

www.gecarbon.org

INDICE

Editorial1
Entrevista2
Índice de abstracts XVI Reunión GEC 20234
Tecnologías para la generación sostenible de energía
Orales8
Poster
Preparación y caracterización de materiales de carbono
Orales64
Poster78
Nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados (1D, 2D, 3D)
Orales114
Poster126

Editoras Jefe:

M^a Ángeles Lillo Ródenas Universidad de Alicante Covadonga Pevida García Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editores:

Noelia Alonso Morales Universidad Autónoma de Madrid Raúl Berenguer Betrián Universidad de Alicante Tomás García Martínez Instituto de Carboquímica (CSIC) Manuel J. Pérez Mendoza Universidad de Granada José Luis Pinilla Ibarz Instituto de Carboquímica (CSIC) Fabián Suárez García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

BOLETIN del nº 70/ Diciembre 2023 Grupo Español del Carbón

Editorial

Arrancamos 2024 con muchas novedades. Por primera vez, el Boletín del Grupo Español del Carbón va a ser el canal de publicación de las contribuciones presentadas en las Reuniones del Grupo. Dedicaremos dos Números Especiales para recoger las contribuciones presentadas en la XVI Reunión del Grupo Español del Carbón que se celebró en Gijón del 22 al 25 de octubre de 2023. Un éxito en todos los aspectos, participación, nivel científico y, por supuesto, complementado con un programa social y gastronómico a la altura de la fama asturiana. Desde aquí queremos transmitir nuestras felicitaciones al comité organizador y local por el gran trabajo.

Encabeza este primer Número Especial dedicado a la XVI Reunión del GEC una entrevista a Fabián Suárez García, presidente del Comité Organizador, secretario de la Junta directiva del GEC y actual director del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. Desde la perspectiva reciente de organizar un evento como es la Reunión del GEC, comentamos con Fabián distintos aspectos de la investigación en materiales de carbono, de la gestión y, como no, del GEC.

continuación, se recogen las Α contribuciones correspondientes a las áreas temáticas de "Tecnologías para la generación sostenible de energía", "Preparación У caracterización de materiales de carbono" У "Nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados (1D, 2D, 3D)", tanto presentadas en formato de póster como en comunicación oral. Agradecemos a tod@s l@s participantes el esfuerzo realizado y la calidad de los trabajos presentados.

Iniciábamos este editorial hablando de novedades, y estas también implican relevos. En este 2024 tanto Tomás García (ICB-CSIC) y Manuel Pérez Mendoza (U. Granada), como yo, M^a Ángeles Lillo Ródenas (U. Alicante), les pasamos el testigo en el equipo editorial del Boletín a nuevos miembros. ¡¡Ha sido un placer dedicar parte de nuestro tiempo al Boletín!!

Afortunadamente, el GEC goza de una muy buena cantera de editores, y en 2024 se incorporan al equipo editorial del Boletín Francisco Heras (U. Autónoma de Madrid), Juana (Nani) Rosas (U. Málaga) y Víctor Abdelkader (U. Granada). José Luis Pinilla (ICB-CSIC) pasará a ser coeditor jefe. ¡¡Aprovechamos para daros la bienvenida!!

Sin más, os dejamos este número, más extenso de lo habitual, que esperamos sea de máximo interés para toda la comunidad del GEC.

> María Ángeles Lillo Ródenas Covadonga Pevida García

Síguenos en redes:

@GecBulletin



Boletín del Grupo Español del Carbón

Entrevistamos a ...

Terminamos el año 2023 con una entrevista a Fabián Suárez García, científico del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR (CSIC), del que actualmente es director, secretario de la JD del GEC y del Equipo Editorial de nuestro boletín y presidente del comité organizador del último congreso del GEC. XVI Reunión del Grupo Español del Carbón, recientemente celebrado en Giión. Muchas gracias. Fabián. por brindarnos tu tiempo.

Cómo investigador, ¿nos puedes describir tu evolución en el mundo del carbón y los materiales de carbono? ¿Cuáles son las líneas de investigación en las que actualmente se centra tu investigación? ¿Alguna de ellas está relacionada con la descarbonización y la transición energética?

Mi carrera investigadora comenzó con la preparación de carbones activados, centrándose en el estudio de las transformaciones químicas que sufren los precursores durante los procesos de carbonización y activación química con ácido fosfórico. Durante la etapa postdoctoral mi investigación se centró en una aplicación de gran interés actualmente, como es el almacenamiento de hidrógeno, en concreto mediante adsorción en carbones con alta área superficial. Tras mi incorporación como científico en el INCAR mi principal línea de investigación versó sobre la preparación, utilizando técnicas de nanomoldeo, de materiales de carbono con porosidad y químicas superficial controladas y su uso como electrodos en supercondensadores. En la actualidad, mis líneas de investigación se centran en el desarrollo materiales para la separación de gases (captura de CO2), descontaminación de agua y como electrodos para distintos dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía. Se puede decir que, en mayor o menor medida, mi carrera investigadora ha estado y está relacionada con la descarbonización y la transición energética.

Tres cuestiones, basadas en tu experiencia y visión general sobre los materiales de carbono, ¿dónde consideras que ahora mismo están los verdaderos "hot topics" para estos materiales? ¿cuáles son los retos que se tiene que abordar en el futuro más próximo? ¿qué problemas inmediatos deben resolver los materiales basados en carbono?

Son cuestiones difíciles, ya que los materiales de carbono están presentes en un gran número de aplicaciones, desde medioambientales y energéticas, pasando por estructurales v hasta biomédicas, entre otras. En cada una de ellas el grado de madurez es distinto y, por tanto, también los retos que tienen que abordar. Recomiendo leer la serie de artículos bienales: "Carbon Science Perpective..." que publican los editores de la revista Carbon, donde dan una visión de la investigación actual y de los retos futuros de los materiales de carbono.

Sin pretender ser exhaustivo y centrándome en las líneas de investigación en las que trabaio, identifico como "hot topic" actuales la aplicación de los materiales de carbono en la catálisis de reacciones relacionadas con la transformación energética (OER, HER, HOR, ORR,...). Estas reacciones están catalizadas por metales nobles y los materiales de carbono pueden permitir sustituirlos por otros nonobles o incluso catalizar directamente estas reacciones gracias a la actividad catalítica de heteroátomos. También relacionado con la transición energética está el desarrollo de materiales de carbono para dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía post-baterías de ion-Li.

Respecto a los retos, estos son también variados, pero desde un punto de vista práctico identifico dos que están relacionados entre sí: la escalabilidad y la demostración en condiciones reales. Hay muchos trabajos que reportan comportamientos excepcionales en aplicaciones como las indicadas anteriormente, pero a escala de laboratorio. Falta escalar la síntesis de estos materiales de carbono avanzados y probarlos en condiciones reales para poder comparar con los comerciales.

Un problema general a abordar es el desarrollo de métodos de síntesis sostenibles. Tenemos que ser capaces de preparar materiales de carbono con propiedades excepcionales, pero debemos hacerlo por métodos sostenibles que aseguren su viabilidad.

Nos gustaría preguntarte tu opinión sobre cuáles son los puntos fuertes de la investigación que se desarrolla en nuestro país y también ¿cómo valoras la coordinación/cooperación en investigación entre los distintos países europeos?

Uno de los puntos fuertes de la investigación en materiales de carbono que se desarrolla en nuestro país es la presencia de grupos de investigación consolidados y de gran prestigio internacional. El Grupo Español del Carbón se constituyo en 1990 por investigadores referentes a nivel internacional. Muchos de esos grupos siguen activos actualmente desarrollando líneas de investigación de gran interés e impacto.

Respecto a la coordinación y cooperación entre distintos países europeos, la considero buena, ya que los investigadores de nuestro país participamos con regularidad en provectos europeos, siendo tanto como participantes como coordinadores. La variedad de convocatorias y programas de la Comisión Europea fomentan y exigen la colaboración entre grupos de investigación de distintos países. Además, dentro del campo "Carbon" los grupos del carbón de Alemania, España, Francia y Bélgica, Polonia, Portugal, Reino Unido y Ucrania nos agrupamos dentro de la European Carbon Association, siendo un foro de intercambio y colaboración entre las distintas asociaciones.

En la línea de fortalezas, y de aspectos a fortalecer, ¿qué falta en España para que la colaboración público-privada sea más "fluida", y qué medidas, posiblemente fiscales o económicas, piensas que se podrían promover o poner en valor, de cara a favorecer la transferencia de conocimiento al sector productivo?

La colaboración público-privada en España ha mejorado sustancialmente, o al menos así lo percibo, desde que comencé mi carrera investigadora hasta ahora. En muchos casos la colaboración se restringía a la caracterización de materiales de interés para la empresa o a la resolución de problemas concretos. Sin embargo, por ejemplo en el INCAR, en los últimos años se está desarrollando un importante número de proyectos y contratos de investigación con una activa participación empresarial. Desde mi punto de vista, esta mejora está favorecida por el mayor número de convocatorias, tanto europeas, nacionales, como regionales dirigidas a la colaboración público-privada. Para fomentar la colaboración y el que nos conozcan las empresas y sepan qué podemos aportar los investigadores, creo que son muy interesantes iniciativas como las que está llevando a cabo el CSIC como, por

ejemplo, las Plataformas Temáticas Interdisciplinares o los programas Ciceron o Cocrea.

Para favorecer la trasferencia del conocimiento al sector productivo, en mi opinión, se deberían centrar los esfuerzos en los TRL más altos, guizás con medidas fiscales ventajosas que incentiven a las empresas a invertir en estas últimas etapas de desarrollo.

Desde tu experiencia en la Junta Directiva del GEC ¿cómo has visto evolucionar al Grupo en estos años?

El grupo se mantiene con un número más o menos estable de socios a lo largo de los años, se producen muchas altas los años en los que se hacen las reuniones bienales del grupo por la entrada de estudiantes, pero muchos de ellos se dan de baja al terminar la tesis. Sin embargo, el grupo se va renovando con nuevos investigadores, como se refleja por ejemplo en los cambios en la composición de la Junta Directiva. La evolución más notable es en las temáticas y líneas de investigación de los grupos del GEC. Esto se ve claramente en las temáticas de las reuniones y en el número de trabajos en cada una de ellas. Mi primera asistencia a un congreso del GEC fue a la V Reunión que se celebró en Oviedo en 1999. En este congreso se presentaron 75 comunicaciones y muchas de ellas versaron sobre combustión y otros usos del carbón. En las distintas ediciones fue aumentando el número de trabajos y las temáticas evolucionaron con los "hot topic" del momento. Como ejemplo, en las dos anteriores reuniones del GEC. la mavoría de los trabajos estaban relacionados con la temática de Aplicaciones Energéticas, sobre todo almacenamiento. En la última reunión celebrada en Gijón, el 49 % de los 167 trabajos presentados fueron de la temática: Aplicación Catalíticas, Medioambientales y Biosanitarias, la gran mayoría de ellos sobre aplicaciones catalíticas en reacciones de transformación de energía.

Te has embarcado en la apasionante tarea de organizar un congreso del GEC, un éxito científico y en número de participantes ¿qué ha sido lo más difícil? ¿y lo más gratificante?

En primer lugar, quiero agradecer a la gente de los Comités Organizador y Local por el excelente trabajo y predisposición. Sin duda, sin ellos no habría salido tan bien. Por supuesto, quiero agradecer a los congresistas por los excelentes trabajos presentados y por el ambiente tan ameno que tuvimos durante el congreso. Lo más difícil quizás fue la elección de la sede y la preocupación de cuadrar los presupuestos, sobre todo hasta asegurar un número mínimo de inscripciones. Lo más gratificante, el que el congreso ha sido un éxito, tanto científico como en el resto de actividades propuestas, como así nos lo habéis hecho llegar.

Recientemente has sido nombrado director del INCAR. ¿cuáles son tus retos al asumir la dirección? ¿tienes alguna propuesta para agilizar y simplificar las tareas de gestión en los centros?

El principal reto es conseguir proporcionar los medios y el ambiente para que el INCAR siga siendo referente en sus dos líneas de investigación estratégicas: materiales de carbono de altas prestaciones para energía y descarbonización de sectores industriales. Un reto al que se enfrenta el INCAR, común a muchos centros del CSIC, es el envejecimiento del personal investigador. En el caso particular del INCAR, en los próximos 3-4 años se va a producir la jubilación de un número importante de personal investigador, que dirigen grupos y líneas de investigación y

sin duda su jubilación afectará a los resultados del INCAR. Desde dirección debemos favorecer la captación de talento y la consolidación de personal investigador.

Sin duda la gestión impone una importante carga burocrática a todo el personal. Muchas de las gestiones vienen impuestas por las entidades financiadoras y por lo tanto no dependen de nosotros, sin embargo, sí que hay procedimientos que pueden ser simplificados. Evaluar los procedimientos internos, asignar correctamente las tareas v establecer directrices claras pueden avudar a agilizar la burocracia.

Desde tu papel como director de un centro de este nivel, ¿falta financiación? ¿es fácil cumplir con todos los objetivos estratégicos del centro? ¿Qué se podría meiorar respecto a la financiación de I+D+I en España y cómo podría hacerse esto?

Comparando con otros países del entorno, la financiación en España está por debajo de la media europea. Sin embargo, en el momento actual, gracias a los fondos de recuperación, estamos accediendo a financiación extra que sin duda va a avudar a cumplir los obietivos del centro, gracias a que va a permitir la contratación de personal y desarrollar un mayor número de proyectos. No es fácil cumplir con los objetivos estratégicos ya que para conseguirlo debemos alcanzar una serie de metas: captación de financiación, publicaciones, tesis, divulgación, patentes, ... que debemos aumentar año a año.

Respecto a la financiación en I-D-I en España, además del incremento de la misma para converger hacia el porcentaje del PIB que destinan otros países europeos, está la regularidad de las convocatorias. Es mucho más efectivo disponer de una financiación estable en el tiempo que unos años mucha y otros poca. Es fundamental que las fechas de las convocatorias estén regularmente establecidas y fijadas en periodos de varios años.

Se habla mucho de la falta de vocaciones docentes e investigadoras ¿Qué consejos le darías a un/a joven graduado/a o y a doctor/a que desea continuar su travectoria científica?

Es cierto que faltan vocaciones y se nota en las dificultades que tenemos para encontrar gente, tanto para trabajar en proyectos como para hacer la tesis. Esto puede ser porque al finalizar los estudios se orientan más a la empresa, viendo en muchos casos a la investigación como una carrera larga y poco segura. Animaría a los estudiantes y los jóvenes graduados a que aprovechen las oportunidades que se ofrecen, tanto desde las universidades con los programas de prácticas, TFG, TFM, ... como desde el CSIC con los programas JAE, o contratos a cargo de proyectos, a que se incorporen en un grupo y descubran qué es la investigación. Seguramente en muchos casos despertaría su vocación. Para los jóvenes doctores les diría que no pierdan la pasión por la investigación y que recuerden que investigar no es solo publicar, también tenemos que divulgar, hacer transferencia, formar, etc.

Fabian, te agradecemos enormemente tu tiempo y disponibilidad. Muchas gracias por haber compartido con nosotr@s estas reflexiones tan interesantes.

