procesos catalíticos de oxidación para el tratamiento de aguas

Dentro de este bloque se encuadran tanto los procesos de oxidación húmeda, con aire, como los de oxidación avanzada, que responden a una amplia diversidad y utilizan otros agentes como reactivos primarios, siendo los más comunes el peróxido de hidrógeno y el ozono e incluyendo procesos fotoasistidos. En la práctica, la química de estos procesos presenta grandes similitudes, siendo las especies oxidantes radicales, esencialmente hidroxilo, hidroperóxido y superóxido. En la formación de estos radicales a partir de los reactivos primarios juega un papel importante la propia superficie del carbón activo, complementando la acción de la fase activa depositada sobre el mismo.

En la bibliografía pueden encontrarse referencias a distintos catalizadores compuestos por materiales de carbono de diversa índole con una amplia gama de especies metálicas, que incluyen desde metales de transición hasta nobles o preciosos, que se han ensayado con distinto éxito en procesos de oxidación de contaminantes en agua. Nuestro grupo ha obtenido muy buenos resultados con un sistema catalítico sencillo y económico, preparado en nuestro laboratorio, consistente en Fe (2-4 %, mayoritariamente en forma de óxido) sobre carbón activado (Fe/AC). Este catalizador permite operar en la oxidación húmeda con aire (CWAO, catalytic wet air oxidation en la denominación inglesa) por debajo de 130 ºC [1,2], lo que supone presiones de trabajo no superiores a unas 25 atm si se emplea aire o 5 atm si se utiliza oxígeno. La figura 1 muestra resultados obtenidos con fenol como compuesto modelo, a 1 g/L de concentración, en reactor de lecho fijo operando en condiciones de goteo (trickle bed), en las que operan en la práctica industrial muchos sistemas trifásicos. Como puede verse, el catalizador empleado consigue, en unas condiciones realmente suaves para oxidación húmeda, conversión completa de fenol, con alrededor de un 80 % de mineralización (oxidación completa a CO_2 y H_2O). Las especies remanentes consisten en distintos ácidos orgánicos de cadena corta, sin repercusión significativa en términos de ecotoxicidad. Cabe destacar la práctica ausencia, entre dichos ácidos, de oxálico, que se mineraliza casi por completo en el proceso, con el consiguiente beneficio para la estabilidad del catalizador. En efecto, una de las causas de desactivación del mismo es la pérdida de Fe por lixiviación, en la que el ácido oxálico juega un papel determinante. Es importante señalar que la eliminación de los intermedios de oxidación aromáticos (en particular hidroquinona y p-benzoquinona) a niveles compatibles con una baja ecotoxicidad del efluente exige trabajar a tiempos espaciales relativamente altos, que suponen una relación de volumen de lecho a caudal de influente en torno a media hora.

La estabilidad constituye en general un factor decisivo de cara a la aplicación de un catalizador a escala industrial. En el tratamiento de aguas se trata de una consideración esencial dada la economía de las operaciones en este campo. El catalizador de Fe/AC ha demostrado un comportamiento muy estable en experimentos de larga duración, en los que se mantuvieron prácticamente inalterados los niveles de conversión de fenol y mineralización a lo largo de 10 días en servicio [1]. Durante ese tiempo de observaron ciertos cambios en el catalizador, con un descenso de algo más de un 30 % del área BET y un aumento del contenido de oxígeno superficial a prácticamente el doble del inicial, lo que se atribuye a la deposición de productos de condensación, muy comunes en procesos de oxidación de fenol y, en general, compuestos fenólicos y a la oxidación de la superficie del carbón activo consecuente con la naturaleza del propio proceso de CWAO. Dichas alteraciones no afectaron al comportamiento del catalizador durante los 10 días de operación en continuo. Demás, en ensayos a distintos tiempos se observó un acusado descenso inicial del área BET, que se redujo a menos de la mitad en las primeras 30 horas, con una paulatina recuperación posterior, muy probablemente producto de la oxidación de los compuestos de condensación al cabo de un cierto tiempo de operación.

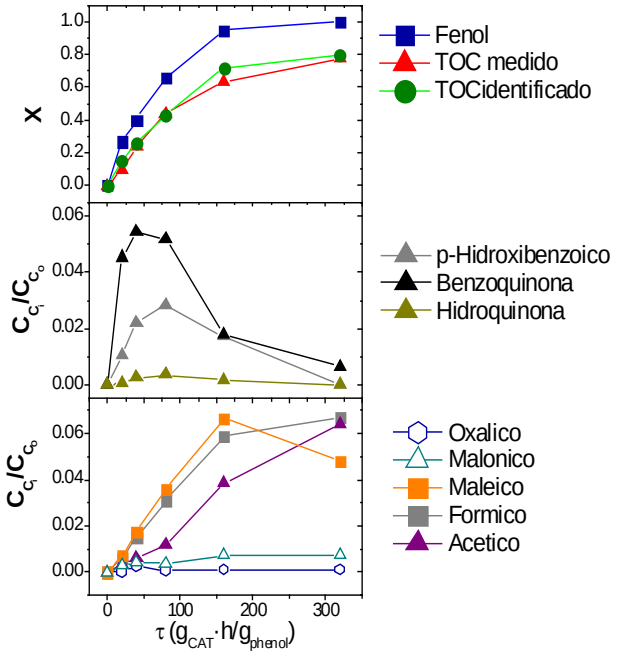


Figura 1.- CWAO de fenol con catalizador de Fe/AC (2,5 % Fe), a 127 ºC y 8 atm, con O_2

Figure 1.- CWAO of phenol as target compound with Fe/AC (2.5 % Fe) as catalyst, at127 ºC and 8 atm, with O_2

Entre los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOs), el sistema Fenton constituye la tecnología de mayor implantación. Dicho sistema se basa en el empleo de H_2O_2 como reactivo primario y Fe^{2+} como catalizador capaz de promover, a temperatura ambiente, su descomposición, para dar, en primera instancia, radicales hidroxilo, con formación ulterior de otras especies radicalarias. Se trata de un proceso catalítico homogéneo, en el que, como tal

el catalizador, disuelto en el medio, de pierde con el efluente, con el añadido de que en la necesaria neutralización previa al vertido, el Fe precipita como $Fe(OH)_3$, lo que obliga a la separación y adecuada gestión de los lodos, con la consiguiente repercusión económica. Como alternativa se plantea la inmovilización del Fe u otra fase activa metálica sobre un soporte adecuado, lo que constituye la versión heterogénea del proceso Fenton, conocida como oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO en sus siglas inglesas). Esta potencial solución se ha venido investigando con creciente interés en las dos últimas décadas, siendo el Fe, seguido del Cu, las fases metálicas más utilizadas, con soportes mayoritariamente inorgánicos (sílice, alúmina, zeolitas y arcillas pilareadas) y, en menor proporción (menos de un 15 %), carbón activado y otros materiales de carbono.

En nuestro grupo hemos investigado las posibilidades del catalizador de Fe/CA en el proceso CWPO. La formulación del catalizador se corrigió hacia una mayor proporción de Fe (4 %) con objeto de mitigar la descomposición ineficaz del H_2O_2 a H_2O y O_2, promovida por el propio carbón activo. Ensayos en discontinuo, con fenol a 100 mg/L, 0,5 g/L de catalizador y 50 ºC, arrojaron conversión completa de fenol, con casi 80 % de mineralización, en 2 h de tiempo de reacción [3], resultados que mejoran sensiblemente los recogidos en la bibliografía para otros catalizadores de Fe soportados sobre materiales inorgánicos. Sin embargo, ensayos en continuo, en reactor de mezcla completa con el catalizador en suspensión (slurry), mostraron una rápida desactivación del mismo, con una pérdida de Fe por lixiviación superior a la mitad del contenido inicial del mismo en menos de 30 h. Se comprobó que este hecho va asociado a la presencia de oxálico en el medio, que resulta ahora refractario en las condiciones de operación empleadas en los ensayos de CWPO, en particular, una temperatura de trabajo muy inferior a la utilizada en los experimentos de CWAO. Esta baja estabilidad del catalizador constituye una tónica general en la bibliografía sobre CWPO y representa la principal limitación de cara a la aplicación potencial del proceso y, por tanto, el reto a superar. En nuestro grupo hemos sintetizado un catalizador preparado por activación de lignina con $FeCl_3$ [4] que ha mostrado una alta resistencia a la lixiviación en presencia de ácido oxálico a altas concentraciones. Por el mismo procedimiento, pero partiendo de lodos de depuradora, hemos sintetizado también catalizadores con buena estabilidad [5].

Procesos de tratamiento con hidrógeno

Se resumen en este apartado algunos resultados obtenidos en la eliminación de nitrato del agua vía reducción catalítica con hidrógeno y en la hidrodecloración de compuestos orgánicos clorados tanto en aguas como en efluentes gaseosos, siempre con catalizadores soportados sobre carbón activado.

Reducción catalítica de nitrato

La contaminación de los recursos hídricos por nitrato constituye una preocupación creciente que demanda soluciones eficaces a corto plazo. La desnitrificación biológica constituye la vía comúnmente empleada para las aguas residuales, pero en el caso de las aguas para uso potable se requieren otro tipo de soluciones, basadas en procesos físicos o químicos, como la ósmosis inversa, el intercambio iónico o la reducción. Para esta última se viene estudiando con creciente interés el empleo de hidrógeno con catalizadores adecuados, que permitan operar en condiciones ambientales. Aunque se han estudiado distintos metales como fase activa, los catalizadores bimetálicos basados en el par Pd-Cu son los que ofrecen mejores perspectivas. En cuanto al soporte, la bibliografía recoge el empleo de diversos materiales, tanto inorgánicos como de carbono, particularmente carbones activados con diferentes características.

En nuestro grupo se han obtenido resultados muy prometedores, en términos tanto de actividad como de selectividad, con catalizadores de Pd-Cu sobre carbones activados con ácido fosfórico partiendo de diferentes materiales. En los de la Figura 2 el sustrato de partida es semilla de uva [6]. En dicha figura se observa selectividad a amonio prácticamente despreciable, a pesar de los altos niveles de conversión de nitrato y sin que se detectara la presencia de nitrito. La selectividad constituye el caballo de batalla en la reducción catalítica de nitrato, donde el reto consiste en conseguir la reducción del mismo a N_2, evitando la presencia de nitrito en el efluente final, por su alta toxicidad, y minimizando la formación de amonio, cuyo límite aceptado para agua potable se mueve siempre dentro de valores muy bajos.

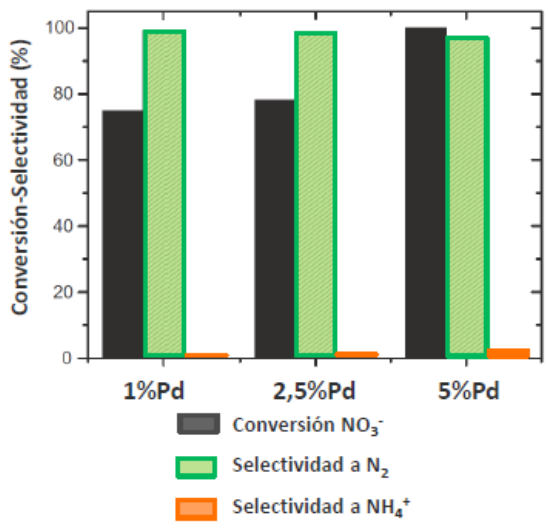


Figura 2.- Resultados obtenidos en la reducción de nitrato, a 30 oC, con catalizadores de Pd(1-5 %)-Cu(2,5 %) sobre carbón activado obtenido a partir de semillas de uva con H_3PO_4

Figure 2.- Results on nitrate reduction at 30 ºC, with Pd(1-5 %)-Cu(2,5 %) catalysts supported on H_3PO_4-activated grape seeds.

Hidrodecloración catalítica

El tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado constituye una vía potencial para la eliminación de cloro de contaminantes que

lo contienen, tanto en aguas como en corrientes gaseosas, con la consiguiente reducción de la peligrosidad de las mismas. Para el tratamiento de gases quedan todavía serios interrogantes por resolver de cara a sus posibilidades de aplicación con corrientes que incluyan la presencia de oxígeno, situación común en la práctica. Sin embrago, en base a la experiencia acumulada, puede considerarse en la actualidad como una tecnología emergente para la detoxificación de aguas, donde ha demostrado su eficacia a temperatura y presión ambientales. La Figura 4 muestra resultados obtenidos con p-clorofenol, a 30 ºC y presión atmosférica, empleando un catalizador de Pd (0,5 %) sobre carbón activo (Pd/CA) preparado en el laboratorio [7]. El ensayo, realizado en continuo, en reactor tipo tanque agitado (slurry) muestran un comportamiento muy estable del catalizador incluso a la alta conversión (decloración) alcanzada, lo que indica la resistencia del mismo al envenenamiento por cloruro, una de las principales causas de desactivación reconocidas en la bibliografía. Cabe destacar la buena dispersión de la fase metálica en el catalizador, con tamaños de partícula de Pd dentro de un estrecho intervalo centrado en torno a 2-3 nm, como puede verse en la Figura 5. Con moléculas más complejas, como 2,4-D and MCPA, dos conocidos herbicidas clorados, este mismo catalizador mostró un peor comportamiento [8], con una desactivación parcial a corto plazo, imputable a la adsorción de especies participantes en la reacción. Un tratamiento térmico a menos de 150 ºC permite la regeneración del mismo.

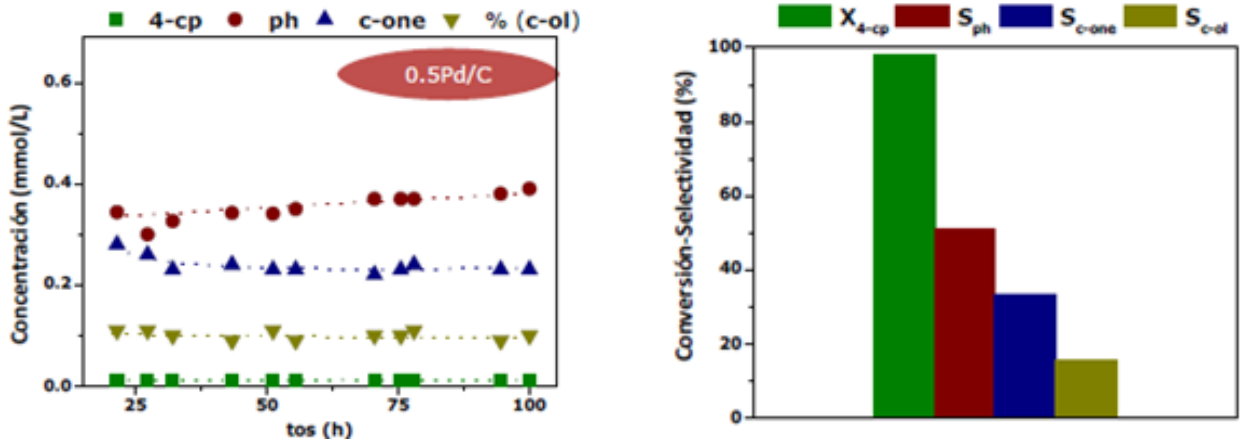


Figura 3.- HDC de p-clorofenol con Pd(0,5 %)/CA: 30 ºC; 1 atm; τ: 21,6 kg cat.h/mol
Figure 3.- HDC of p-clorofenol with Pd(0,5 %)/CA: 30 ºC; 1 atm; τ: 21,6 kg cat.h/mol

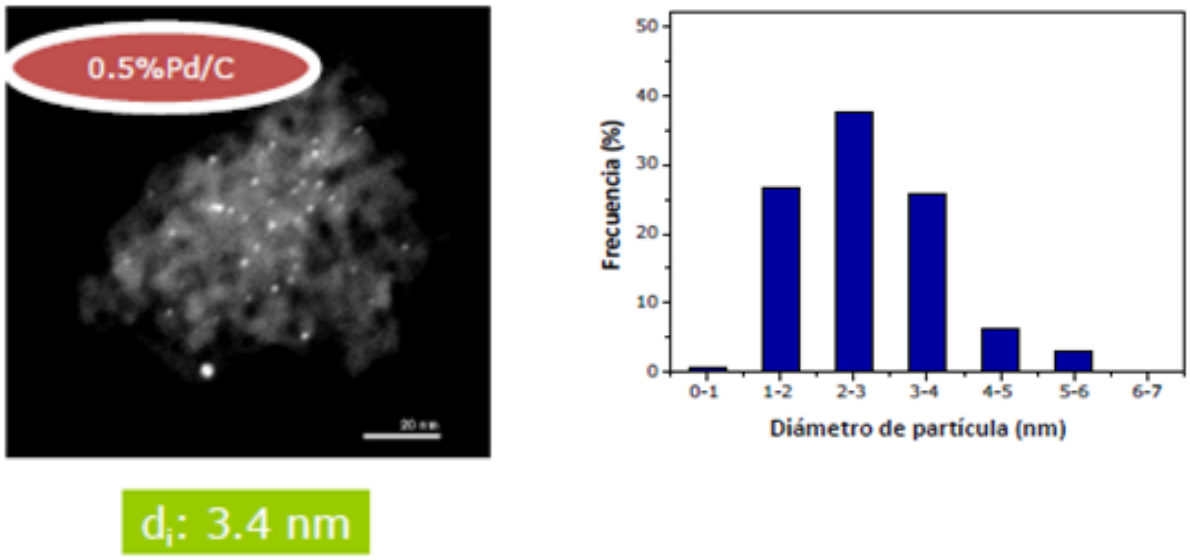


Figura 4.- Imagen de TEM y distribución de tamaño de partícula de la fase metálica del catalizador de Pd(0,5 %)/CA
Figure 4.- TEM image and metal particle size distribution of the Pd(0,5 %)/CA catalyst

Hidrodecloración en fase gas

Se han ensayado catalizadores basados en metales preciosos (0,5-1 %), soportados sobre carbones activos de distintas características, en la hidrodecloración de clorometanos, a temperaturas entre 150 y 250 ºC y 1 atm de presión, siempre en corriente de N_2. La actividad sigue el orden Pd>Pt>Rh>Ru, pero, en cuanto a la estabilidad, el Pd mostró el mejor comportamiento [9]. Empleando como soporte carbón activo de baja acidez superficial se consiguió un catalizador que se mantuvo estable durante casi un mes de operación en continuo, como puede verse en la Figura 5, en la que se comparan los resultados obtenidos con tres catalizadores de Pt (1 %) sobre carbones activos de distinta acidez, observándose el efecto desfavorable de la misma.

