www.gecarbon.org

BOLETIN del

Grupo Español del Carbón

INI	\neg	\sim	$\overline{}$
IIV	וט	U	

Carbono: L	Jn	ecli	ipse	alotr	ópico
tras otro					2

Producción de biochar como alternativa para la valorización energética de la biomasa residual generada en el sector agroindustrial Ecuatoriano: un enfoque participativo...........6

Remoción de Ni (II) en soluciones acuosas utilizando carbón activado de neumáticos fuera de uso12

Xerogeles de lignina-resorcinolformaldehído: síntesis, activación, caracterización y aplicaciones17

Editor Jefe:

M. Olga Guerrero Pérez Universidad de Málaga

Editores:

Carolina Belver Coldeira Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián Universidad de Alicante

Tomás García Martínez Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza Universidad de Granada

Fabián Suárez García Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

Editorial

Esta edición del boletín del Grupo Español de Carbón (GEC) presenta cinco contribuciones asociadas al universo de los materiales carbonosos de investigadores originarios Colombia. Ecuador, Portugal Venezuela. A ellos, total gratitud por el tiempo, disposición y entusiasmo para nutrir cariñosamente con este boletín. Como en otras ediciones, se echa mano de la inmensa y extraordinaria versatilidad del carbono en sus variadas formas para abordar diferentes temáticas relacionadas con su síntesis y transformación.

El presente boletín contiene dos trabajos de divulgación, uno de investigación y dos reseñas de tesis de doctorado; todos ellos enfocados al estudio de procesos relacionados con los actuales retos energéticos y medio ambientales que enfrenta la sociedad actual

De esta manera, el lector encontrará una entretenida revisión sobre el descubrimiento de los materiales nano-estructurados carbono (fullerenos, nanotubos y grafeno) con algunos datos interesantes sobre sus aplicaciones e impacto en el mundo científico. Por otro lado, se incluyen los temas de valorización de biomasa agroindustrial y de residuos de difícil disposición como los neumáticos fuera de uso (NFU) por medio de procesos de pirólisis y gasificación. El primero de ellos muestra algunos resultados experimentales de un reactor de tipo tornillo sin-fin concebido a partir de una interesante metodología que incluye, entre otros, una componente social participativa; mientras que el segundo, se focaliza principalmente en la obtención de carbón activado para posteriormente ser usado en procesos de adsorción de aguas residuales contaminadas. Adicionalmente, encontrará una interesante reseña de tesis de doctorado acerca de la síntesis y caracterización de xerogeles lignina-resorcinol-formaldehído, con algunas aplicaciones en procesos de conversión y almacenamiento de energía. Finalmente, la segunda

reseña muestra diferentes estrategias catalíticas que incluyen, además de catalizadores acido-básicos y bi-metálicos (Pd-Fe), aquellos soportados en nanotubos de carbono, para el refinamiento/producción de hidrocarburos a partir de compuestos oxigenados provenientes de biomasa lignocelulósica.

Sin otro particular, y en nombre de los autores que hacen parte de esta edición del boletín del GEC, agradezco sinceramente la oportunidad para mostrar a la comunidad científica, algunas de las temáticas que viene trabajando América Latina en el tema de carbono.

Juan Daniel Martínez

juand.martinez@upb.edu.co

Grupo de Investigaciones Ambientales, Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Circular 1ra N°70-01, Medellín, Colombia

Carbon: An allotropic eclipse after another

Carbono: Un eclipse alotrópico tras otro

Sabino Armenise. Ingeniería en Biotecnología, Univ. Politécnica Salesiana, Quito, Ecuador. armenisegil@gmail.com Santiago Ampudia. Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pontificia Universidad Católica del Ecuadot, Quito, Ecuador.

Abstract

This work attempts to give a general zoom to the nanostructured carbon materials from their appearance, discovery and fabrication, until their applications and impacts in the scientific field. The three main carbon nano-allotropes: fullerenes, carbon nanotubes and graphene, are revised in order to stablish a general overview. Finally, some alternatives on the potential growing of these materials are also presented.

Resumen

Este trabajo pretende dar una mirada amplia al mundo de los materiales nano-estructurados de carbono desde su aparición, descubrimiento y fabricación, hasta algunos datos sobre sus aplicaciones e impacto en el mundo científico. Se revisan los tres principales alótropos nano del carbono: fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno, buscando siempre establecer un panorama general del tema. Finalmente, se presentan algunas alternativas del potencial de crecimiento de estos materiales.

La vida tal como la conocemos está basada en unos pocos elementos como el carbono, el oxígeno, el hidrógeno, entre otros. A pesar de que no es el elemento más abundante en la tierra [1], el carbono, es el responsable de la formación de moléculas como carbohidratos, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, entre otros; las cuales soportan toda vida conocida hasta el momento.

En su estado natural, el carbono existe en dos formas o "alótropos" diferentes, el diamante y el grafito. Ambos materiales presentan propiedades físicas únicas como: refracción de la luz, dureza, conductividad eléctrica y térmica, y propiedades lubricantes, entre otras. Estas propiedades son originadas por el tipo de enlaces y la estructura que entre átomos vecinos de carbono pueden llegar a formarse

A pesar de que el uso del carbono molecular es reciente, el uso del grafito, una forma polimérica de este, data de la era del Neolítico, hace 6000 años atrás. Este material fue empleado por la cultura de Mariza en Europa del este para decorar vasijas cerámicas [2]. No obstante, no fue hasta mediados del siglo XVI cuando un yacimiento de grafito descubierto en Inglaterra, abrió la posibilidad de su uso en diversas aplicaciones [3]. Desde entonces, el hombre ha sido eclipsado por las propiedades del carbono. Durante la década de los sesenta, estudios teóricos abrieron las puertas a la posibilidad de generar alótropos sintéticos de este elemento, cuyas

propiedades podrían revolucionar al mundo. Desde ese entonces, la carrera científica por materiales basados en carbono no ha parado. No obstante, tuvieron que pasar muchos años y poder contar con instrumentos científicos avanzados para poder observar por primera vez los nuevos alótropos de carbono.

Tres grandes descubrimientos científicos, separados por pocos años, han causado grandes impactos en el mundo académico; y poco a poco, con cierta timidez, han venido incursionando en el mercado global, unos más que otros. El primero, fue el descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Kroto [4], posteriormente los nanotubos de carbono (CNTs) en 1991 por lijima [5] y finalmente el grafeno en el 2004 por Novoselov [6] (Figura 1).

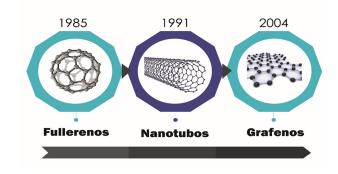


Figura 1. Línea de tiempo en el descubrimiento de alótropos sintéticos de carbono.

Figure 1. Timeline of the discovery of different synthetic allotropes of carbon

Los fullerenos o buckyballs, llamados así en honor al arquitecto y diseñador estadounidense Richard Buckminster Fuller, fueron un descubrimiento casual, originado al analizar la deposición cristalizada producida por la irradiación de un láser sobre un blanco de grafito, es decir, serendipia pura [4]. Parecidas a una pelota de futbol, los fullerenos son moléculas esféricas formadas por átomos de carbono enlazados entre sí mediante enlaces tipo sp², con número de átomos de carbono variable entre 20 (C_{20}) y 60 (C_{60}) , siendo ésta última la estructura más común y la más estudiada a la fecha [7]. Estas diminutas moléculas con tamaño promedio de 0.71 nanómetros [8] han cautivado la atención de los científicos en diferentes campos de aplicación que van desde la física, la medicina [9,10], la biotecnología [11] y la química, entre otras. Sin embargo, la naturaleza especial de este singular alótropo ha generado un interés adicional, estableciendo características específicas para su búsqueda en el espacio. El resultado, la identificación de molécula de C60 y C60+ a nivel interestelar que generan más preguntas sobre sus aplicaciones y un panorama de crecimiento espectacular [12].

Por su parte, el descubrimiento de los CNTs estuvo marcado por más polémica que lo habitual. Además de haber causado un gran furor en la comunidad científica por sus propiedades, su descubrimiento oficial ha sido atribuido al japonés Sumio lijima en 1991 [5]. No obstante, por años ha existido gran controversia debido a que, en 1952 dos científicos rusos, Radushkevich y Lukyanovich, publicaron lo que sería la primera evidencia de nanotubos tal como se les conoce hoy en día [13]. El debate sobre quien debería llevarse el crédito fue tan grande, que editores invitados de la revista Carbon le dedicaron un artículo a dicha polémica, titulado: "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" [14].

Rápidamente, estos tubos moleculares hechos de una lámina de átomos de carbono y enlazados unos a otros formando una red hexagonal unidimensional ganaron increíble popularidad a nivel (1D), mundial tanto en la comunidad científica como en el "show business". Su merecida fama radica en las excepcionales propiedades electrónicas, mecánicas y químicas nunca antes vistas, las cuales están estrechamente relacionadas con el tipo de nanotubo formado: nanotubo de pared simple (SWNTs, single-walled nanotubes) o nanotubo de pared múltiple (MWNTs, multi-walles nanotubes). Más recientemente, sus aplicaciones, aunque aún muy a escalas piloto todavía, por el alto costo de producción, han calado en la vida real de la mano de ciertas aplicaciones como:

- Composites: aditivo en la fabricación de partes de vehículos para la reducción de peso. (www. appliednanotech. net/tech/cnt_epoxy.php).
- Energía: aditivo para mejorar la conductividad de las baterías de iones de litio (www. ecolocap. com).
- Adhesivos: empleado para incrementar el poder adherente de resinas epoxi (www. zyvextech. com).
- Biosensores: usado para detectar biomarcadores por su alta conductividad eléctrica (www.nano. com).
- Filtración: membranas de filtro para la eliminación agentes tóxicos (www.seldontechnologies.com), entre otras aplicaciones.

Pero la fiesta de los nanotubos de carbono parecía que tendría un fin algo prematuro, por así decirlo. Tuvieron que pasar 13 años desde que se oficializara el descubrimiento de los nanotubos de carbono para que apareciera un tercer alótropo sintético de carbono: el grafeno.

El grafeno, es quizás el material carbonoso más importante a la fecha estudiado, tanto de un punto de vista de ciencia básica, como de sus aplicaciones. Con una estructura bidimensional (2D), y constituido

únicamente por una única lamina de átomos de carbono enlazados entre sí de forma hexagonal y por enlaces tipo sp^2 , el grafeno presenta propiedades mejoradas a las ya reportadas por los mismos CNTs. Además de ser un material altamente delgado y transparente, es hasta la fecha, el material más resistente del mundo. Presenta conductividad térmica 10 veces mayor al cobre y 100 veces mayor movilidad electrónica que el silicio, lo cual lo ubica en el podio de los materiales nanocarbonosos [15].