Índice de abstracts XVI Reunión GEC 2023

Tecnologías para la generación sostenible de energía ORALES

- Producción de Syngas a partir de residuos de bosque de pino mediante el proceso CLG en una unidad de 50 kWt
- 2. Valorización de purines porcinos para producción de Syngas/Hidrógeno con captura de CO₂ mediante el proceso de Chmical Looping Gasification **10**
- 3. Comparación de transportadores de oxígeno basados en Cu y Fe para el proceso BCLG______12
- 4. Desarrollo de materiales para el proceso CO₂ Splitting _____ 14
- 5. Estudio cinético de la producción de higrógeno mediante gasificación con vapor de agua de carbonizados de origen lignocelulósico ______16
- 6. Producción de hidrógeno renovable con captura de CO₂ a partir de gases de proceso en biorrefinerías ______ 18
- Formación y evolución del coque en el proceso de pirólisis y reformado catalítico con vapor en línea de biomasa 20
- 8. Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica residual para usos energéticos: potencial energético del piro-gas 22
- Proceso de metanación mejorada: optimización de las condiciones de operación para la producción de biometano
 24
- 10. Escaldo de un proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O
- 11. Catalizadores Ni-Ce-Mg soportados sobre carbón derivado de celulosa (CDC) estructurados sobre micronolitos metálicos para la metanación de O₂ _____ 28
- 12. Hidróxidos de Fe y Co dopados con P soportados sobre una matriz carbonosa dopada con N para la reacción de evolución de oxígeno 30
- 13. Materiales compuestos de carbono dopado con nitrógeno y cobalto y cobre como catalizadores bifuncionales 32
- 14. Elctrocatalizadores basados en materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa con la incorporación de hierro para la ORR, OER y HER ______ 34
- 15. Desarrollo de aerogeles FE/C como electrocatalizadores para la reacción de reducción del oxígeno ______ 36

POSTER

- 1. Combustión de biomasa pino con dos transportadores de oxígeno magnéticos basados en óxido de cobre _____ 38
- 2. Catalizadores bimetálicos de Fe y Ni para Chemical Looping Reforming de Glicerol 40
- Descomposición catalítica de metano y biogás utilizando un mineral de hierro como catalizador: influencia de las condiciones de operación y de los tratamientos fisicoquímicos
 42
- Cobalto atómicamente disperso en carbón poroso dopado con nitrógeno a partir de la carbonización de ZIF-8 para la ORR ______4

Tecnologías para la generación sostenible de energía POSTER

- N-CNT dopados con metales de bajo costo a de oxígeno
- 6. Producción electroquímica selectiva de hidróg en xerogeles de carbono
- 7. Revalorización de residuos de la industria catalizadores bifuncionales para celdas de co
- 8. Carbones nitrogenados como soportes de ca ácido fórmico vía hidrogenación de CO₂
- 9. Purificación de biogás mediante adsorción c hojas de piña: evaluación de la capacidad de
- Evaluación de diferentes catalizadores par reformado de biogás con captura in-situ de C
- 11. Modelización cinética de la gasificación con naturaleza
- 12. Energía renovable con residuos de biomasa d Gestión sostenible con procesos térmicos de
- 13. Las cenizas de combustión de carbón como Comparativa con otras cenizas y residuos ind

Preparación y caracterización de materiales de carbono ORALES

- 1. Caracterízación mediante espectroelectro serigariados modificados con diferentes mate
- 2. Síntesis de aerogeles de carbono dopado aplicaciones electroquímicas
- 3. Materiales de carbono sostenibles como combustible tipo PEM
- Electrocatalizadores basados en ftalocianin obtenido electroquímicamente. Análisis me acoplada a la célula electroquímica
- 5. Carbones activados a partir de lodos de dep citostáticos
- 6. Mejora del biogás con adsorbentes carbo biomásicos de la industria alimentaria en Astr

POSTER

26

- 1. Hypercrosslinked aromatic polymers from low
- Del oro verde al oro negro: materiales de car cáscaras de pistacho
- 3. Espumas de carbono decoradas con nanopa
- 4. Monolitos de carbono sostenibles con porosio

	16
geno verde con materiales basados 4	18
vinícula para su utilización como ombustible5	50
atalizadores para la producción de 5	52
con un carbón activado a base de adsorción5	54
ra la producción de H₂ mediante CO₂ 5	56
n vapor de biomasas de diferente 5	58
de la industria alimentaria asturiana. e pirólisis6	60
fuente secundaria de tierras raras. dustriales y mineros6	62

s con materiales grafénicos para electrocatalizadores en pilas de nas metálicas y óxido de grafeno ediante espectrometría de masas 72 uradora: adsorción de compuestos 74 onosos procedentes de residuos urias 76	eriales de carbono	64
electrocatalizadores en pilas de 70 nas metálicas y óxido de grafeno ediante espectrometría de masas 72 uradora: adsorción de compuestos 74 onosos procedentes de residuos urias 76	s con materiales grafénicos para	68
nas metálicas y óxido de grafeno ediante espectrometría de masas 72 uradora: adsorción de compuestos 74 onosos procedentes de residuos urias 76	electrocatalizadores en pilas de	70
uradora: adsorción de compuestos 74 onosos procedentes de residuos urias76	nas metálicas y óxido de grafeno ediante espectrometría de masas	72
onosos procedentes de residuos urias76	uradora: adsorción de compuestos	74
	onosos procedentes de residuos urias	76

v-value coal tar products	78
bono altamente porosos a partir de	
· · ·	80
rticulas de plata	82
dad jerarquizada	84

Preparación y caracterización de materiales de carbono POSTER

5.	Efecto textural de la reactividad en CO2 de espumas de sacarosa	86
6.	Dopado in-situ con fósforo de espumas de carbono	88
7.	Producción de ecopolímeros mediante metodología Sol-Gel	90
8.	Preparación de "Carbon Quantum Dots" a partir de residuos cítricos	92
9.	Transforming low value coal tar derived products into chemically activated carbons	94
10.	Valorización de subproductos lignocelulósicos del procesamiento de la madera para la producción de bioadsorbentes	96
11.	Estudio petrográfico y geoquímico de la contaminación industrial de la ría de Avilés (Asturias, España)	98
12.	Diseño de materiales mediante metodología Sol-Gel asistida con microondas	100
13.	Physically activated carbons from hypercrosslinked polymers for wastewater remediation	102
14.	Síntesis electroquímica en un paso de material compuesto de grafeno y polianilina y su estudio como electrocatalizador	104
15.	Xerogeles de carbono dopados con grafeno y nitrógeno con potencial catalítico bi-funcional para la electro-reducción de oxígeno acoplada a electro-fenton	106
16.	Desarrollo de filtros basados en carbones activados para la eliminación de etileno	108
17.	Síntesis de micropartículas de bentonita-xerogeles de carbono dopados con N para la adsorción de cationes en solución acuosa	110
18.	Producción de carbones activos a partir de distintos tipos de biomasa lignocelulósica residual: comparativa de comportamiento en la adsorción de contaminantes acuosos	112

Nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados (1D, 2D, 3D)

ORALES

1.	Tratamiento de desulfuración de óxido de grafeno	114
2.	Co-doping de grafeno con heteroátomos de N y S mediante tratamientos rápidos, sin disolventes y de bajo consumo energético basados en plasmas mixtos	116
3.	Síntesis verde de MIL-101(Cr)-SO₃H	118
4.	Influencia de la concentración de Fe en la descomposición de metano con catalizadores Fe-Mg-Al	120
5.	Tratamiento de membranas de óxido de grafeno mediante intercalación de aminas y su aplicación en la filtración de efluentes textiles	122
6.	Síntesis por deposición química en vapor de materiales carbonosos sobre óxidos de perovskita para la reacción de reducción de oxígeno	124

Nanomateriales, materiales compuestos y materiales avanzados (1D, 2D, 3D) POSTER

- 1. Optimización de la funcionalización no cov Efectos del disolvente
- 2. Autoensamblaje de complejos de paladio e superficies de nanotubos de carbono
- 3. Synthesis and desolvation of an IRON-SOC-N
- 4. Exfoliación térmica de nitruro de carbono grat
- 5. Fabricación aditiva de materiales de carbono de procesos
- 6. Pinturas a base de cal modificadas con mater almacenamiento de CO₂ en zonas urbanas
- 7. Preparación de membranas de óxido de gr para la filtración de contaminantes en medio a
- 8. Obtención de grafeno funcionalizado con g electroquímica para su utilización en almacer

valente de superficies grafénicas.	126
en DNA monocatenario anclado a	128
MOF	130
fítico para fotólisis de agua	132
o poroso 3D para la intensificación	134
riales carbonosos para la captura y	
refere heie diferentee condicionee	136
	138
grupos fosfato mediante una ruta namiento de energía	140



Producción de Syngas a partir de residuos de bosque de pino mediante el proceso CLG en una unidad de 50 kWt

O. Condori*, A. Abad, J. Adánez, M.T. Izquierdo, L.F. de Diego, F. García-Labiano

Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB-CSIC)

oecondori@icb.csic.es

Palabras clave: chemical-looping gasification, gas de síntesis, biomasa.

Introducción

El proceso Biomass Chemical-Looping Gasification (BCLG) es una tecnología prometedora e innovadora que permite la producción de un gas de síntesis con bajo contenido de alguitranes y libre de nitrógeno a partir de biomasa. A escala industrial, este proceso opera en condiciones auto-térmicas y no precisa una Unidad de Separación de Aire (ASU) que habitualmente es necesaria en procesos de gasificación convencionales. Además, este proceso implica una separación intrínseca del CO2 y el nitrógeno del aire, evitando emisiones de CO2 a la atmósfera. Por otro lado, siguiendo el concepto de bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS), la combinación del proceso BCLG con el almacenamiento de CO2 tiene el potencial de lograr emisiones netas negativas de CO2 a la atmósfera debido a que las plantas lo absorben a medida que crecen [1]. El proceso BCLG utiliza dos reactores de lecho fluidizado circulante interconectados: un reactor de oxidación (RO) y un reactor de gasificación (RG). La clave del proceso radica en la composición del material de lecho, denominado transportador de oxígeno (TO), que principalmente se basa en óxidos metálicos y se encarga de transportar el oxígeno y el calor necesario para la gasificación de la biomasa desde el RO al RG [2]. El objetivo del estudio es evaluar diversos aspectos que afectan el rendimiento del proceso BCLG en una unidad de 50 kWt en continuo. Entre dichos factores están la temperatura (T), el ratio $\alpha(geno/biomasa(\lambda) y)$ el tiempo medio de residencia de sólidos en el RG (tmr, RG). Por otro lado, se analizó el impacto del tamaño de partícula de la biomasa y el uso de un separador de carbono (SC) como gasificador secundario.

Experimental

La experimentación se realizó en una unidad BCLG que se operó a escala de 20 kWt (Figura 1) y equipada con un sistema de análisis de gases en continuo y muestreo de alquitranes para posterior análisis mediante GC-MS. Se empleó residuo de bosque de pino (PFR) como biomasa en forma de pellets y también como partículas molidas de 1-2 mm. Como TO se utilizó ilmenita, un mineral de Fe y Ti con alta resistencia mecánica y bajo coste.

Resultados y discusión

Los resultados abarcan 15 horas de operación BCLG en continuo donde se evaluó el efecto de diversas variables de operación (T, λ y $t_{mr,RG}$) sobre el desempeño del proceso. Se estudió la influencia del tamaño de partícula de biomasa alimentada sobre la capacidad de separación del SC y el comportamiento de este dispositivo como gasificador secundario para incrementar la conversión del char en la unidad. Entre los parámetros utilizados para describir el comportamiento del proceso se definieron la conversión de char (*Xchar*) y el rendimiento a gas de síntesis (*Ysg*) o a hidrocarburos ligeros (*Yhc*); ver Figura 2.











La *Xchar* se vio mejorada a altas temperaturas y con t_{mr} , *RG* más prolongados, conduciendo a una mayor producción de H₂ y CO en la unidad, es decir, mayor Ysg. El SC mostró ser ineficaz para separar las partículas de char sin convertir de las partículas de ilmenita en todos los casos, limitando la *Xchar* del proceso. Sin embargo, la *Xchar* se mejoró usando biomasa con un menor tamaño de partícula o usando el SC como gasificador secundario, lo que contribuyó notoriamente a aumentar la conversión del combustible. Por otro lado, el Ysg estuvo influenciado por el ratio λ , cuyo aumento provocaba la combustión de una fracción mayor del gas de síntesis, generando mayor contenido de CO₂ en el gas producto. Además de CO y H₂, el gas producto contenía una cierta cantidad de CH₄ e hidrocarburos ligeros (C₂-C₃), que se vieron poco afectados por la variación de las condiciones de operación. El contenido de alquitranes en el gas producto fue alrededor de 4.5 g/kg de biomasa seca, mejorando los resultados obtenidos en procesos de gasificación convencional gracias al uso de la ilmenita como TO.

Conclusiones

Se llevó a cabo la operación en continuo de una unidad BCLG a escala de 20 kWt obteniendo un gas de síntesis de alta calidad, libre de nitrógeno y con bajo contenido de alquitranes. La unidad mostró un correcto funcionamiento, obteniendo resultados útiles para el escalado del proceso BCLG. La ilmenita mostró un buen desempeño como TO tras las 15 horas de gasificación en continuo.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto CLARA (Chemical Looping gAsification foR sustainAble production of biofuels), financiado por el Programa Marco de Investigación e Innovación Horizon 2020 de la UE (acuerdo de subvención No 817841).

Referencias

^[1] T. Mattison et al., Negative emissions of carbon dioxide through chemical-looping combustion (CLC) and gasification (CLG) using oxygen carriers based on manganese and iron, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, vol. 25, no. 4, pp. 497-517, 2020.

^[2] O. Condori et al., Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kWth scale, Fuel, vol. 344, p. 128059, 2023.



Valorización de purines porcinos para producción de Syngas/ Hidrógeno con captura de CO₂ mediante el proceso de **Chemical Looping Gasification**

Yldeney Domingos*, Alberto Abad, Margarita de Las Obras Loscertales, María T. Izquierdo, Pilar Gayán

Instituto de Carboquímica, (ICB-CSIC), c/Miguel Luesma, 4. 50018. Zaragoza. España

ysilva@icb.csic.es

Palabras clave: Estiércol porcino; Chemical Looping gasification; Captura de CO2.

Introducción

La conversión termoquímica del estiércol porcino mediante tecnologías de captura de CO₂ como Chemical Looping Gasification (CLG) es una opción interesante para la obtención de bioenergía [1] y también para la solución de algunos problemas ambientales relacionados con este residuo. El proceso CLG obtiene gas de síntesis (H₂ y CO) por medio de la gasificación y oxidación parcial de un combustible, el cual puede ser utilizado para la producción de biocombustibles, productos químicos o hidrógeno verde. Este proceso utiliza dos reactores interconectados con un transportador de oxígeno (óxido metálico) circulando entre ellos, permitiendo la oxidación parcial del combustible sin contacto directo entre el combustible y el aire.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de las principales variables de operación (temperatura, agente de fluidización y relación oxígeno/combustible) en una unidad CLG de 1.5 kWt sobre la captura de CO₂ y la distribución de los alquitranes y de compuestos nitrogenados (N₂, NH₃, NOx) para la producción de syngas en el proceso CLG.

Experimental

En este trabajo se realizaron 35 horas de operación en una planta CLG de 1.5 kWt; ver Figura 1. Se utilizó el residuo sólido del purín como combustible, vapor de agua o CO₂ como agentes de gasificación y medio de fluidización, un transportador de oxígeno basado en Cu (14% CuO) con un diámetro de partícula de 100-300 μ m [2] y diferentes relaciones oxígeno/combustible (λ = 0.2, 0.3 y 0.4) a 900 °C.



Figura 1. Esquema de la planta 1.5 kWt del ICB-CSIC para combustibles sólidos.

Resultado y discusión

Como se puede observar en la Figura 2, la composición de gases a la salida del reactor de reducción a 900 °C se ve afectada por el tipo de agente de fluidización y por la relación oxígeno/combustible. Al utilizar como agente de fluidización vapor de agua se obtiene una mayor producción de H₂ en relación al CO y ocurre lo contrario al utilizar CO₂. Además, valores más bajos de λ, los cuales se corresponden con un menor transporte de oxígeno, conllevan a la producción de gas de síntesis de mayor calidad, alcanzando mayores concentraciones de CO y H₂.



Un aumento en la proporción de oxígeno/combustible conlleva un aumento de la fracción de carbono convertida en el fuel reactor, es decir de la eficacia de captura de CO₂; ver Figura 3. Así mismo, el uso de H₂O en lugar de CO₂ permite obtener mayores eficiencias de conversión de carbono.



Eficacia de captura (%)

Figura 2. Composición del gas a la salida del reactor de reducción

Con respecto a las emisiones de compuestos nitrogenados, se observó una conversión mayoritaria del N presente en el purín a N₂. Así, la distribución de esos compuestos siguió el orden: N₂>NH₃>NO>NO₂>>N₂O. No obstante, estos productos no son emitidos a la atmósfera ya que se encuentran en la corriente capturada de CO2. El análisis de los alquitranes producidos mostró que el principal producto generado era el naftaleno, seguido del benceno, el acenaftileno, el indeno y el fenantreno, variando su cantidad total de 0.22 a 0.63 g/ m³ (STP).

Conclusiones

El proceso CLG es una buena alternativa para la valorización energética del residuo de purín de cerdo y para producción de gas de síntesis, obteniéndose elevadas eficacias de captura de CO₂ con una conversión mayoritaria del N en el purín a inocuo N₂ y con la producción de gas de síntesis de alta calidad sin emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto I+D+i SWINELOOP (PID2019-106441RB-I00). Y. Domingos agradece al MICIN el contrato Pre Doctoral PRE-092769, ambos financiados por MCIN/ AEI/10.13039/501100011033.

Referencias

^[1] Mendiara T, García-Labiano F, Abad A, Gayán P, de Diego LF, Izquierdo MT, Adánez J. 2018. Applied Energy, 232, 657-684.

^[2] Forero Amórtegui, Carmen Rosa (2011). Combustión de gas con captura de CO2 mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO (Tesis Doctoral). Universidad de Zaragoza.



Figura 3. Efecto del agente de gasificación y de la relación oxígeno/combustible sobre la eficacia de captura de CO2



Comparación de transportadores de oxígeno basados en Cu y Fe para el proceso BCLG

I. Samprón*, F. García-Labiano, L.F. de Diego

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza

isampron@icb.csic.es

Palabras clave: Gasificación de biomasa, Chemical Looping, Captura de CO2.