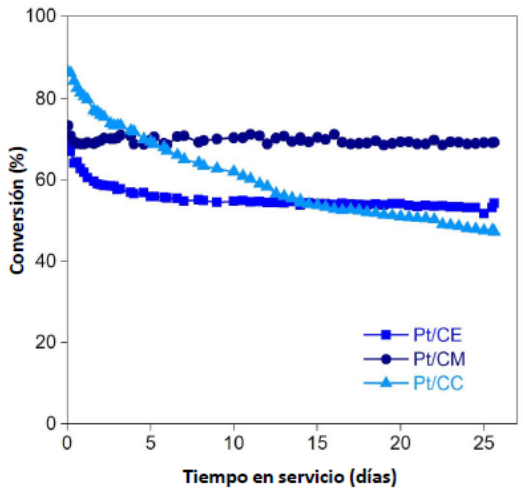


Figura 5.- Estabilidad de catalizadores de Pt (1 %) sobre carbones activos de distinta acidez (CM<CE<CC), en la hidrodecloración de diclorometano. T: 250 ºC; P: 1 atm; τ: 0,8 kg cat.h/mol

Figure 5.- Stability of Pt (1 %) catalysts supported on activated carbons of different surface acidity (CM<CE<CC) in the hydrodechlorination of dichloromethane. T: 250 ºC; P: 1 atm; τ: 0,8 kg cat.h/mol

Agradecimientos:

El autor agradece a todos los compañeros de la Sección Departamental de Ingeniería Química de la UAM su colaboración en los trabajos relacionados con el artículo, así como a las entidades que han financiado las correspondientes investigaciones (MICINN, CAM, UE)

Bibliografía:

[1] Quintanilla A, Casas JA, Zazo JA, Mohedano AF, Rodríguez. JJ. Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. Appl Catal B Environ 2006; 62: 115-120

[2] Quintanilla A, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez. JJ. Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst. Appl Catal B Environ 2006; 67:206-216

[3] Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez. JJ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. Appl Catal B Environ 2006; 65:261-268

[4] Zazo JA, Bedia J, Fierro CM, Pliego G, Casas JA, Rodriguez JJ. Highly stable Fe on activated carbon catalyst for CWPO upon $FeCl_3$ activation of lignin from black liquors. Catal Today (2012); 187:115-121

[5] Bedia J, Monsalvo VM, Rodriguez JJ, Mohedano AF. Iron catalysts by chemical activation of sewage sludge with $FeCl_3$ for CWPO. Chem Eng J 2017; 318:224-230

[6] Al Bahri M, Calvo L, Gilarranz MA, Rodriguez JJ, Epron F. Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N_2. Appl Cataly B Environ. 2013; 138-139:141-148

[7] Díaz E, Mohedano AF, Casas JA, Calvo L, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination. Appl Catal B Environ 2011; 106:469-475

[8] Diaz E, Mohedano AF, Casas JA, Calvo L, Gilarranz MA, Rodriguez JJ. Deactivation of Pd/AC catalysts in the hydrodechlorination of chlorinated herbicides. Catal Today 2015; 241:86-91

[9] Alvarez-Montero A, Gomez-Sainero LM, Mayoral A, Diaz L, Baker RT, Rodriguez JJ. Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst. J Catal 2011; 279, 389-396

Aplicaciones medioambientales de los geles de carbón

Environmental applications of carbon gels

Francisco J. Maldonado Hódar

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18072. Granada. España.

Abstracts

In contrast to the classical inorganic gels based on metal oxides, carbon gels are a relatively new type of nanomaterials. They present different advantages regarding other carbon materials including purity and homogeneity, because they are prepared by carbonization of polymers previously obtained from pure reactants and using strictly designed synthesis procedures. However, the main advantage of this kind of materials is that their morphology (porosity) and the chemical composition (surface chemistry), can be tailored at the nanometer scale by fitting the different parameters of control during their gelification, drying and carbonization. Evidently, also after carbonization, these physicochemical characteristics can be fitted by the post-synthesis, such as treatments of activation or functionalization, typically used with other carbon materials. The flexibility of the sol-gel procedure also allows obtaining materials with different configurations: from powder to monolithic or coated pieces, favouring the handling of samples in each application. The removal of pollutants from air or water effluents is typically carried out using adsorption or catalytic processes, and the performance of materials used in such applications is a function of their porosity and chemical properties. Thus, fitting the experimental conditions of the sol-gel synthesis and post-synthesis treatments, the materials properties can be optimized leading also to a simultaneous refinement of their performance in different environmental processes. In this manuscrup the performance of carbon aerogels in treatment of water or air effluents are presented and correlated with the physicochemical properties of the materials used.

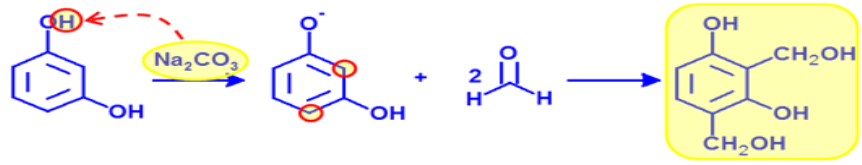
Resumen

En contraste con los clásicos geles de óxidos inorgánicos los geles de carbón son un tipo de nanomateriales relativamente recientes. Estos materiales presentan diversas ventajas respecto a otros tipos de materiales de carbón, específicamente pureza y homogeneidad, debido a que se obtienen por carbonización de polímeros previamente preparados a partir de reactivos puros y mediante procedimientos de síntesis estrictamente controlados. Sin embargo, las mayores ventajas vienen asociadas de la capacidad de controlar a escala nanométrica tanto la morfología (porosidad) como la composición y química superficial de las muestras durante las etapas de gelificación, secado y carbonización. Tras la carbonización, los geles de carbón evidentemente pueden ser activados o funcionalizados usando las técnicas comúnmente usadas en otros tipos de materiales de carbón para modificar la textura o química superficial de los mismos. La flexibilidad de los procesos sol-gel también permite obtener materiales con diferente configuración, desde polvo a monolitos de diferente tamaño o recubrimientos. La capacidad de adsorción y el comportamiento catalítico de estos materiales en la eliminación de contaminantes están evidentemente determinados por sus propiedades fisicoquímicas. Así pues, ajustando cuidadosamente los parámetros de síntesis y post-tratamientos, se consigue la optimización de las propiedades del material y simultáneamente su comportamiento como adsorbente o catalizador en los diferentes procesos medioambientales. En este trabajo se muestran algunos resultados obtenidos usando geles de carbón para eliminar contaminantes de efluentes acuosos o gaseosos, siempre correlacionados con sus propiedades fisicoquímicas.

1. Antecedentes: ajustando las propiedades del material

La primera referencia sobre la síntesis de geles de carbón aparece en 1989 [1], en la que se preparan aerogeles de carbón por pirolisis de polímeros derivados de mezclas resorcinol - formaldehído obtenidos mediante procesos sol-gel catalizados por bases débiles (carbonatos). Rápidamente se puso de manifiesto que las características físico-químicas de las muestras obtenidas están directamente relacionadas con las condiciones de la síntesis sol-gel, relativas a la composición y concentración de la mezcla de monómeros, naturaleza del disolvente y catalizador de polimerización, así como del pH de la disolución de partida [2,3]. Tal como en los geles inorgánicos, los procesos de síntesis de geles de carbón también ocurren en dos etapas (Esquema 1); la primera, correspondiente a la adición del formaldehído a la molécula de resorcinol, está activada por bases, pudiendo incorporarse una, dos, o incluso, aunque menos probable, tres moléculas de formaldehído a cada uno de las moléculas de resorcinol en las posiciones 2, 4 y/o 6. Evidentemente, la ratio inicial de formaldehído y el pH juegan un papel importante en esta etapa. En la segunda etapa, ahora inducida por medio ácido, se produce la condensación entre estos grupos adicionados, eliminando agua, y haciendo crecer la molécula progresivamente mediante la formación de puentes alifáticos [-CH_2-] o [–CH_2-O-CH_2-] entre los anillos aromáticos. El crecimiento de la macromolécula orgánica, insoluble en agua, conlleva a la separación de fases, formando partículas primarias del polímero que se separan de la disolución formando un sol.

1. Reacción de adición catalizada por bases



2. Reacción de condensación catalizada por ácidos

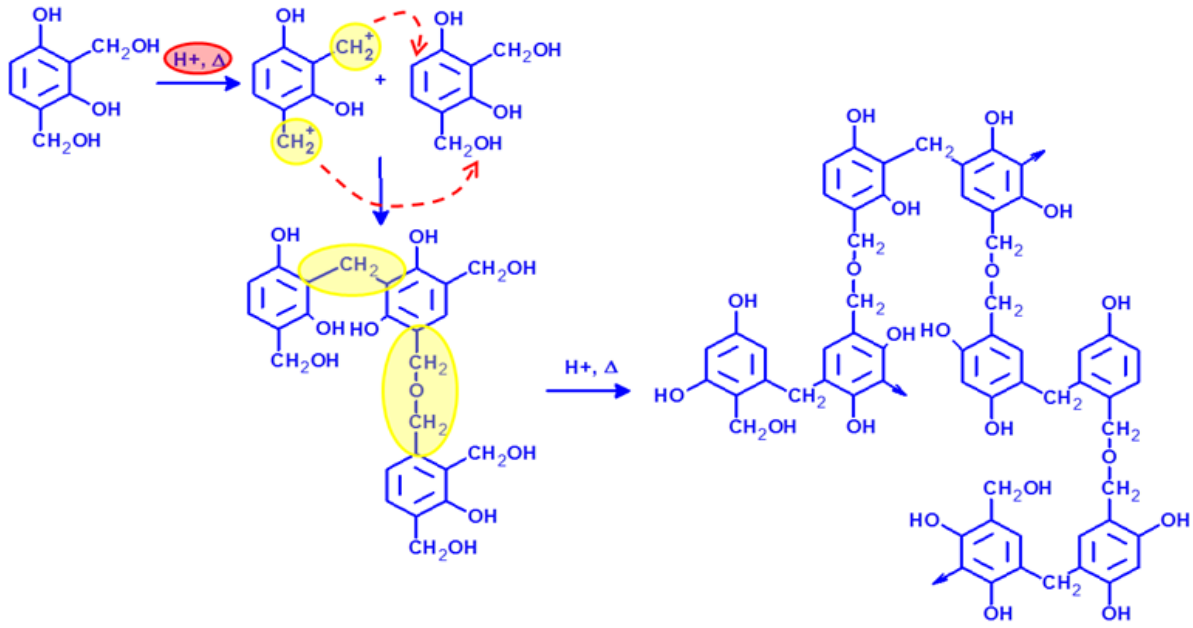


Figura 1. Etapas en la polimerización del resorcinol con el formaldehído catalizada por Na_2CO_3

Figure 1. Mechanism of the resorcinol- formaldehyde polymerization catalysed by Na_2CO_3

La concentración inicial de catalizador define el número de núcleos primarios de polimerización (iones resorcinolato), de tal forma, que al aumentar la concentración de carbonato, aumenta el número de partículas primarias, descendiendo consecuentemente el tamaño de las mismas. En el proceso de gelificación, estas partículas primarias en el sol se van agregando hasta que finalmente el entramado tridimensional de las mismas ocupa todo el volumen de la disolución inicial formando el hidrogel (si el disolvente es agua, alcogel si es alcohol, etc), quedando pues, el disolvente, entre los espacios que dejan dichas partículas primarias. El reto pues en la preparación de geles porosos, susceptibles de ser usados en procesos de adsorción o catálisis, es preservar en el polímero orgánico el volumen ocupado por el disolvente. Para ello, el secado se debe llevar a cabo de forma que se produzca el menor grado de contracción en la muestra causado por la tensión superficial del disolvente.

El proceso de secado es pues tan importante que define el tipo de muestra que estamos produciendo [4,5]. El secado en estufa es el más barato, pero el proceso de evaporación causa el mayor grado de contracción de la muestra. Los materiales secados a presión subcrítica se denominan xerogeles. Los criogeles se obtienen mediante procesos criogénicos, que inducen primero la congelación del disolvente y posteriormente su sublimación a baja presión. Los efectos en cuanto al grado de contracción no son tan severos como en el caso anterior, pero pueden aparecer grietas en el material generadas por la expansión del agua durante la congelación, esto reduce notablemente las propiedades mecánicas de las muestras preparadas en forma de monolitos. Evidentemente, los menores efectos de la tensión superficial se obtienen usando fluidos supercríticos. En este caso se obtienen aerogeles, muestras donde el grado de contracción de la porosidad respecto al hidrogel suele ser pequeño. No obstante, esta tecnología es lenta y poco accesible e incrementa notablemente los costes de producción. El CO_2 supercrítico es el fluido más comúnmente usado, ya que su punto crítico es bastante moderado. No obstante, el CO_2 líquido y el agua son inmiscibles, por lo que previamente este proceso requiere además un intercambio previo del agua, típicamente por acetona, del interior de los poros.

Una vez obtenida la muestra de gel orgánico seco, debemos proceder a su carbonización para aumentar su estabilidad térmica y química, obteniendo así los geles de carbón correspondientes. Durante la carbonización típicamente se pierde entorno al 50-55% del peso inicial [3,6]. Hay dos etapas claras en la carbonización de los geles. Los picos del DTG se observan a temperaturas cercanas a los 350ºC y 550 ºC, asociados respectivamente a la ruptura de los entrecruzamientos alifáticos entre

anillos aromáticos, enlaces C-O y finalmente C-H. No se observa pérdida de peso a partir de los 850 ºC. La temperatura de carbonización influencia pues la pérdida de peso (rendimiento en carbón), la reorganizaón de la estructura de la fase orgánica (aunque se forman siempre carbones amorfos) y la formación de la microporosidad asociada a la salida de los gases de pirolisis de las partículas primarias [7]. No obstante, estos geles de carbón pueden ser activados bien física o químicamente como en el resto de los materiales de carbón [8] lo que permite modificar también su porosidad en función del grado/ tipo de activación.