A pesar de que la existencia o la posibilidad de sintetizarlo había sido discutida desde 1940, tomó un poco más de 60 años para obtenerlo experimentalmente. Si bien la ciencia quizás ha "mal acostumbrado" a la humanidad sugiriendo métodos rimbombantes cuando los científicos afirman la palabra "Eureka", la verdad en el caso del grafeno fue que su descubrimiento consideró la simplicidad de una cita adhesiva "scotch-tape" y la curiosidad "asesina" de Andrey K. Geim y Kosya S. Novoselov, dos científicos de la Universidad de Manchester que posteriormente harían historia ganando el premio Nobel de física en 2010 [6].

Similar al caso de los fullerenos, pura serendipia, el descubrimiento del grafeno se origina al analizar la cinta adhesiva la cual empleaban rutinariamente para limpiar la superficie de los cristales de grafito. En lugar de ser descartada, como de costumbre lo hacían, Novoselov decidió analizar el depósito remanente en la cinta, evidenciando lo que por años teóricos habrían imaginado y experimentales perseguido, el grafeno. La metodología se volvió popular entre lso científicos, lo que llamaríamos en el mundo digital "viral", y la separación de láminas de grafeno a partir de grafito mediante fuerza "bruta" permitió rápidamente avanzar en el estudio experimental de las propiedades de este material, de manera sin precedentes.

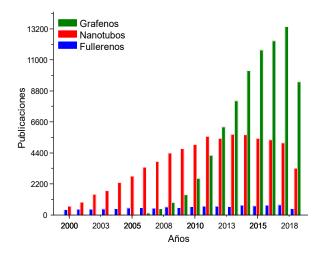


Figura 2. Número de publicaciones científicas relacionadas con nanocarbones de los últimos 18 años.

Figure 2. Number of publications article relating to nanocarbons during the past 18 years.

La evolución en el número de publicaciones científicas de los últimos 18 años (Figura 2), muestra una clara diferenciación entre grafeno y el resto

de los materiales nano-estructurados de carbono (nanotubos y fullerenos). En el caso de los fullerenos, el interés parece haberse ralentizado en comparación al crecimiento gradual de los nanotubos y aún más con la vertiginosa evolución en la compresión de las aplicaciones del grafeno. El mismo efecto puede observarse ahora tomando en cuenta el número de patentes publicadas sobre dichos materiales (Figura 3).

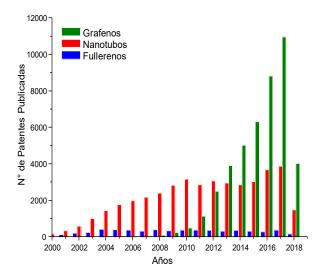


Figura 3. Número de patentes publicadas relacionadas con grafenos, nanotubos de carbono y fullerenos. Motor de búsqueda: app.patentinspiration.com

Figure 3. Number of paten published related to graphene, carbon nanotubes and fullerene. Search engine: app.patentinspiration. com

Aunque muy difícil de estimar, probablemente el elevado número de publicaciones y sobre todo de patentes generadas en relación con el grafeno, se ha dado en gran medida al "know-how" aprendido décadas anteriores con el estudio de fullerenos y nanotubos de carbono.

Al parecer este "know-how" no solamente ha servido a los científicos para adentrarse en las posibles aplicaciones y poder dominar los procesos de síntesis de grafenos de manera cada vez más económica, sino también a los potenciales inversores. Y es que estos últimos recuerdan bastante bien lo ocurrido con los CNTs.

Es importante recordar que los CNTs fueron promocionados con bombos y platillos, similar a lo que está viviendo el grafeno hoy en día. Estos materiales fueron vaticinados como revolucionarios, llegándose incluso a proponerse aplicaciones tan extravagantes como el elevador espacial [16], aunque fuera solo un producto de la ciencia ficción más que la realidad. Sin embargo, la gran inversión económica realizada en los CNTs y la falta de resultados comerciales a corto plazo ha conducido a un estancamiento en muchas áreas de las nanotecnologías; y este aprendizaje aún es recordado en la industria y en cierta medida ha sido heredado al grafeno.

No obstante, la apuesta de grandes compañías como Samsung han movido el interés y despertado nuevamente la inversión en todos los alótropos sintéticos de carbono. En la actualidad, este gigante asiático sustenta el mayor número de patentes relacionadas con grafenos a nivel mundial con un total de 645 patentes (Figura 4).

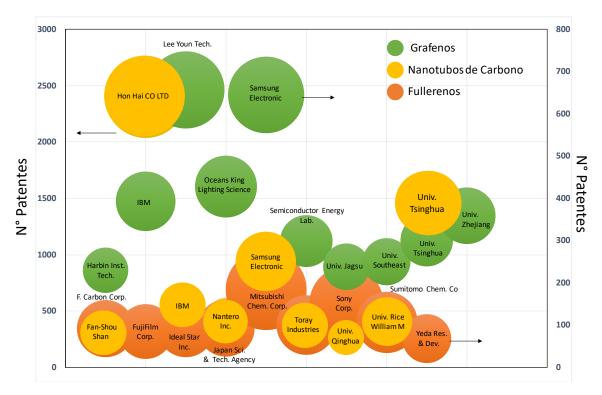


Figura 4. Número de patentes por área de interés (fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos) de las diez principales compañías a nivel mundial (app.patentinspiration.com)

Figure 3. Number of paten by interest area (fullerene, carbon nanotubes and graphene) of the top ten companies around the world (app.patentinspiration.com)

El interés de las compañías pioneras en la industria de la tecnología no ha pasado desapercibido por los grandes proveedores de materiales nanoestructurados de carbono. Se estima que la tasa anual de crecimiento para el grafeno alcance un valor 46.3%. Según BCC Research [17] el mercado de este material puede crecer a 310 millones de dólares (USD) para el 2020. En el caso de los CNTs, la balanza comercial apunta al incremento de la demanda de los MWNTs debido a los mejores precios y los menores problemas relacionados con la dispersión, a pesar de que los SWCNTs presentan mejores rendimientos. Con la finalidad de satisfacer la demanda emergente de la última década, la capacidad instalada para la producción de MWCNTs se ha duplicado, alcanzando un valor de 20.000 toneladas en el 2016 y con un crecimiento anual proyectado de un 20% según el Global Carbon Nanotubes Market & Patent Insight 2023 [18]. Por otra parte, el mercado de los fullerenos seguirá viendo un incremento en la demanda, habiendo pasado de 2.5 millones de dólares (USD) en el 2005 a 60 millones en el 2010 [18], manteniendo un crecimiento del 14%.

Teniendo en cuenta las excelentes propiedades de estos alótropos, seguramente veremos que los materiales nano-estructurados de carbono seguirán eclipsando cada día con mayor intensidad el mercado de materiales con aplicaciones principalmente tecnológicas. No obstante, la comprensión cada vez mayor de nuevos fenómenos a escala nano, continuará abriendo las puertas a más campos de aplicación.

Así pues, mientras seguimos a la espera de que un nuevo alótropo de carbono haga su aparición de la mano de algún científico, los esfuerzos por los momentos se direccionaran principalmente a encontrar una(s) aplicación(es) "asesinas" capaz de consumir grandes cantidades de estos nuevos nanocarbones y darles "la patada" necesaria para el no retorno en la nueva era de lo nano.

Referencias

- [1] Ahrens LH. Section I: Theories of origin. In: Ahrens LH (Ed.), Origin and distribution of the elements. Pergamon; 1968
- [2] Boardman J. The cambridge ancient history, 3rd Ed. Boardman J, Edwards IES, Cambridge University Press; 2013.
- [3] Ubbelohde AR, Lewis FA. Graphite and its crystal compounds. Oxford University Press. London, 1960.
- [4] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. Nature 1985;318:162–163.
- [5] lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;354:56–58.
- [6] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 2004; 306 (5696):666–669.

- [7] Jarrold MF. Chemistry: the smallest fullerene. Nature 2000;407:26-27.
- [8] Li Z, Liu Z, Sun H, Gao C. Superstructured assembly of nanocarbons: fullerenes, nanotubes, and graphene. Chem Rev 2015;115:7046–7117.
- [9] Thakral S, Thakral NK. Potential medical applications of fullerenes: an overview. In: Bagchi D, Bagchi M, Moriyama H, Shahidi F (Eds.), Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences, Wiley-Blackwell, New-York (2013), pp. 424-441.
- [10] Bakry R, Vallant RM, Najam-ul-Haq M, Rainer M, Szabo Z, Huck CW, Bonn GK. Medicinal applications of fullerenes. Int J Nanomedicine 2007;2(4):639–49.
- [11] Anilkumar P, Lu F, Cao L, Luo PG, Liu J-H, Sahu S, Tackett KN, Wang Y, Sun YP. Fullerenes for applications in biology and medicine. Curr Med Chem 2011;18(14):2045-2059.
- [12] Maier JP, Campbell EK. Fullerenes in space. Angew Chemie Int Ed Engl 2017;56(18):4920–4929.
- [13] Radushkevich LV, Lukyanovich VM. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. Russ J Phys Chem 1952;26:88–95.
- [14] Monthioux M, Kuznetsov VL. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? Carbon 2006;44(9):1621–1623.
- [15] Geim AK. Graphene: status and prospects. Science 2009; 324(5934):1530–1534.
- [16] Long LZ. Stretchy carbon nanotubes could make space elevators possible. Phys Org 2009. In line: https://phys.org/news/2009-01-stretchy-carbon-nanotubes-space-elevators.html
- [17] BCC Research. Graphene: technologies, applications and markets, 2016.
- [18] Research and Markets. Global carbon nanotubes market & patent insight 2023, 2017.

Biochar production as an alternative for energetic valorization or residual biomass generated in the Ecuadorian agroindustrial sector: a participative approach

Producción de biochar como alternativa para la valorización energética de la biomasa residual generada en el sector agroindustrial Ecuatoriano: un enfoque participativo

Mario A. Herdia-Salgado^(1 y 2), Luis A.C. Tarelho⁽¹⁾.

(1) Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) y Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM). Universidade de Aveiro (Portugal). (2) Bioenergía de los Andes (BDZ), Quito (Ecuador). heredia.mario@ua.pt

Resumen

La producción de biochar a partir de la biomasa residual generada en procesos agroindustriales constituye una importante alternativa para mejorar el desempeño ambiental y económico de este sector. El presente trabajo presenta información tanto de carácter teórico como experimental del proceso que ha guiado el desarrollo de la primera planta piloto para la producción continua de biochar en Ecuador. Este proceso no utiliza ninguna fuente de energía externa (fósil o electricidad) para suplir las necesidades de energía térmica de la carbonización.