Introducción

La gasificación de biomasa mediante procesos de Chemical Looping (BCLG) permite la producción de gas de síntesis renovable que puede ser utilizado para la obtención de numerosos productos como diésel, gasolina, metanol o amoniaco. La tecnología BCLG se basa en el uso de un transportador sólido de oxígeno que circula entre dos lechos fluidizados interconectados, donde se produce de manera separada la gasificación de biomasa y la generación de energía requerida por la propia gasificación, obteniendo un gas de síntesis de alta pureza sin dilución en N_2 y sin el uso de O_2 puro. En este trabajo se estudió el efecto de cuatro transportadores de oxígeno sintéticos sobre la composición del gas de síntesis y la formación de alquitranes en una unidad BCLG de 1.5 kWt operando en continuo. Las partículas de transportador frescas y usadas se caracterizaron para determinar su vida útil.

Experimental

Se utilizaron tres materiales con 10, 20, 25% de Fe₂O₃ impregnado sobre alúmina (FeAI) y un sólido 14% CuO impregnado sobre Al₂O₃ (Cu14Al). Los experimentos se realizaron en una unidad BCLG de 1.5 kWt. Una información detallada de la unidad se puede encontrar en Samprón y col. 2020 [1].

Resultado y discusión

Se llevaron a cabo un total de 200 h de operación en la planta piloto de 1.5 kWt, de las cuales 130 h correspondieron a gasificación de astilla de pino. En la Figura 1 se muestra el efecto de la relación oxígenocombustible, λ , sobre la composición de gases con los cuatro transportadores de oxígeno a la temperatura de gasificación de ~930 °C.



Figura 1. Efecto de λ sobre la composición de gases (a) sólidos de Fe (b) sólido de Cu.

Los transportadores de oxígeno estudiados presentaron tendencias similares en la composición de gases. El aumento de λ causó la reducción de la concentración H₂ y CO y aumentó la generación de CO₂ como consecuencia de una mayor trasferencia de oxígeno. Si bien la relación oxígeno-combustible no tuvo un efecto significativo sobre el CH₄, los experimentos realizados con el sólido basado en Cu presentaron una menor concentración de CH₄ a todas las λ , dando lugar a una mayor generación de H₂ y CO (Figura 2b). De este modo, se infiere que el transportador basado en Cu posee actividad catalítica sobre la reacción de reformado de metano.

En la Figura 2 se muestra el efecto de la temperatura sobre varios parámetros de gasificación operando en condiciones autotérmicas (λ ~0.3).

El aumento de la temperatura de 820 °C a 930 °C elevó la velocidad de gasificación de char, aumentando la generación de gas de síntesis para los cuatro transportadores. No obstante, el rendimiento a gas de síntesis obtenido con el transportador basado en Cu fue mayor (1.14 Nm³ por kg de biomasa seca) debido a que el



aumento de la temperatura favoreció el efecto catalítico del transportador sobre el reformado de CH4 (Figura 2b). Asimismo, la temperatura provocó una reducción notable en la generación de alguitranes para todos los transportadores. El valor más bajo de alguitranes en el gas de síntesis se obtuvo con el transportador basado en Cu (0.35 g por kg de biomasa seca).





La vida útil de los sólidos se determinó a partir de su resistencia a la atrición. Los transportadores FeAl mostraron vidas medias de entre 100 y 900 h, aumentando esta cuanto menor fue el contenido en Fe₂O₃. Por el contrario, el transportador Cu14AI, alcanzó una vida media de 8000 h debido a que su par redox Cu⁰/ Cu₂O evita cambios en la estructura del sólido derivados de la interacción entre el Cu y la alúmina. Asimismo el Cu14Al mantuvo su reactividad y capacidad de transporte durante toda la campaña.

Conclusiones

Los transportadores basados en Fe y Cu muestran tendencias similares cuando se varían las condiciones de operación. No obstante, el transportador de oxígeno basado en Cu permite maximizar la generación de gas de síntesis y reducir el contenido en alquitranes, siendo el más adecuado para el proceso BCLG.

Agradecimientos

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i "CO2SPLIT", PID2020-113131RB-I00, financiado por MICIN/ AEI/10.13039/501100011033. I. Samprón agradece al MICIU la concesión de la ayuda predoctoral PRE2018-086217.

Referencias

^[1] Samprón I, de Diego LF, García-Labiano F, Izquierdo MT, Abad A, Adánez J. Biomass Chemical Looping Gasification of pine wood using a synthetic Fe2O3/Al2O3 oxygen carrier in a continuous unit, Bioresource Technology, 2020; 316:123908.





Desarrollo de materiales para el proceso CO₂ Splitting

Alberto O. García-Domínguez*, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Arturo Cabello, María T. Izquierdo

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

agarcia@icb.csic.es

Palabras clave: CO₂ Splitting, Fischer-Tropsch, transportador de oxígeno, aglomeración

Introducción

El Pacto Verde de la UE prevé alcanzar la neutralidad climática en 2050. Esto significa una transición de los combustibles fósiles a las fuentes de energía renovables y de una economía basada en el carbono a una basada en el hidrógeno. Esto es muy importante para sectores que dependen de combustibles con alta densidad energética, como la aviación. La mejor solución a corto plazo es el uso de bio-queroseno, porque así la aviación continúa haciendo uso de la infraestructura actualmente existente, reduciéndose los costes de la transición [1]. Sin embargo, hoy en día, la producción de queroseno sintético adolece de una baja eficiencia de proceso y unos costes elevados. Para abordar este problema se propone la implementación de un nuevo proceso de Chemical Looping, CO₂ Splitting (CO2SPLIT), para obtención de CO a partir de CO₂ e H₂ verde como ruta para la producción de biocombustibles a través del proceso de síntesis Fischer-Tropsch (F-T) [2].

El principio del proceso CO2SPLIT es similar al del proceso conocido como Chemical Looping Combustion (CLC) [3], pero el proceso CO2SPLIT utiliza tres reactores en lugar de dos. En el Reactor de Reducción (RR), el transportador de oxígeno (TO) se reduce con H₂ verde. El TO reducido pasa al Reactor de CO₂ (RC) donde es parcialmente oxidado con CO₂, generándose CO que se utilizará en la relación H₂/CO adecuada para el proceso F-T. Finalmente, en el Reactor de Oxidación (RO) el TO se oxida completamente con aire, quedando preparado para un nuevo ciclo.

El reto dentro del proceso de CO2SPLIT es encontrar un transportador de oxígeno, que además de poseer buenas características físicas, como alta dureza mecánica, ha de poseer una elevada reactividad en las diferentes reacciones, dar una alta conversión y evitar la tendencia a la aglomeración. En este trabajo se han estudiado TOs basados en Fe.

Experimental

Se prepararon una serie de TOs que como fase activa poseen Fe₂O₃ (17 %wt) soportada sobre una serie de óxidos metálicos como ZrO₂ (Zr/Fe), una mezcla de MgO y CaO (MgCa/Fe), hidrotalcita comercial dopada con Zr (20 %wt ZrO2) (HT-Zr/Fe-c) y una mezcla de MgO, MgAl₂O₄ y ZrO₂, denominada hidrotalcita sintética (HT-Zr/Fe-s), en un intento de imitar la composición de la hidrotalcita comercial calcinada a alta temperatura.

El método utilizado para la preparación de los TOs fue la mezcla másica, en la que se mezclaron y molieron las cantidades apropiadas de Fe_2O_3 y el soporte. Las mezclas resultantes se humedecieron con agua destilada para luego ser calcinadas en horno mufla durante 6 h a 1000 °C. Finalmente se tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 100-300 µm.

Las muestras fueron caracterizadas midiendo su resistencia mecánica con un dinamómetro y estudiando su reactividad mediante análisis termogravimétrico (ATG). Algunos de los materiales fueron analizados en un reactor discontinuo de lecho fluidizado (LF) para observar su tendencia a la aglomeración. Para el análisis en LF se incluyeron también una hematita y un residuo (Ferrosorp) que habían sido previamente estudiados por el grupo, dado buenos resultados en procesos de CLC.

Resultado y discusión



Figura 1. Etapa de reducción con H₂ en ATG. T= 900 °C.



Figura 2. Etapa de oxidación con CO₂ + CO y con aire diluido (10% O₂) en ATG. T= 900 °C.



Puede observarse en la Figura 1 que las velocidades de reducción fueron altas y muy similares para todos los materiales preparados. El grado de conversión de reducción dependió del grado de oxidación, el cual se muestra en la Figura 2. Puede verse en esta Figura 2 que el material que mayor conversión alcanzó en el proceso de oxidación fue Zr/Fe, alcanzando una conversión cercana al 70% durante la oxidación con CO₂ + CO y del 100% después de la oxidación con aire. Le siguió HT-Zr20/Fe-s, HT-Zr/Fe-c y MgCa/Fe. Sin embargo, aunque Zr/Fe se convirtió hasta casi un 70% durante la oxidación con CO2, la reacción fue algo más lenta que en el caso de MgCa/Fe y HT-Zr/Fe-s. Por último, se observó que la velocidad de reacción de HT-Zr20/Fe-c fue similar a la de Zr/Fe, pero alcanzándose una conversión del 50%, similar a las alcanzadas por MgCa/Fe y HT-Zr/Fe-s.

Zr/Fe y HT-Zr/Fe-c fueron estudiados en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. MgCa/Fe fue descartado del estudio ya que se observó que se degradaba rápidamente con el tiempo. Se observó que HT-Zr/Fe-c, comenzaba a aglomerar tras 23 ciclos de operación. Por el contrario, Zr/Fe no presentó importantes signos de aglomeración tras 25 ciclos de operación.

Por último, tanto la hematita como el residuo aglomeraron a los pocos ciclos de operación, incluso habiendo sido diluidos mediante mezcla con diferentes materiales inertes como arena, Al₂O₃ o SiC.

Conclusiones

El transportador de oxígeno Zr/Fe es un material prometedor para el proceso de CO2SPLIT, ya que presenta alta conversión, elevada reactividad y baja tendencia a la aglomeración.

Agradecimientos

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i "CO2SPLIT", PID2020-113131RB-I00, financiado por MICIN/ AEI/10.13039/501100011033. A. García-Domínguez agradece al MICIN y al FSE+ la concesión de la ayuda predoctoral PRE2021-098211.

Referencias

^[1] de Juniac, A. Passenger Numbers to Hit 8.2bn by 2037; 2018. https://airlines.iata.org/2018/11/26/passengernumbers-hit-82bn-2037-iata-report#:~:text=The%20amount%20of%20air%20travelers,behind%20the%20continued%20 strong%20growth.

^[2] Chiaramonti, D.; Prussi, M.; Buffi, M.; Tacconi, D. Sustainable Bio Kerosene: Process Routes and Industrial Demonstration Activities in Aviation Biofuels. Appl Energy (2014), 136, 767–774.

^[3] Adánez, J.; Abad, A.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; de Diego, L.F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. Prog Energy Combust Sci (2012), 38(2), 215–282.



XVI REUNIÓN



Figura 1. Valores de conversión (X) frente a tiempo de reacción (t) experimentales ypredichos por el modelo cinético RPM con efecto catalítico para la gasificación: a) de carbonizado de biomasa TC a diferentes temperaturas y, b) de diferentes carbonizados de biomasas a 900 °C.

Conclusiones

Los resultados sugieren que el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es el modelo de poro aleatorio con contribución en paralelo del efecto catalítico de los álcalis presentes en la materia inorgánica. El modelo desarrollado permite predecir la conversión del sólido y la producción de hidrógeno, así como la composición del gas de salida bajo distintas condiciones de operación para los cuatro carbonizados obtenidos.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos RTI2018-097555-B-100, PID2022-140844OB-I00 y TED2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "Next GenerationEU"/PRTR.

Estudio cinético de la producción de higrógeno mediante gasificación con vapor de agua de carbonizados de origen lignocelulósico

Nerea Rivas-Márquez*, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga nerearivasmarguez@uma.es

Palabras clave: biomasa, vapor de agua, gasificación, reactividad.

Introducción

La demanda de hidrógeno ha aumentado considerablemente en las últimas décadas y se prevé que para 2050 se precisen 500 millones de toneladas, principalmente debido a su aplicación como vector energético. El suministro de este hidrógeno proviene, casi en su totalidad, del reformado húmedo de gas natural y otros recursos fósiles. Resulta, por tanto, de vital importancia encontrar una alternativa renovable, con capacidad de reducción de CO₂, que contribuya a la neutralidad climática. En este sentido, una opción prometedora sería la gasificación de biomasa (recurso renovable de alta disponibilidad y bajo coste) con vapor de agua, para obtener una amplia variedad de productos primarios, como el gas de síntesis, o secundarios, como combustibles y productos químicos de alto valor añadido. Debido a la diversidad de biomasa existente, es importante adquirir conocimientos sobre la reactividad de los sólidos carbonosos y la cinética de la reacción, que se relacionan, intrínsecamente, con las condiciones de operación y las características de la biomasa. Por tanto, el objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo de un modelo cinético para la gasificación con vapor de agua de los carbonizados de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica, para maximizar la producción de hidrógeno.

Experimental

Se han evaluado cuatro tipos de biomasa residual lignocelulósica (cáñamo (TC), hueso de aceituna (HA), cáscara de almendra (CA) y cáscara de almendra lavada con una disolución acuosa diluida de HCI (CAL)) como materia prima para la gasificación con vapor de agua Los carbonizados correspondientes se obtuvieron mediante pirólisis convencional en un reactor de lecho fijo, a una temperatura de 800 °C durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A continuación, estos carbones se gasificaron con un 30 %v de vapor de agua en un reactor de lecho fijo de corriente descendente, en un rango de temperatura entre 800 - 900 °C, hasta conversión completa. La evolución de CO, CO₂, CH₄ e H₂ se analizó de forma continua empleando un detector de infrarrojos, Siemens Ultramat 23 y Calomat.

Resultado y discusión

Teniendo en consideración la distribución de productos gaseosos y la pérdida de peso durante la reacción de gasificación, se llevó a cabo un estudio cinético del proceso empleando tres modelos gas-sólido representativos: i) el modelo volumétrico (VM), ii) el modelo de grano (GM) y, iii) el modelo de poro aleatorio (RPM). El modelo que mejor predice la reactividad de los carbones durante la gasificación con vapor de agua es aquel que considera un modelo de poro aleatorio, aunque la precisión del ajuste obtenido no fue del todo adecuada.

Por este motivo, se consideró la contribución en paralelo del efecto catalítico de la materia inorgánica contenida en el carbonizado. En este caso, se mejoró significativamente la precisión del modelo, en todos los casos, menos con el carbonizado de HA, donde la contribución del efecto catalítico es, prácticamente, despreciable, dado el bajo contenido de materia inorgánica que presenta (≈ 1 %m de cenizas en base seca).

En la Figura 1.a se representan las curvas de conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas para el carbonizado de TC, donde puede observarse la bondad del ajuste para el modelo RPM que tiene en cuenta el efecto catalítico. Además, la reactividad del sólido también se ve afectada sustancialmente por el contenido de álcalis de los diferentes tipos de biomasa, tal y como se expone en las curvas de conversión frente a tiempo a 900 °C para los diferentes carbonizados representadas en la Figura 1.b. A partir de estos resultados, se puede establecer el siguiente orden de reactividad para los correspondientes carbonizados: TC > CA > CAL > HA, que mantiene una relación directa con la cantidad de materia inorgánica que contienen, la cual está compuesta principalmente por K y Ca, que presentan un bien conocido efecto catalítico en el proceso de gasificación de estos sólidos carbonosos.

Por último, el seguimiento de la evolución de los gases permitió establecer la contribución de la reacción de water gas shift a la relación de H₂/CO, así como dilucidar el mecanismo de reacción más probable, obteniéndose un modelo cinético que considera la contribución catalítica de la materia inorgánica y que permite predecir la composición gaseosa y establecer las condiciones óptimas de producción de hidrógeno en el rango de condiciones estudiadas.



XVI REUNIÓN 22-25 OCTUBRE DEL GEC

Producción de hidrógeno renovable con captura de CO₂ a partir de gases de proceso en biorrefinerías

A. Vega*, F. Rubiera, C. Pevida, M.V. Gil

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain alejandra.vega@incar.csic.es

Palabras clave: Syngas, hidrógeno, captura de CO2, reformado, biorrefinería.

Introducción

En la actualidad nos enfrentamos a un nuevo escenario energético cuyo principal objetivo es la reducción del uso de combustibles fósiles. El hidrógeno como vector energético es una las opciones más prometedoras. Sin embargo, el beneficio medioambiental derivado de su utilización sólo se alcanza cuando éste procede de fuentes renovables, entre las que se incluye la biomasa. Las múltiples posibilidades de conversión de biomasa en biocombustibles y vectores energéticos han impulsado el desarrollo de biorrefinerías. En este contexto, el hidrógeno resulta esencial para la conversión de bioaceites, gas de síntesis o biogás en biocombustibles líquidos, por lo que es altamente demandado dentro de la biorrefinería. Este trabajo estudia la producción de hidrógeno mediante reformado catalítico con vapor con captura integrada de CO₂ (sorption enhanced steam reforming, SESR) de gases de proceso producidos en la propia biorrefinería. Se ha evaluado el efecto de la composición de syngas en la producción de biohidrógeno, utilizando mezclas de gases (H₂/CO/CH₄/CO₂) representativas de las típicamente producidas en procesos termoquímicos de conversión de biomasa que se integrarían en una biorrefinería.