Las interacciones de estos geles de carbón con los distintos contaminantes no dependen solo de la porosidad, sino también de la composición y química superficial. Igual que ocurre con las propiedades texturales, la composición puede ser también controlada durante la etapa sol-gel o bien mediante funcionalizaciones posteriores. A título de ejemplo, la introducción de monómeros que contengan funcionalidades nitrogenadas conllevará consecuentemente a la formación de geles de carbón dopados con nitrógeno [9]. Grupos oxigenados, azufre, halógenos, etc. podrán ser también introducidos en los geles de carbón usando los tratamientos químicos empleados habitualmente [10, 11].

Cuando se pretenden usar estas muestras en catálisis, aunque el carbón puede ser activo en diferentes de procesos catalizados, para aumentar la actividad y selectividad de las muestras a los productos deseados es preciso disponer en la mayoría de los casos de una fase activa metálica. La opción más clásica para la preparación de catalizadores soportados sobre geles de carbón implicará pues, en primer lugar la síntesis del soporte y la posterior deposición de la fase metálica mediante cualquiera de los procedimientos: adsorción, impregnación, CVD, intercambio iónico, etc. Posteriormente, las muestras impregnadas deberán ser tratadas térmicamente y en la atmósfera adecuada (aire, H_2, He, etc), para obtener la correspondiente fase activa.

En estos catalizadores soportados la naturaleza y dispersión de las nanopartículas metálicas es función de la propia naturaleza del soporte (Figura 2 a,b) y de las condiciones experimentales de tratamiento (Figura 2c). La presencia de mesoporos aumenta la superficie externa del soporte y evita en gran medida la sinterización de las nanopartículas respecto a los soportes exclusivamente macro-microporosos (Figuras 2a vs 2b). El tamaño de partícula de Pt también aumenta con la carga metálica, la temperatura de tratamiento (Figura 2c), y en general aumenta en tratamientos de H_2 frente a los de He por formación de hidruros móviles en la superficie del soporte que favorecen la sinterización.

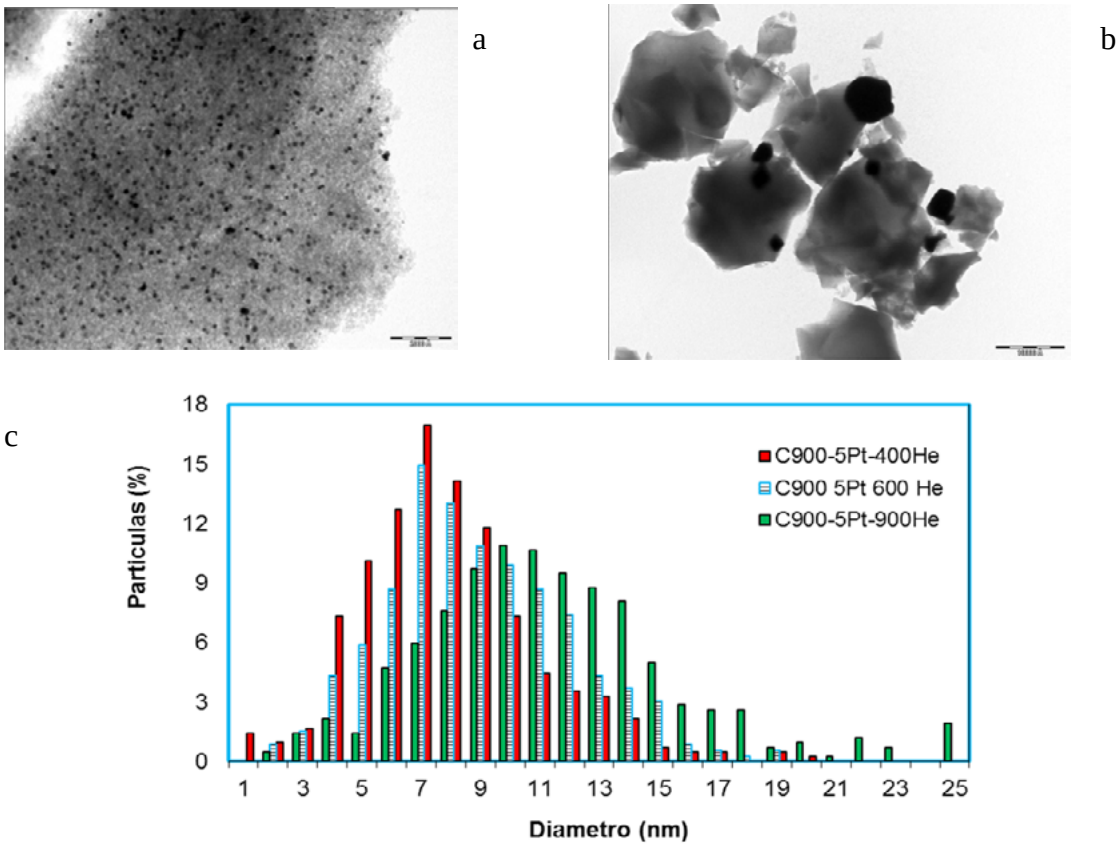


Figura 2. Influencia de la porosidad del soporte en la dispersión de catalizadores de Pt soportados al 5% wt y pretratados a 600 ºC; (a) soporte mesoporoso (b) soporte macroporoso (c) influencia de la temperatura de tratamiento sobre la dispersión del catalizador mesoporoso.

Figure 2. Influence of the support on the Pt-dispersion of catalysts loaded at 5% wt and pretreated at 600 ºC; (a) mesoporous carbon aerogel (b) macroporous carbon aerogel (c) Influence of the pretreatment temperature (mesoporous support)

Alternativamente, los precursores metálicos de la fase activa se pueden solubilizar en la disolución original de los precursores orgánicos [6]. En este caso, se obtendrán geles de carbón dopados con el correspondiente metal. Hay que tener en cuenta que dicha fase metálica podrá ser activa, no solo en el proceso que pretendemos catalizar a posteriori, sino también en alguna o en todas de las etapas de síntesis de la propia muestra, fundamentalmente en la polimerización, en la carbonización del gel orgánico y activación del gel de carbón [7]. De esta forma, junto a las variables anteriormente citadas, las distintas interacciones catalizadas entre la fase metálica y la orgánica a lo largo de los procesos de síntesis modificarán las propiedades físico- químicas de la muestra final. Estas diferencias se pusieron de manifiesto desde los primeros trabajos en esta área [6]. A título de ejemplo, en la Figura 3 se muestra la influencia de la distinta actividad catalítica de los metales de transición en la gelificación, modificando el tamaño y distribución de las partículas primarias del gel orgánico y consecuentemente, en su textura porosa, en geles orgánicos preparados en idénticas condiciones experimentales.

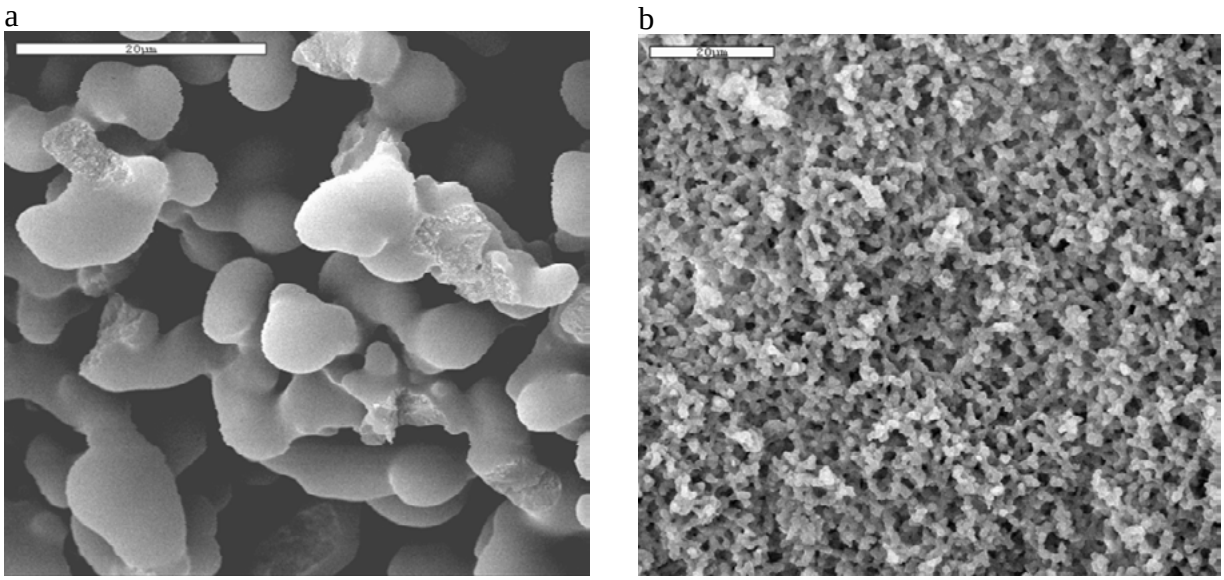


Figura 3. Aerogel orgánico R-F dopado con Cr (a) y Mo (b) respectivamente.
Figure 3. Morphology of organic R-F aerogels doped with Cr (a) or Mo (b)

Durante la carbonización de los geles dopados el tratamiento térmico y el íntimo contacto entre ambas fases favorecen de nuevo interacciones que influencian la naturaleza de la fase metálica, y también de la orgánica. Como se muestra en la Figura 4a, el aerogel de carbón sin dopar obtenido a 1000 ºC (A1000) es claramente amorfo. En presencia de metales de transición, Fe, Co, Ni, Cr, etc aparece un intenso pico a 25.5 º correspondiente al pico de difracción 002 del grafito. Esto no ocurre con otros metales como por ejemplo el Cu, que no induce la grafitización de la fase orgánica. El grado de grafitización aumenta evidentemente también al aumentar la temperatura de carbonización (Figura 4b). Las imágenes de HRTEM (Figura 5) muestran la formación de estructuras cerradas de forma variable, en cuyas paredes se distingue claramente el empaquetamiento de diversas decenas de capas grafíticas. Simultáneamente la fase metálica también cambia durante la carbonización, primero se produce la descomposición del precursor, siendo la fase metálica obtenida función de la temperatura de tratamiento y de la naturaleza del metal. En la Figura 4a se observa como Co, Ni o Cu han sido reducido completamente a su estado metálico tras la carbonización a 1000 ºC. Sin embargo, el Fe usado como dopante se mantiene fundamentalmente como Fe_2O_3. En la Figura 4b se muestra la evolución de esta muestra con la temperatura. El carbonizado a 500 ºC no presenta grafitización y la fase metálica es exclusivamente Fe_2O_3 con un tamaño de cristal pequeño, tras la carbonización a 1000ºC, se favorece la grafitización y aunque se aprecia cierto contenido en Fe^0 (pico entorno a 45º) la mayor parte de las nanopartículas metálicas aún permanecen como óxido, sin embargo, la reducción es total después de la carbonización a 1400 ºC. Al aumentar la temperatura de carbonización aumenta también la intensidad de los picos asociados a la fase metálica, mostrando un aumento del tamaño de cristal como consecuencia de la sinterización que se favorece en este sentido. De esta forma, las propiedades catalíticas, ligadas a la naturaleza y dispersión de la fase activa están determinadas por las condiciones experimentales de la etapa de carbonización. Además, otras propiedades, como la conductividad de las muestras, o su carácter magnético, ligadas al grado de grafitización y a la naturaleza del dopado, varían de la misma forma.

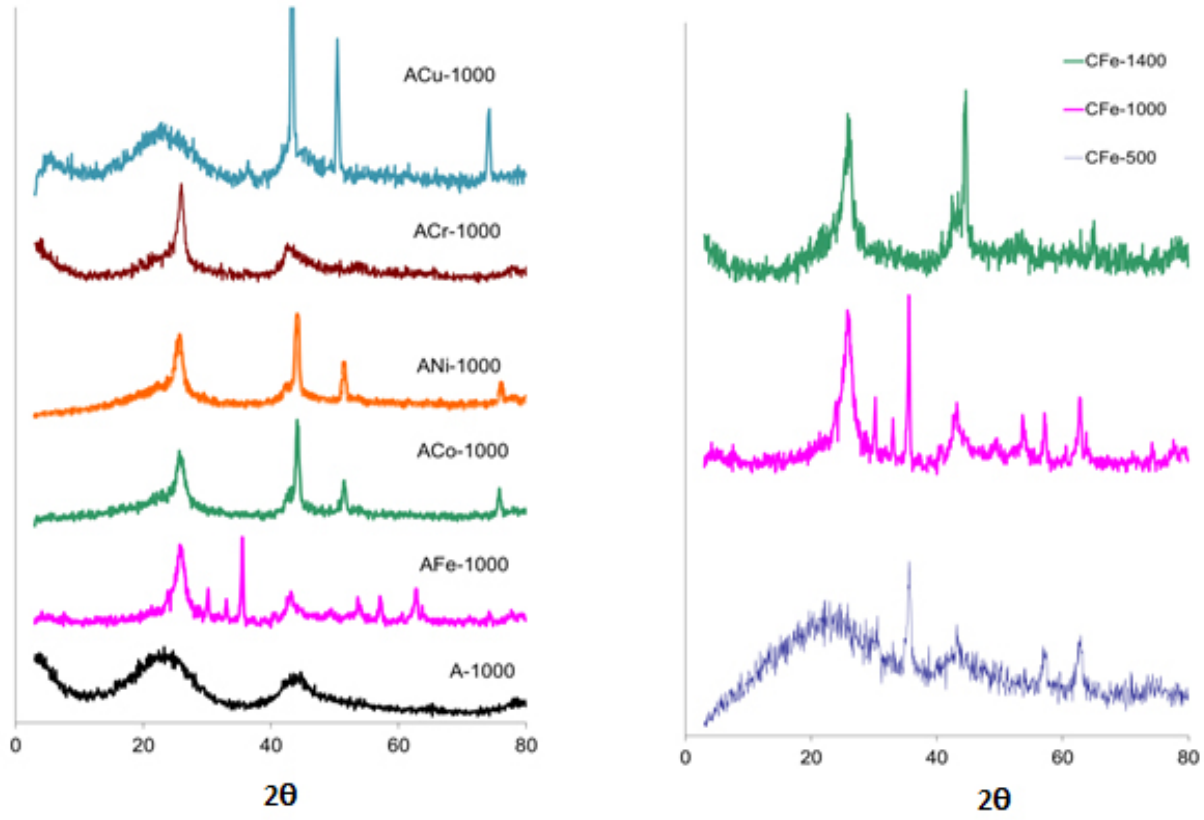


Figura 4. A) Influencia de distintos metales de transición b) Temperatura de carbonización en los perfiles de DRX de geles de carbón dopados.

Figure 4. DRX – patterns of metal-doped carbon aerogels prepared in different experimental conditions a) Influence of the metal nature b) Influence of the carbonization temperatura.

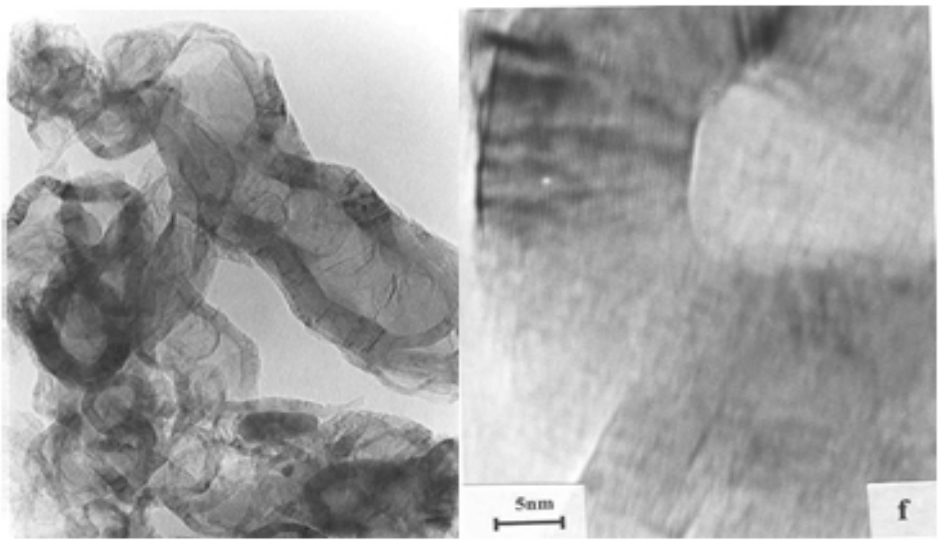


Figura 5. Imágenes de HRTEM mostrando estructuras grafíticas en un aerogel de carbón dopado con Fe y carbonizado a 1000ºC.