Abstract

The production of biochar from the residual biomass generated in agro-industrial processes constitutes an important alternative to improve the environmental and economic performance of this sector. This work presents theoretical and experimental information of the process that have led to the development of the first pilot plant for the continuous production of biochar in Ecuador. This process does not require energy from external sources (fossil or electricity) to supply the thermal energy required by the carbonization.

1. Introducción

El sector agroindustrial Ecuatoriano ha sido por años el motor no-petrolero de la economía del país, alcanzando entre el 2006 y el 2015, una participación sobre el PIB Nacional entre el 8 y 9% [1]. Sin embargo, la escasa adopción de nuevas tecnologías y las limitaciones para el desarrollo de nuevos productos siguen siendo un foco de oportunidad que no ha sido atendido de forma apropiada. Se han debatido posibles alternativas para potenciar el crecimiento agroindustrial del país, prestando singular atención al manejo sostenible de los residuos generados por este sector. En este sentido, se afirma que la integración de tecnologías apropiadas (co-generación, pirólisis, gasificación, etc.) permitiría la obtención de valiosos productos a partir de la transformación/refinación de estos residuos. Entre las tecnologías actualmente disponibles, la pirólisis constituye una importante alternativa para la valorización de estas biomasas, permitiendo además el ajuste adecuado para la obtención de diferentes productos. Como resultado

de este proceso, se pueden generar compuestos de carácter sólido (materiales carbonosos), gaseoso (bio-gases), líquido (bio-aceites) o combinaciones entre ellos.

Recientemente, la producción de carbón vegetal por procesos pirolíticos ha ido adquiriendo especial relevancia. Además de su utilización típica como combustible, han surgido nuevas aplicaciones en el sector agrícola, donde actualmente es aplicado con el fin de mejorar las propiedades físicas y químicas de los suelos [2,3]. El uso de este material, llamado convencionalmente biochar (carbón de origen vegetal) incrementa la cantidad de materia orgánica del suelo, a la vez que modifica las condiciones de acidez (pH). Asimismo, altera los coeficientes de intercambio catiónico, permitiendo mejorar el rendimiento en diferentes tipos de cultivos. Debido a su estructura porosa, el biochar es también utilizado como un aditivo en zonas de baja pluviosidad, en las que se ha demostrado que es capaz de estabilizar el nivel de humedad en el suelo. Adicionalmente. la incorporación de biochar como estructurador y material de base para nutrientes durante el proceso de compostaje, ha optimizado la degradación de la materia orgánica a la vez que reduce las emisiones de amonio y gases de efecto invernadero. Es conocida también su efectividad para reducir la absorción de metales pesados en suelos agrícolas contaminados. Alternativamente, se han comprobado una serie de beneficios como aditivo de dieta en la ganadería, porcicultura y avicultura. También, como material de cama en establos para reducir olores y emisiones. Finalmente, vale la pena recalcar que el uso de biochar como aditivo y enmienda de suelos es también considerado como una estrategia de mitigación al cambio climático, dada la capacidad de secuestrar carbono sólido en los campos agrícolas por cientos e inclusive, miles de años.

Es importante indicar que los usos y aplicaciones de biochar no están exentos de riesgos. Por un lado, es conocido que la producción de este material por medio de métodos tradicionales está asociado a impactos ambientales significativos debido a la liberación a la atmosfera de los gases pirolíticos resultantes. Asimismo, ha sido demostrado que el biochar puede contener compuestos peligrosos tanto de carácter orgánico como inorgánico, tales como hidrocarburos policíclicos aromáticos, metales pesados, y dioxinas

y furanos. De aquí la necesidad de implementar un control apropiado de las condiciones de operación del proceso de pirólisis, que permita reducir emisiones garantizando también la calidad, estabilidad y homogeneidad del biochar producido. Es por esto que el uso de biochar en suelos se encuentra sujeto al cumplimiento de ciertas propiedades [4]. Entre las directrices para la producción sostenible de biochar emitidas por la European for Biochar Foundation, se hace especial énfasis en el uso e integración del calor residual producido durante la carbonización. La recuperación del calor residual evita el vertido de los gases pirolíticos al ambiente, a la vez que aumenta la eficiencia del proceso. De forma complementaria, la integración del calor residual del proceso de carbonización en los procesos agroindustriales permitiría reemplazar el uso de combustibles de origen fósil actualmente utilizados para la producción de energía térmica.

Con base en lo anterior, la producción de biochar a partir de residuos de origen agrícola es una importante alternativa para diversificar el portafolio de productos y mejorar el desempeño ambiental y financiero del sector. El presente trabajo tiene como fin compartir las experiencias acumuladas en el desarrollo de un innovador sistema para la producción continua de biochar en Ecuador a partir de biomasa residual agrícola en el que se utiliza el gas de pirólisis para producir energía térmica.

2. Desarrollo conceptual: Investigación Acción Participativa (IAP)

Es bien conocido que el desarrollo tecnológico actual requiere enfoques extendidos, pensamiento divergente y celeridad con el fin de responder a la vertiginosidad con la que se generan productos y servicios a nivel industrial. Además de la premura tecnológica asociada a la producción del biochar, se prestó especial atención al contexto industrial y humano que caracteriza al sector agroindustrial Ecuatoriano. En este sentido, se tuvo en cuenta que el desarrollo de un sistema de producción combinada de biochar y energía térmica requería empatizar con las necesidades y expectativas de los principales actores de este sector. Con base en ello. se maximizaban las posibilidades de concebir una tecnología práctica y útil con suficiente potencial para provocar alteraciones positivas en las tradicionales operaciones agroindustriales.

La comprensión e incorporación de las necesidades y expectativas provenientes de los diferentes actores (pueblos indígenas originarios, asociaciones campesinas, gremios agroindustriales, ONG´s, prefecturas, universidades, institutos públicos de investigación, etc.) fue posible gracias a la implementación previa de un esquema de Investigación Acción Participativa (IAP) [5]. Si bien las estrategias IAP han sido ampliamente utilizadas en el ámbito de las ciencias sociales, son poco frecuentes en el campo de la ingeniería. La IAP es un modelo adaptado para el desarrollo comunitario

especialmente en áreas rurales en países en desarrollo. Concretamente, la IAP toma como base las preocupaciones de una situación adversa que ocurre en un contexto social específico (escasa innovación y en este caso, deficiente gestión de residuos en el sector agroindustrial) y procura establecer acciones decididas que permitan alterar esa realidad. Es importante anotar que las decisiones sobre las acciones a implementar provienen mayoritariamente de los actores que forman parte del contexto social que se interviene. De este modo, la IAP valora y releva el conocimiento popular de los miembros de la comunidad.

Estas estrategias no constituyen un mero proceso de aprendizaje, sino que pretenden la producción simultánea de conocimiento y de cambio social. Este enfoque requiere una amplia apertura del investigador al intercambio cultural y una habilidad para la adaptación de contenidos, para que los resultados de la investigación puedan ser discutidos en un ambiente heterogéneo en cuanto a formación académica, creencias, cosmovisión, etc. Adicionalmente, la IAP demanda que el investigador involucrado tome una decidida iniciativa en el uso creativo de sus resultados, a la vez que realice seguimiento una vez recogida la información. Por lo tanto, además de planear y llevar a cabo un adecuado diseño experimental, el investigador asume la responsabilidad para develar formas en las cuales la investigación que desarrolla podría estimular cambios económicos, ambientales, políticos, o sociales. Bajo estos lineamientos, la IAP propone un proceso de implementación iterativo que comprende cuatro etapas: la planificación, la acción, la observación y la recopilación de resultados. Este proceso debe repetirse y adaptarse de forma cíclica a medida que se avanza en la comprensión del problema abordado, teniendo en cuenta la ineludible aparición de imprevistos.

Es así como la metodología IAP permite establecer un sólido marco metodológico que pone en evidencia que la sola transferencia de conocimientos básicos o aplicados, desde el laboratorio hacia la industria, sean sorprendentemente sofisticados excepcionalmente válidos para explicar fenómenos o sucesos específicos, resulta insuficiente al momento de configurar una alternativa tecnológica factible y con un alcance exponencial en el sector agroindustrial. Ciertamente, el uso de metodologías de investigación tradicionales y antagónicas a la IAP, junto a la linealidad implícita que las caracteriza, puede conducir al desconocimiento de la complejidad y elevada fragilidad del contexto en el que se desarrolla la investigación (en este caso: páramo andino, selva tropical, bosque seco ecuatorial). Por lo tanto, una intervención tecnológica y sostenible en estos ecosistemas, requiere un conocimiento contextualizado que considere la interrelación sistémica de los actores más relevantes en la cadena agroindustrial, así como las complejas interrelaciones de las comunidades multiétnicas y multiculturales asociadas a este sector.

Lo anterior condujo a varios viajes y visitas a fin de lograr un involucramiento con el sector indígena y campesino en sus diferentes actividades que permitiese la delimitación de los parámetros críticos del sistema de producción de biochar. Por ejemplo, se identificó la necesidad de concebir un dispositivo portátil para la valorización de biomasa residual de manera descentralizada con una capacidad de procesamiento inferior a lo que el mercado Europeo define como "escala de granja". Este ejercicio develó además un sector comercial con un conjunto de necesidades tecnológicas propias de los sistemas de pequeña escala que actualmente no está siendo atendido por los grandes desarrolladores de maquinaria. También, se identificó que las tecnologías actualmente disponibles en el mercado internacional se adaptan al uso de pellets o chips de madera, es decir, presentaciones y granulometrías típicas de los mercados norteamericanos o europeos, lo que podría causar caóticos resultados al momento de adaptar esas tecnologías en el medio local.

Por otro lado, el diálogo con organismos de cooperación y desarrollo (ONU, FAO, PNUD y CEFA, entre otros) permitió comprender la importancia del "asociativismo" y la necesidad de que las tecnologías promuevan espacios económicos donde las cooperativas campesinas tengan protagonismo. Es por demás lamentable que el sistema bancario Ecuatoriano se haya especializado en maximizar sus lucros, para posteriormente resguardarlos en lejanos paraísos fiscales. Por tanto, urge analizar mecanismos para que la fuerza del cooperativismo campesino sea capaz de financiar su propia infraestructura tecnológica impidiendo de algún modo esa perniciosa y criticable extracción de capitales practicada por el sistema bancario sobre las economías locales. Mediante una estrategia de despliegue adecuado, la tecnología para la valorización de la biomasa residual podría dar lugar a una extraordinaria alternativa para promover la circulación de capitales en las economías locales, y la creación de empleo tecnológico en el medio rural, vitalizando y fortaleciendo las economías populares y solidarias.