Experimental

Los experimentos se realizaron en un equipo Microactivity Reference (PID Eng&Tech) con un reactor de lecho fluidizado. Como alimentación, se utilizó una corriente simulada de syngas con una concentración de H₂ del 30%vol, concentraciones de CO entre 10 y 40%vol, y concentraciones de CH₄ entre 10 y 30%vol (balance CO₂). Para llevar a cabo el proceso SESR se utilizó un catalizador tipo hidrotalcita sintetizado en el laboratorio con composición 1%Pd/20%Ni-20%Co [1]. Como sorbente de CO₂ se utilizó dolomía ártica con una pureza de CaMg(CO₃)₂ de 98.5%. A título comparativo, se realizaron experimentos de reformado convencional, sin captura integrada de CO₂ (SR, acrónimo del inglés steam reforming).

Resultado y discusión

En la Figura 1 se muestra el efecto de la variación de las concentraciones de CO y CH₄ en la producción de H₂. Para el proceso SESR, los resultados muestran que el rendimiento y la pureza de H₂ se mantienen constantes independientemente de las concentraciones de CO y CH₄ en el syngas. Además, los valores de pureza de H₂ son muy próximos a los de equilibrio. Esto indica que el sorbente captura todo el CO₂ de la fase gaseosa, favoreciendo la conversión del syngas para las diferentes concentraciones de gases combustibles estudiadas y mostrando la versatilidad del proceso para la producción de hidrógeno desde syngas procedente de diferentes fuentes.

En el caso del proceso SR de reformado convencional sin captura de CO_2 , la pureza de H_2 aumenta al incrementar la concentración de CO y de CH₄ en el syngas debido a la disminución de la concentración de CO₂, lo que favorece las reacciones de *water gas shift* y reformado. El incremento en la concentración de H₂al aumentar el porcentaje de CH₄ en el syngas es mayor que en el caso de CO debido a la mayor producción de H₂ por mol de gas combustible en el caso del metano.





Figura 1. Efecto de la concentración de CO y CH₄ en el syngas sobre la pureza (a, c) y rendimiento (b, d) de H₂ obtenidos en el proceso SESR. Condiciones: T = 600 °C; velocidad espacial = $2.4 \text{ L}(\text{CO+CH}_4)/\text{h}$ gcat; sorbente/catalizador = 20 g/g; syngas = $30\text{H}_2/30\text{CH}_4\%$ vol (balance CO₂) para el estudio del efecto del CO; syngas = $30\text{H}_2/40\text{CO}\%$ vol (balance CO₂) para el estudio del efecto del CH₄.

d)

Conclusiones

Las concentraciones y rendimientos de biohidrógeno obtenidas por el proceso SESR se mantienen constantes para el rango de concentraciones de CO y CH₄ en el syngas estudiadas. Esto es debido al incremento en la conversión gracias a la captura de CO₂ por el sorbente. Estos resultados muestran la flexibilidad que el efecto sorption-enhanced aporta al proceso de reformado permitiendo utilizar syngas con diferentes composiciones derivado de un amplio abanico de procesos de conversión de biomasa. Ello convierte el proceso SESR en una tecnología prometedora para la producción de H₂ in situ en biorrefinerías.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por los proyectos PID2020-119539RB-I00 y PCTI, Ref. IDI/2021/000060. A. Vega agradece la financiación otorgada por MICINN (FPI, PRE2021-098782), cofinanciada por el Fondo Social Europeo (FSE). M.V. Gil agradece la financiación del programa Ramón y Cajal a través de la ayuda RYC-2017-21937 financiada por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por FSE invierte en tu futuro.

Referencias

50

^[1] J. Fermoso, M. V. Gil, F. Rubiera, and D. Chen, "Multifunctional Pd/Ni-Co catalyst for hydrogen production by chemical looping coupled with steam reforming of acetic acid," ChemSusChem, vol. 7, no. 11, pp. 3063–3077, 2014.





XVI REUNIÓN



Figura 1. Evolución del contenido de coque vs. tiempo de reacción en las distintas posiciones axiales: (a) A1; (b) A2; y, (c) A3, y evolución vs. tiempo de reacción de la intensidad de las bandas de FTIR correspondiente a los distintos grupos funcionales depositados en el coque en (d) A1; (e) A2 y (f) A3.

Conclusiones

En la sección de entrada de lecho (A1) se deposita una mayor proporción de Coque I, siendo este contenido mayor en todas las posiciones del lecho a medida que avanza la reacción. Además, los compuestos oxigenados derivados de la pirólisis de serrín de pino se consideran los principales responsables de la generación de Coque I, que se deposita sobre las partículas de Ni y presenta además una naturaleza mayoritariamente oxigenada. En la sección de salida del lecho catalítico (A3), la corriente volátil condicionada por las diferentes reacciones secundarias de craqueo conduce a la formación de un coque más estructurado y mayor concentración de aromáticos y poliaromáticos (Coque II).

Agradecimientos

Este trabajo ha recibido el apoyo financiero de los proyectos RTI2018- 101678- B- I00, RTI2018-098283-J-I00 y PID2019-107357RB-I00.

Formación y evolución del coque en el proceso de pirólisis y reformado catalítico con vapor en línea de biomasa

E. Fernández^{1,2*}, M. Amutio¹, M. Artetxe¹, M. Olazar¹, G. López³

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P.O. Box 644-E48080, Bilbao, España

² Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo, España

³ IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, Bilbao, España

enara.fernandez@ehu.eus

Palabras clave: Pirólisis-reformado, hidrógeno, coque, biomasa.

Introducción

En el contexto de descarbonización en el que nos encontramos, la producción de H₂ verde a partir de biomasa puede ser llevado a cabo mediante diferentes rutas termoquímicas, entre las que destaca, el proceso de dos etapas de pirólisis y reformado con vapor en línea. Esta ruta permite el ajuste de las condiciones de operación en cada etapa, evitando así los problemas asociados tanto al manejo del bio-oil como su almacenamiento y vaporización, además de obtener altas proporciones de H₂ (11% en masa) en la corriente de salida. Por contra, la rápida desactivación del catalizador por deposición de coque empleado durante la etapa de reformado continúa siendo el principal reto de este proceso para su escalado industrial. Se hace por tanto imperativo comprender los mecanismos y principales compuestos responsables de la desactivación del catalizador (precursores de coque), así como conocer las principales causas de desactivación que tienen lugar durante las reacciones en el reformado con vapor.

Experimental

Este trabajo se ha llevado a cabo en una planta de laboratorio, que consta de un reactor *spouted bed* cónico (CSBR) dónde tiene lugar la etapa de pirólisis de serrín de pino a 500 °C y un reactor de lecho fijo para la etapa de reformado a 600 °C con un tiempo espacial de 20 g_{cat} min g_{volátiles}-1. Como catalizador para la etapa de reformado se ha empleado un catalizador comercial Ni/Al₂O₃ (ReforMax® 330 o G90LDP). Dado que el coque formado durante la etapa de reformado no se distribuye homogéneamente a lo largo de la posición axial del lecho fijo, se han utilizado mallas de acero para dividir el lecho en tres secciones del mismo tamaño (A1, A2, A3), además de analizar distintos tiempos de reacción (50, 100 y 150 min). Asimismo, se ha caracterizado el catalizador perteneciente a cada una de las secciones (TPO, espectroscopía de Raman, FTIR, respectivamente).

Resultado y discusión

Los resultados revelan que en la sección del lecho A1 el catalizador es suficientemente activo para permitir la conversión de los volátiles procedentes de la pirólisis de la biomasa, por lo que una pequeña proporción de compuestos oxigenados sin convertir llegan a la segunda (A2) y tercera sección (A3) del lecho catalítico (Figura 1(a), (b) y (c)). Así, la deposición de coque en la superficie del catalizador en la sección A1 tiene lugar para tiempos bajos de reacción (Coque I), siendo un coque con bajo grado de grafitización y una naturaleza principalmente oxigenada que se deposita preferentemente sobre las partículas de Ni (coque encapsulante). A medida que avanza la reacción (100-150 min), la velocidad de formación del Coque I disminuye, ya que éste evoluciona hacia un coque más estructurado que se deposita sobre el soporte (Coque II). Este último contiene una elevada fracción de compuestos aromáticos derivados de la pirólisis de la biomasa, principales precursores del Coque I (Figura 1 (d), (e) y (f)). La sección A2 muestra un grado de disposición parecido y un coque de composición similar al formado en la sección A1.

Sin embargo, tras 100 min de reacción, se observa una disminución en la actividad del catalizador relacionada con la formación de Coque II. Asimismo, la formación de este coque tiene lugar en mayor proporción que la correspondiente al Coque I en las secciones A1 y A2, mientras que en la A3 ambos porcentajes son similares debido a un cambio en la composición de la corriente de volátiles (reacciones de craqueo), lo que implica la deposición de un coque con mayor grado de aromatización (Figura 1).





XVI REUNIÓN

Tabla 2. Carga, eficiencias y potencia final de las fracciones de piro-gas obtenidas

	Piro-gas					
Tipo	Carga	Efici	encia	Pot. inic.	Pote	encia
de biomasa	(%)				fii	nal
		η _{térmica}	η _{eléctrica}	P_{mec}	P _{térmica}	Peléctrica
		(%)	(%)	(KW)	(KW _{term})	(KW elect)
Huesos aceituna	98,4	61,0	29,5	139,7	85,2	41,2
Huesos melocotón	89,5	56,4	26,9	127,1	71,7	34,2
Cáscara nuez	49,1	30,9	14,7	69,6	21,5	10,2
Cáscara avellana	52,6	33,1	15,8	74,7	24,7	11,8

Las materias primas de tipo "hueso" generaron un volumen superior de gas que las de tipo "cáscara" con mayor HHV, por lo que serían más adecuadas para su aprovechamiento en la generación de piro-gas para la obtención de energía térmica y electricidad.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en términos de rendimiento (caudal másico) y poder calorífico superior (HHV) fueron adecuados para el uso del piro-gas como alimentación de una central combinada de producción de calor y electricidad, siendo las materias primas de tipo "hueso" las que presentaron los mejores resultados.

Agradecimientos

Los autores de esta publicación agradecemos a la Diputación Foral de Gipuzkoa por financiar esta investigación mediante el Programa "Etorkizuna Eraikiz", convocatoria 2022).

Referencias

^[1] Agrifoglio A. PhD thesis. 2019. Modeling, Software Simulation and Preliminary Test of a Biomass Pyrolysis Pilot Plant. University of Catania. Electric Electronics and Computer Eng. Dep.

^[2] Agrifoglio A., Fichera A., Gagliano A., Volpe R. 2021. Energy analysis of a micro-cogeneration unit fed by biogas as a function of pyrolysis operating parameters, Comptes Rendus. Chimie, 24, S1, 39-55.

^[3] Micro central CHP Enerblue Industry. http://enerblu-cogeneration.com/en/product_models/301-rec2-40-g.html

Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica residual para usos energéticos: potencial energético del piro-gas

M. González Alriols^{1*}, E. Corro¹, N. Martelo¹, R. Volpe², M.M. Antxustegi¹

¹Grupo de Investigación "Biorefinery Processes, BioRP". Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco, UPV/EHU.

² Department of Electrical, Electronics and Computer Engineering, University of Catania, Catania, Italy.

maria.gonzalez@ehu.eus

Palabras clave: pirolisis, pirogas, central micro-CHP, potencial energético.

Introducción

Este trabajo analiza el potencial de los residuos agrícolas de tipo lignocelulósico como materia prima para obtener una fuente de energía en forma de pirogas mediante un proceso termoquímico (pirolisis). Se evaluó el poder calorífico del piro-gas y su potencial para alimentar un sistema micro combinado de calor y electricidad (micro-CHP). Estas plantas funcionan acoplando un motor de combustión interna recíproco que permite la recuperación de calor con un generador eléctrico, para generar simultáneamente energía térmica y eléctrica. En este estudio se recoge la comparativa entre residuos lignocelulósicos de tipo cáscara (nuez y avellana) y de tipo hueso (aceituna y melocotón).

Experimental

El equipo experimental utilizado para la conversión termoquímica de la biomasa mediante pirolisis ha sido una planta piloto de pirolisis ubicada en Catania (Italia) copropiedad del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica e Informática (DIEEI) de la Universidad de Catania, la industria "Plastica Alfa s.r.l." y el "Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)" de Catania. La puesta a punto de la planta piloto la realizó Antonio Agrifoglio para su trabajo de Tesis Doctoral [1]. La planta procesa biomasa lignocelulósica con un tamaño de particula de 2-4 mm, o pellet de 5x10 o 5x20 mm. El caudal es 30 kg/h y la temperatura puede variar entre 500 y 850°C. La velocidad de calefacción se ajusta entre 10 y 60 °C/min. El reactor utilizado es cilíndrico de tambor giratorio alimentado por un motor eléctrico externo. El reactor trabaja en atmósfera de nitrógeno para asegurar la ausencia de oxígeno necesaria en la pirolisis.

Resultado y discusión

Las materias primas seleccionada para este estudio han sido huesos de aceituna y melocotón junto con cáscaras de nuez y avellana. Un estudio previo sobre los rendimientos de productos de pirolisis (piro-gás, bioaceite y bio-carbón) en la planta piloto con estas materias primas trabajando a temperaturas comprendidas entre 500 y 900°C indicó que el rendimiento de la fracción gas aumenta con la temperatura. Por tanto, se seleccionó una temperatura de trabajo de 800 °C y se determinó el poder calorífico de la corriente de piro-gas como alimento de una central micro-CHP basando los cálculos en un trabajo previo [2], en base al modelo REC2-40G de la marca Enerblu Industry [3], con una potencia de salida total hasta 100 kWe, trabajando con una potencia eléctrica neta base de 43 kWe a carga completa, 22 kWe a media carga y a una temperatura de 800 °C. A dicha temperatura, los valores correspondientes a los flujos másico y volumétrico, y al poder calorífico superior de las fracciones de piro-gas obtenidas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Caudal másico, volumétrico, poder calorífico superior (HHV) y potencia mecánica disponible paralas fracciones de piro-gas obtenidas

	Piro-gas				
Tipo de bierree	1	Flujo	Poder calorífico	Potencia	
de blomasa –	Másico (kg/h)	Volumétrico (m ³ /h)	(MJ/kg)	(kW)	
Huesos aceit.	18,5	73,2	28,6	139,7	
Huesos meloc.	17,7	72,9	27,2	127,1	
Cáscara nuez	16,4	60,7	16,1	69,6	
Cáscara avellana	15,9	58,8	17,8	74,7	

De acuerdo con la potencia disponible, el modelo de micro central elegido (REC2-40G) trabaja al porcentaje de carga indicado en la Tabla 2, donde también se incluyen las eficiencias térmicas y eléctricas y las potencias térmica y eléctrica finales estimadas.



Proceso de metanación mejorada: optimización de las condiciones de operación para la producción de biometano

Y. García*, I. Martínez, G. Grasa

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

ygarcia@icb.csic.es

Palabras clave: metanación, óxido de calcio, absorción

Introducción

Actualmente, el gas natural es una de las principales fuentes de energía en todo el mundo. Sin embargo, la creciente preocupación por el calentamiento global relacionado con el uso masivo de combustibles fósiles y el correspondiente aumento en las emisiones de CO₂ a la atmósfera está promoviendo el interés hacia tecnologías alternativas para la producción de energía [1]. En este contexto, la metanación asistida con absorción de H2O (SEM, del inglés Sorption-Enhanced Methanation) se presenta como una tecnología para la producción de Gas Natural Sintético (GNS) a partir de energías renovables (i.e. H₂ obtenido a partir de la electrólisis del agua o a partir de gas de síntesis obtenido a partir de biomasa) [2]. Este proceso propone el uso de un absorbente para la eliminación in situ del H₂O producida por las reacciones de metanación. De esta forma, las reacciones de metanación se desplazan hacia la producción de CH₄, consiguiendo así trabajar a unas condiciones mucho más suaves que el proceso convencional de metanación (i.e. presión atmosférica y 250-350°C vs. 40-60 bar y 250-600°C). En las condiciones de operación esperadas para el proceso SEM se espera que el CaO posea una alta capacidad de hidratación y una baja capacidad de carbonatación. Es por ello que el uso de CaO como absorbente en SEM se propone para este proceso debido a su elevada disponibilidad, bajo coste, condiciones favorables para su regeneración y reutilización, alta estabilidad térmica y nula toxicidad. El objetivo principal de este trabajo es estudiar el proceso SEM empleando como gas de partida un gas de síntesis generado a partir de la gasificación de biomasa (i.e. una mezcla de H₂, CO y CO₂) bajo distintas condiciones de operación (temperatura, ratio CaO/Cat, composición de la alimentación y velocidad espacial) empleando CaO como absorbente de H₂O.