Figure 5. HRTEM images showing graphitic structures in a carbon aerogel doped with Fe and carbonized at 1000ºC.

2. Eliminación de contaminantes en fase gaseosa

Probablemente el CO_2 es el contaminante del aire más estudiado, ya que su creciente concentración en la atmósfera está condicionando el progresivo calentamiento y los cambios climáticos asociados. En un estudio reciente [12] los aerogeles de carbón se usaron en la captura de CO_2 mostrando un comportamiento similar o superior al de los carbones activados comerciales. Aunque la capacidad de adsorción disminuye con la temperatura, entre 25 y 100 ºC los procesos de adsorción – desorción son rápidos y el comportamiento constante a lo largo de diversos ciclos. El comportamiento en la captura de CO_2 no solo está relacionado con la porosidad, sino que puede ser modificada mediante tratamientos químicos. Hu [13], encontró una excepcionalmente alta capacidad de adsorción de CO_2 en geles de

carbón sintetizados a partir de celulosa y activados con NH_3 a diferentes temperaturas para dopar con grupos superficiales nitrogenados. Leon [14] usa una estrategia similar, pero cambiando el origen del dopante, al generar grupos básicos nitrogenados que favorecen la fijación del CO_2 preparando aerogeles de carbón con distintas proporciones de melanina. Del mismo modo, diferentes tipos de aminas han sido también usadas para incrementar la capacidad de adsorción de los carbones [15]. Por debajo de 75ºC la capacidad de adsorción de estos materiales dopados aumenta con la temperatura, lo que indica que los procesos de adsorción están controlados por la difusión del CO_2 hacia el interior de los poros. En cualquier caso, el problema del uso de adsorbentes para la eliminación de contaminantes es que este solo es transferido de medio, es decir, se acumula en el adsorbente hasta que una vez saturado tiene que ser regenerado para su reutilización, con ello contaminante es desorbido de nuevo y deberá ser tratado posteriormente en las condiciones adecuadas. Desde este punto de vista, lo ideal sería la transformación del CO_2 en productos con valor añadido, siendo la catálisis la vía que puede proporcionarnos más alternativas. Los aerogeles de carbón dopados con metales de transición han sido usados como cátodos en los procesos de reducción del CO_2 a hidrocarburos [16]. El rendimiento a hidrocarburos aumenta con el contenido metálico, obteniendo C_1 a C_4. La formación de compuestos de cadena más larga se favorece con el tiempo de reacción, de forma que tras 200 minutos de reacción ya es superior la cantidad de C_3-C_4 que la de CH_4 obtenidos.

Los geles de carbón también han mostrado un buen comportamiento en los procesos de desulfuración basados en la oxidación del SH_2 [17]. La oxidación del SH_2 se llevó a cabo en carbones de distinta meso/microporosidad dopados con Na_2CO_3 al 25 % en peso. La oxidación se lleva a cabo en presencia de humedad y oxígeno y transcurre con la formación de SH^-, azufre elemental, incluso sulfitos y sulfatos. La presencia de los carbonatos y la humedad favorece un pH básico en la superficie del catalizador y con ello la adsorción del SH_2. Los microporos actúan como microreactores mientras que los mesoporos fundamentalmente favorecen la acumulación de los productos de oxidación, básicamente azufre.

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los óxidos de nitrógeno (NOx) son junto a las partículas en suspensión, otros contaminantes típicos del aire, y si bien son peligrosos por sí solos lo son aún más cuando se combinan formando el llamado “smog fotoquímico” , altamente reactivo. Se ha estudiado la reducción catalizada de NO mediante aerogeles de carbón, tanto puros como dopados con metales de transición y se puso de manifiesto el aumento de la actividad en presencia de metales y la mayor selectividad de los catalizadores de Cu respecto a los de Co [18]. Esto se debe a una quimisorción disociativa del NO sobre las nanopartículas metálicas. A temperaturas por debajo de 200 ºC las muestras presentan una alta capacidad de adsorción de NO (Figura 6). Tras la saturación, la concentración de NO vuelve a su valor inicial (500 ppm), pero vuelve a decaer al aumentar la temperatura, en este caso, por reducción del NO. La distintas temperaturas de desorción de los productos de reacción (CO_2, CO y N_2) ponen de manifiesto la formación de compuestos intermediarios con distinta estabilidad térmica en la superficie del catalizador y el desarrollo de reacciones consecutivas de reducción hasta nitrógeno.

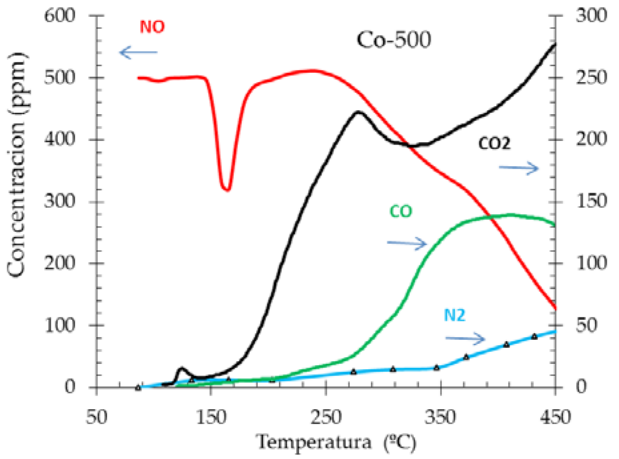


Figura 6. Reducción de NO a temperatura programada usando un aerogel de carbón dopado con Co y obtenido a 500 ºC (concentración inicial 500 ppm en corriente de He).

Figure 6. Temperature programed selective reduction (TPSR) profile of NO (500 ppm/He) catalysed by Co-doped carbon aerogels.

En la Figura 7 se muestra a título de ejemplo los procesos de regeneración (desorción) en flujo de N_2 de muestras previamente saturadas con tolueno, usado como representante típico de los COVs en aire. Se compara el comportamiento de adsorbentes mesoporosos (muestra 1) respecto a muestras macroporosas (muestra 2) con similar volumen de microporos. Se observa como la presencia de mesoporos y la gran S_{ext} que estos aportan, favorecen no solo la capacidad de adsorción de tolueno, sino también la regeneración del adsorbente a temperaturas más bajas. No obstante, en ambos casos para desorber el tolueno del interior de los microporos es necesario calentar entre 300-350ºC, a partir de esta temperatura no se produce ninguna pérdida de peso. Los procesos de adsorción en flujo de aire saturado en tolueno a 273 K y regeneración por calentamiento en aire puro, permitieron establecer correlaciones entre la temperatura de adsorción y la cantidad adsorbida. La regeneración es en cualquier caso completa [19] y no se modifica la textura porosa, como se observa en la Figura 7b, los perfiles de adsorción son paralelos en ambos ciclos, sin embargo, es posible acelerar la regeneración aumentando la velocidad de calentamiento (ciclo 1 desorción a 10 ºC.min^{-1}, ciclo 2 5 ºC.min^{-1}). Esta capacidad de adsorción y regeneración permitiría bien recuperar el COVs o bien concentrarlo para posteriores tratamientos.

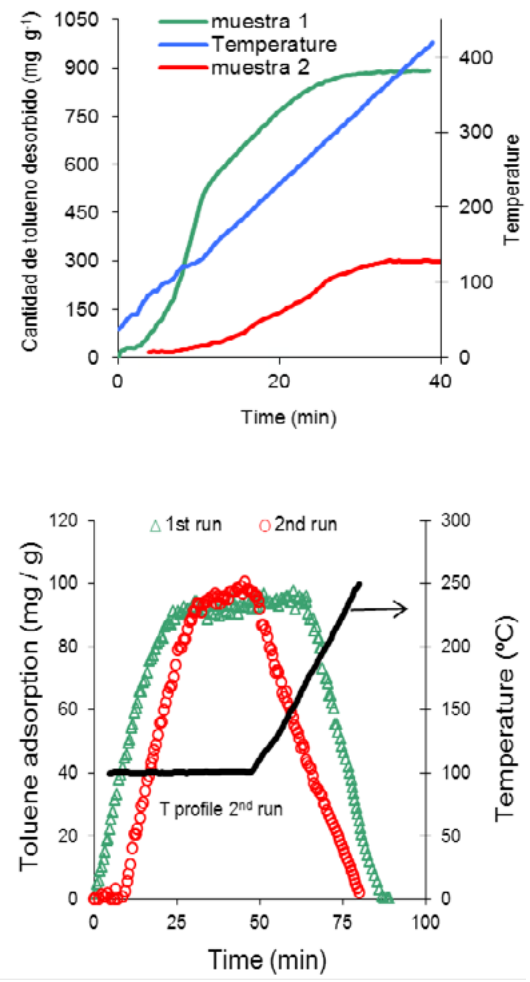


Figura 7. a) Perfiles de desorción (TG) de tolueno en flujo de N_2 de muestras previamente saturadas. **b)** Perfiles de adsorción - desorción en ciclos consecutivos.

Figure 7. a) Profile of toluene desorption at programmed temperature (TPD) from saturated mesoporous (sample 1) and microporous (sample 2) carbon aerogels. **b)** Consecutive toluene adsorption – desorption cycles.

La oxidación catalítica de COVs es sin embargo la opción más coherente para la eliminación de COV´s de efluentes diluidos, usando fundamentalmente catalizadores de Pd o Pt. La reacción es sensible a la estructura, aumentando la actividad con el tamaño de partícula de Pt al menos hasta los 10 nm de tamaño medio cuando se soporta sobre aerogeles de carbón [20]. Los catalizadores se han preparado usando aerogeles de carbón o bien monolitos cerámicos recubiertos con carbón, tanto por impregnación como por dopaje [21]. En cualquier caso, se alcanzan conversiones completas de los COVs consiguiendo rebajar considerablemente la temperatura de combustión por la contribución de la hidrofobicidad del carbón, que evita el bloqueo de los centros activos por quimisorción del agua generada en la combustión o alimentada con el flujo de aire. Además, en todos los casos se detectó exclusivamente CO_2 como producto de combustión, evitando así la formación de compuestos orgánicos oxigenados intermedios, que pueden presentar incluso mayor toxicidad que los COVs de partida.

3. Eliminación de contaminantes en fase líquida

Los recursos hidrológicos son cada vez un bien más preciado, especialmente en países como el nuestro claramente deficitarios. Los contaminantes del agua pueden ser orgánicos (hidrocarburos, aceites, herbicidas, medicamentos, etc) o inorgánicos (nitratos, fosfatos, metales pesados) y son también eliminados mediante procesos de adsorción o catálisis. Hoy en día existe una fuerte tendencia a producir aerogeles de carbón usando fuentes baratas derivadas de la biomasa, fundamentalmente celulosa, que presentan fuerte carácter hidrofóbico y logran un excelente comportamiento en la adsorción de compuestos orgánicos como aceites, parafinas, éter de petróleo, etc [22] y además una fácil regeneración. En el polo opuesto surgen combinaciones de materiales avanzados como los aerogeles formados por CNT y/o grafeno, que también usados como adsorbentes [23] para los mismos fines. Estos sistemas, preparados tanto dopados con metales como sin dopar, aprovechan en el primer caso las propiedades magnéticas que les confieren las nanopartículas metálicas para una recuperación del catalizador más efectiva mediante la aplicación de imanes. A título de ejemplo, Ye [24] estudia la adsorción de colorantes aniónicos (naranja de metilo, MO) o catiónicos (azul de metileno, MB) sobre aerogeles preparados a partir de polisacáridos de konjac dopados con Fe o Mn, ambos procesos de adsorción transcurren mediante un modelo tipo Langmuir y son ajustados mediante ecuaciones de pseudo-primer orden. Las muestras se recuperan magnéticamente y se regeneran fácilmente en etanol.

Respecto a la eliminación de contaminantes usando procesos catalizados, los más comunes se agrupan dentro de la denominación “Procesos Avanzados de Oxidación” y obviamente están encaminados a la mineralización total de compuestos orgánicos en disolución. En general, aunque difieren del oxidante usado (ozono, H_2O_2, etc) todos ellos persiguen la formación del radical hidroxilo (OH^*) que presenta un potencial de oxidación muy alto. A título de ejemplo, las reacciones tipo Fenton usan Fe^{+2} en disolución, que provoca las siguientes reacciones:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\bullet} + OH^- + Fe^{3+}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^+$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+}$$

$$HO^{\bullet} + materia\ orgánica \rightarrow productos\ de\ oxidación$$

El problema, en este caso, radica en que tras el tratamiento de la disolución inicialmente contaminada con compuestos orgánicos, el catalizador (Fe^{+2}-Fe^{3+}) debe ser precipitado y separado, pues es también por sí mismo un contaminante del agua. Esto no solo hace perder la fase activa, sino también encarece el proceso al añadir etapas al mismo. Es por tanto necesario establecer sistemas heterogéneos capaces de efectuar este tipo de reacciones en lecho fijo. Entre otros sistemas, se usaron catalizadores

basados geles de carbón dopados o impregnados con Fe, Co y Ni [25] para el tratamiento Fenton heterogéneo de disoluciones del colorante Orange G (sal sódica del ácido 1-Phenylazo-2-naphthol-6,8-disulfónico). Los catalizadores de Fe y Co mostraron un comportamiento excepcional, sin embargo, los de Co mostraron un alto grado de lixiviación que reduce su aplicabilidad. En las muestras impregnadas la porosidad determina el tamaño de partícula y consecuentemente también la actividad de los catalizadores. La actividad aumenta con la dispersión de la fase metálica, que está favorecida con la presencia de mesoporos. Sin embargo, las partículas más pequeñas favorecen la lixiviación, con lo que la actividad del catalizador decrece en ciclos posteriores. En cualquier caso, se alcanza la decoloración total de la disolución (Figura 8) con un grado de mineralización alrededor del 90% en las condiciones óptimas de pH (entre dos y tres).

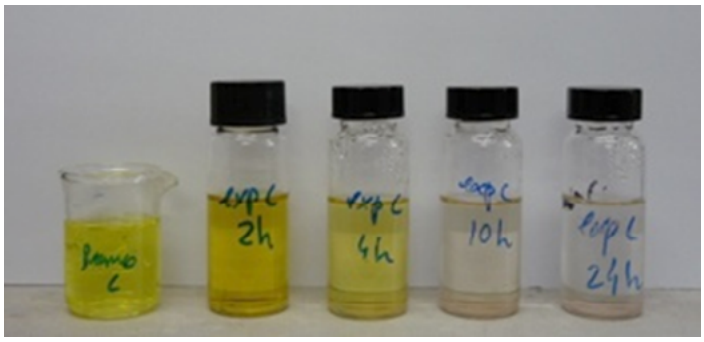


Figura 8. Ejemplo de la decoloración de las disoluciones tras el tratamiento Fenton-heterogéneo.
Figure 8. Evolution of orange-G solutions after heterogeneous Fenton treatment.

Entre los procesos de oxidación avanzada, los procesos fotocatalíticos realizados usando radiación solar son los que probablemente están despertando mayor interés, pues focalizan tanto aspectos económicos (evitan el consumo energético) y consecuentemente, medioambientales, con la facilidad de llevar a cabo tratamiento de aguas en cualquier parte del mundo. El mecanismo de reacción se resume en la Figura 9, e implica el uso de un semiconductor, típicamente el TiO_2 puesto que es estable, barato y respetuoso con el medio ambiente. No obstante, la separación entre sus bandas energéticas es significativamente alta y el rendimiento de la radiación solar que solo contiene una pequeña fracción de la radiación UV menos energética no es muy alta. De esta forma, muchos grupos de investigación están desarrollando diversas aproximaciones tratando de mejorar el comportamiento catalítico del TiO_2 mediante dopado con metales y no metales para reducir el band-gap, la preparación de catalizadores altamente dispersos, pues al disminuir el tamaño de partícula que evita la recombinación electrón-hueco, etc [26, 27].