A partir de conversaciones con el sector público se evidenció la relevancia de integrar la energía térmica generada durante el proceso de carbonización, para la sustitución de combustibles fósiles que frecuentemente se usan para la generación de energía térmica en ciertos procesos típicos del sector agroindustrial. En este sentido, vale anotar que la política energética ecuatoriana mantiene un esquema de subsidios al diésel y GLP. Por lo tanto, esta integración energética permitiría reducir de forma sostenida los subsidios aplicados en el sector industrial. Con base en esta relación -entre la producción de biochar y el potencial de reemplazar combustibles fósiles- advertimos la existencia de un marco de incentivos fiscales que promueve la introducción de fuentes alternativas de energía. Recurriendo a métodos termoeconómicos, fue posible determinar que el monto de estos

incentivos fiscales equivale al 50% de los costos asociados a la infraestructura inicial requerida para la implementación de un sistema de valorización de biomasa residual. A su vez, estas cifras permiten establecer un puente de diálogo y un lenguaje común entre las intenciones de innovación tecnológica y los intereses financieros de los gremios agroindustriales. diálogo ampliado con los actores más representativos de la cadena agroindustrial hizo prosperar el debate sobre la relevancia y potenciales impactos que tendría una tecnología capaz de transformar la biomasa residual agrícola en biochar y energía térmica. Sin embargo, una real medida de la idoneidad y la escalabilidad de tal proceso aún resultaban abstractos y dudosos para la mayoría de los actores consultados. Por ello, se procedió con una etapa experimental y demostrativa del proceso, donde se diseñó un prototipo que consideró las ideas debatidas, esquematizadas y ejemplificadas en los diferentes diálogos sostenidos con los actores involucrados. Fue así como se construyó un dispositivo a fin de aclarar las dudas sobre la real posibilidad de concebir y hacer operativa una planta a escala piloto capaz de producir biochar y energía térmica en simultáneo.

3. Desarrollo práctico: prototipado y evaluación experimental

Para la IAP, la etapa experimental no se restringe a la mera reproducción de condiciones laboratoriales controladas que permitan validar de forma experimental sofisticadas teorías o modelos numéricos de simulación. El desarrollo experimental, enmarcado en la acción como parte integral del proceso IAP, permite traspasar la intelectualización y el análisis de datos hacia la interacción directa con la problemática que se busca revertir. Prototipar, es una acción clara que trata sobre la producción simultánea de insumos para la divulgación científica y la praxis de carácter industrial, que además promueve y estimula el debate y la crítica tanto de los pares científicos como del resto de actores que componen la cadena agroindustrial. Es importante por tanto, que un prototipo no pretenda simbolizar la solución correcta. De este modo se facilita la sincera opinión de los actores involucrados y es posible incorporar las sugerencias que emergen de los espacios de diálogo, reduciendo a la vez las posibilidades de sesgos prematuros. Paralelamente, el prototipo permite también evaluar la medida en que se ha entendido el problema y su demarcación. Por lo tanto, el desarrollo de la planta piloto considera un proceso de pensamiento integral desplegado de forma colaborativa.

La concepción e implementación del prototipo integró una primera fase de simulación a partir de un modelo pirolítico [6] al que se le agregó una componente energética, y que permitió estimar de forma rápida y resumida las principales condiciones operativas de un sistema de pirólisis. Este modelo también consideró el uso del gas generado durante la carbonización

para la producción de la energía térmica requerida por el proceso, con el fin de configurar una unidad autónoma de producción de energía renovable. Además de estimar las principales características físico-químicas de los productos del proceso (biochar y gas pirolítico), este modelo numérico calculó las condiciones de frontera para operar el sistema bajo régimen auto-térmico. Adicionalmente, cuantificó los excedentes de energía térmica disponibles por encima de este régimen.

El sistema fue dividido en dos etapas. La primera etapa considera un proceso de combustión para el arranque del sistema de producción de biochar teniendo en cuenta como combustible la biomasa residual disponible en campo. Para esto, era necesario poner en marcha un dispositivo para la conversión de biomasa en energía térmica. La segunda etapa comprendería la integración de esa sección de combustión con la sección pirolítica, la cual considera un sistema de transporte por tornillo que incluiría los dispositivos de acopio, alimentación, descarga y almacenamiento de la biomasa, además de un protocolo de control a fin de evitar la entrada de oxígeno al sistema. La Figura 1, muestra ambos

procesos integrados (combustión y pirólisis).

La segunda fase del proceso de prototipado consideró el levantamiento de modelos CAD/CAM. De acuerdo a la configuración propuesta, se diseñó un quemador de biomasa de llama horizontal en el que se alcanza una eficiencia de combustión entre 93.4 y 99.8%. Así mismo la concentración de CO en el gas efluente (260.1 mg/Nm³) fue inferior al límite establecido por los estándares europeos para calderas que usan combustibles sólidos (<500 mg/Nm³), condición importante que demuestra la idoneidad de la propuesta al momento de controlar emisiones.

De igual forma, se diseñó un mecanismo para el desalojo de las cenizas de combustión, adjuntando un novedoso y práctico método que tornaba factible la apropiada integración del quemador en la cámara de combustión que alberga el sistema de pirólisis. Dada la importancia de las cenizas en el esquema de valorización de la biomasa residual, se integró un mecanismo para el análisis de su constitución y de su rol en la estructura carbonosa del biochar. La Figura 2, muestra el modelo CAD/CAM del sistema y una vista general del mismo.

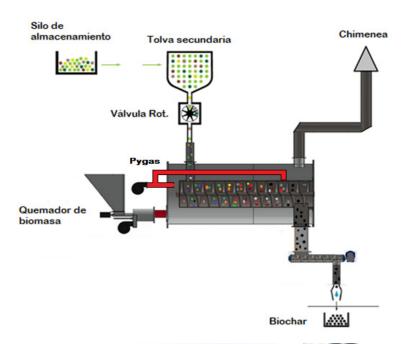


Figura 1. Esquema de la planta piloto utlizada para el análisis de la valoración energética de biomasa residual en Ecuador.

Figure 1. Scheme of the pilot plant used for the study of residual biomass energetic valorization in Ecuador.

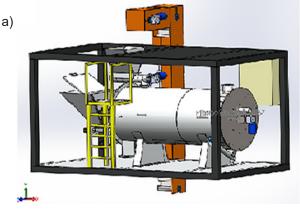




Figura 2. a) Modelo CAD/CAM de la planta piloto para la producción de biochar y energía térmica. b) Vista general del prototipo experimental.

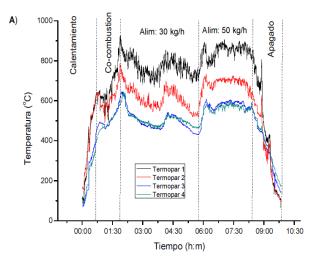
Figure 2. a) CAD/CAM model of the pilot plant for the integrated production of biochar and thermal energy. b) Overview of the experimental facility.

La tercera fase del proceso de prototipado consistió en la integración de la sección de combustión y la sección de pirólisis. Para ello, se contó con las advertencias, experiencia y esfuerzos de una serie de técnicos y especialistas en el mecanizado, ensamblaje y montaje mecánico. Además de evitar recurrir a complejos métodos de soldadura, maquinado o fundición, se consideraron materiales y suministros disponibles localmente, con el fin de que futuros prototipos se construyan de manera rápida y ágil, facilitando inclusive su posterior reciclaje. Un importante indicador de resiliencia e innovación que se pretende alcanzar con este esquema, tiene que ver con la velocidad con que los prototipos son descartados y reemplazados por versiones mejoradas o adaptados a nuevas funcionalidades.

Bajo este mismo criterio, toda la instrumentación, control y automatización de ambas secciones (combustión y pirólisis) fue implementada sobre una plataforma de hardware y software de código abierto (Arduino LLC, Italia). La infraestructura experimental consta de un set de 7 termopares tipo K que monitorean constantemente el perfil de

temperaturas en la cámara de combustión, así como las temperaturas de entrada y salida en el reactor de pirólisis y la temperatura con la que es inyectado el gas de pirólisis en la cámara de pre-mezcla (antes de oxidarse dentro de la cámara de combustión). De forma complementaria, la composición del gas efluente (CO, CO₂, HC, O₂) se monitorea en línea mediante un analizador de gases por infrarrojo (AU Mobile Brain Bee).

Actualmente el prototipo es capaz de procesar un límite de 50 kg/h de biomasa residual, bajo un régimen de operación continuo, alcanzando temperaturas en la zona de pirólisis de hasta 600 °C. Los tiempos de residencia en la región de pirólisis se pueden ajustar en un rango entre 5 y 45 minutos. La Figura 3 muestra una secuencia de las etapas del proceso de conversión termoquímica de biomasa residual de palma africana (15 min en el reactor de pirólisis), así como el perfil de temperaturas que caracteriza a cada uno de los procesos de combustión que se llevan a cabo; biomasa en estado sólido y gas de pirólisis, respectivamente.



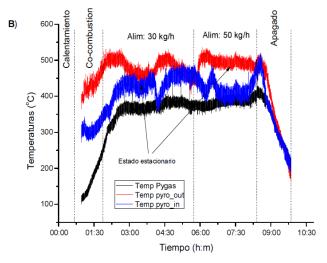


Figura 3. a) Etapas del proceso de conversión termoquímica. b) Transición del régimen transitorio a estado estacionario y perfil de temperaturas de la cámara de pirólisis (30 y 50 kg/h).

Figure 3. a) Sequence of the stages of the thermochemical conversion process. b) Transition from transient state to steady state and temperature profile in the pyrolysis chamber (30 and 50 kg/h).

De acuerdo con Brassard et al. [7] existen tres categorías para la clasificación de reactores de pirólisis de tipo tornillo: escala de laboratorio (< 1kg/h), escala piloto (1 – 15 kg/h) y escala industrial (> 15 kg/h). Según esta clasificación, el prototipo desarrollado es una de las pocas instalaciones de carácter experimental con una capacidad de procesamiento de 50 kg/h. Se resalta nuevamente que el sistema es capaz de combustionar directamente el gas de pirólisis para generar energía térmica, siendo capaz de operar bajo un régimen completamente auto-térmico. Como se muestra en la Figura 3, la operación del sistema se caracteriza por 3 etapas: etapa de calentamiento, etapa de co-combustión (en el que se queman de forma simultánea biomasa en estado sólido y el gas de pirólisis) y una etapa de régimen auto-térmico. Una vez alcanzada la temperatura óptima dentro

de la cámara de pirólisis (en general, temperaturas mayores a 450°C), es posible disminuir la potencia del quemador de biomasa, hasta que el proceso se sustenta únicamente mediante la combustión del gas de pirólisis (régimen auto-térmico).