Experimental

En este estudio se utilizó CaO proveniente de caliza natural. Se obtuvieron dos tipos diferentes de CaO, con diferentes propiedades texturales, según las condiciones de calcinación escogidas. Para el material denominado CaO se realizó una calcinación a 850°C en N₂ durante 60 minutos. El material designado como CaO' se obtuvo mediante calcinación a 1000°C en aire durante 150 minutos. En ambos casos, el tamaño de partícula utilizado fue 100-200 μ m. El estudio de los absorbentes se llevó a cabo en una termobalanza que permite alimentar mezclas H₂O/N₂ entre otros gases y opera a presión atmosférica. Los experimentos de SEM se realizaron en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, el cual está conectado a un espectrómetro de masas permitiendo así seguir la evolución del gas producido. Se utilizó un catalizador comercial basado en Ni, con un tamaño de partícula igual al del absorbente. Se llevó a cabo una etapa previa de reducción del catalizador con H₂. Todos los experimentos se han realizado a presión atmosférica.

Resultado y discusión

En cuanto a las propiedades texturales de los absorbentes, se observó que CaO presenta mayor área superficial BET (16.85 m²/g) en comparación al CaO' (5.72 m²/g). Según los análisis realizados en termobalanza, se determinó que la capacidad de hidratación del CaO es prácticamente constate a 0.3 mgH₂O/mgCaO en un intervalo de temperatura de 200-350°C con una presión parcial de H₂O de 0.2 bar. Sin embargo, para CaO' la capacidad de hidratación se vio reducida en un 30%, debido a la diferencia de superficie específica. En cuanto a los experimentos de SEM con mezcla H₂/CO como alimentación, se realizó un estudio a diferentes temperaturas desde 250 hasta 300°C. Se determinó que para ambos absorbentes la temperatura de operación óptima es 275°C, ya que es la temperatura a la cual se cumple el compromiso entre la actividad del catalizador y la absorción de H2O. Así mismo, se estudiaron diferentes velocidades espaciales de CO y se observó que la conversión alcanzada por el catalizador es superior al 83% a 0.4 kgCO/kgCat h y al aumentar la velocidad espacial hasta 0.8 kgCO/kgCat h la conversión disminuye hasta un 61%. El efecto de la relación H₂/CO en la alimentación también fue objeto de estudio y se encontró que la relación estequiométrica es la que produjo mejores resultados. Cuando se utilizaron relaciones H₂/CO inferiores a 3, el rendimiento del proceso disminuyó, y cuando se usaron relaciones mayores a 3, la pureza del producto disminuyó. No se observaron diferencias sustanciales en el empleo de ambos materiales. Se alcanzaron conversiones de CO en el pre-breakthrough del 100%, con un rendimiento superior al 85% en la producción de CH₄ y una pureza de CH₄ en la corriente de salida superior al 88% tanto para CaO como para CaO'. Se realizaron 14 ciclos con ambos materiales introduciendo una etapa de regeneración al final de cada ciclo de SEM. Se observó una alta reproducibilidad de los ciclos y una capacidad de absorción de H₂O constante. Sin embargo, estos



absorbentes presentan un inconveniente: su capacidad de carbonatación en presencia de CO₂. Esto implica una disminución en el rendimiento global de producción de CH₄. Por lo tanto, se investigará la posibilidad de incluir una etapa previa de acondicionamiento del gas de síntesis para convertir el CO₂ presente en CO y/o incorporar una etapa de regeneración del CaCO₃ formado, con el fin de recuperar el CO₂ de la manera más eficiente posible.

Conclusiones

En este trabajo se demuestra el funcionamiento del proceso SEM empleando un catalizador de Ni y varios absorbentes basados en CaO. Se han obtenido conversiones de CO del 100% y purezas de CH₄ superiores al 86% trabajando a 275°C con una velocidad espacial de 0.8 kgCO/kgCat·h y un ratio H₂/CO=3 en la alimentación para ambos materiales. Se observan escasas diferencias respecto al uso de ambos absorbentes.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2021-123878OB-I00 financiado por MCIN/ AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa. Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por El FSE invierte en tu futuro.

Referencias

^[1] O. Eguiarte, P. de Agustín-Camacho, and L. del Portillo-Valdé. Energy Reports, 2022, 8, 56–61.

^[2] W. G. Haije, S. Walspurger, G. D. Elzinga, et al. Chemical Engineering Journal, 2014, 242, 379–386.

Bol. Grupo Español Carbón

ergy Reports, 2022, 8, 56–61. ering Journal, 2014, 242, 379–386.



Escalado de un proceso de metanación asistida con adsorción de H_2O

L. Gómez*, I. Martínez, R. Murillo

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, España

lgomez@icb.csic.es

Palabras clave: metanación, zeolita, catalizador, Gas Natural Sintético, lecho fijo TRL-3.

Introducción

En los últimos años se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar un sistema energético sostenible basado en el uso eficiente de los recursos naturales y de procesos con baja huella de carbono. En este contexto, una alternativa prometedora para el uso y almacenamiento de energía que contribuye a reducir la huella de carbono de los combustibles fósiles es la utilización de fuentes renovables para la producción de metano o gas natural sintético (GNS) como posible alternativa al gas natural de origen fósil. Este trabajo se centra en demostrar la viabilidad tecnológica de un proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O ("*Sorption Enhanced Methanation-SEM*") para la producción de GNS. En este proceso, el agua que se genera como subproducto durante la reacción de CH₄. Una vez que el material adsorbente está saturado y no puede adsorber más agua, se regenera a través de variaciones en la presión y/o en la temperatura para que se pueda utilizar de manera cíclica. De esta forma, es posible obtener purezas de CH₄ elevadas operando a menor presión y temperatura, y en un número menor de etapas que el proceso de metanación convencional, simplificando notablemente el proceso y mejorando la eficiencia global del mismo. Estas características hacen que el proceso SEM cuente con rendimientos únicos para la producción de GNS, el cual podría se almacenado en la red de transporte actual de gas natural sin ninguna limitación [1].

Experimental

En primer lugar, se ha llevado a cabo una investigación básica en un micro-reactor de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas a escala laboratorio [2], en el que, primeramente, se han estudiado por separado diferentes catalizadores comerciales con fases activas típicas de metanación (Ni, Rh, Rh) y, posteriormente, se ha evaluado la capacidad de adsorción de las zeolitas comerciales (3A, 4A, 5A y 13X) en distintas condiciones de adsorción de H₂O. Una vez estudiados en profundidad ambos materiales por separado, se ha llevado a cabo un estudio del proceso SEM en el que se combinan ambos materiales y se optimizan diferentes variables del proceso. Por último, con la combinación de materiales más prometedora a escala laboratorio (catalizador de Ni/Zeolita 4A) se ha llevado a cabo el escalado del proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3.

Resultado y discusión

En base a los resultados obtenidos a escala laboratorio, el catalizador de Ni fue el que mostró mayor actividad catalítica a menor temperatura en condiciones de metanación convencional (i.e. sin zeolita), consiguiendo una conversión de CO₂ a 250 °C del 80%. Paralelamente, la zeolita con mayor capacidad de adsorción de H₂O en todo el rango de temperatura estudiado (200 °C-300 °C) fue la zeolita 4A, para la que se calculó una capacidad de adsorción de H2O a 250 °C de 0.12 $g_{H_2O}/g_{zeolita}$.

A partir de los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se diseñaron experimentos en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3 en el que se estudiaron las distintas etapas del proceso (i.e. SEM, despresurización, regeneración, presurización) para conseguir maximizar la productividad y pureza de CH4 obtenidas. En lo que respecta al catalizador, se han estudiado diferentes métodos para eliminar el coque que se forma durante la etapa de metanación (oxidaciones y gasificaciones). En el caso de la zeolita, se ha llevado una optimización del proceso de regeneración de la misma para poder operar de manera cíclica, tanto mediante un proceso TPSA (que combina variaciones de temperatura y presión) como mediante un proceso PSA (que implica únicamente variaciones en la presión). En este trabajo, el proceso SEM se ha estudiado principalmente para mezclas H₂/CO/CO₂ en la alimentación y, se ha estudiado la influencia de diferentes variables, como puede ser el efecto del ratio H₂/CO/CO₂, la presión (ver tabla 1), la temperatura y la adición de hidrocarburos como el CH₄ y C₂H₄. Los mejores resultados se han obtenido operando a 10 bar, 250 °C y una velocidad espacial de 0.58 kgC_x/h·kg_{cat}, en los que, como se muestra en la figura 1, se ha obtenido una conversión completa del CO y CO₂ introducidos, obteniéndose una corriente pura de CH₄ durante aproximadamente 20 minutos. Una vez que se satura la zeolita, la pureza de CH₄ comienza a disminuir y es necesario regenerar la zeolita mediante un proceso PSA para poder operar de forma cíclica el proceso. Se han realizado más de 20 ciclos consecutivos en los que los resultados obtenidos han sido altamente reproducibles.

- XC	XVI	REUNIÓN
	22-25 OCTUBRE GLÓN 2023	DEL GEC

 Tabla 1. Efecto de la presión para mezclas H₂/CO/

 CO2 a 10 bar, 250 °C y 0.58 kgCx/h·kg_{cat} para un catalizador de Ni con la zeolita 4A.

 Presión

 Presión
 Pureza
 Tiempo pureza
 X_{CO2}

 (har)
 máx.
 pureza
 (0/)

(bar)	máx. CH4 (%)	pureza máx (min)	(%)
1	95	<u> </u>	83.2
5	100	14	100
10	100	20	100

Conclusiones

En este trabajo se demuestra el potencial del proceso de metanación asistida con adsorción de H₂O ya que se han obtenido corrientes puras de CH₄ a escala TRL-3 combinado un catalizador de Ni junto con la zeolita 4A.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2021-123878OB-I00 financiado por MCIN/ AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa. Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) por el apoyo prestado en el marco del programa de apoyo a grupos de investigación. Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por El FSE invierte en tu futuro. Laura Gómez agradece a la DGA por la beca predoctoral recibida.

Referencias

^[1] Walspurger S, Elzinga GD, Dijkstra JW, Saric M, Haije WG. Chem. Eng. J. 2014; 242:379-386.

^[2] Gómez L, Martínez I, Navarro M.V, García T, Murillo R. Chem. Eng. J. 2022; 440:842-855.

Bol. Grupo Español Carbón



Figura 1. Perfil de concentración del gas obtenido durante el SEM con un catalizador de Ni y la zeolita 4A.

n. Eng. J. 2014; 242:379-386. ng. J. 2022; 440:842-855.



Catalizadores Ni-Ce-Mg soportados sobre carbón derivado de celulosa (CDC) estructurados sobre micromonolitos metálicos para metanación de CO₂

F. Cazaña¹, P. Tarifa¹, E. Romeo¹, N. Latorre¹, M.A. Centeno², L.M. Martínez², M.I. Domínguez², S. Ivanova², A. Monzón¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza (Spain)

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla (Spain)

amonzon@unizar.es

Palabras clave: CO2, metanación, micro-monolitos, níquel.

Introducción

La hidrogenación de CO₂ para producir CH₄ es una alternativa interesante para reducir el CO₂ presente en la atmósfera y producir, simultáneamente, combustibles sintéticos [1]. Debido a su elevada exotermicidad, ésta reacción está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, donde las limitaciones cinéticas son considerables. Por otra parte, el control de temperaturas mediante una adecuada transmisión de calor, e.g. mediante reactores estructurados, es clave para mantener estable la operación del reactor. Por lo tanto, para obtener conversiones de CO₂ elevadas es necesario desarrollar sistemas catalíticos que sean estables y suficientemente activos a bajas temperaturas [2].

En este trabajo se presentan los resultados de la reacción de metanación de CO₂ usando catalizadores Ni-Ce-Mg y Ni-Ce soportado sobre carbón derivado de celulosa (CDC). El rendimiento del catalizador fue medido: i) en polvo después de síntesis (25 mg de catalizador diluido en 125 mg de CDC, y ii) como coloide precursor y iii) como catalizador estructurado sobre un micro-monolito de FeCrAlloy®.

Experimental

Los catalizadores, Ni(22%)-Ce(26%)-Mg(5%)/CDC y Ni(15%)-Ce(35%)/CDC, se prepararon mediante descomposición térmica en atmósfera reductora a 600 °C de celulosa previamente impregnada con los nitratos metálicos. A partir del catalizador en polvo se preparó el coloide para su deposición en el monolito metálico, añadiendo CeO₂ coloidal. En la Tabla 1 se muestran los cuatro monolitos preparados en este trabajo.

Tabla 1. Listado de monolitos preparados.					
Monolito	Catalizador	Masa coloide (mg)	Masa catalizador (mg)		
M1	Ni-Ce-Mg/CDC	319	194,3		
M3	Ni-Ce-Mg/CDC	150,9	91,9		
M5	Ni-Ce/CDC	299,6	182,5		
M 6	Ni-Ce/CDC	156,8	95,5		

Los tests catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo a temperaturas entre 180 °C y 500 °C, una composición de la alimentación de $H_2/CO_2/N_2=4/1/2$; y una velocidad espacial (GHSV) de 13000 h⁻¹ para polvo/coloide precursor (dilución catalizador/inerte:1/5), y and 1600 h⁻¹ para el monolito. Antes de reacción, el catalizador se redujo en H_2 a 500 °C durante 1h.

Resultado y discusión

La caracterización mediante TEM y XRD de los dos catalizadores en polvo indica que las NPs de Ni y CeO₂ están muy bien distribuidas y dispersas sobre la superficie carbonosa del soporte. Además, los análisis de XRD, Raman y SEM realizados a los monolitos antes de reacción confirmaron una deposición homogénea del catalizador sobre la superficie del FeCrAlloy.

En la Figura 1 se muestran los resultados de actividad del catalizador en polvo, del coloide precursor y del monolito M3. Estos resultados indican que la actividad catalítica es mayor cuando el catalizador se encuentra estructurado en el monolito. Este resultado es consecuencia de un mejor control de la reacción, al evacuar la gran cantidad de calor formada de manera eficiente, evitando la formación de puntos calientes. Además, los valores de selectividad a CH₂₄ obtenidos en todos los casos eran muy elevados, alcanzando un valor del 100% para temperaturas inferiores a 400 °C.

Por otro lado, en este trabajo también se analizó la influencia en la conversión de CO₂ de la cantidad de catalizador depositada sobre los monolitos. Estos resultados se muestran en la Figura 2 y lo que se observa es que, para ambos catalizadores, el monolito más productivo es aquel que tiene una mayor cantidad de catalizador depositada y, por tanto, más fase activa. Además, también se observa que los micro-monolitos







basados en el catalizador Ni-Ce son los más activos. Conforme se va aumentando la temperatura de reacción, estas diferencias de actividad disminuyen hasta que, a partir de 400 °C, todos los monolitos estudiados alcanzan la conversión de CO₂ de equilibrio.

Finalmente, los datos de actividad catalítica obtenidos en los micro-monolitos han sido ajustados usando un modelo cinético que combina el mecanismo de reacción y la transferencia de materia indicando que las limitaciones difusionales se minimizan llevando a cabo la reacción a bajas temperaturas y con los micro-monolitos de baja carga.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que los catalizadores Ni-Ce-Mg/CDC y Ni-Ce/CDC son activo en la reacción de metanación de CO₂ y que, además, cuando se estructura en monolitos de FeCrAlloy, el rendimiento de la reacción aumenta debido a un mejor control de la misma, evitando la formación de puntos calientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico al MICINN-FEDER, Proyecto: Project PID2020-113809RB-C31.

Referencias

^[1] Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong. J., Chem. Soc. Rev. 2011; 40:3703-3727.

^[2] Tarifa, P., Megías-Sayago, C., Cazaña, F., González-Martín, M., Latorre, N., Romeo, E., Delgado, J.J., Monzón, A. Ener. Fuel. 2021; 35(21):17212-17224.

Figura 2. Actividad catalítica de los micro-monolitos preparados.



Hidróxidos de Fe y Co dopados con P soportados sobre una matriz carbonosa dopada con N para la reacción de evolución de oxígeno

S. Estebaranz^{1*}, C. Ortega Redondo¹, B. Aghabarari², P. Arévalo-Cid¹, M.V. Martínez-Huerta¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, España.

² Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran s.estebaranz@csic.es

Palabras clave: hidróxidos, electrocatálisis, residuos, reacción de evolución de oxígeno.