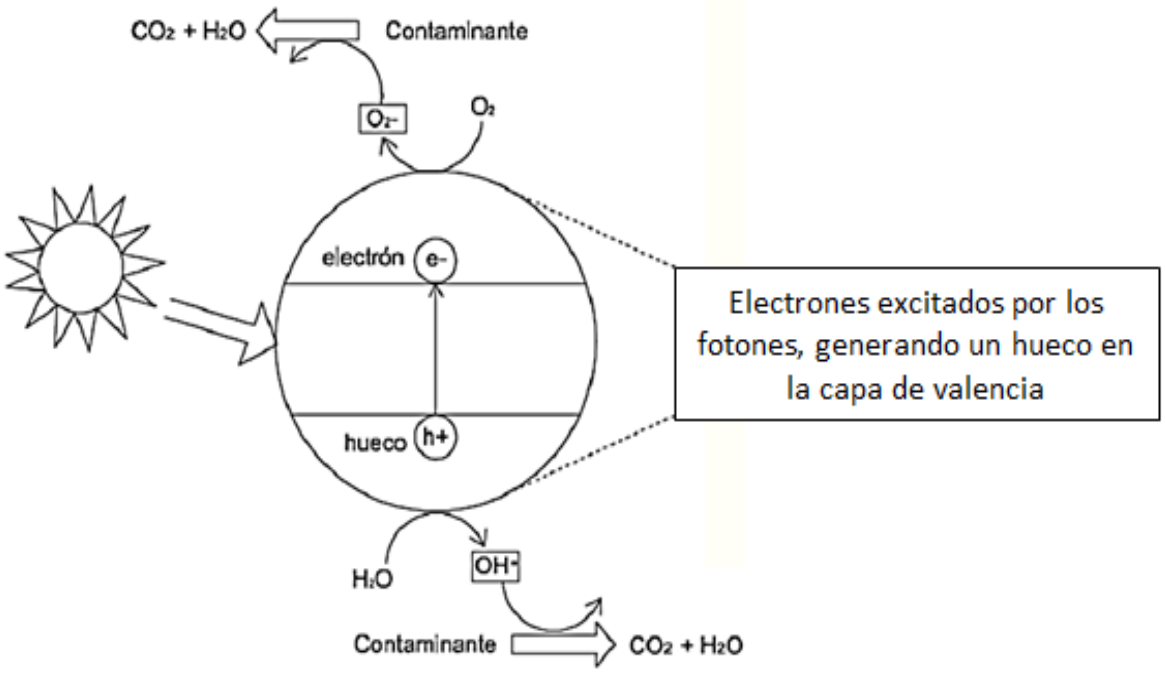
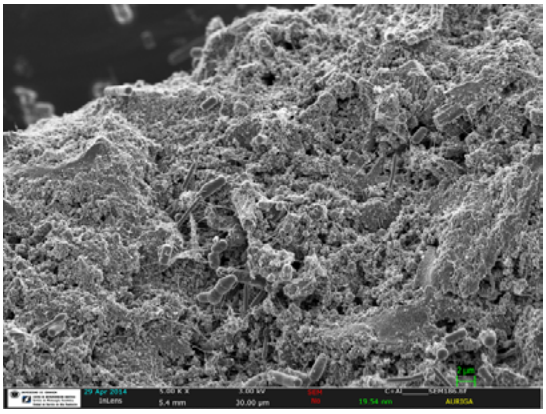


Figura 9. Mecanismo de oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en disolución acuosa.
Figure 9. Mechanism of photodegradation of pollutants in aqueous solutions

Alternativamente, el uso de fotocatalizadores soportados o materiales compuestos también mejora la actividad del semiconductor, pues puede evitar los procesos de recombinación electrón – hueco al favorecer aspectos como la dispersión de la fase activa, la interacción con los contaminantes al aumentar el área de contacto o el intercambio electrónico soporte-TiO_2. En el caso de los geles de carbón, se prepararon composites carbón – óxido metálico [C/TiO_2, C/SiO_2 o C/Al_2O_3) mediante la copolimerización del R-F con los alkoxidos precursores de las correspondientes fases metálicas. Estos materiales fueron diseñados inicialmente como soporte de catalizadores pues el carbón reduce la acidez de los óxidos, incrementa su porosidad y superficie y controla el crecimiento cristalino [28, 29]. Más recientemente [30, 31] se han presentado modificaciones a los métodos de síntesis anteriormente propuestos, dando lugar a materiales compuestos C/TiO_2 o C/ZrO_2 con demostrada actividad fotocatalítica bajo radiación visible. En ambas series se observa la influencia de la fase carbón sobre los parámetros texturales y cristalinidad antes referidos, pero también una fuerte disminución del band-gap que permite aumentar de forma espectacular, fundamentalmente en el caso de los composites C/ZrO_2, su actividad fotocatalítica.

Finalmente remarcar también el carácter no tóxico de los geles de carbón, que como al resto de los materiales de carbón les ha permitido su uso desde la antigüedad en diversas aplicaciones biomédicas, ahora tan de moda. Basándose en este carácter no toxico, los geles de carbón y los composites carbón-óxido metálico preparados por métodos sol-gel, han sido usados como soportes de bacterias para la eliminación biológica de contaminantes inorgánicos del agua, como los nitratos procedentes de las aguas usadas en la agricultura. A título de ejemplo, se muestra en la Figura 10 la formación de colonias de esterichia coli en la superficie de un composite C/Al2O3, y la mayor actividad de éstas cuando están soportadas en el composite respecto a las soportadas en el óxido puro (Figura 10. b).



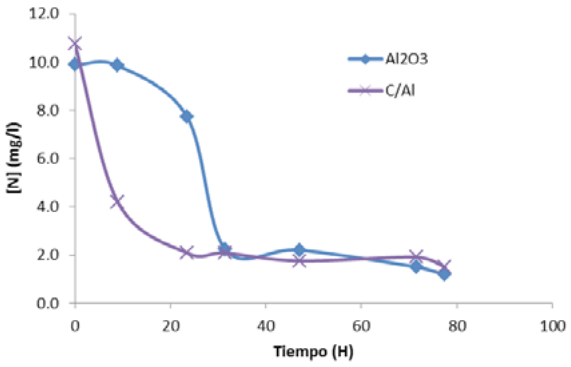


Figura 10. Colonias de E. Coli en la superficie de un composite C/Al2O3 y su actividad en la desnitrificación de aguas contaminadas con nitratos frente a las bacterias depositadas sobre Al_2O_3 pura.

Figure 10. a) E. coli supported on carbon / Al2O3 composite **b)** influence of the support nature on the performance of bacteria in the nitrate degradation.

Bibliografía

[1] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. J. Mater. Sci., 24 (1989) 3221.

[2] R. W. Pekala and D. W. Schaefer. Structure of Organic Aerogels. 1. Morphology and Scaling. Macromolecules, 26, 1993, 5487-5493.

[3] C. Lin and J. A. Ritter. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. Carbon 35 (9), 1997, 1271-1278,

[4] S.A. Al Muhtaseb, J.A. Ritter. Preparation and properties of resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels. Adv Mater 15(2), 2003, 101–14.

[5] O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K. Laszlo. Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels. Microporous and Mesoporous Materials 86, 2005, 124–133

[6] F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. Carbon 37, 1999, 1199–1205

[7] Sergio Morales-Torres, Francisco J. Maldonado-Hódar, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco Carrasco-Marín. Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith. Microporous and Mesoporous Materials 153, 2012, 24–29

[8] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas. Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives. Microporous and Mesoporous Materials 69, 2004, 119–125

[9] Lu-Ting Song, Zhen-Yu Wu, Hai-Wei Liang, Fei Zhou, Zi-You Yu, Liang Xu, Zhao Pan, Shu-Hong Yu. Macroscopic-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels by template-directed hydrothermal carbonization of nitrogen-containing carbohydrates. *Nano Energy*, *19*, *2016*, *117-127*

[10] S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín. Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments. Journal of Hazardous Materials *183, 2010, 814–822*

[11] Marina Godino-Ojer, Elena Soriano, Vanesa Calvino-Casilda, Francisco J. Maldonado-Hódar, Elena Pérez-Mayoral. Metal-free synthesis of quinolines catalyzed by carbon aerogels: Influence of the porous texture and surface chemistry. Chemical Engineering Journal 314, 2017, 488–497

[12] L.M. Marques, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Carbon aerogels used in carbon dioxide capture. Boletín del Grupo Español del Carbón 40, 2016, 9-12.

[13] Yijie Hu, Xing Tong, Hao Zhuo, Linxin Zhong, Xinwen Peng, Sha Wanga and Runcang Sun. 3D hierarchical porous N-doped carbon aerogel from renewable cellulose: an attractive carbon for high-performance supercapacitor electrodes and CO_2 adsorption. RSC Adv., 6, 2016, 15788–15795

[14] Da-Hee Jeon, Byung-Gak Min, Jong Gab Oh, Changwoon Nah and Soo-Jin Park. Influence of Nitrogen moieties on CO2 capture of Carbon Aerogel. *Carbon Letters 16(1), 2015, 57-61.*

[15] Wenjing Xie, Meiqing Yu, Rui Wang. CO2 Capture Behaviors of Amine-Modified Resorcinol-Based Carbon Aerogels Adsorbents. *Aerosol and Air Quality Research in press. doi: 10.4209/aaqr.2016.12.0597*

[16] Abdalla Abdelwahab, Jesica Castelo-Quibén, María Pérez-Cadenas, Abdelhakim Elmouwahidi, Francisco J. Maldonado-Hódar, Francisco Carrasco-Marín and Agustín F. Pérez-Cadenas. Cobalt-Doped Carbon Gels as Electro-Catalysts for the Reduction of CO2 to Hydrocarbons. Catalysts 7,2017, 25

[17] Qingjun Chen, Jitong Wang, Xiaojun Liu, Zesi Li, Wenming Qiao, Donghui Long, Licheng Ling. Structure-dependent catalytic oxidation of H2S over Na2CO3 impregnated carbon aerogels. Microporous and Mesoporous Materials 142, 2011, 641–648

[18] R.A. Catalao, F.J. Maldonado-Hodar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro. Reduction of NO with metal-doped carbon aerogels. Applied Catalysis B: Environmental 2009, 88, 135–141.

[19] Francisco J. Maldonado-Hódar, Carlos Moreno-Castilla, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Perez-Cadenas. Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. Journal of Hazardous Materials 148, 2007, 548–552

[20] M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 61, 2005, 253–258

[21] Sergio Morales-Torres, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas and Francisco José Maldonado-Hódar. Coupling Noble Metals and Carbon Supports in the Development of Combustion Catalysts for the Abatement of BTX Compounds in Air Streams. Catalysts 5, 2015, 774-799

[22] Wei Yuan, Xiaofang Zhang, Jiangqi Zhao, Qingye Li, Chenghong Ao, Tian Xia, Wei Zhang, Canhui Lu. Ultra-lightweight and highly porous carbon aerogels from bamboo pulp fibers as an effective sorbent for water treatment. *Results in Physics*, *7*, *2017*, *2919-2924*

[23] Dandan Fu, Zhuoqun He, Shanshan Su, Bin Xu, Yuling Liu, Yaping Zhao. Fabrication of α-FeOOH decorated graphene oxide-carbon nanotubes aerogel and its application in adsorption of arsenic species. *Journal of Colloid and Interface Science*, *505*, *2017*, *105-114*

[24] Shuxin Ye, Weiping Jin, Qing Huang, Ying Hu, Yan Li, Bin Li. KGM-based magnetic carbon aerogels matrix for the uptake of methylene blue and methyl orange. International Journal of Biological Macromolecules 92, 2016, 1169–1174

[25] Filipa Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Perez-Cadenas, Luis M. Madeira. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. Applied Catalysis B: Environmental 85, 2009, 139–147

[26] N. Lakshmana Reddy, Suneel Kumar, V. Krishnan, M. Sathish, M.V. Shankar. Multifunctional Cu/Ag quantum dots on TiO_2 nanotubes as highly efficient photocatalysts for enhanced solar hydrogen evolution. *Journal of Catalysis*, *350*, *2017*, *226-239*

[27] Liwen Huang, Wuyou Fu, Xinglin Fu, Beibei Zong, Zhanying Zhang. Facile and large-scale preparation of N doped TiO2 photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. Materials Letters, 209, 2017, 585-588

[28] Carlos Moreno-Castilla and Francisco Jose Maldonado-Hódar. Synthesis and surface characteristics of silica and alumina carbon composite xerogels. Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 2000, 4818-4822

[29] Francisco José Maldonado-Hódar, Carlos Moreno-Castilla, José Rivera-Utrilla. Synthesis, pore texture and surface acid–base character of TiO2/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives. Applied Catalysis A: General 203, 2000, 151–159

[30] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Miguel A. Álvarez, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco J. Maldonado-Hódar. New carbon xerogel-TiO2composites with high performance asvisible-light photocatalysts for dye mineralization. Applied Catalysis B: Environmental 201, 2017, 29–40

[31] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco J. Maldonado-Hódar. Development of Carbon-ZrO2composites with high performance as visible-light photocatalysts. Applied Catalysis B: Environmental 217,2017, 540–550.

Materiales de carbono a partir de lignina

Carbon materials from lignin

Tomás Cordero, José Rodríguez-Mirasol

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga -29010- Málaga

http://www.grupoterma.uma.es

Resumen

En las últimas décadas el estudio sobre el aprovechamiento de la lignina ha experimentado un gran aumento, en gran medida, debido al desarrollo de una industria paralela a la ya tradicional de producción de pasta para papel, como es el caso de la biorrefineria que usa como materia prima productos lignocelulósicos. En este contexto la producción de biofuels y productos químicos a partir de la fracción celulósica de la biomasa debería ir acompañada de un aprovechamiento integral de la lignina con la producción, así mismo, de biofuels, productos químicos y/o materiales de carbono [1].

La lignina es el segundo polímero natural en abundancia después de la celulosa y el primero si se considera como fuente renovable de productos aromáticos. Las ligninas son polímeros de cadenas ramificadas, formadas por monómeros de p-hidroxifenilpropano, guayacilpropano y siringilpropano, cuyas proporciones varían según la especie. Estos monómeros se unen, principalmente, por enlaces tipo éter alquil-arilo. La Figura 1 presenta una posible estructura de la lignina.

La mayor parte de la lignina que se produce en el mundo es como co-producto en la industria de pasta para papel, siendo el proceso kraft el más ampliamente usado. En este proceso la lignina, de la biomasa lignocelulósica, se separa de la pasta de celulosa, durante el proceso de pulpeo, en disolución acuosa junto con los reactivos, lo que se conoce como lejías negras. El uso más común de la lignina es quemarla, una vez evaporadas las lejías negras, en las propias plantas de pasta para papel, para recuperar los reactivos químicos de las cenizas de combustión al tiempo que se aprovecha la energía generada en la propia planta.