Se ha comprobado que es posible alcanzar regímenes de operación auto-térmicos cuando la capacidad de procesamiento del sistema se ubica por encima de los 30 kg/h (ver Figura 3). Sin embargo, es relevante indicar que no todas las experiencias que se han realizado durante las campañas experimentales han culminado bajo un régimen de operación auto-térmico. Este comportamiento se ha observado al pirolizar biomasas residuales con granulometrías y densidad específica bajas (por ejemplo: cáscara de quinua, cáscara de lupino, cáscara de café, bagazo de caña, etc).

Actualmente, el biochar producido está siendo caracterizado, considerando diferentes regímenes de operación y materias primas. Adicionalmente, en conjunto con algunas entidades Ecuatorianas, se están llevando a cabo ensayos de invernadero que buscan evaluar la capacidad que tendría el biochar producido para prevenir la adsorción de Cadmio en suelos contaminados que actualmente albergan cultivos de cacao.

4. Conclusiones

La necesidad de producir tecnología de manera endógena, con características especiales que demuestren una profunda empatía con las necesidades del medio local es una aspiración que no proviene solamente desde el sector agroindustrial, sino que es una demanda de todos los actores de la matriz productiva Ecuatoriana. Es de notar que los actuales paradigmas de comercio requieren innovaciones con una agilidad y celeridad difícilmente alcanzable por los habituales métodos practicados en la academia Ecuatoriana. A esta vertiginosidad, se le suma el complejo y esperanzador concurso de culturas y comunidades indígenas y campesinas únicas, ubicadas en ecosistemas frágiles y diversos. Frente a esta coyuntura, el proceso de desarrollo tecnológico requiere enfoques integrales y colaborativos. Las estrategias y métodos de Investigación Acción Participativa (IAP) ofrecen una plataforma ágil que permite empatizar con las necesidades y expectativas del medio y traducirlas en tecnología apropiada.

Este manuscrito muestra cómo, partiendo de la necesidad de incluir innovaciones para la gestión sustentable de los residuos generados por el sector agroindustrial, la IAP permitió identificar un conjunto de problemáticas conexas. A partir de tal diagnóstico, el proceso de investigación y desarrollo se orientó a la generación de herramientas que, usadas de forma creativa y decidida, fueron capaces de abordar estas realidades. Por tanto, se espera que la tecnología para la valorización energética explicada en este trabajo promueva cambios sustanciales en la manera en que se viene gestionando la biomasa residual en el sector agroindustrial Ecuatoriano, y que además sirva como punto de partida para abordar el resto de problemáticas que actualmente amenazan la producción sostenible de alimentos en el medio rural Ecuatoriano.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Comité Europeo para la formación y la Agricultura (CEFA), por el apoyo recibido en la implementación y validación de los prototipos en campo. Mario A. Heredia Salgado agradece a la beca del Instituto de Fomento al Talento Humano (IFTH) de la República del Ecuador.

Referencias

- [1] Ministerio de Agricultura y Ganadería. Boletín Agrícola Integral Nacional. Vol. V, N° 7, Julio de 2017. En línea en: http://sipa.agricultura.gob.ec/phocadownloadpap/tematicos_nacionales/a_integral/2017/boletin_agricola_integral julio2017.pdf.
- [2] Qian K, Kumar A, Zhang H, Bellmer D, Huhnke R. Recent advances in utilization of biochar. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015, 42, 1055–1064.
- [3] Lehmann J, Rillig MC, Thies J, Masiello CA, Hockaday WC, Crowley D. Biochar effects on soil biota A review. Soil Biology & Biochemistry 2011, 43: 1812–1836.
- [4] H.P. Schmidt, T. Bucheli, C, Kammann, B. Glaser, A. Samuel, J. Leifeld. European Biochar Certificate (EBC). Guidelines for a sustainable production of biochar. Arbaz (CH): European Biochar Foundation, 2016.
- [5] Herrera Farfán NA, López Guzmán L. (Comps.) Ciencia, compromiso y cambio social. Textos de Orlando Fals Borda ,1a Ed. Buenos Aires: El Colectivo Lanzas y Letras Extensión Libros, 2012.
- [6] Neves D. Evaluation of thermochemical biomass conversion in fluidized bed. PhD Thesis. University of Aveiro, 2013.
- [7] Brassard P, Godbout S, Raghavan V. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. Biosystems Engineering 2017, 161: 80–92.

Removal of Ni (II) from aqueous solution using waste tire activated carbon

Remoción de Ni (II) en soluciones acuosas utilizando carbón activado de neumáticos fuera de uso

Mariluz Betancur, Cindy Natalia Arenas, Juan Daniel Martínez

Grupo de Investigaciones Ambientales (GIA), Universidad Pontificia Bolivariana (UPB). Circular 1 Nº 70-01 Medellin, Colombia. mariluz.betancur@upb.edu.co

Abstract:

Ni (II) is a toxic metal that is present in wastewater effluents, for example in the electroplating industry. This work shows the potential for Ni (II) removal using activated carbon from waste tires. The waste tires were pyrolyzed at controlled conditions and the resulting char was subsequently treated with HCI (1M) and impregnated with calcium prior to the activation process using CO2. Subsequently, the effect of the adsorbent dose and the pH of the aqueous solution were identified, finding that the optimal conditions for a suitable adsorption were 0.175g/25mL and 6, respectively, for 65% of removal. Additionally, studies of kinetics and adsorption isotherms were carried out in order to demonstrate the behavior of the experimental data and the interaction between the adsorbate-adsorbent.

Resumen:

El Ni (II) es un metal tóxico presente en efluentes de aguas residuales, por ejemplo, en la industrial de galvanoplastia. Este trabajo presenta el potencial de remoción de Ni (II) usando carbón activado de neumáticos fuera de uso (NFU). Los NFU fueron pirolizados a condiciones controladas y el sólido resultante fue posteriormente tratado con HCI (1M) e impregnado con calcio previo al proceso de activación usando CO2. Posteriormente, se identificó el efecto de la dosis de adsorbente y el pH de la solución acuosa, encontrando que las condiciones óptimas para una adecuada adsorción fueron de 0.175g/25mL y 6, respectivamente, para una remoción del 65%. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de cinética y de las isotermas de adsorción con el fin de evidenciar el comportamiento de los datos experimentales y la interacción entre el adsorbato-adsorbente.

1. Introducción

La disposición de neumáticos fuera de uso (NFU) a nivel mundial es un tema que cada vez adquiere mayor importancia desde la perspectiva social, ambiental y económica. Debido al incremento en el uso de vehículos, la generación de este residuo en el mundo ha llegado a cifras del orden de 1000 millones de unidades [1]. Los NFU se caracterizan por su alta resistencia a la degradación física, química y biológica, lo que representa un reto para su posterior reciclado [2,3]. Dentro de las alternativas de aprovechamiento que actualmente están siendo

utilizadas, se destaca su uso como combustible en cementeras y su procesamiento mecánico para la obtención de diferentes tipos de granulados con mercado en el sector de los materiales. Otra alternativa que involucra la recuperación energética y también material de los NFU es la pirólisis. Este proceso permite la generación de combustibles líquidos y gaseosos a partir del caucho natural y sintético presente en los NFU, y una fracción sólida carbonosa que considera principalmente los diferentes negros de carbono usados en la manufactura del neumático.

Esta fracción sólida, llamada en este trabajo negro de carbono pirolítico (NCp) representa entre el 30-40% del peso del neumático, y puede ser usado como precursor para la producción de carbón activado (CA) [4]. Para ello, el NCp es sometido a un proceso de gasificación controlada a temperaturas entre 800 y 1100 °C durante tiempos de residencia del orden de horas. De esta manera, se crea un material poroso capaz de ser usado en procesos de adsorción [5]. La mejora de las propiedades texturales puede ser llevada a cabo implementando tratamientos previos que permitan remover los compuestos inorgánicos presentes en el NCp, de tal forma que exista más material carbonoso disponible para gasificar [6].

El CA procedente del NCp presenta un alto potencial para la remoción de especies orgánicas e inorgánicas de los efluentes generados en procesos industriales [2] y para el control de emisiones en el aire [7, 8]. Los compuestos inorgánicos juegan un papel importante en la carga contaminante de los efluentes líquidos, destacándose el cromo [9], el plomo, el cobre [10] y el níquel [11]. Este último elemento, está presente en la industria galvanoplastia, fabricación de baterías, en procesos mineros, de acabado de metales, esmaltado de porcelana y formulaciones de pinturas [12]. La presencia del ion Ni⁺² (Ni (II)) en soluciones acuosas puede causar problemas de salud en el hombre, afectando pulmones y riñones, malestar gastrointestinal, fibrosis pulmonar, edema renal, y dermatitis, entre otros [11, 12].

En este trabajo se utilizó CA proveniente del NCp obtenido de la pirólisis de NFU. Previo a la gasificación en un reactor de lecho fijo en presencia de CO₂, el NCp fue sometido a un proceso de desmineralización e impregnación con calcio al NCp, a fin de acelerar la reacción de activación. Posteriormente, fue caracterizado y probado para estudiar la remoción de Ni (II) en soluciones acuosas, encontrando eficiencias de remoción del 65%.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación del carbón activado

El NCp empleado para la elaboración del CA fue obtenido mediante la pirólisis de NFU granulado en atmosfera de N_2 (5 L_N /min) a 600 °C [13]. Previo al proceso de gasificación, el NCp fue sometido a tratamientos químicos de desmineralización utilizando HCl (1 M) a temperatura ambiente. Posteriormente, el material resultante fue sometido

a un proceso de impregnación con calcio empleando el método de intercambio iónico [14]. Finalmente, se procedió con la activación utilizando un reactor de lecho fijo de 0.19 cm de diámetro y 75 cm de altura [5]. El proceso de activación se llevó a cabo a partir de 17 g de material, garantizando un flujo de $\rm CO_2$ de 5 $\rm L_N/min$ de $\rm CO_2$ a 950 °C durante 6 h. El análisis elemental y las propiedades texturales del CA resultante generado se presentan en la Tabla 1.