Introducción

La electrólisis del agua es una tecnología limpia universalmente reconocida para producir hidrógeno. Sin embargo, la reacción de evolución del oxígeno (OER) es un proceso cinéticamente lento y complejo debido a la transferencia de cuatro electrones. A pesar de los esfuerzos y el éxito de electrocatalizadores basados en metales nobles (p. ej., RuO₂, IrO₂), su elevado coste y su escasa abundancia natural limitan enormemente su uso generalizado a gran escala, lo que hace necesario el desarrollo de nuevos electrocatalizadores más sostenibles, eficientes y de menor coste, con metales de mayor abundancia y menor impacto medioambiental [1].

En este trabajo, se han preparado electrocatalizadores basados en una matriz carbonosa procedente del bagazo de cerveza dopada con nitrógeno para su uso como soporte de hidróxidos de Fe y Co dopados con fósforo mediante un método de síntesis hidrotermal sencillo y fácilmente escalable. Se ha estudiado el efecto del fósforo, y el contenido de la matriz carbonosa con el objetivo de mejorar su comportamiento electrocatalítico y su empleabilidad como catalizadores para la OER en medio alcalino.

Experimental

Los catalizadores han sido sintetizados en dos partes separadas. Inicialmente se parte del bagazo (B) y se le somete a tratamiento de carbonización hidrotermal (HTC) con urea para su dopaje con N seguido de un proceso pirolítico. Por otro lado, para la incorporación de los hidróxidos, se parte de una disolución acuosa con las sales precursoras de Fe y Co que, tras la adición del precursor del fósforo y la matriz carbonosa pirolizada en medio alcalino, se le somete a un nuevo tratamiento hidrotermal (HTT). La relación molar metal-fósforo se mantuvo constante en todo momento, y se varió la relación en masa metal/matriz carbonosa de 3.5, 8 y 10. Este último se sintetizó también sin fósforo para estudiar el efecto del dopante. Con el fin de mejorar la respuesta electroquímica, se realizó una nueva pirólisis (Pyr) al catalizador FeCoP/B10. Los catalizadores han sido analizados mediante caracterización físico-química (análisis elemental, área BET, ICP-OES, XPS, XRD), caracterización por microscopia electrónica (SEM y TEM) y caracterización electroquímica empleando una celda de tres electrodos: un electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE) como electrodo de trabajo; un electrodo reversible de hidrogeno (RHE) como referencia y un electrodo de C vítreo como contraelectrodo, permitiendo medir su actividad y estabilidad electrocatalítica en 0.1M KOH.

Resultado y discusión

En la Figura 1 se muestra las diferentes actividades electrocatalíticas en la OER a 0.1M KOH. Respecto al bagazo de partida dopado con nitrógeno se observa que, tras la adición de los hidróxidos metálicos sin P (FeCo/B10), la actividad electroquímica mejora ligeramente. Sin embargo, la incorporación del fósforo en FeCoP/B10 aumenta drásticamente la actividad.

El estudio realizado con contenidos metálicos inferiores no mejora la actividad electroquímica hacia la OER, mientras que la pirólisis del catalizador FeCoP/B10 disminuye considerablemente el sobrepotencial alcanzando las mayores densidades de corriente.



Figura 1. Curva de polarización para OER de los diferentes catalizadores a 0.1M KOH y 1600 rpm.



Conclusiones

Se han obtenido electrocatalizadores activos para la OER a partir de un residuo agroindustriales como es el bagazo de cerveza mediante su activación e incorporación de N y posterior modificación con hidróxidos de Fe y Co dopados con P. El catalizador FeCoP/B10_Pyr presenta la mayor actividad de los catalizadores preparados, con un sobrepotencial de 325 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm², muy cercano al del IrO₂ comercial.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al MCIN y a la AEI (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) la financiación recibida con los proyectos de investigación PID2020-115848RB-C22, y los fondos NextGeneration EU (PRTR-C17. I1) dentro de los Planes Complementarios con CCAA (área del hidrógeno y energía limpia) llevado a cabo a través de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+).

Referencias

^[1] G.A. Gebreslase, M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, Recent progress on bimetallic NiCo and CoFe based electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction: A review, J. Energy Chem. 67 (2022) 101–137. https://doi. org/10.1016/j.jechem.2021.10.009.



Materiales compuestos de carbono dopado con nitrógeno y cobalto y cobre como catalizadores bifuncionales

J. Cebollada^{1*}, D. Sebastián², M. J. Lázaro², M.V. Martínez-Huerta¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Marie Curie 2, Madrid 28049

² Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018

jesus.cebollada@csic.es

Palabras clave: carbono dopado con nitrógeno, catalizadores bifuncionales, reacciones electroquímicas de oxígeno, polidopamina.

Introducción

El hidrógeno es el vector energético que nos permitirá realizar la transición hacia nuevas energías limpias. Para ello es necesario encontrar catalizadores activos y de bajo coste para la producción y uso del hidrógeno en tecnologías, como las pilas de combustible regenerativas en una unidad (URFCs), evitando el uso de metales nobles (Pt, Ir, Ru). En este dispositivo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) desempeñan roles vitales en el electrodo de oxígeno [1].

Se ha realizado un estudio de materiales compuestos basados en combinaciones de Cu y Co con una matriz de carbono dopada con nitrógeno como catalizadores bifuncionales activos para OER y ORR para su uso en URFC [2]. El objetivo de este trabajo ha sido optimizar la cantidad de metales en los composites manteniendo la misma actividad y estabilidad de los electrocatalizadores.

Experimental

Se han sintetizado composites de partículas de cobalto y cobre recubiertas de carbón dopados con nitrógeno variando las relaciones entre los metales. Esta síntesis se basa en la polimerización de la dopamina en presencia de las sales metálicas para realizar posteriormente una carbonización solvotermal (STC). Finalmente, se piroliza en atmosfera inerte. La relación dopamina metal se ha mantenido siempre en 2:1, pero la de Co:Cu se ha ido variando en 1:3, 1:1 y 3:1, siendo preparados 3 catalizadores Co_{0.125}Cu_{0.375}-NC, Co_{0.25}Cu_{0.25}-NC y Co_{0.375}Cu_{0.125}-NC.

Los catalizadores han sido caracterizados mediante análisis químico (elemental, ICP-OES, XPS), XRD y microscopía electrónica. El comportamiento electroquímico hacia la ORR y OER se ha analizado con electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE) en NaOH 0.1 M. También se han realizado medidas de estabilidad bifuncional durante 50 ciclos de ORR y OER en presencia de oxígeno.

Resultado y discusión

Los catalizadores sintetizados presentan un contenido de nitrógeno de entre un 2.5 y un 3 % en peso procedente del precursor polimérico empleado para su síntesis y el contenido de metal varía entre un 24 y un 27 %. Los contenidos de Co y Cu mantienen una relación similar a la empleada en el proceso de síntesis, aunque se observa que el Co tiene mayor tendencia a quedar retenido en el polímero durante el proceso de polimerización, mientras que el Cu sufre una pequeña pérdida en el catalizador final, siendo las relaciones finales Co-Cu 1:2.2, 1.3:1 y 3.2:1 para los catalizadores Co_{0.125}Cu_{0.375}-NC, Co_{0.25}Cu_{0.25}-NC y Co_{0.375}Cu_{0.125}-NC, respectivamente. A diferencia del contenido de metales en el catalizador, los espectros de XPS muestran que hay menos de un 4 % de metales en superficie y un alto contenido en C, lo que indica el recubrimiento de las partículas metálicas con capas de carbón una vez realizada la pirólisis

Al aumentar el contenido de Co en los catalizadores se observa un aumento en el área microporosa y tamaños de poro de 1-2 nm. Este aumento también produce un descenso en la mesoporosidad, con tamaños de poro de 10 nm, y en el catalizador con más contenido de Co, Co_{0.375}Cu_{0.125}-NC, hay presente macroporosidad.





El grado de bifuncionalidad, calculado como la suma de los sobrepotenciales de la ORR y OER, es mejor que el de los catalizadores comerciales de Pt/C 20% y de IrO₂. El catalizador Co_{0.125}Cu_{0.375}-NC presenta la mejor actividad para ambas reacciones, con una suma de sobrepotenciales de 0.84 V, y el aumento de la relación Co:Cu disminuye la actividad hacia las reacciones del electrodo de oxígeno, con valores de 0.88 y 0.89 V para Co_{0.25}Cu_{0.25}-NC y Co_{0.375}Cu_{0.125}-NC, respectivamente.

Conclusiones

Se han sintetizado satisfactoriamente catalizadores bifuncionales disminuyendo la composición metálica y los resultados muestran como la sinergia entre el Co y el Cu tienen potencial para utilizarse en URFC. Es interesante destacar como el Cu no resulta activo para la OER, pero con una baja cantidad de Co muestra los mejores resultados de la serie, debido a la mesoporosidad y la baja microporosidad que genera el Co.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) la financiación recibida con los proyectos de investigación PID2020-115848RB-C21 y PID2020-115848RB-C22 y al Gobierno de Aragón la financiación al grupo T0620R. Además J. Cebollada quiere agradecer la ayuda PRE2018-084842 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Referencias

^[1] S. Zhao, L. Yan, H. Luo, W. Mustain, H. Xu, Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells, Nano Energy. 47 (2018) 172–198. https://doi. org/10.1016/j.nanoen.2018.02.015.

^[2] J. Cebollada, D. Sebastián, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Carbonized Polydopamine-Based Nanocomposites: The Effect of Transition Metals on the Oxygen Electrocatalytic Activity, Nanomaterials. 13 (2023). https://doi.org/10.3390/ nano13091549.



Electrocatalizadores basados en materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa con la incorporación de hierro para la ORR, OER y HER

Melissa Pabón-Román^{1*}, Gabriel Alemany-Molina¹, Jessica Chaparro-Garnica¹, Emilia Morallón², Diego Cazorla-Amorós¹

¹ Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales. Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, España

² Departamento de Química Física e Instituto de Materiales. Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, España melissa.pabon@ua.es

Palabras clave: Residuos de biomasa, carbonización hidrotermal, electrocatalizadores, materiales carbonosos.

Introducción

La creciente demanda de energía, el consumo de combustibles fósiles y la contaminación ambiental han despertado gran interés sobre la implementación de energías limpias. El hidrógeno, como vector energético, es una alternativa prometedora para su uso en tecnologías de energías renovables [1]. Los electrocatalizadores basados en metales preciosos muestran una excelente actividad electrocatalítica, sin embargo, el alto costo de estos metales ha restringido su desarrollo y aplicación. Por lo tanto, es esencial desarrollar electrocatalizadores eficientes, rentables y basados en metales no preciosos [2]. Los carbones activados poseen una pluralidad de ventajas como el bajo costo y metodologías de síntesis sencillas empleando residuos de biomasa como material de partida. Además, los carbones activados poseen conductividad eléctrica y química superficial que se puede modular con facilidad mediante la introducción de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno (N) y fósforo (P), lo que permite el fácil anclaje de metales en los sitios activos, siendo así, materiales con gran potencial para su uso en electrocatálisis [3]. En este trabajo se prepararon electrocatalizadores basados en hierro soportados en materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa mediante un tratamiento de carbonización hidrotermal (HTC) y se evaluó su actividad electrocatalítica en las reacciones de formación de dioxígeno (OER), de formación de dihidrógeno (HER) y la reacción de reducción de dioxígeno (ORR) en medio alcalino.

Experimental

Para la preparación de los electrocatalizadores basados en materiales carbonosos, derivados de un residuo de biomasa dura, con la incorporación de hierro, se implementaron dos métodos de síntesis: (i) preparación de carbones activados mediante un tratamiento de carbonización hidrotermal (HTC) asistida con H_3PO_4 en bajas concentraciones, seguido de un tratamiento de activación a 450°C y posterior tratamiento térmico a elevada temperatura (soporte denominado AS). La incorporación de la especie catalítica se realizó durante el tratamiento hidrotermal (HTC_Fe) usando tres precursores de Fe. Para la denominación de estas muestras se añade el precursor al final de la nomenclatura, (ii) preparación de material carbonoso mediante HTC en presencia de nitrógeno (N) y fósforo (P) y posterior tratamiento térmico (P_N/AS). En este caso, la síntesis de los catalizadores de Fe, se llevó a cabo mediante HTC en presencia del precursor de Fe, un precursor de N y ácido fítico como precursor de P y posterior tratamiento térmico (Fe_P_N/AS).

Todos los catalizadores resultantes se caracterizaron mediante adsorción física de gases, XPS, DRX, ICP y se evaluó su actividad electrocatalítica en las reacciones OER, HER o ORR.

Resultado y discusión

La caracterización de las propiedades texturales de los materiales desarrollados mostró que el carbón activado (AS) preparado tiene una superficie específica de ~ 1470 m² g⁻¹. Además, al introducir la fase activa (Fe) en los soportes carbonosos, se modifica las propiedades texturales. Sin embargo, todos los materiales presentan superficies especificas elevadas (~ 1110 m² g⁻¹). Las curvas de polarización de la OER, HER y ORR permiten el estudio de la actividad catalítica; con esta caracterización fue posible determinar que el electrocatalizador con la mayor actividad catalítica en la OER y HER es aquel en el cual se incorpora fosfato de hierro durante la HTC (HTC_Fe_fosfato), mostrando un potencial de 1.62 V y -0.51 V, respectivamente para alcanzar una densidad de corriente de 10 A g⁻¹ en comparación con el HTC_Fe_nitrato, que muestra un potencial de 1.70 V para la OER y -0.73 V para la HER. Por otra parte, el catalizador que se preparó con el método de síntesis (ii) (Fe_N_P/AS), mostró un buen comportamiento catalítico para la ORR con un potencial de inicio de 0.91 V. La caracterización de la textura porosa de este catalizador muestra una superficie específica de ~820 m² g⁻¹.



Conclusiones

En el presente estudio se han logrado obtener electrocatalizadores basados en hierro preparados mediante un protocolo de síntesis sencillo introduciendo la especie catalítica durante el tratamiento hidrotermal. Estos resultados muestran la viabilidad de utilizar esta metodología para preparar electrocatalizadores con características prometedoras para su aplicación en las reacciones de OER, HER y ORR.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2021-123079OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "ERDF A way of making Europe" y MPR agradece su beca predoctoral a la Generalitat Valenciana (GRISOLIAP/2021/033).

Referencias

^[1] N. Maruzaman, W. Mohamed Zin, K. Kamarudin, N. Saleh, F. Yusoff. Recent advances in transition metals- based materials as electrocatalysts for water splitting, Intern. Jour. of Electrochemical Science (2023), 18, 100187.

^[2] A. Li, Y. Sun, T. Yao, H. han. Earth-abundant transition-metal-based electrocatalysts for water electrolysis to produce renewable hydrogen, Chem. Eur. J. (2018), 24, 18334.

^[3] A. Barroso, M. Franco, C. Fernández, A. Macías, V. Gómez. Temperature dependence of the electrical conductivity of activated carbons prepared from vine shoots by physical and chemical activation methods, Micro. and Meso. Mat, (2015), 209, 1387-1811.



Desarrollo de aerogeles Fe/C como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno

J. González Lavín*, N. Rey-Raap, A. Arenillas

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C. Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, España judith.g.lavin@incar.csic.es

Palabras clave: aerogeles metálicos, síntesis sol-gel, microondas, pilas de combustible.

Introducción

Las pilas de combustible, especialmente las de membrana de intercambio de protones (PEMFC), son dispositivos muy prometedores en aplicaciones portátiles sostenibles debido a su baja temperatura de trabajo, su alta eficiencia en la conversión de energía y sus nulas emisiones de CO₂. Sin embargo, se deben resolver algunos inconvenientes para su producción a gran escala. Uno de los principales problemas es el elevado coste de los electrodos, debido a que comúnmente se utilizan compuestos de nanopartículas de platino soportadas en material de carbono, por lo que es imperativo desarrollar alternativas más económicas para estos electrocatalizadores como, por ejemplo, el uso de metales de transición por su alta disponibilidad y bajo precio.

Los electrocatalizadores deben cumplir una serie de requisitos como una gran área activa, estabilidad y durabilidad. Para aunar estas propiedades es necesario controlar las características fisicoquímicas como la morfología y composición química de los materiales activos. Una forma de obtener materiales porosos. ligeros, estables y duraderos es mediante la metodología sol-gel, donde las propiedades finales derivan directamente de las variables químicas y físicas del proceso de síntesis [1]. En base a esto, en este trabajo se han desarrollado nuevos materiales basados en aerogeles autosoportados de Fe, Ni y Mn. Con el fin de mejorar su actividad frente a la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y producirla mediante un mecanismo de reacción directa, los materiales se han funcionalizado con carbono y nitrógeno con el objetivo de mejorar su electroactividad sin que ello suponga un aumento en los costes de producción. Tanto los precursores utilizados como el proceso en sí se han seleccionado con criterios de eficiencia y sostenibilidad, por lo que el proceso sol-gel asistido con microondas se presenta como una alternativa altamente competitiva para una producción rápida y efectiva de estos materiales.