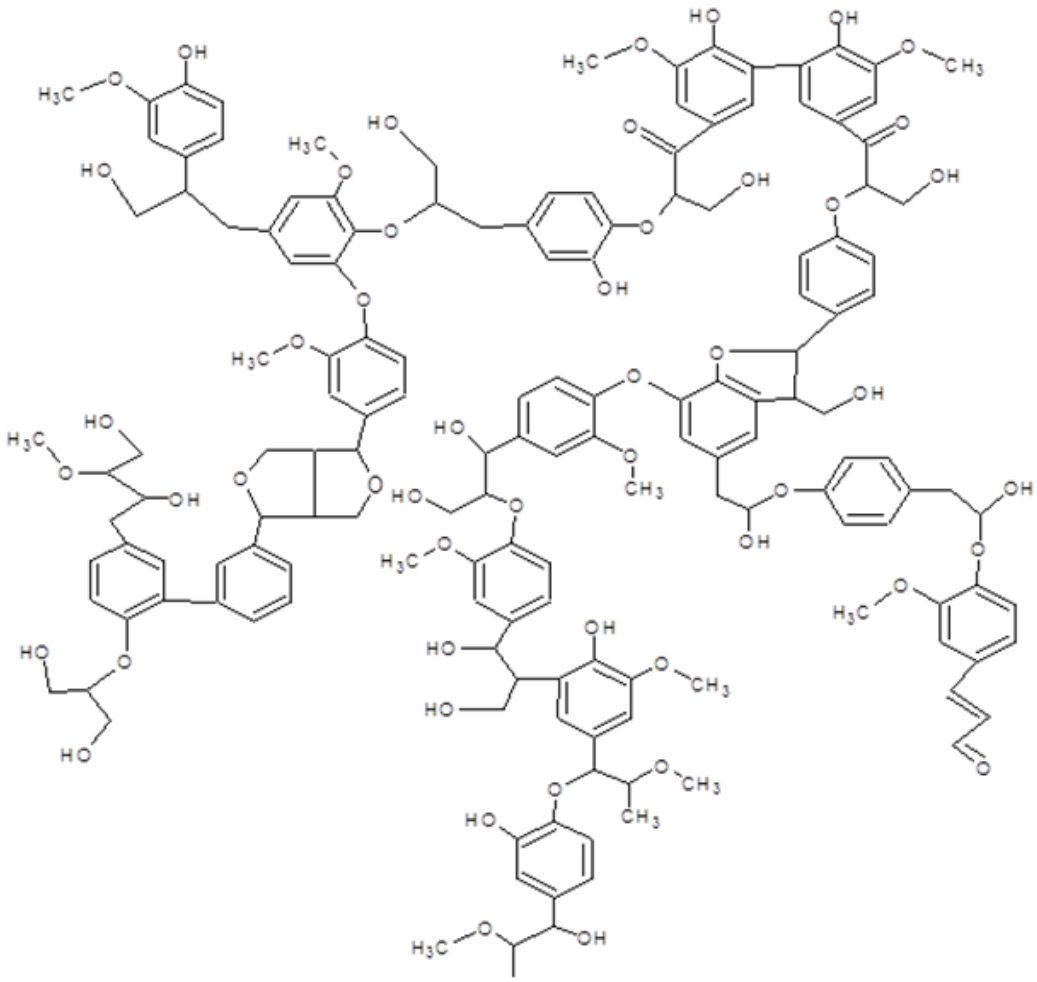


Figura 1. *Posible estructura de la lignina.*

Figure 1. *Lignin proposed structure.*

Si se quiere aumentar la producción de celulosa, considerando las posibilidades que ésta ofrece, como materia prima, en el contexto de una biorrefinería, deben buscarse al mismo tiempo nuevas alternativas de uso de la lignina, distintas a la combustión [1]. Entre estas posibles vías pueden encontrarse la despolimerización para obtener productos químicos por diferentes vías: bioquímicas, catalíticas, termoquímicas etc. La producción por estas rutas, de productos químicos renovables, bicombustibles y materiales de alto valor añadido puede ser esencial para el desarrollo integral del concepto de biorrefineria. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha sido pionero en el estudio de distintas vías de aprovechamiento de la lignina, preparando diversos materiales de carbón a partir de diferentes tipos de lignina [2,3], la Figura 2 presenta un esquema de las posibles vías de aprovechamiento de la lignina y los materiales obtenidos. Así, desde hace tiempo se han venido preparando materiales como carbones activos obtenidos por activación física, por gasificación parcial con CO_2 o vapor de agua [4,5] o química con $ZnCl_2$ [6] o H_3PO_4 [7] con interesantes aplicaciones como adsorbente en fase gaseosa o líquida [7,8] o como soporte de catalizador [9,10]. En este sentido se han preparado catalizadores de Pd soportados sobre carbones activados con una alta resistencia a la oxidación que se han usado para la oxidación catalítica de compuestos aromáticos en fase gas [9], por otra parte se han preparado otros catalizadores de Pd soportados sobre carbones activados para la hidrogenación selectiva de dobles enlaces y para la reacción de Suzuki [10].

En el campo de la catálisis ácida han demostrado ser muy buenos catalizadores (ácidos) los carbones activos preparados por activación química con H_3PO_4 [11], resultando ser muy activos en la deshidratación de alcoholes, siendo estables química y térmicamente incluso en presencia de agua [12,13], lo que puede hacerlos competitivos frente a otros catalizadores como las zeolitas. Además, estos catalizadores son selectivos a olefinas, obteniéndose etileno a partir de etanol [14], propileno a partir de 2-propanol [12] y 1- y 2-buteno a partir de 2-butanol [13] mientras que en el caso del metanol se produce la deshidratación intermolecular a dimetil éter. Por otra parte, hemos preparado diferentes catalizadores básicos a partir de lignina kraft, con distintas propiedades texturales y química superficial y se han estudiado en la deshidrogenación de alcoholes (2-propanol, etanol y metanol) [15]. En este sentido el 2-propanol, que ha sido tradicionalmente usado como molécula test para el estudio del comportamiento ácido-base de los catalizadores heterogéneos, se ha transformado selectivamente en acetona, mientras que etanol y metanol se transforman selectivamente a acetaldehído y formaldehido respectivamente.

Nuestro grupo de investigación como pionero en el estudio de la preparación de materiales de carbono a partir de lignina ha preparado por primera vez una serie de materiales de carbón, usando como materia prima diferentes tipos de lignina. Así se ha obtenido por primera vez, partiendo de lignina tipo kraft, carbones con alto grado de grafitización [16], efectivamente en este trabajo se obtuvieron materiales casi grafiticos a partir de un polímero biomasíco como es la lignina, a priori no grafitizable. A la vista de los resultados de Difracción de Rayos X y de espectroscopía Raman se concluyo que era posible la grafitización de la lignina.

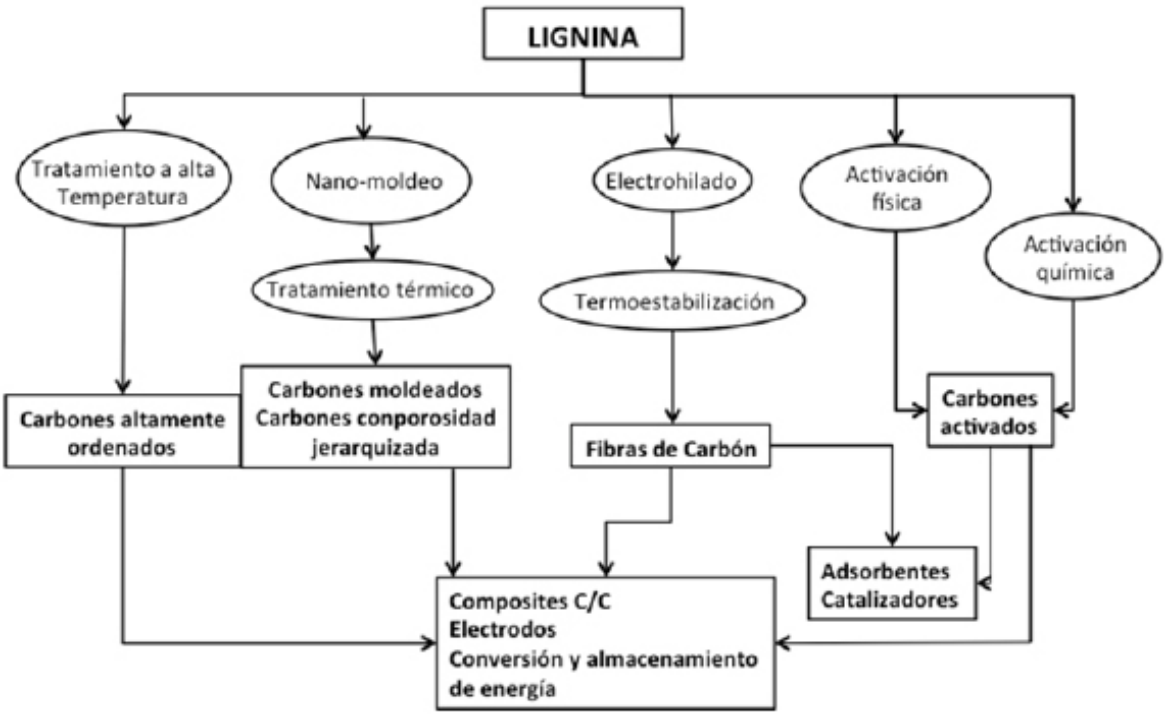


Figura 2. *Esquema de posibles vías de transformación de la lignina en materiales de carbón.*

Figure 2. *Different routes to prepare carbon materials from lignin*

Por otra parte y partiendo de lignina Alcell (que es una lignina tipo organosolv), también por primera vez se han preparado nanomateriales de carbón con porosidad jerarquizada por nanomoldeo sobre distintos tipos de zeolitas [17], estos materiales resultaron ser muy interesantes para aplicaciones electroquímicas [18]. También por primera vez y usando la técnica de electrospinning se han preparado fibras y tubos de lignina que tras la estabilización y carbonización produjeron fibras y tubos submicrometricos de carbón [19,20] también con interesantes aplicaciones como electrodo [21]. Estas fibras presentan la ventaja de que son buenas conductoras sin necesidad de promotor ni de agente aglomerante. Además el sistema de electrospinning permite introducir en un único paso todos los precursores de los dostintos materiales por lo que se pueden obtener de una forma simple fibras o tubos de lignina con nanoparticulas metálicas, como por ejemplo de Pt, y por los tratamientos posteriores pueden obtenerse fibras de carbón con nanoparticulas de Pt, que han resultado tener una buena actividad electrocatalítica en la descomposición electroquímica de alcoholes [22].

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a las instituciones publicas (MINECO, Junta de Andalucía) o privadas la financiación recibida durante todo el tiempo que llevamos trabajando con este biopolímero. Así mismo queremos agradecer a todos los investigadores que han pasado por nuestro grupo contribuyendo al conocimiento de estos materiales.

Bibliografía

[1] Production of Biofuels and Chemicals from Lignin Zhen Fang and Richard L. Smith, Jr. Editors. ISBN 978-981-10-1964-7; Springer (2016).

[2] Rosas JM, Berenguer R, Valero-Romero MJ, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin. Front Mater. 2014;1:1–17.

[3] Rodríguez JJ, Cordero T, and Rodríguez-Mirasol J, "Carbon Materials from Lignin and Their Applications" chapter 8 in: Production of Biofuels and Chemicals from Lignin Zhen Fang and Richard L. Smith, Jr. Editors. ISBN 978-981-10-1964-7; Springer (2016).

[4] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft-lignin. Carbon. 1993;31:87–95.

[5] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodríguez JJ. Activated carbons from CO_2 partial gasification of eucalyptus kraft lignin. Energy Fuel. 1993;7:133–8.

[6] Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Rodrıguez JJ. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with $ZnCl_2$. Ind Eng Chem Res. 1997;36:4832–8.

[7] Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Cotoruelo LM, Rodrıguez JJ. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H3PO4 activation of lignin from kraft black liquors. Water Res. 2004;38:3043–50.

[8] Cotoruelo LM, Marques MD, Díaz FJ, Rodriguez-Mirasol J, Rodriguez JJ, Cordero T. Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions. Chem Eng J. 2012;184:176–83.

[9] Bedia J, Rosas JM, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. Appl Catal B Environ. 2010;94:8–18.

[10] Guillen E, Rico R, Lopez-Romero JM, Bedia J, Rosas JM, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions. Appl Catal A Gen. 2009;368:113–20.

[11] Bedia J, Rosas JM, Marquez J, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. Carbon. 2009;47:286–94.

[12] Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. Journal of Catalysis 271(1), (2010), 33-42.

[13] Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Kinetic study of the decomposition of 2-butanol on carbon-based acid catalyst. AIChE Journal 56 (2010) 1557-1568

[14] Bedia J, Barrionuevo R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 103 (2011) 302–310

[15] García-Mateos FJ., Moulefera I., Rosas JM., Benyoucef A., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Alcohol dehydrogenation on kraft Lignin-derived chars with surface basicity. Catalysts 7(10), (2017) 308

[16] Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Rodriguez JJ. High temperature carbons from lignin. Carbon. 1996;34:43–52.

[17] Valero-Romero MJ, Márquez-Franco EM, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Hierarchical porous carbons by liquid phase impregnation of zeolite templates with lignin solution. Microporous Mesoporous Mater. 2014;196:68–78.

[18] Ruiz-Rosas R, Valero-Romero MJ, Salinas-Torres D, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Electrochemical performance of hierarchical porous carbon materials obtained from the infiltration of lignin into zeolite templates. ChemSusChem. 2014;7:1458–67.

[19] Lallave M, Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T, Otero JC, Marquez A, Barrero A, Loscertales IG. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. Adv Mater. 2007;19:4292–6.

[20] Ruiz-Rosas R, Bedia J, Lallave M, Loscertales IG, Barrero A, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin Carbon. 2010;48:696–705.

[21] Berenguer R, Garcia-Mateos FJ, Ruiz-Rosas R, Cazorla-Amoros D, Morallon E, Rodriguez-Mirasol J, Cordero T. Biomass-derived binderless fibrous carbon electrodes for ultrafast energy storage. Green Chem. 18, (2016), 1506-1515

[22] García-Mateos FJ, Cordero-Lanzac T, Berenguer R, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Lignin-derived Pt supported carbon (submicron) fiber electrocatalysts for alcohol electro-oxidation. Applied Catalysis B: Environmental 211 (2017) 18-30

Recuperación de productos con valor añadido en una planta industrial de tratamiento de caucho procedente de neumáticos fuera de uso

Ramón Murillo

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

Resumen

Los neumáticos fuera de uso suponen un problema medioambiental para el que todavía no existe una solución que garantice su total recuperación. La recuperación mecánica del caucho y de la parte metálica es posible gracias a las diferentes tecnologías de molienda disponibles. Si bien el componente metálico es fácilmente reutilizable, no existe una solución global, más allá de la valorización energética para el caucho recuperado. La tecnología de pirólisis es una opción que puede absorber ese caucho transformándolo en nuevos productos como el negro de carbón pirolítico y combustibles líquidos. Este artículo se centra en la recuperación y posterior reutilización en la producción de nuevos cauchos del negro de carbón obtenido en una planta industrial de pirólisis. Se ha demostrado que el negro de carbón recuperado posee un bajo contenido en volátiles y que puede ser de nuevo utilizado en la producción de nuevos cauchos. Las pruebas realizadas demuestran que las propiedades de los cauchos producidos son al menos comparables a las de materiales producidos con negro de carbón comercial.

Abstract

Waste tyres are an environmental problem without any solution that guarantees their full recovery. The mechanical recovery of the rubber and the metal part is possible thanks to the different grinding technologies available. Although the metallic component is easily reusable, there is no global solution, but energy generation, for the recovered rubber. Pyrolysis technology is an option that can absorb this rubber transforming it into new products such as pyrolytic carbon black and liquid fuels. This article focuses on the recovery and subsequent reuse of pyrolytic carbon black obtained in an industrial pyrolysis plant in the production of new rubber materials. It is demonstrated that the pyrolytic carbon black has a low volatile content and can be used again in the production of new rubbers. The tests carried out show that the properties of the rubbers produced are at least comparable to those of materials produced with commercial carbon black.

1. Introducción

El cambio climático global, el incremento de la demanda de energía, el impacto medioambiental debido al uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), el crecimiento de la población y el espacio finito de la parte habitable de la tierra, hacen que cada vez exista mayor interés en el uso de energías renovables y en la valorización energética de residuos. En este marco, los neumáticos fuera de uso (NFU) son residuos que han concluido su vida útil y suponen serios problemas para su disposición. Citar como ejemplo que, en 2009, se generaron casi 3,4 millones de toneladas de NFU en Europa, alrededor de 4,6 millones de toneladas en EE.UU, más de 1 millón de toneladas en Japón, cerca de 1 millón de toneladas en China y 300.000 toneladas en España (1-3). Por lo tanto, es necesario implementar nuevas técnicas de valorización intentando mejorar las presentes de tal forma que sea posible encontrar un beneficio energético importante con el mínimo impacto ambiental.

Los NFU son un residuo prácticamente indestructible durante el paso del tiempo ya que están diseñados para resistir duras condiciones de rodadura tanto mecánicas como meteorológicas, por lo que se dificulta su reciclado o su post-tratamiento. Finalizada su vida útil, los NFU se convierten en residuos y su utilización masiva se ha convertido en un grave problema. Sólo unos pocos están en condiciones de volverse a utilizar y además se prohíbe su vertido (Directiva 1999/31/CE), por lo que se debe buscar una alternativa que permita el aprovechamiento del elevado potencial material y energético que presentan.

El neumático está compuesto mayoritariamente por una parte orgánica, formada por caucho vulcanizado y otros aditivos, y otra inorgánica, formada por un entramado metálico. La parte metálica es fácilmente recuperable y reciclada en forma de chatarra mediante procedimientos mecánicos. Por otro lado, la parte orgánica presenta un elevado potencial energético y químico (4).