Análisis elemental (wt.%)			Parámetros texturales					
С	н	N	s	Cenizas	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm³/g)	V _{meso} (cm³/g)	V _{micro} (cm ³ /g)
64.40	0.20	0.13	2.19	20.93	542.80	1.17	0.62	0.11

Tabla 1. Análisis elemental y propiedades de textura.

Table 1. Elemental analysis and textural propities.

2.2. Prueba de adsorción de níquel

Los experimentos de adsorción de iones de Ni (II) se realizaron de manera discontinua utilizado un sistema de agitación a 150 rpm y temperatura controlada. Para la preparación de las soluciones, se utilizaron reactivos de calidad analítica y se prepararon soluciones patrón de concentración de 1000 ppm mediante disoluciones de Ni(NO₃)₂*6H₂O en agua desionizada.

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en recipientes herméticamente cerrados con 25 mL de solución. Los experimentos se realizaron a 298 \pm 1 K y una concentración inicial de solución (C $_{\rm o}$) de 20 mg/L con el fin de evaluar el efecto de la dosis del adsorbente (entre 25 y 250 mg) y el pH (entre 1 y 8) en la remoción de Ni (II). Las muestras fueron filtradas y el sobrenadante fue analizado para la determinación de la concentración final de iones de Ni(II) en la solución (C $_{\rm e}$, en mg/L) mediante un espectrofotómetro de adsorción atómica ICE 3000 Series AA Spectromers. La capacidad de adsorción (q, en mmol/g) se determinó mediante la ecuación (1), donde D es la dosis del adsorbente empleado (g/L).

$$q = \frac{(C_0 - C_\theta)}{D} \tag{1}$$

2.3. Cinética de adsorción

La cinética se determinó a una concentración constante de 20 ppm, 298 K, pH de 6 y a la dosis determinada en la curva de dosis. Las pruebas se realizaron en discontinuo variando el tiempo de contacto (15, 30, 60, 240, 360, 600 y 1440 min). Posteriormente, las muestras fueron filtradas y analizadas por medio de absorción atómica. Los parámetros cinéticos se determinaron mediante un método no lineal, utilizando la función MS de Excel con el fin de adaptar dichos parámetros a los datos experimentales. Para esto se ajustó el

modelo cinético de pseudo segundo orden [15], el cual considera que la velocidad de la reacción está controlada por la adsorción en la superficie del adsorbente. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para describir el tiempo de evolución de la adsorción en condiciones de no equilibrio, en el caso de iones metálicos divalentes y colorantes orgánicos [16, 17]. La ecuación (2) describe el modelo de pseudo segundo orden donde, q_e y q_t son las cantidades de Ni (II) adsorbidas en equilibrio y en cualquier momento (t), en mmol/g; mientras que k_{MPS} es la constante de velocidad en g/(mmol.min).

$$q_t = \left(\frac{t.k_{MPS}.q_{\theta}^2}{1+q_{\theta}.k_{MPS}.t}\right) \qquad (2)$$

2.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de equilibrio se determinaron utilizando una dosis fija de 0.2g/25mL y una concentración inicial de Ni(II) variando de 10 hasta 100 ppm. Las muestras se sometieron a agitación continua a 298 K y 6 de pH, constantes durante el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, establecido a partir de los ensayos cinéticos. Los datos experimentales de equilibrio de adsorción fueron ajustados por medio de los modelos Langmuir [18], Freundlich [19], Langmuir-Freundlich [20], y Radke-Prausnitz [21], los cuales dan información importante sobre las características de la adsorción (Tabla 2). Los datos experimentales se ajustaron por métodos no lineales. Los coeficientes de correlación (R2) también fueron determinados a fin de evaluar la idoneidad de los modelos estudiados.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Langmuir $q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	q _{máx} : capacidad de adsorción máxima (mg/g)	
	$q_e = 1 + k_L \cdot C_e$	k∟: constante de Langmuir (L/mg)
	1,	kr: medida de la capacidad de adsorción (mg/g)(L/mg) ^{1/n}
Freundlich	$q_e = k_F. C_e^{1/n_F}$	1/n _F : factor adimensional que mide la intensidad de adsorción o la heterogeneidad de la superficie, puede estar entre 0 y 1.
q_e		q _{máx} : capacidad de adsorción máxima (mg/g)
Langmuir- Freundlich	$= \frac{q_{m\acute{a}x}. k_{LF}. C_e^{n_{LF}}}{1 + k_{LF}. C_e^{n_{LF}}}$	kur: constante de afinidad (L/mg) ^{nLF}
	$1 + k_{LF} \cdot C_e^{n_{LF}}$	n _{LF} : factor adimensional relacionado con la heterogeneidad
	$q_{e} = \frac{q_{m\acute{a}x}.k_{RP}.\mathcal{C}_{e}}{1+k_{RP}.\mathcal{C}_{e}^{\ n_{RP}}}$	q _{máx} : capacidad de adsorción máxima (mg/g)
Radke - Prausnitz		k _{RP} : constante de Radke-Prausnitz (L/mg) ^{nRP}
		n _{RP} : factor adimensional puede ser menor o igual a 1.

Tabla 2. Modelos aplicados en las isotermas de adsorción.

Table 2. Applied models in the adsorption isotherms.

3. Análisis de resultados

3.1. Efecto de la dosis de adsorbente

La Figura 1, muestra la influencia de la dosis del CA en la adsorción de iones Ni (II). En general, se observa que para una concentración inicial de adsorbato, el aumento de la dosis lleva a aumentar o favorecer la adsorción de iones de Ni (II), lo que se puede atribuir posiblemente a una mayor cantidad de sitios disponibles [11]. Se alcanzan remociones del 65% a partir de una dosis de 0.175g/25mL.

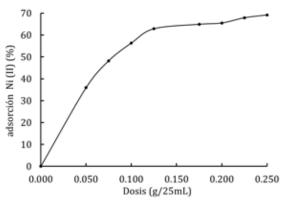


Figura 1. Efecto de la dosis del absorbente en la remoción de Ni(II).

Figure 1. Effect of adsorbent dose on the Ni(II) removal.

3.2. Efecto del pH de la solución en la adsorción de iones de Ni (II) en el equilibrio

El efecto del pH de la solución en la adsorción de iones Ni (II) en el equilibrio se presenta en la Figura 2. Como se observa, la remoción aumenta con el incremento del pH. Bajos valores de pH (≤2), la remoción es casi nula. Lo anterior se atribuye a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre los cationes metálicos y la superficie de las muestras cargadas positivamente. Un rápido incremento en la adsorción de Ni (II) se presenta para valores de pH entre 2 y 4, mientras que para los valores de pH entre 5 y 8, la remoción tiende a estabilizarse, aunque con pequeños aumentos. A medida que el pH de la solución aumenta, las repulsiones tienden a reducirse y, por ende, la capacidad de adsorción se

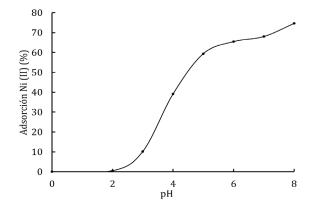


Figura 2. Efecto del pH de la solución en la adsorción de Ni(II).

Figure 2. Effect of pH on the Ni(II) removal.

incrementa. Con base a los resultados de esta curva se definió un pH de 6 para llevar a cabos los ensayos para la isoterma de adsorción y el estudio cinético.

3.3. Cinética de adsorción del metal

La Figura 3 muestra como el proceso de adsorción incrementa rápidamente durante un intervalo de contacto corto para luego aproximarse al equilibrio. Dicho comportamiento puede ser consecuencia del progresivo agotamiento de los sitios activos de la superficie del CA, a medida que transcurre el proceso de adsorción. El equilibrio se alcanza en un tiempo de 6 h aproximadamente. Adicionalmente, los resultados obtenidos para q_e (0.110 mmol/g) y k_{MPS} (2.555 g/(mmol.min)) son similares a los reportados en la literatura [22].

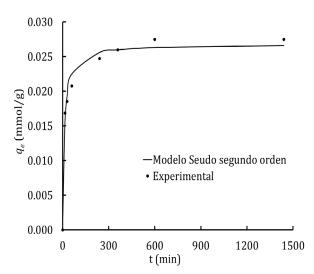


Figura 3. Curva de cinética de adsorción del Ni(II).

Figure 3. Adsorption kinetics curve of Ni(II).

3.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción a partir de los diferentes modelos ajustados se presentan en la Figura 4. Como es posible apreciar, el perfil obtenido puede ser considerado de Tipo I, lo que sugiere que el proceso de adsorción es en la monocapa. Asimismo, los resultados mostrados en la Tabla 3 indican que los modelos aplicados describen satisfactoriamente el proceso de adsorción del Ni (II) a partir de un CA generado a partir de NFU, con valores de R² cercanos a uno. El significado físico de los parámetros q $_{\rm máx}$ y k $_{\rm i}$ son caracterísitcos de los modelos Langmuir, Langmuir-Frendlich y Radke-Praunitz, mientras que el exponente n $_{\rm i}$ de los dos últimos modelos en

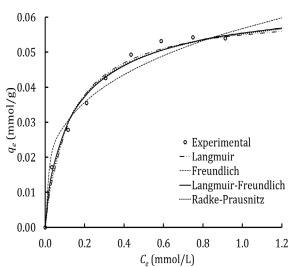


Figura 4. Isotermas de adsorción de Ni(II).

Figure 4. Asorption isotherms of Ni(II).

conjunto con el moldeo de Freundlich, representa un factor empírico de corrección, de tipo adimensional. Con estos parámetros es posible evidenciar la importancia del mecanismo de adsorción, las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbato-adsorbente [23]. Como se observa en la Tabla 3, el parámetro $q_{\text{máx}}$ presenta valores similares para todos los modelos. Sin embargo, la constante k_i difiere en todos los casos. En la literatura se ha reportado que las diferentes constantes de adsoción muestran una amplia variación, mientras que para los valores de $q_{\text{máx}}$ obtenidos en esta investigación coinciden con los reportados por Mancera (2008) [22].

Modelo	Parámetro		R ²	
Langmuir	q _{máx} (mmol/g)	0.062	0.986	
	k∟ (L/mmol)	7.780	0.900	
Freundlich	kf (L/g)	0.057	0.965	
	nF	0.289	0.903	
Langmuir- Freundlich	q _{máx} (mmol/g)	0.068		
	klf (L/mmol)	4.300	0.989	
	nlf	0.797]	
Radke - Prausnitz	q _{máx} (mmol/g)	0.061		
	kr (L/mmol)	9.44	0.987	
	ngp	0.943		

Tabla 3. Parámetros de las isotermas para la adsorción de Ni(II).

Tablee 3. Isotherms parameters for Ni(II) adsorption.