Experimental

Los aerogeles de Fe, Ni, Mn, Fe-Ni, Fe-Mn y Fe-Ni-Mn (FeA, NiA, MnA, FeNi, FeMn y FeNiMn) se han preparado mediante la metodología sol-gel asistida por microondas. Para ello se ha mezclado una disolución reductora, compuesta por una parte de ácido glioxílico por seis de carbonato de sodio, con una disolución que contiene el cloruro del metal. La mezcla precursora se calienta a 70°C durante 1 h en un microondas. El aerogel obtenido se reduce (ejemplo de nomenclatura: rFeA) en una atmosfera de H₂ a 550°C durante 3h. Los aerogeles se han caracterizado individualmente y se han funcionalizado con C (mediante mezcla con ácido cítrico y tratamiento a 170ºC durante 1h, C-FeA, C-rFeA).

La caracterización fisicoquímica se ha realizado mediante difracción de Rayos X (DRX), espectrometría fotoelectrónica de Rayos X (XPS), isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDX). Los materiales funcionalizados también se han sometido a termogravimetrías (TGA) para conocer la temperatura de descomposición de los aditivos. La caracterización electroquímica se ha llevado a cabo mediante un electrodo de disco rotatorio, de manera que se han obtenido medidas en condiciones hidrodinámicas. Las técnicas empleadas han sido voltamperometrías cíclicas (CV) y voltamperometrías de barrido lineal (LSV).

Resultado y discusión

Las condiciones de síntesis de los aerogeles metálicos se han optimizado para obtener electrocatalizadores con elevada actividad frente a la ORR. Todos los aerogeles presentan una estructura nodular propia de aerogeles, similar a la mostrada en la Figura 1a, y áreas superficiales de aproximadamente 160 m²/g. Los resultados electroquímicos indican que las muestras reducidas son más electroactivas que los aerogeles formados por óxidos (Figura 1b), mejorando el potencial de inicio de la reacción y la densidad de corriente, especialmente para el aerogel bimetálico rFeMn. Por otro lado, la adición de carbono favorece el mecanismo directo (reacción mediante 4 electrones), gracias a su configuración electrónica rica en electrones π (Figura 1c). Además, la densidad de corriente aumenta con el porcentaje de carbono introducido en la estructura.





Figura 1. (a) Imagen SEM del aerogel de hierro con propiedades controladas para su aplicación en PEMFC; (b) LSV obtenidas a 1600 rpm de Fea, NiA, MnA, FeNiMnA y rFeNiMnA; (c) LSV del aerogel reducido rFeNiA y tras funcionalizarlo con C.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que los aerogeles de metales de transición sintetizados mediante un método sencillo, escalable y a partir de compuestos sostenibles y de bajo coste pueden ser una alternativa para sustituir a los materiales convencionales empleados como catalizadores en PEMFC. Además, la funcionalización de los aerogeles con carbono mejora el rendimiento electroquímico frente a la ORR sin elevar los costes de producción del material, demostrando que la optimización de estos materiales es una estrategia muy prometedora para desarrollar nuevos electrocatalizadores.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación con los proyectos PCI2020-112039 (MCIN/AEI-10.13039/501100011033) y PID2020-113001RB-100 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033), por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; y por el Principado de Asturias (GRUPIN2021 IDI/2021/50921). NRR agradece la financiación de Horizon-MSCA-2021-PF-01-01 a través del proyecto Metgel 101059852. JGL agradece al Principado de Asturias su ayuda predoctoral del Programa Severo Ochoa.

Referencias

^[1] Metallic Aerogels for their use in sustainable energy generation". Judith González-Lavín, Alejandra Martínez-Lázaro, Merari H. Rodríguez-Barajas, Janet Ledesma-García, Luis G. Arriaga, Ana Arenillas, Natalia Rey-Raap. Conventional and alternative electrochemical methods for synthesis and analysis of advanced functional layers and coatings. Theoretical bases and practical applications. Publisher. Cambridge Scholars Publishing House. Aceptado y en edición.



XVI REUNIÓN 22-25 OCTUBRE GLON 2023

Tabla 2. Propiedades de los transportadores de oxígeno.

Combus	tión de	biomasa	i pino co	on dos	transportadores de)
oxígeno	magné	ticos bas	ados ei	n óxido	de cobre	

A. Filsouf*, I. Adánez-Rubio, T. Mendiara, M.T. Izquierdo

¹ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza, Spain afilsouf@icb.csic.es

Palabras clave: Captura de CO2, CLOU, transportador de oxígeno magnético, óxido de cobre, biomasa pino.

Introducción

La contribución de las tecnologías de captura de CO₂ en la reducción de emisiones es necesaria para cumplir los objetivos del Acuerdo de Parías. Dichas tecnologías, permiten generar corrientes concentradas de CO₂ en instalaciones de generación de energía. Concretamente, la denominada combustión con transportadores de oxígeno (*Chemical Looping Combustion - CLC*) destaca como una tecnología prometedora que permite la separación del CO₂ del proceso de combustión con un coste y una penalización en la eficiencia relativamente bajos [1]. En esta tecnología, el oxígeno necesario para la combustión lo aporta un transportador de oxígeno (TO) que circula entre dos reactores interconectados.

La combustión con TOs con desacoplamiento de oxígeno (*Chemical Looping with Oxygen Uncoupling - CLOU*) utiliza TOs como CuO/Cu₂O, Mn₂O₃/Mn₃O₄ y Co₃O₄/CoO, que tienen la capacidad de liberar oxígeno gas, promoviendo una oxidación eficiente del combustible. El presente trabajo analiza el comportamiento en la combustión de biomasa de pino de dos TOs de óxido de cobre (sin y con adición de caolín).

Experimental

Los TOs se sintetizaron utilizando un granulador por pulverización de lecho fluidizado (Glatt W51530 + OPP1). Los reactivos de partida para el proceso de granulación fueron CuO (Panreac), Mn₃O₄ (Micromax, Elkem), Fe₂O₃ (Acros Organics) y caolín (Sumitomo Seik. Se produjeron dos TOs distintos. El TO sin caolín consistía en un 30% en peso de CuO, un 34% en peso de Mn₃O₄ y un 36% en peso de Fe₂O₃. Sobre esta composición, se planteó la adición de caolín con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. Se mantuvo en la formulación un 30% en peso de CuO y se fijó un 7.5% en peso de caolín. Las partículas obtenidas se calcinaron a 1050°C durante 4 horas. El tamaño de las partículas de TO utilizado fue de +0,1-0,3 mm. Los TOs fueron identificados como Cu30MnFe-C1050 y Cu30MnFekao7.5-C1050, respectivamente.

Como combustible se utilizó biomasa de pino. Las propiedades de la biomasa se muestran en la Tabla 1.

	(p %)		(p %)	Com impo ceniz	ponente ortante de zas (% p/p)
Humedad	6.94	С	47.46	Ca	22.8
Volátiles	73.55	Η	5.56	K	7
Carbono fijo	17.91	Ν	0.27	Si	6.33
Cenizas	1.6	S	< 0.11	Mg	2.61
LHV (kcal/kg)	4384				

La planta de combustión de 1.5 kWt donde se llevaron a cabo los experimentos ha sido descrita con anterioridad [2]. En total se llevaron a cabo 35 h de fluidización en caliente para el TO de Cu30MnFe-C1050 y 105 h para Cu30MnFekao7.5-C1050.

Resultado y discusión

La eficiencia de la combustión fue casi del 100%, lo que demuestra una alta reactividad de ambos TOs. Se analizaron las propiedades de los materiales fresco y usado en la Tabla 2 y la posible interacción con cenizas de biomasa.

Basado en los resultados del ICP, la cantidad de Mg en el transportador de oxígeno fresco Cu30MnFekao7.5-C1050 aumentó de 0.18% a 0.38% en peso en el TO usado después de 105 horas de operación. Además del Mg, la cantidad de K también aumentó a 0.28% en peso desde 0.12% en el mencionado TO. Esto sugiere que puede haber interacciones entre las cenizas de biomasa y dicho TO. Sin embargo, en el caso de Cu30MnFe-C1050, no se ha observado ninguna interacción, resultado que podía variar al aumentar el tiempo de operación. Los resultados de XRD muestran fases tipo espinela de

	Cu30M	[nFe	Cu30M	nFe_kao7.5
	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Contenido de CuO (p%)	30	30	30	30
Dureza	2.2	1.12	1.8	1.43
Permeabilidad magnética μ (-)	3.4	2.45	3.6	2.3
Densidad esquelética (kg/m ³)	5125	5070	4720	4617
АЛ (%)	0.3	2.8	0.2	3.4

Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ y Cu_{0.5}MnFe_{1.5}O₄ en ambos TOs usados al final de los experimentos. Estas fases justifican las propiedades de permeabilidad magnética de los TOs frescos y usados. Por otro lado, la dureza de los TOs disminuyó durante la operación. Los resultados de las pruebas AJI validan esta disminución, aunque todos los datos se encuentran dentro del rango aceptable.

Conclusiones

Ambos de los transportadores de oxígeno preparados mostraron una eficiencia de combustión completa en la planta. Después del tiempo de operación, las propiedades magnéticas de los portadores de oxígeno, debido a la presencia de las fases Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ y Cu_{0.5}MnFe_{1.5}O₄, fueron lo suficientemente altas como para tener la ventaja de ser separados de las cenizas de biomasa. Además, se ha observado alguna interacción entre el portador de oxígeno y las cenizas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado bajo la ayuda PDC2021-121190-I00/AEI/10.13039/501100011033 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "Unión Europea NextGenerationEU/PRTR". Los autores agradecen también la financiación recibida de Combustión y Gasificación T05_20R. I. Adánez-Rubio agradece al MINECO y al CSIC por el contrato post-doctoral Juan de la Cierva-Incorporación (IJC2019-038987-I). Se agradece a Sumitomo Seika Europe el suministro de PEO-1 para la granulación.

Referencias

^[1] J. Adánez, A. Abad, T. Mendiara, P. Gayán, L. F. de Diego, and F. García-Labiano, "Chemical looping combustion of solid fuels," Progress in Energy and Combustion Science, Review vol. 65, pp. 6-66, 2018.

^[2] I. Adánez-Rubio, A. Filsouf, M. Durmaz, T. Mendiara, P. Gayán y J. Adánez, Performance of a kaolin-doped, magnetic Cu-based oxygen carrier in biomass combustion, Powder Technology, 426, 118668, 2023.



Catalizadores bimetálicos de Fe y Ni para Chemical Looping Reforming de glicerol

C. Navarro^{1*}. G. Grasa¹

¹ Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza

cnavarro@icb.csic.es

Palabras clave: Glicerol, reformado con transportadores de oxígeno, catalizadores FeNi.

Introducción

La industria del biodiésel ha experimentado un gran crecimiento en la última década, presentándose como alternativa a los combustibles fósiles. En su proceso productivo se genera un 10 % en peso de glicerol como residuo [1]. Esto ha llevado a la búsqueda de alternativas a su purificación, como su uso en procesos de generación de energía (producción de gas de síntesis o hidrógeno) [2]. En el provecto H2020 GLAMOUR se propone el diseño de un proceso de reformado mediante transportadores de oxígeno (Chemical Looping Reforming, CLR) para producir un gas de síntesis adecuado para un proceso posterior de Fischer Tropsch.

Este proceso, diseñado para operar en reactores de lecho fijo operados de forma dinámica, necesita un material bi-funcional que actúe como catalizador de reformado y transportador de oxígeno (OC) [3]. Cada reactor pasará por tres etapas de reacción: oxidación, reducción y reformado. La energía generada durante la oxidación servirá para mantener las reacciones de reducción y reformado que son endotérmicas equilibrando el balance energético del proceso.

Tradicionalmente materiales basados en Ni han sido los propuestos en procesos CLR dada su alta actividad catalítica. Dada la elevada toxicidad del Ni, resulta interesante explorar materiales bimetálicos Fe-Ni que permiten reducir el contenido de este último.

En este trabajo se evalúa la capacidad de transporte de oxígeno (OTC) y actividad catalítica en condiciones adecuadas para la producción de gas de síntesis a partir de glicerol en una serie de materiales con diferente carga de Fe y Ni, así como la estabilidad de estas propiedades al ser sometidos a ciclos.

Experimental

Se han sintetizado materiales con soporte de aluminio y hierro (carga de 7, 10 o 18 % en peso) preparados por co-precipitación, y posteriormente impregnados con una carga de Ni entre 2 y 12%. Estos materiales han sido caracterizados y se han realizado estudios termogravimétricos sometiéndolos a ciclos de oxidación y reducción en H2 a diferentes temperaturas para evaluar su efecto sobre la OTC y la estabilidad del material. La actividad catalítica se ha estudiado en un microreactor de lecho fijo, evaluando el efecto de factores como la ratio molar vapor carbono, la temperatura de reformado o la carga de hierro y níquel del material, así como la estabilidad tras ciclos redox y de reformado.

Resultado y discusión

Los materiales sintetizados han dado muestras de alta resistencia a sinterización y presentan una OTC estable, probada a lo largo de 70 ciclos redox, con una conversión de reducción muy dependiente de la temperatura (Fig. 1).

Respecto a su actividad catalítica, materiales con baja cantidad de Ni (1.8 % wt.) fueron capaces de convertir hasta un 94 % de glicerol a una velocidad espacial de 3 g gly/h g cat (47000 h-1 referido a flujo de gas respecto a volumen de catalizador) con una formación de coque relativamente baja (1.74 % moles de glicerol entrando en el reactor). La carga de Fe en el material y la ratio Fe/Ni son factores con efectos relevantes en el catalizador. Aumentar la carga de Fe puede ayudar a reducir la formación de coque, pero ratios Fe/ Ni mayores de 2.5 limitan la actividad catalítica del Ni y producen mayores cantidades de CH4 en el gas producto (Fig 2). •Fe_7_Fe/Ni_1.8 ▲ Fe_10_Fe/Ni_2.4

♦ Fe 10 Fe/Ni 0.8

0.07

0.06 0.06 0.05 0.05 0.04 0.04 0.03 0.03 0 00 0.02 0.02 OIC 0.01 0.01 0.00 0.00 10 20 30 40 50 60 70 100 0 0 de Ni (derecha). Cycle number

0.07

200

Time (s)

300

400





Figura 2. Composición del gas de salida a 750 °C y velocidad espacial de 3 g gly/h g cat para materiales con distinta carga de Fe (izquierda) y Ni (derecha).

Conclusiones

XVI REUNIÓN

Materiales bi-funcionales basados en Fe Ni con alta resistencia a la sinterización han sido probados con éxito en reformado de glicerol en lecho fijo. La selección del material óptimo para el proceso será un compromiso entre su OTC y su capacidad catalítica, pero se han encontrado buenos candidatos con contenidos en Ni entre el 4 y 12.5 % peso y de Fe entre el 7 y 10 % peso.

Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea según el acuerdo de subvención no. 884197 (proyecto GLAMOUR). Este trabajo sólo refleja las opiniones del autor y la UE no se responsabiliza por el uso que pudiese hacerse de la información aquí reflejada.

Referencias

^[1] T. Attarbachi, M.D. Kingsley, V. Spallina, Fuel 340 (2023) 127485.

^[2] R. Moreira, F. Bimbela, L.M. Gandía, A. Ferreira, J.L. Sánchez, A. Portugal, Renewable and Sustainable Energy Reviews 148 (2021) 111299.

^[3] V. Spallina, B. Marinello, F. Gallucci, M.C. Romano, M. Van Sint Annaland, Fuel Processing Technology 156 (2017) 156-170.



Descomposición catalítica de metano y biogás utilizando un mineral de hierro como catalizador: influencia de las condiciones de operación y de los tratamientos fisicoquímicos

J. López1*, D. Torres1, J.L. Pinilla1, I. Suelves1

¹ Instituto de Carboquímica-CSIC

jlopez@icb.csic.es

Palabras clave: hidrógeno, descomposición catalítica de metano, nanomateriales de carbono, minerales de hierro.

Introducción

El hidrógeno es un vector energético clave para conseguir un sistema de energía sostenible y libre de emisiones de COx. En este sentido, la descomposición catalítica de metano (DCM) se presenta como un proceso prometedor de producción de hidrógeno [1]. La DCM consiste en la descomposición de metano en hidrógeno y carbono a alta temperatura (550-900 °C). Una ventaja de esta reacción sobre otros procesos de producción de H₂, es que el carbono se captura como un sólido nanoestructurado, por lo que esta tecnología no tiene asociadas emisiones directas de CO₂ [2].

En este escenario, es imperativa la búsqueda de catalizadores metálicos de baio coste (residuos y minerales en bruto, entre otros) que maximicen la producción de hidrógeno en la DCM. Además, el acondicionamiento fisicoquímico de los catalizadores de partida puede modificar las propiedades de los mismos y mejorar la conversión de metano y la selectividad a hidrógeno en la reacción.