Aproximadamente la mitad de la masa del neumático es caucho, tanto natural como sintético. Los cauchos sintéticos se obtienen por polimerización de algunos productos procedentes de la destilación del crudo del petróleo, como el copolímero de estireno-butadieno y el polibutadieno. Otro constituyente importante, con aproximadamente una tercera parte en peso, es el negro de carbón añadido como refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas (4). El negro de carbón está constituido por partículas de grafito de muy pequeño tamaño obtenidas a baja temperatura, de manera que su superficie queda activada, debido a la presencia de grupos polares carboxilo u oxidrilo que aumentan la resistencia a la rotura y el módulo de elasticidad del caucho final al favorecer las interacciones con el polímero. El negro de carbón también procede del petróleo, lo que explica su alto poder calorífico. Por último, como productos minoritarios añadidos se encuentran los plastificantes (aceites minerales y de tipo éster). También destaca el contenido en azufre añadido durante el proceso de

vulcanizado y otros materiales inorgánicos como el SiO_2 o el $CaCO_3$ añadidos como carga.

Estas características propias del caucho hacen que sea una materia prima apropiada para el proceso de pirólisis ya que existe una parte polimérica que se descompondrá a temperaturas moderadas mientras que otra parte formada fundamentalmente por carbono (negro de carbón) será estable a esas mismas temperaturas permitiendo su recuperación como producto sólido (5).

Típicamente, la pirólisis de caucho se realiza en un intervalo de temperaturas comprendido entre 500 ºC y 700 ºC (6, 7). En esas condiciones, la parte polimérica del caucho se descompone y posteriormente se recupera en forma de combustible líquido. Este combustible es totalmente miscible con combustibles convencionales por lo que su comercialización no es complicada. Sin embargo, el material sólido resultante de la pirólisis, que viene a representar aproximadamente un 40% en peso del inicial (8, 9), puede no ser tan fácil de comercializar a menos que este material tenga unas propiedades equivalentes a las de un negro de carbón comercial. La recuperación de un negro de carbón que permita su posterior uso en aplicaciones materiales está muy ligada a la rentabilidad final del proceso ya que los precios de venta de un negro de carbón que únicamente pueda utilizarse como combustible residual son aproximadamente un orden de magnitud inferior a los precios de venta si se puede utilizar para la fabricación de nuevos cauchos.

El poder alcanzar una calidad de negro de carbón moderada está ligado al contenido en volátiles que posea y, por lo tanto, a la temperatura de pirólisis y al tiempo de permanencia en el reactor y al tipo de mezcla en el mismo. En principio, la obtención de un negro de carbón con bajo contenido en volátiles implica que la temperatura de reacción sea lo más alta posible (10). Sin embargo, esto hace que disminuya de forma drástica la producción de líquidos ya que el excesivo craqueo térmico fomenta la producción de gas. Por lo tanto, es necesario llegar a un compromiso económicamente ventajoso de calidad de negro de carbón y rendimiento a líquidos o bien disponer de un reactor con un diseño apropiado para que se pueda trabajar a alta temperatura y no se craqueen los productos primarios de pirólisis.

Existen diversos diseños de reactores de pirólisis para caucho en bibliografía. Se pueden encontrar reactores sencillos de laboratorio que trabajan en discontinuo de tal manera que el caucho se encuentra en un lecho fijo (1, 10, 11) que se calienta utilizando resistencias eléctricas. Este tipo de reactor se ha escalado a tamaños industriales pero operando en discontinuo y en general calentando externamente con gas o aire caliente. Si bien los diseños no son complejos, estos sistemas poseen el inconveniente de tener que estar calentando y enfriando permanentemente el reactor con las consiguientes pérdidas energéticas y de tiempo lo que hace este tipo de operación difícil de rentabilizar desde un punto de vista económico. También existen reactores de lecho fluidizado (12), por ejemplo, en configuración *spouted bed* (13). Este tipo de reactor supone una clara mejora con respecto a los reactores discontinuos al poder se utilizados de forma continua. Tal vez, su mayor inconveniente esté en la escalabilidad al no ser sencilla la transmisión de calor al interior del reactor y en el posible arrastre de negro de carbón fuera del reactor. Finalmente, otra configuración posible es la de los reactores tipo *auger* o de tornillo sinfín (14). En este tipo de reactores, resulta sencillo ajustar el tiempo de residencia que garantice una conversión apropiada del caucho con velocidades de gas reducidas en el interior que reducen la posibilidad de arrastre del negro de carbón. Trabajos experimentales en bibliografía demuestran que es posible alcanzar una desvolatilización total del material en tiempos de residencia del material relativamente cortos lo que hace que su industrialización sea posible.

En este artículo, se demuestra que es posible producir a escala industrial un negro de carbón que puede utilizarse en aplicaciones de valorización material. En concreto, se muestran las propiedades del negro de carbón pirolítico y los resultados obtenidos en la producción de cauchos. Además, estos resultados se comparan con los obtenidos cuando se utiliza un negro de carbón comercial demostrándose que, si bien es cierto que el negro de carbón pirolítico posee unas prestaciones inferiores a las de un negro de carbón comercial, es posible producir cauchos con unas propiedades similares.

2. Descripción de la planta

La planta de pirólisis utilizada fue diseñada por la empresa Sisener Ingenieros S.L. y el reactor que utiliza está basado en la patente del CSIC con referencia P201130428. La Figura 1 muestra un diagrama conceptual y la Figura 2 una imagen del reactor. Cabe destacar el alto grado de integración energética que posee que hace que no sea necesario ningún aporte de energía exterior para su operación. Esta planta se diseñó para procesar hasta 6000 ton/año de caucho granulado o troceado de forma continua y consta de las siguientes partes fundamentales:

- Zona de alimentación: está formada por tres tolvas que aseguran el suministro continuo de material al reactor. Dos de estas tolvas trabajan en atmósfera inerte de modo que se evita la entrada de aire procedente del exterior. Gracias a un sistema de dosificación y pesaje, se puede establecer un caudal másico conocido y constante al reactor.
- Reactor de pirólisis: se trata de un reactor tipo *auger* o tornillo sinfín calentado de forma indirecta por su parte exterior mediante aire caliente procedente de un quemador. El sólido a procesar entra frío pero a medida que se transporta de un extremo a otro se calienta y, en consecuencia, se desvolatiliza. Como consecuencia de la pirólisis, se forman una fracción en fase gas y negro de carbón pirolítico.

- Sistema de enfriamiento y recogida de negro de carbón: el material sólido abandona el reactor a una temperatura aproximada de 700 ºC por lo que es necesario enfriarlo en un intercambiador de calor refrigerado por agua. Una vez frío, el material atraviesa dos tolvas colocadas en serie para evitar la entrada de aire del exterior al sistema y finalmente se almacena en un silo para su posterior uso.
- Sistema de condensación: el gas caliente generado en el reactor se conduce al sistema de condensación, el cual está formado por dos condensadores tipo carcasa-tubos colocados en serie y refrigerados por agua. Al existir dos condensadores, se recogen dos fracciones líquidas diferentes que se gestionan y almacenan de forma paralela. Ambas fracciones ya en forma líquida son filtradas para eliminar posibles partículas de negro de carbón arrastradas desde el reactor y se bombean hasta su respectivo tanque de almacenamiento.
- Sistema de gestión del gas: el gas no condensado en el segundo intercambiador de calor se dirige a la parte inferior de una torre de lavado de platos en la que se introduce NaOH por cabeza para eliminar el H_2S que se genera en la pirólisis. El gas limpio es filtrado y aspirado por un compresor de pistones que lo comprime hasta alcanzar una presión de 15 bar. Este gas limpio y a presión se almacena en un depósito presurizado y posteriormente se retorna al quemador que genera el aire caliente utilizado para suministrar la energía que demanda el reactor. El gas de combustión que ha atravesado el reactor intercambia calor con el aire frío que se introduce al quemador y finalmente se emite a la atmósfera a una temperatura aproximada de 250 ºC (ver Figura 1).
- Servicios generales: la planta dispone de un circuito cerrado de agua de refrigeración para enfriar los condensadores y el enfriador de negro de carbón. El exceso de calor, se transfiere a la atmósfera mediante un aeroenfriador adiabático pudiendo trabajar completamente en circuito cerrrado. Además, la planta dispone de un sistema propio de generación de N_2 mediante PSA y de un compresor de aire que alimenta tanto al generador de N_2 como a la instrumentación neumática.
- Sistema de control y adquisición de datos: la planta dispone de un sistema de control diseñado también por la empresa Sisener Ingenieros S.L. que recoge todas las señales procedentes de la instrumentación. Existen varios lazos de control y redundancias que permiten una operación estable y segura de todo el sistema de una forma prácticamente autónoma.

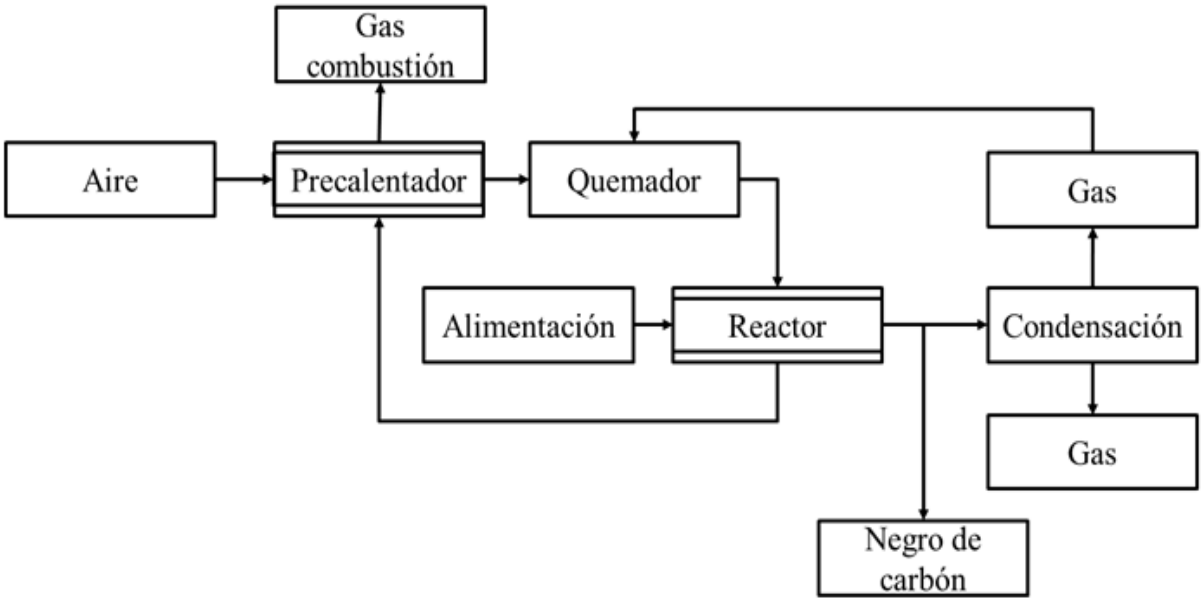


Figura 1. Esquema conceptual de la planta de pirólisis

Figura 2. Fotografía del reactor de pirólisis

Como materia prima, se ha utilizado caucho granulado proveniente de una empresa gestora que tritura NFU. La naturaleza de la planta de triturado hace que no pueda identificarse si el material proviene concretamente de neumático de automóvil, camión, vehículo agrícola, avión, etc. La Tabla 1 muestra el análisis elemental e inmediato de una partida del material alimentado a la planta de pirólisis. Se puede apreciar como el contenido en volátiles (material polimérico) es superior al 60%. Es de esperar que todo este material se desvolatilice perfectamente quedando en la fracción sólida únicamente el negro de carbón pirolítico y las cenizas.

Análisis elemental	
% C	82.88
% H	5.50
% N	0.58
% S	1.32
Análisis inmediato	
% Humedad	0.66
% Cenizas	5.04
% Volátiles	63.26
% Carbono fijo	31.04

Tabla 1. Análisis elemental e inmediato del caucho

3. Operación y rendimientos de la planta

La planta utilizada fue diseñada para poder operar en continuo durante al menos 8000 h/año y de esta manera minimizar los transitorios y tiempos improductivos. Una vez que se alcanza el estado estacionario, se llega a establecer un perfil de temperaturas constante en el reactor que prácticamente es independiente de la época del año y tan solo depende del caudal másico de caucho que se introduce en su interior. En cualquier caso, la temperatura en las diferentes zonas del reactor asegura que el negro de carbón pirolítico posea un contenido en volátiles inferior al 4%. Este es un parámetro clave en la operación de la planta ya que si el contenido en material volátil es superior a este valor, el negro de carbón pirolítico apenas podría comercializarse. Por lo que respecta al resto de equipos, tampoco se ha observado ningún comportamiento anómalo y han demostrado ser muy estables una vez que se alcanzaba el estado estacionario.

Los rendimientos medios típicos obtenidos durante la operación continua de la planta se muestran en la Tabla 2. Se puede observar como la fracción mayoritaria es la correspondiente a combustibles líquidos pero seguida muy de cerca por el rendimiento a negro de carbón pirolítico. La producción de gas ha demostrado ser suficiente como para poder sostener energéticamente el proceso de una forma autónoma no siendo necesario el aporte exterior de gas salvo para el arranque inicial, momento en el que el depósito a presión se encuentra vacío. Centrándonos en la fracción líquida, la Tabla ## también muestra como se obtienen dos fracciones ya que, como se ha mencionado anteriormente, la planta dispone de dos condensadores colocados en serie. Evidentemente, el combustible condensado en el primer condensador siempre es más pesado que el obtenido en el segundo.

% Negro de carbón	41%		
% Combustible líquido	43%	Fracción fuel	85%
		Fracción ligera	15%
% Gas no condensable	16%		

Tabla 2. Rendimientos obtenidos en la planta de pirólisis

4. Caracterización y utilización del negro de carbón pirolítico

4.1. Caracterización del negro de carbón pirolítico

El producto sólido remanente tras la pirólisis del neumático usado está constituido mayoritariamente por el negro de carbón añadido en su fabricación y otros componentes inorgánicos que se concentran en esta fracción tales como óxidos de silicio y zinc y que son añadidos como rellenos o como catalizadores en el proceso de vulcanizado. Un dato importante a tener en cuenta es que se ha observado que tanto su rendimiento como sus propiedades se mantienen invariables ante las distintas condiciones de operación estudiadas. En la planta industrial en la que se ha realizado el desarrollo del proceso se han acumulado más de 500 horas de operación e invariantemente se han encontrado resultados muy similares en cuanto a propiedades texturales y contenido en volátiles. Este hecho es muy relevante ya que la estabilidad tanto en producción como en características es un parámetro fundamental a la hora de asegurar una calidad de producto final. La Tabla 3 muestra la composición elemental y el análisis inmediato del negro de carbón producido. Se trata de un material que presenta un alto contenido en carbono como es de desear en un negro de carbón comercial. Posee cierto contenido en azufre y una cierta carga de material inorgánico (cenizas).

Análisis elemental	
% C	90.79
% H	0.79
% N	0.36
% S	2.29
Análisis inmediato	
% Humedad	0.00
% Cenizas	9.09
% Volátiles	5.15
% Carbono fijo	85.76

Tabla 3. Análisis elemental e inmediato del negro de carbón

Para evaluar las propiedades texturales de este material, se han realizado medidas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K y porosimetría de mercurio. Mediante estas técnicas, se ha podido observar que el negro de carbón pirolítico es un material fundamentalmente mesoporoso con un tamaño de poro ligeramente inferior a 50 nm. En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos por adsorción de N_2 y CO_2. Valores similares han sido reportados en la bibliografía, todos ellos comprendidos en un intervalo de 65-90 m^2/g. El volumen total de microporos obtenido por aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la parte inicial de la isoterma de N_2, es marcadamente menor que el volumen total de poro, indicando que el sólido es fundamentalmente de naturaleza macro o mesoporosa.

Superficie específica (m^2/g)	71
Volumen total de poro (cm^3/g)	0.31
Volumen total de microporos (cm^3/g)	0.03
Volumen de microporosidad estrecha (cm^3/g)	0.01
Anchura media de poro, (nm)	48

Tabla 4. Características texturales del negro de carbón

En cuanto a la morfología del material producido, destacar en primer lugar que tras el proceso de pirólisis, el tamaño de los fragmentos de negro de carbón producido mantienen la misma forma y tamaño que la materia prima original. Se trata de un granulado de color negro (ver Figura 3) de gran fragilidad debido a que ha perdido todo el material polimérico que cohesionaba las partículas de negro de carbón. Esta fragilidad del material es muy positiva ya que habitualmente se utiliza en forma granulada y se desea que se mezcle perfectamente con los diversos polímeros a reforzar por lo que es interesante que se disgregue con facilidad.