4. Conclusiones

- Es posible adsorber Ni (II) de soluciones acuosas a partir de un CA obtenido de NFU, alcanzado porcentajes de remoción del 65% usando una dosis de 0.175g/25mL.
- El modelo de pseudo segundo orden describe la cinética de adsorción de Ni (II).
- Los modelos Langmuir, Frendlich, Langmuir-Frendlich y Radke-Praunitz describen satisfactoriamente las isotermas de adsorción del Ni (II) usando CA obtenido de NFU.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado parcialmente por COLCIENCIAS, la Universidad Pontificia Bolivariana y el Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC de España.

Referencias

- [1] World Tires, Industry Study 3105. The Freedonia Group, 2014.
- [2] Mui E, Ko D, McKay G. Production of active carbons from waste tyres- a review. Carbon 2004; 42: 2789-2805.
- [3] San Miguel, G, Fowler G, Sollars, C. Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars. Ind Eng Chem Res 1998; 37: 2430-2435.
- [4] Martínez J, Puy N, Murillo R., García T, Navarro M, Mastral A. Waste tyre pyrolysis A review. Renew Sust Energ Rev 2013; 23: 179-213.
- [5] Betancur, M. Obtención de carbón activado a partir de neumáticos usados mediante la incorporación de calcio y su aplicación en procesos de adsorción, Tesis de Doctorado, Universidad Pontificia Bolivariana, 2010.
- [6] Ariyadelwanich P, Tanthapanichakoon W, Nakagawa K, Mukai SR, Tamon H. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. Carbon 2003; 41: 157-164.
- [7] Murillo R, Navarro M, López J, García T, Callén M, Aylón E, Mastral A. Production and application of activated carbons made from waste tire. Ind Eng Chem Res 2005; 44: 7228-7233.
- [8] Skodras G, Diamantopoulou R, Zabaniotou A, Staveopoulos G, Sakellaropoulos G. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. Fuel Process Technol 2007; 88: 749-758.
- [9] Hamadi K, Chen D, Mohammed F, Lu G. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chem Eng J 2001; 84: 95-105.
- [10] Helleur R, Popovic N, Ikura M, Stanciulescum M, Liu D. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. J Anal Appl Pyrolysis 2001; 58-59: 813-824.
- [11] Basso M, Cerrella E, Cukierman L. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium (II) and nickel (II) from dilute aqueous solutions. Ind Eng Chem Res 2002; 41: 180-189.
- [12] Akhtar N, Iqbal J, Iqbal M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterizarion studies. J Hazard Mater B 2004; 108: 85-94.
- [13] Aylón E. Diseño y optimización de una instalación para el tratamiento de neumáticos fuera de uso, Tesis de Doctorado, Universidad de Zaragoza, 2007.
- [14] Macías-Pérez M, Bueno-López A, Lillo-Rédenas M., Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part I: importance of calcium loading and dispersion. Fuel 2007; 86: 677-683.
- [15] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 1999; 34, 451–465.
- [16] Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. J Hazard Mater 2006; 136: 681–689.

- [17] Hanif MA, Nadeem R, Zafar MN, Akthar K, Bhatti HN. Kinetic studies for Ni (II) bisorption from industrial wastewater by Cassia fistula (Golden Shower) biomass. J Hazard Mater 2007; 145: 501-505.
- [18] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc 1918; 40: 1361–1403.
- [19] Freundlich HM. Over the adsorption in solution. J Chem Phys 1906; 57: 385–471.
- [20] Sips R. On the structure of a catalyst surface. J Chem Phys 1948; 16: 490–495.
- [21] Khan AR., Ataullah R, Al-Haddad A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. J Colloid Interface Sci 1997; 194: 154-165.
- [22] Macera A. Remoción de metales pesado de la industria de galvanoplastia mediante carbón activado obtenido de licores negros, Tesis de Maestría, Universidad Pontificia Bolivariana, 2008.
- [23] Arenas C, Vasco A, Betancur M, Martínez JD. Removal of Indigo Carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). Process Saf Environ Prot 2017; 106: 224-238.

Reseña Tesis

Xerogeles de lignina-resorcinol-formaldehído: síntesis, activación, caracterización y aplicaciones

Chris Daniela Castro Gómez (chrisd.castrog@upb.edu.co)

Presentada en 2017: Doctorado en Ingenieria, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín (Colombia)

Director: Dr. Germán Camilo Quintana Marín, Grupo Pulpa y Papel, Escuela de Ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Circular 1ra N°70-01, Medellín - 050031 - Colombia

Asesor: Dra. Zulamita Zapata-Benabithe, Grupo de Energía y Termodinámica, Escuel de Ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Circular 1ra Nº70-01, Medellín - 050031 - Colombia

Objetivos y Novedad

La lignina es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa. Es conocido como un polifenol natural renovable, incluso más económico que los hidroxibencenos derivados del petróleo, y que puede emplearse como materia prima en la fabricación de neumáticos, colorantes, pesticidas, agentes de flotación y detergentes; también se ha estudiado su uso en la fabricación de resinas fenollignina-formaldehído y geles de lignina. En este trabajo, se utilizó lignina de bagazo de caña extraída del licor negro procedente del proceso de pulpeo alcalino de la empresa Propal (Cali, Colombia) para la obtención de geles y la posible introducción de grupos nitrogenados adicionando cloruro cianúrico posterior a la síntesis.

Asimismo, este trabajo buscó ampliar las aplicaciones de los xerogeles de carbono a partir de lignina, material cuyas propiedades texturales, química de superficie y forma final pueden adaptarse mediante el ajuste de las condiciones de síntesis, por lo que es posible, al menos en teoría, obtener materiales carbonosos nanoporosos bajo demanda. La lignina es un excelente precursor de carbón activado y bioadsorbentes gracias a su compleja estructura polimérica de alto peso molecular y a la presencia de diferentes grupos funcionales de alta densidad electrónica como los grupos carboxílicos, carbonilos, hidroxilos y cetonas, entre otros. La introducción de nuevos grupos funcionales a los geles de carbono tradicionales mejoraría su capacidad de adsorción en fase acuosa y gaseosa. Asimismo, el nitrógeno presente en las triazinas permitiría una mejora en sus propiedades electroquímicas y sus aplicaciones para celdas de combustible y almacenamiento de hidrógeno.

Los geles de carbono derivados de este trabajo fueron utilizados en la fabricación de electrodos para supercondensadores, evaluándose su capacidad de almacenamiento de energía. Adicionalmente, los materiales carbonosos sintetizados fueron evaluados en la adsorción de contaminantes gaseosos tales como el n-hexano y el amoníaco.

Resultados

Los geles de carbono se obtienen a partir del tratamiento térmico de geles orgánicos sintetizados mediante la policondensación sol-gel de un hidroxibenceno con aldehídos, tienen la característica

de controlar sus propiedades químicas y texturales lo que permite su aplicación en diversos campos. Para obtener xerogeles orgánicos porosos sustituidos que no colapsen durante el secado y conserven su estructura original, el contenido de sólidos debe ser superior a 40%, la relación másica RL/C superior a 70 y deben contener un mínimo de 12% de lignina. Al evitar el colapso de los xerogeles, se pueden obtener materiales con densidades preestablecidas. El catalizador tiene una fuerte influencia en las propiedades físicas de los xerogeles: una alta proporción de catalizador (RL/C inferior a 100) mejora la disolución de lignina y su incorporación a la red porosa, pero aumenta el encogimiento y la densidad aparente de los xerogeles. Los modelos encontrados predicen las propiedades físicas con un coeficiente de correlación mayor al 94%.

La incorporación de nitrógeno en la estructura de los xerogeles orgánicos utilizando cloruro cianúrico se realizó antes del proceso de secado. En lugar de utilizar etanol para el secado, se empleó 1,4 dioxano, ya que el cloruro cianúrico reacciona con los grupos hidroxilo del agua o del etanol. Luego se adicionó una solución de cloruro cianúrico saturado en 1,4 dioxano (14,8% aprox.) y posteriormente se lavó. Con este procedimiento, se alcanzó valores de hasta el 7,3% de nitrógeno elemental. Durante este proceso, para xerogeles netamente mesoporosos, el bloqueo de los poros puede ser completo; en cambio, si el xerogel presenta una distribución de poros amplia, el bloqueo es parcial. La incorporación de nitrógeno fue promovida cuando se añadió la lignina, dado que ésta produjo xerogeles orgánicos con poros amplios mayores a 20 nm.

La activación con ácido fosfórico condujo al desarrollo de la microporosidad, obteniéndose S_{BETS} de hasta 1500 m²/g. En la mayoría de los casos, la adición de lignina aumentó el volumen de microporos y mesoporos, y por lo tanto el S_{BET} . En general, los xerogeles dopados activados presentaron una menor S_{BET} y un menor volumen de microporos, pero el volumen de mesoporos se incrementó. El nitrógeno incorporado con el cloruro cianúrico disminuyó con la activación y su cuantificación por XPS muestró una contribución mayor de grupos N-pirrólico (N5).

La caracterización electroquímica de los xerogeles activados se realizó por triplicado usando celdas de tres y dos electrodos. El ANOVA de la capacitancia gravimétrica no mostró diferencia estadística significativa entre los xerogeles. El valor más alto de

la C_{CP} a 0,125 A/g fue 331 F/g y 161 F/g en tres y dos electrodos, para el mayor contenido de lignina. Este desempeño se atribuyó a una interacción entre las características superficiales desarrolladas y los heteroátomos de oxígeno y fósforo.

La capacidad de adsorción de n-hexano de los xerogeles activados con ácido fosfórico alcanzó valores de 4 mmol/g en promedio. En condiciones dinámicas, la adsorción de n-hexano presentó una correlación directa con el S_{BET}, alcanzándose una capacidad de hasta 1,2 mmol/g. El aumento de la dosis de lignina debe estar ligado a la de catalizador para mejorar su disolución e incorporación en la red microporosa y así no afectar significativamente la superficie específica y por lo tanto, la máxima capacidad de adsorción de n-hexano de los xerogeles de carbón activado con ácido fosfórico.

La adsorción de amoníaco fue proporcional a los grupos ácidos presentes en la superficie del material carbonoso. En este trabajo se encontró que los xerogeles orgánicos preparados con la adición de lignina tienen capacidad de adsorción similares, hasta 0,73 mmol/g, respecto a sus homólogos activados químicamente, aunque tienen menor superficie específica, pero mínimo deben tener un S_{BET} aproximado de 300 m²/g para cumplir la relación directa con los grupos ácidos. La activación disminuyó la resistencia difusional y con la incorporación de lignina, los xerogeles activados mejoraron sus capacidades de adsorción de NH, por el aumento de los grupos oxigenados ácidos.