Figura 3. Imagen del negro de carbón obtenido en la pirólisis de caucho de NFU

La fragilidad del material es debida a la particular estructura microscópica que posee. Como se puede observar en la Figura 4 en la que se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en dos niveles de magnificación, este material está formado por agregados de partículas con un tamaño promedio de unos 50 nm. Estos agregados permanecen cohesionados debido a fuerzas residuales tipo Van der Waals lo que hace que esos enlaces, y por lo tanto la unión entre las partículas individuales, se rompan fácilmente y el material se disgregue con un aporte mínimo de energía.

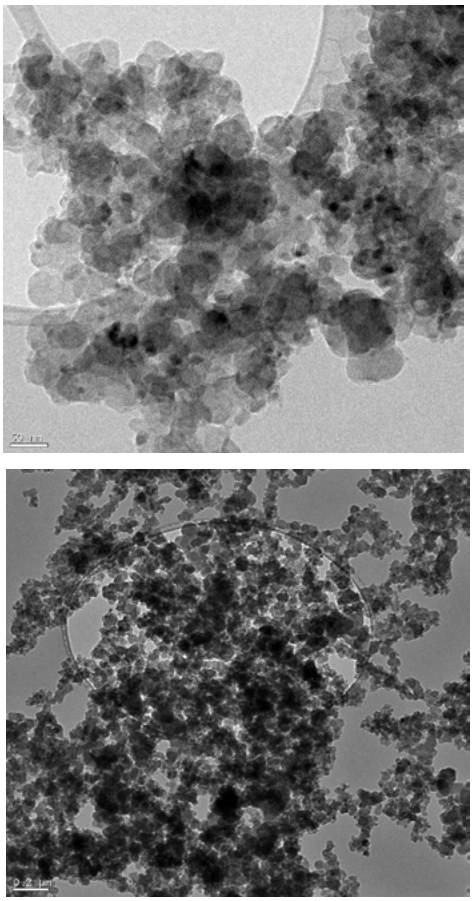


Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del negro de carbón obtenido en la pirólisis de caucho de NFU

4.2. Utilización del negro de carbón pirolítico en la producción de caucho

Para comprobar la posibilidad de utilizar el negro de carbón pirolítico para la producción de caucho, se realizaron varios ensayos de síntesis de caucho utilizando los siguientes materiales:

1. CBp: negro de carbón pirolítico obtenido directamente de la planta de pirólisis
2. dCBp: negro de carbón pirolítico obtenido en la planta de pirólisis pero tratado con HCl 4M, durante 60 min, una relación ácido/negro de carbón de 10 ml/g y una temperatura de 60 ºC. Con este procedimiento, se desmineralizó parcialmente el material virgen llegándose a tener un contenido en cenizas del 4.88% en peso
3. N550: negro de carbón comercial tipo N550 como referencia.

La Tabla 5 muestra los componentes y las proporciones utilizadas, así como cada mezcla considerada para la formulación de caucho. En la producción de caucho a menudo se utiliza la notación de "partes por cien de caucho", que significa partes de cualquier material por cien partes de elastómero de goma cruda. Estas partes pueden significar cualquier unidad de peso, siempre y cuando se utilice la misma unidad de peso en toda la formulación. Por lo tanto, todas las muestras se basaron en 100 partes en peso de caucho. En primer lugar, se añadieron agentes activadores (ZnO y ácido esteárico) en el caucho y después, tras de la dispersión, se incluyeron cargas (CBp, dCBp o N550). Por último, también se añadió TBBS (n-terc-butil-2-benzotiazolesulfenamida) como acelerador de la vulcanización.

Componente	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
SBR 1500	100	100	100	100	100
CBp	50	25	0	0	0
dCBp	0	0	0	50	25
N550	0	25	50	0	25
ZnO	5	5	5	5	5
Ácido cstcárico	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TBBS	1	1	1	1	1
Azufrc	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

Tabla 5. Formulaciones utilizadas para la producción de cauchos

Todas las mezclas se prepararon en un mezclador cilíndrico a 40ºC siguiendo la norma ASTM D-3182. Después de 24 horas, se obtuvieron tanto la viscosidad como las curvas de vulcanización de acuerdo con las normas ASTM D-1646 y ASTM-2084, respectivamente. Así, se determinaron algunos parámetros reológicos implicados en la reacción y la viscosidad Mooney (ML1 + 4). Las mediciones del grado de curado se llevaron a cabo en un reómetro de Monsanto Moving, modelo MDR 2000E, (Alpha Technologies, Wiltshire, Reino Unido). Todas las muestras se curaron en una prensa termo-fluida a sus respectivos tiempos óptimos de curado.

Para todas las formulaciones preparadas, la Figura 5 muestra la viscosidad de Mooney y la curva de relajación de Mooney. Asimismo, la Tabla 6 muestra los parámetros reológicos implicados en la reacción. La viscosidad Mooney también se determinó a 100 ºC y después de 1 min de precalentamiento y 4 min de rotación (ML1 + 4). La viscosidad Mooney es la propiedad más utilizada para la caracterización del caucho ya que determina la capacidad de procesamiento mecánico. Como se esperaba, el SBR vulcanizado con negro de carbón comercial N550 (SBR-3) conduce a la viscosidad Mooney más baja (80.6 µm) seguido del SBR vulcanizado relleno con la mezcla N550/dCBp (SBR-5: 82.3 µm). La tendencia es clara y la viscosidad Mooney se incrementa a medida que la materia mineral aumenta en la carga. Aunque la viscosidad Mooney resultante del dCBp no es tan buena como la del N550, vale la pena señalar que es mejor que las encontradas usando el CBp.

Además, no se encuentran diferencias mayores en el par más alto (MH) y más bajo (ML) y también en el par de quemadura (MS), y por lo tanto, la reacción de vulcanización debe seguir el mismo patrón independientemente del relleno utilizado, como se muestra en la Figura 6. De acuerdo con este patrón, las densidades de reticulación deben ser relativamente comparables.

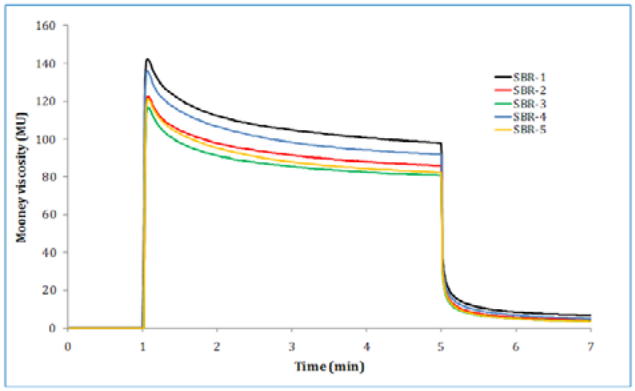


Figura 5. Curva de viscosidad para los diferentes materiales de caucho producidos

Parámetro	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
Viscosidad Mooney a 100°C	98.0	85.8	80.6	91.8	82.3
M_L (dNm)	3.21	2.76	2.61	3.04	2.78
M_H (dNm)	20.22	20.06	19.64	28.81	20.65
M_S (dNm)	17.01	17.30	17.03	17.71	17.87
ts_1 (min)	3.35	3.54	4.25	1.87	2.60
ts_2 (min)	5.17	5.83	6.96	3.89	5.08
T_{10} (min)	4.81	5.43	6.45	3.52	4.70
T_{50} (min)	10.07	10.65	11.63	8.64	9.70
T_{90} (min)	22.08	21.82	21.53	17.81	18.48
T_{97} (min)	30.84	30.18	28.97	24.56	24.96

Tabla 6. Parámetros reológicos obtenidos en la producción de muestras de caucho

La Figura 6 muestra la curva de vulcanización a 160 ºC para todas la formulaciones preparadas. Como se puede observar, se identifican tres regiones diferentes. La primera región es el tiempo de combustión o período de inducción que proporcionó un tiempo de procesamiento seguro. La segunda región es el periodo de reacción de vulcanización o curado, durante el cual se forma la red de reticulación en el caucho y se aumenta la rigidez del mismo. En el tercer periodo, la red de reticulación en el caucho se madura y puede ocurrir alguna reversión, equilibrio o reticulación adicional, pero de forma más lenta. Los tiempos ts1 y ts2 y todos los tiempos de vulcanización (T_{10}, T_{50}, T_{90} y T_{97}) se determinan a partir de la Figura 6 y se enumeran en la Tabla 6. Como se puede observar, estos tiempos se acortan para aquellas mezclas producidas usando dCBp, que podría atribuirse a las impurezas dada la presencia de materia mineral, lo que debe conducir a restricciones de movilidad y deformabilidad. Debido a que el dCBp mostró grupos funcionales más ácidos que el N550, probablemente hubo una mejor interacción física entre el relleno y el polímero que conduce a una mayor rigidez de los materiales de caucho finales.

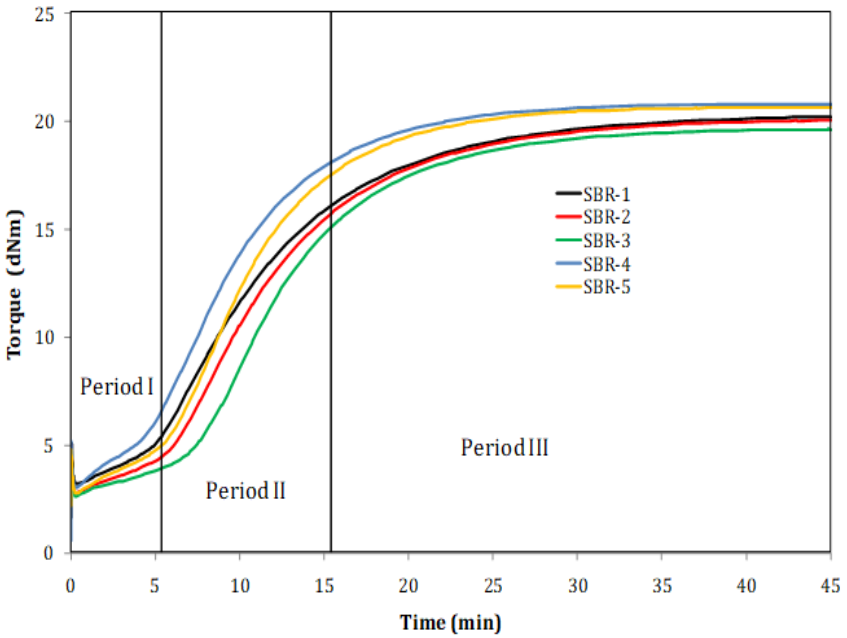


Figura 6. Curvas de vulcanizado para los diferentes materiales producidos

Las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado usando las diferentes cargas se muestran en la Tabla 7. La incorporación de CBp y dCBp (muestras SBR-1, SBR-2, SBR-4 y SBR-5) condujo a una ligera reducción en el módulo de tracción (a 100 y 300%), resistencia a la tracción y elongación a la rotura en comparación con el vulcanizado utilizando N550. Inesperadamente y exceptuando el alargamiento a la rotura, estas propiedades fueron menores para aquellos vulcanizados que utilizaban CBp (SBR-1 y SBR-2) que los que incorporaban dCBp (SBR-3 y SBR-4). Por el contrario, tanto CBp como dCBp condujeron a un aumento en la resistencia al desgarro, la dureza y las pérdidas por abrasión. Esta aleatoriedad en las propiedades mecánicas se atribuye al efecto combinado de (i) el grado de estructura inferior del dCBp, que también desempeñan un papel importante en el refuerzo, (ii) la actividad superficial relacionada con la ausencia de ciertos defectos de superficie como las estructuras de tipo fullereno, que juegan un papel crucial en la formación de caucho, y (iii) las impurezas dadas la presencia de materia mineral.

Parámetro	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
Módulo 100 % (MPa)	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.1	3.3 ± 0.3	2.6 ± 0.1	2.7 ± 0.1
Módulo 300 % (MPa)	12.2 ± 0.6	13.0 ± 0.2	15.8 ± 1.3	9.9 ± 0.4	11.7 ± 0.4
Resistencia a la rotura (MPa)	18.7 ± 0.8	19.2 ± 0.6	23.5 ± 0.2	16.8 ± 1.4	18.9 ± 1.3
Elongación a rotura (%)	404 ± 8	413 ± 6	446 ±29	426 ± 15	433 ± 21
Resistencia al rasgado (kN/m)	37.5 ± 4.5	38.2 ± 2.0	36.2 ±3.4	33.6 ± 2.1	38.5 ± 0.3
Dureza (Shore A)	64.4 ± 0.2	63.5 ± 0.5	62.3 ± 0.2	63.7 ± 0.2	63.4 ± 0.4
Pérdidas por abrasión	151 ± 1	149 ± 3	146 ±2	170 ± 4	159 ± 3

Tabla 7. Propiedades mecánicas obtenidas para los diferentes materiales de caucho

Según lo expuesto, se demuestra que el CBp y dCBp muestran efectos de refuerzo en las formulaciones de SBR ligeramente inferiores a los observados para el N550. Sin embargo, sí que las propiedades de los cauchos finales pueden ser perfectamente comparables con las obtenidas con otros negros de carbón de calidad inferior. Además, también se observa como el material desmineralizado y no desmineralizado conducen a materiales muy similares por lo que este proceso no será necesario para la comercialización posterior del producto ya que encarecería su precio de forma injustificada.

5. Conclusiones

Ha quedado demostrado que es posible obtener un negro de carbón con un bajo contenido en volátiles mediante la tecnología de pirólisis utilizando un reactor tipo *auger*. Este material, si bien no alcanza a tener las mismas propiedades que un negro de carbón comercial, puede ser utilizado en la fabricación de cauchos. Se ha observado que las propiedades mecánicas de los cauchos producidos son en general ligeramente inferiores a cuando se utiliza N550. Por lo tanto, este material recuperado podría utilizarse en la fabricación de piezas de caucho de calidad media.

Referencias

[1] United Nations Environment Programme. Developing integrated solid waste management plan training manual. Volume 2: Assessment of Current Waste Management System and Gaps therein. 2009.

[2] World Business Council for Sustainable Development. Managing End-of-Life Tires. 2008.

[3] Rubber Manufacturers Association. Scrap Tire Markets in the United States. 9th Biennial Report. 2009.

[4] Scrap Tire Characteristics. Rubber Manufactures Association. http://www.rma.org/scrap_tires/scrap_tire_markets/scrap_tire_characteristics/#anchor530383. Accessed: 15/11/2010.

[5] I Rodríguez. MF Laresgoiti. MA Cabrero. A Torres. MJ Chomón. B Caballero. Pyrolysis of scrap tires. Fuel Processing Technology 72 (2001) 9–22.

[6] AM Mastral. R Murillo. MS Callén. T Garcia. CE Snape. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydropyrolysis in a swept fixed bed reactor. Energy & Fuels 14 (2000) 739–44.

[7] E Aylón. MS Callén. JM López. AM Mastral. R Murillo. MV Navarro. S Stelmach. Assessment of tire devolatilization kinetics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (2005) 259-264.

[8] JF González. JM Encinar. JL Canito. JJ Rodríguez. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 58–59 (2001) 667–683.

[9] AA Zabaniotou. G Stavropoulos. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 70 (2003) 711-722.

[10] E Aylón. A Fernández-Colino. MV Navarro. R Murillo. T García. AM Mastral. Waste tire pyrolysis: Comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. Industrial Engineering Chemical Resolution 47 (2008) 4029–4033.

[11] C Berrueco. E Esperanza. FJ Mastral. J Ceamanos. P García-Bacaicoa. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (2005) 245–253.

[12] W Kaminsky. C Mennerich. Z Zhang. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 334–337.

[13] G López. M Olazar. R Aguado. J Bilbao. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. Fuel 89 (2010) 1946–1952.

[14] E Aylón. A Fernández-Colino. R Murillo. MV Navarro. T García. AM Mastral. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. Waste Management 30 (2010) 1220–1224.

Socios protectores del Grupo Español del carbón

Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

bonsai
ADVANCED TECHNOLOGIES

ELCOGAS