Conclusiones

La incorporación de la lignina de bagazo de caña en la estructura de los xerogeles orgánicos mejora las propiedades texturales y la química superficial de los xerogeles activados químicamente con ácido fosfórico, esto influyó positivamente en la capacidad de almacenamiento de energía, la capacidad de adsorción de n-hexano y amoniaco. No se observó un impacto significativo del método de dopado empleado sobre la capacidad de almacenamiento.

Publicaciones Relacionadas

[1] C.D. Castro, G.C. Quintana. Mixture design approach on the physical properties of lignin-resorcinol-formaldehyde xerogels, International Journal of Polymer Science, (2015), Article ID 272851, 11 p.

[2] Z. Zapata-Benabithe, G. Diossa, C.D. Castro, G. Quintana. Activated carbon bio-xerogels as electrodes for super capacitors applications, Procedia Engineering, 148 (2016), 18–24.

Reseña Tesis

Catalytic strategies for the upgrading of biomass-derived oxygenated compounds by using Cu/Mg-Al mixed oxides, H-USY zeolites and carbon-based catalysts

Natalia Pino (natapino2@gmail.com)

Presented in 2018: Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Antioquía, Medellín (Colombia)

Advisors: Dra. Diana López and Dra. Gina Hincapié, Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente (QUIREMA),
Instituto de Química, Universidad de Antioquia (UdeA), Calle 70 N°52-21, Medellín - 050010 - Colombia

Objectives and Novelty

The main challenge of converting lignocellulosic biomass to hydrocarbon fuels is the removal of oxygen combined with the formation of C–C bonds to control the molecular weight of the final hydrocarbons, and requiring the less amount of H₂ from an external source. Aimed to increase the carbon chain length of some oxygenates, this work evaluated different catalytic strategies to provide some insights about the role of the catalyst properties on the conversion of those oxygenates towards fuel precursors [1,2].

Furfural is one of the most important chemicals derived from the thermochemical decomposition of biomass. The conversion of furfural can produce a wide range of alternative fuels and chemicals, which are traditionally obtained from petroleum-based feedstock. To produce fuel precursors from furfural, a pre-stabilization step into key intermediates is needed. Thus, carbon losses and humins formation are diminished, which are considered the major cause of catalyst deactivation. These intermediate products are still functional, so they can be further upgraded (C-C bond- chain enlarged) to a wide range of desirable products. In this sense, this work describes a selective catalytic route for the synthesis high-density biofuel with low-temperature properties from biomass-derived furfural (FAL) and guaiacol (GCOL) compounds. This catalytic route involves three-tandem steps. The first step consisted in the hydrogenation of FAL to cyclopentanol (CPOL) over copper supported on Mg-Al mixed oxides. In the second step, the obtained CPOL was used to alkylate GCOL over a series of H-USY zeolites. The aim of this step was to produce molecules of larger carbon chain length. Finally, in the third step, the large oxygenated compounds were hydrodeoxygenated over Ru and Pd catalysts to produce hydrocarbons (C9-C16) in the molecular weight range that is appropriate for transportation fuels.

Catalyst Activity

The conversion of FAL towards CPOL was carried out in a batch reactor at 200°C, 40 bar of H₂, 8 h and water as solvent. 0.1 g of Cu/MgAl catalysts with different Mg/Al molar ratio (0.5 and 3.0) were employed for the aqueous-phase conversion of FAL. In the alkylation reaction between CPOL and GCOL, a series of commercial H-USY zeolites (CBV780, CBV760, CBV720) with different Si/Al molar ratios were also evaluated. The reaction was conducted in a batch reactor at 160 °C, 20 bar of N₂, 6 h and 0.1 g of catalyst. The ratio of GCOL to CPOL was of 3:1 and decalin was used as solvent. After accomplishing the desired molecular weight via alkylation reaction, the liquid product that exhibited the higher yield of alkylated products was selected to perform the hydrodeoxygenation. Carbon basedcatalysts (2%Pd/MWCNT, 2% Ru/MWCNT) and an acidic material (2% Pd/γ- Al₂O₃), were employed in this step. The reaction was carried out at 200 °C, 50 bar of H₂, 8 h and 0.5 g of catalyst.

Results and Discussion

The results of FAL conversion towards CPOL are shown in Figure 1. As observed, at the same reaction conversion (>90%), the yield to CPOL is higher on the Al-rich samples. By incorporating Al, the basicity of the support decreases and Lewis acidity sites are generated. These Lewis acid sites promote the furfuryl alcohol ring-rearrangement to cyclopentanone (Scheme 1). By correlating the catalytic activity with the NH₃-TPD results, it was found that the catalyst with the moderate acid strength (Cu/MgAl-0.5), exhibited the higher CPOL selectivity (Figure 2).

Scheme 1. Patheway for the conversion of FAL to CPOL.

Oligomers

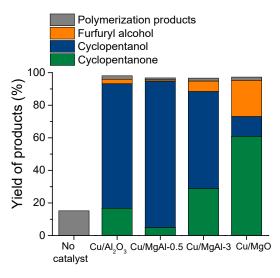


Figure 1. Distribution of products from the aqueous-phase conversion of furfural over Cu/MgAl catalist [1].

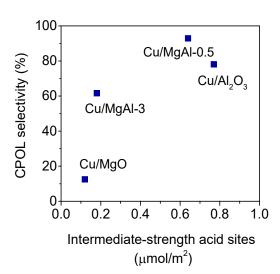


Figure 2. Correlation between intermediate-strength acid sites of the catalysts with CPOL selectivity.

Interestingly, over the Cu/Al₂O₃, the selectivity towards CPOL decreased indicating that a high acid- strength cause the formation of oligomers, which inhibit the cyclopentanone hydrogenation to CPOL. Moreover, the XPS results showed that the composition of the catalytic support not only affects the density and strength of the acid sites, but also the amount of active copper species (Cu⁺ and Cu⁰) on the catalyst surface (Figure 3). Thus, the higher yield of CPOL obtained on the Cu/MgAl-

0.5 catalyst (89.9% of CPOL yield) compared to the other materials, can be attributed to the following properties: moderate acidity, higher amount of active Cu⁺ and Cu⁰ sites, and good hydrothermal stability. Considering that CPOL is a potential alkylating agent for the production of cycloalkanes, the second stage of the proposed upgrading process consisted in the alkylation of GCOL with CPOL to produce C9–C16 oxygenates (Scheme 2).

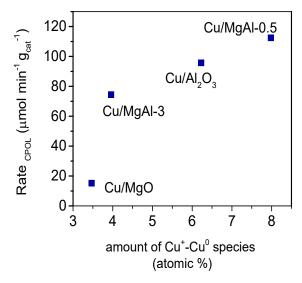


Figure 3. Correlation between active copper species and rate of CPOL.

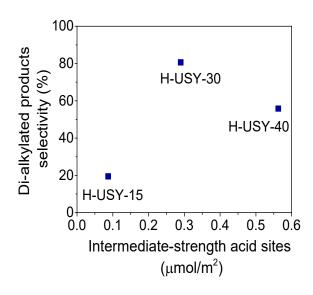


Figure 4. Correlation between the intermediate-strength sites of the zeolites with the selectivity to di-alkylated products.

By correlating the characterization results and the activity of the catalysts (Figure 4), it was observed that the higher acidity of the H-USY-15 could have promoted the formation of oligomers that probably caused the catalyst deactivation. In the case of the H-USY-40 zeolite, its lower Brønsted acidity

decreased the rate of alkylation and therefore, the selectivity to C-alkylated products. Then, the H-USY-30 zeolite exhibited the better activity due to its moderate acidity as compared with the other samples.

Scheme 2. Patheway for the alkylation of cyclopentanol whit guaiacik.

Finally, the coupling compounds generated from alkylation would need to be deoxygenated to produce alkanes with properties that can be comparable with liquid fuels derived from petroleum energy sources. To carry out the hydrodeoxygenation of the alkylated products, the resulting liquid obtained over the H-USY-30 zeolite was used. A higher carbon yield of jet-fuel range alkanes (C12-C16) was achieved over the Ru/MWCNT catalyst (75%) compared to the other materials (58% and 45% for the Pd/ MWCNT and Pd/Al₂O₃ catalysts, respectiviely). The better catalytic performance of the Ru/MWCNT

catalyst was associated with the oxophilic character of ruthenium and textural properties of the catalytic support. These results clearly show that carbon nanotubes (e.g., MWCNT) are a suitable support for hydrodeoxygenation reactions due to their intrinsic properties such as chemical inertness, hydrophobicity, and thermal stability. Table 1 shows some fuel properties of the biofuel obtained from the hydrodeoxygenation with Ru/MWCNT catalyst. Notably, the synthesized biofuel has high density and cold-flow properties as compared with those of the conventional jet fuels.

Property	Synthesized jet-fuel	Jet-fuel A1 kerosene based fuel	
Density at 20°C (g mL-1)	0.865	0.775-0.840	
Freezing point (°C)	<-40	MAX -47	
Viscosity at -20°C (mm² s-1)	6.06	MAX 8.0	

Table 1. Some fuel properties of the synthesized bio-fuel and a conventional Jet Fuel.

Conclusions

This work demonstrated that it is possible to produce fuel precursors from the simultaneous conversion of two biomass derived oxygenates via different catalytic strategies. In the first strategy, the moderate acidity and higher amount of active copper species (Cu⁰ and Cu⁺) on the Cu/MgAl-0.5 catalyst improved the activity and selectivity towards cyclopentanol. In the second strategy, cyclopentanol was alkylated with guaiacol over different H-USY zeolites. Among the investigated zeolites, H-USY-30 zeolite demonstrated the best catalytic performance and stability, which was attributed to its moderate acid strength. Finally, in the hydrodeoxygenation strategy, the oxophilic nature of Ru combined with the textural properties of the MWCNT support was found to be effective to produce a higher yield of deoxygenated products under mild reaction conditions. These findings have important consequences for bio-oil upgrading since alkylation become an effective way to enhance the stream of the small oxygenates biomass-derived compounds without loss of carbon.

Related Publications

- [1] N. Pino, G. Hincapié, D. López, Selective catalytic route for the synthesis of high-density biofuel using biomass-derived compounds, Energy and Fuels 32 (2018) 561–573.
- [2] N. Pino, T. Bui, G. Hincapié, D. López, D.E. Resasco, Hydrophobic zeolites for the upgrading of biomass-derived short oxygenated compounds in water/oil emulsions, Appl. Catal. A Gen. 559 (2018) 94–101.

Socios protectores del Grupo Español del carbón