Experimental

Se ha utilizado un mineral de hierro como catalizador en la DCM. Este mineral está compuesto mayoritariamente por óxidos de hierro (75,4 % en peso) y otros óxidos metálicos como SiO₂ o Al₂O₃. Las propiedades del mineral han sido modificadas mediante molienda en un molino de bolas de circonio, estudiándose el efecto del tiempo de molienda (20, 60 y 120 minutos) a 550 rpm en las propiedades fisicoquímicas del material resultante. La reacción de DCM se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo durante 3 horas a 900 °C, tras la reducción del mineral con H₂ a 900 °C durante 1 hora. Además, se estudiaron diferentes velocidades espaciales para observar las diferencias entre los diferentes pretratamientos (2 y 4 L/g_{cat}·h). La conversión de metano y la selectividad a hidrógeno se determinaron analizando los gases de salida mediante cromatografía de gases. Los minerales de hierro y el producto carbonoso (híbrido hierro-carbono) generado en la DCM se analizaron mediante XRD, ICP-OES, TPR, TEM y fisisorción de N2.

Resultado y discusión

Los dominios cristalinos de las fases de hierro presentes en los minerales tratados y sin tratar (ST) así como de los híbridos de hierro-carbono estructurado obtenidos tras reacción se determinaron mediante XRD (Tabla 1). Durante la reducción del catalizador, este óxido da lugar a α-Fe, la fase activa para la DCM. Se observa que el tratamiento de molienda reduce el tamaño de dominio cristalino del Fe₂O₃ en el mineral, siendo mayor dicha reducción conforme aumenta el tiempo de molienda hasta los 60 minutos. A tiempos mayores, no se aprecia una disminución aparente del tamaño de cristal. Durante la reducción del catalizador, este óxido da lugar a α-Fe, la fase activa para la DCM, cuyos tamaños de partículas se homogenizan tras reacción independientemente del tratamiento realizado, probablemente a causa de la fragmentación del hierro en el crecimiento del carbono. Respecto a su actividad catalítica la conversión de metano (Figura 1. a)) alcanzada a 900 °C y para una velocidad espacial de metano de 2 L/h·g_{cat} es considerablemente mayor cuando el material ha sido molido entre 60 y 120 minutos respecto a la del mineral original (ST), lo que se atribuye principalmente a un menor tamaño de cristal del Fe₂O₃ en el catalizador fresco. Cuando la velocidad espacial aumenta a 4 L/h·g_{cat} (Figura 1. b)) las diferencias entre moliendas se mantienen al inicio de la reacción, pero se reducen conforme aumenta el tiempo debido a la mayor desactivación de los catalizadores molidos.

> Tabla 1. Dominios cristalinos de las fases de hierro de los minerales y los productos carbonosos medidos por XRD.

	ST	20 min	60 min	120 min
Catalizador fresco: Fe ₂ O ₃ (nm)	82	47	27	28
Tras reacción: α-Fe (nm)	36	38	31	30







Conclusiones

La reducción del tamaño cristalino de la fase Fe₂O₃ en el mineral de hierro mediante molienda mecánica mejora la conversión de CH₄ (cercana a la máxima de acuerdo al límite termodinámico) en la reacción de DCM y, en consecuencia, la producción de H₂. Este trabajo pone de manifiesto la viabilidad del uso de minerales de bajo coste para la producción de H₂ libre de CO₂ y materiales de carbono de alto valor añadido.

Agradecimientos

Proyecto SUSJETFUEL (TED2021-131416B-I00) financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR y por el MCIN con fondos NextGenerationEU de la Unión Europea (PRTR-C17-I1) dentro del programa Energía e Hidrógeno Verde-CSIC, como parte de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+). D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I). Los autores también agradecen a PROMINDSA por proporcionar el mineral de hierro utilizado en este trabajo y al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06 23R).

Referencias

^[1] E. Tezel, H. E. Figen, S. Z. Baykara, Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni-Fe catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 2019; 44:9930-9940.

^[2] N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani, Methane decomposition over Ni-Fe/Al2O3 catalysts for production of COx-free hydrogen and carbon nanofiber, International Journal of Hydrogen Energy, 2016; 41:1574-1584.





Cobalto atómicamente disperso en carbón poroso dopado con nitrógeno a partir de la cabonización de ZIF-8 para la ORR

Javier Hernández-Ferrer¹, Mario Gracia-Martín¹, Ana M. Benito¹, Wolfgang K. Maser¹, Enrique García-Bordejé^{1*}

¹ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018 Zaragoza, Spain

jegarcia@icb.csic.es

Palabras clave: material de carbono dopado con nitrógeno, Co atómico, electrocatalizador, reducción de oxígeno, MOF.

Introducción

La reducción electroquímica de oxigeno es una reacción de gran importancia para la transición energética ya que está en la base de las pilas de combustible y las baterías de aire. El reto que existe actualmente es aumentar la actividad másica a la vez que evitar o reducir el uso de metales nobles. Especies del tipo metal transición-N-C, que imitan ftalocianinas se han demostrado como una buena alternativa para obtener una alta actividad másica [1] [10]. Estas especias se podrían preparar por la carbonización controlada de MOFs ya que estos contienen tanto metales como nitrógenos atómicamente dispersos. Algunos trabajos pioneros carbonizaron ZIF-67) [16] or ZIF-8 [17] con metales. En estos trabajos se realizó un lavado ácido para eliminar las nanopartículas formadas, pero aun así quedaban nanopartículas encapsuladas reduciendo la actividad másica en la ORR.

En este trabajo hemos carbonizado ZIF8 con y sin impregnación de 0.9 wt% Co y lo hemos carbonizado a tres temperaturas diferentes, 700 °C, 900 °C y 1000 °C. Los carbones dopados con nitrógeno se han caracterizado exhaustivamente y se han probado en la ORR tanto en medio neutro como básico. De esa manera ha sido posible poner algo de luz el efecto de la temperatura de carbonización y en el efecto de la presencia de Co en las propiedades de los materiales carbonosos y en su comportamiento electrocatalítico en la ORR.

Experimental

ZIF8 (Basolite® Z1200) fue carbonizada en atmosfera de N2 un crisol dentro de un horno horizontal. Para impregnar cobalto, 200 mg de ZIF6 se disperse 20 mL de etanol usando un baño de ultrasonidos. Posteriormente se añadieron gota a gota 25 μL de una solución 100 mg mL⁻¹ de Co(NO₃)₂ en etanol y se dejó agitando vigorosamente 24 horas. Posteriormente, se separó el sólido por centrifugación a 5000 rpm, se redispersó en 10 mL de etanol y se volció a separar. Los electrocatalizadores se caracterizaron por TGA-TPD en flujo de Ar, Raman, adsorción de N₂ a 77 K (BET), X-ray photoelectron spectroscopy y HR-TEM and HAADF- STEM. Los experimentos de electrodo de disco rotatorio (Pine instruments) se realizaron con un potentiostato Autolab PGSTAT30 y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Electrodos de Ag/AgCI y de alambre de Ptse usaron como electrodos de referencia y contraelectrodos respectivamente. Los experimentos se realizaron tanto en medio neutro (0.1 M Na₂SO₄) como en medio básico (0.1 M KOH). Para la preparación de la tinta se mezclaron 10.0 mg de catalizador, 5 mL isopropanol y 50 μL de Nafion (5 wt%).

Resultado y discusión

Se ha estudiado sistemáticamente la evolución de la porosidad y composición de ZIF-8 durante la pirolisis diferentes temperaturas, con y sin la impregnación de cantidades menores (<1 wt%) de precursor de cobalto. La carbonización mantiene la morfología poliédrica de las partículas de ZIF-8 (Figuras 1 a y b) pero la porosidad sufre variaciones significativas. Cuando ZIF8 se carboniza a 700 °C, sufre una disminución muy drástica del área superficial y un encogimiento del tamaño de poro debido a la eliminación de heteroátomos (N,H). Cuando la pirólisis se realiza a temperaturas superiores (900 °C y 1000 °C) el área superficial aumenta con respecto a 700 °C debido a que los microporos se ensanchan y se crean ultramicroporos. Esto se debe principalmente a la vaporización del Zn, que también conlleva un aumento de los defectos como se ha observado por espectroscopía Raman.

La impregnación de nitrato de cobalto previo a la carbonización contribuye a aumentar el área superficial, especialmente de mesoporos a expensas de los microporos y favorece la grafitización formando nanoestructuras de carbono alrededor de las partículas poliédricas (Figuras 1 b y c). El efecto conjunto de la temperatura de carbonización más alta (1000 °C) y la presencia de Co, conduce a un aumento dramático de los ultramicroporos. La caracterización por XRD, STEM-HAADF y XPS sugiere que los metales están estabilizados a altas temperaturas como átomos o pocos átomos debido posiblemente al enlace con el nitrógeno de la estructura (4.5 wt% N). El ensayo de los materiales carbonosos como electrocatalizadores en la ORR tanto en medio neutro (0.1 M Na₂SO₄) como en alcalino (0.1M KOH) revela que el potencial de "onset" es más positivo y la corriente limite y el número de electrones intercambiados aumenta hasta 4 cuando la temperatura de carbonización aumenta y en la presencia de Co. El comportamiento electrocatalítico es comparable al de 20 wt% Pt en vulcan XC72, pero con mucho menos contenido metálico y evitando el uso de PGMs [4].





Figura 1. Imágenes representativas de TEM (a,b,c) y HAADF-STEM (d) de ZIF8Co carbonizado a 1000 $^{\rm o}{\rm C}$

Agradecimientos

Proyectos PID2020-119160RB-C21 y PID2019-104272RB-C51 financiados por gobierno de Aragón (Aragón T03_20R) y MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Referencias

^[1] Zhang W, Meeus E.J, Wang L, Zhang LH, Yang S, de Bruin B, Reek J.N.H, Yu F, ChemSusChem. 2021; e202102379.
^[2] Ma S, Goenaga G.A, Call A.V, Liu D.J, Chem. Eur. J. 2011;17:2063–2067.
^[3] Xia B.Y., Yan Y., Li V, Wu H.B., Lou X.W, Wang X., Nat. Energy; 2016; 1: 15006.
^[4] Hernández-Ferrer J, Gracia-Martín M, Benito A, Maser W, García-Bordejé E. Catal. Tod. 2023;423: 113993.



N-CNT dopados con metales de bajo costo aplicados a la reacción de reducción de oxígeno

A. Elmouwahidi^{1*}, M. Pérez-Cadenas², E. Fajardo-Puerto¹, E. Bailón-García¹, I. Rodríguez-Ramos³, A. Guerrero-Ruiz²

¹Grupo de Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente-Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España.

²Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Av. de Esparta s/n, Las Rozas de Madrid (Madrid), 28232, España.

³Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie No. 2, Cantoblanco, Madrid, 28049, España.

aelmouwahidi@ugr.es

Palabras clave: N-CNT, electrocatálisis, metales de transición, ORR.

Introducción

La investigación basada en la reacción de reducción de oxígeno (ORR), se ha visto implementada como parte de un sistema alternativo de conversión y almacenamiento de energía frente a la quema de combustibles fósiles [1]. La selección del material usado como soporte del electrocatalizador es crucial para su comportamiento en estas aplicaciones. En este trabajo, se han utilizado nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para ser utilizados como electrodos para ORR, ya que la inserción de heteroátomos, como nitrógeno, es una de las estrategias de mejorar su rendimiento electroquímico [2].

Experimental

Se sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, mediante descomposición guímica de acetonitrilo en fase vapor, sobre catalizadores de hierro, cobalto y níquel en un reactor vertical de lecho fluidizado [3]. Los materiales se trataron con ácido fluorhídrico para eliminar los metales y los soportes de sílice. Finalmente, los N-CNT obtenidos a partir de los catalizadores de Fe, Co y Ni se denominaron N-CNT-Fe, N-CNT-Co y N-CNT-Ni, respectivamente. Las tres muestras fueron caracterizadas mediante microscopía de transmisión (TEM), adsorción de nitrógeno (BET-N₂-77 K) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los materiales fueron estudiados electroquímicamente mediante voltametría cíclica (CV) y voltametría lineal de barrido (LSV). El cálculo del número de electrones y selectividad de H₂O₂ fueron determinados a partir de los datos obtenidos con un electrodo de disco anillo giratorio (RRDE).

Resultado y discusión

En la Figura 1 podemos observar la morfología de los N-CNT en la que aparecen estructuras tipo bambú, características de los nanotubos dopados con nitrógeno. La mayoría de los extremos de los nanotubos están abiertos, lo que favorece la exposición de los planos grafíticos, y se ha eliminado la mayor parte del catalizador de síntesis. Los nanotubos sintetizados presentan un área superficial de entre 222 hasta 497 m²/g siendo principalmente mesoporosos. Mediante XPS se ha calculado la cantidad de nitrógeno superficial y de metal residual después de la purificación de las muestras. Los resultados muestran un porcentaje en peso de nitrógeno de 5,5, 3,5 y 6,4 así como, de metal de 0, 1,13 y 2,42 para las muestras N-CNT-Fe, N-CNT-Co y N-CNT-Ni, respectivamente.

La Figura 2 muestra el número de electrones transferidos (n) y la selectividad hacia H_2O_2 de cada muestra. El incremento en contenido metálico parece aumentar el número de electrones transferidos, a la vez que disminuye la selectividad hacia la producción de H₂O₂. La muestra N-CNT-Fe muestra un valor promedio de n = 4 en el rango de potenciales evaluados, lo cual indica que la reducción del oxígeno transcurre a través una vía que implicara 4 electrones.







Figura 2. A) Numero de electrones transferidos, B) selectividad hacia H2O2, (I) N-CNT-Fe, (I) N-CNT-Co and (A) N-CNT-Ni.

Conclusiones

Se ha logrado una alta actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno con los N-CNT sintetizados. El contenido metálico influye claramente en el comportamiento electrocatalítico llevándolo hacia una vía de cuatro electrones. Estos resultados muestran también altas densidades de corriente a bajos potenciales comparables a los electrodos comerciales basados en Pt-C. Por lo tanto, estos materiales son buenos candidatos como electrocatalizadores para ORR en medio básico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00.

Referencias

^[1] P.P. Edwards, V.L. Kuznetso, W.I.F. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. Energy Policy, 2008, 36:4356-4362.

^[2] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G. Q. Lu, T. J. Bandosz, Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. Advanced Functional Materials, 2009, 19:438-447.

^[3] L. Faba, Y. A. Criado, E. Gallegos-Suárez, M. Pérez-Cadenas, E. Díaz, I. Rodríguez-Ramos, A.Guerrero-Ruiz, S. Ordóñez, Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts. Applied Catalysis A: General, 2013, 458:155-161.





Producción electroquímica selectiva de hidrógeno verde con materiales basados en xerogeles de carbono

Lilian D. Ramírez-Valencia*, Esther. Bailón-García, Francisco. Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas

Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente- Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España liliandr@correo.ugr.es

Palabras clave: Hidrógeno verde, electro-reducción, xerogel de carbono, energía.

Introducción

La obtención de hidrógeno verde es uno de los vectores energéticos actuales de investigación de primer orden. Además, se vuelve aún más interesante y prometedor cuando su origen proviene de la electro-reducción del agua ya que la energía necesaria para la división de la molécula puede provenir de recursos solares, eólicos u otros recursos renovables. No obstante, las cinéticas de reacción lentas y los altos sobrepotenciales representan barreras para llevar a cabo esta reacción [1]. Para superar estas limitaciones, es necesario desarrollar materiales altamente conductores que mejoren el rendimiento electroquímico, una opción pueden ser los electrocatalizadores basados en carbono. Estos materiales ofrecen una buena estabilidad guímica y permiten el anclaje o la encapsulación de diferentes sitios activos, como nanopartículas metálicas de Fe, Co, Ni, Cu o Zn. Estas nanopartículas emergen como alternativas más económicas para no depender de materiales preciosos como el Pt. En base a lo anterior, en el presente estudio se sintetizaron xerogeles de carbono dopados con hierro con diferentes morfologías y distribución del metal, y así evaluar su influencia en el rendimiento electroquímico hacia la producción de hidrógeno verde.

Experimental

Se realizaron síntesis de xerogeles de carbono dopados con hierro mediante una polimerización sol-gel de resorcinol (R) y formaldehido (F). En presencia de nitrato de hierro (III), se empleó amoniaco como catalizador morfológico en una mezcla etanol-agua. La mezcla se introdujo en una autoclave y se mantuvo a una temperatura de 100°C. Para obtener diferentes morfologías en los xerogeles de carbono, se modificó la secuencia de síntesis, lo que condujo a la obtención de tres tipos de materiales diferentes denominados CX-M1, CX-M2 y CX-M3. Estos materiales se evaluaron en el electro-reducción del agua en un sistema de tres electrodos empleando como electrolito KHCO3 0.1M.

Resultado y discusión

Se obtuvieron diferentes propiedades texturales y morfologías mediante la aplicación de distintas metodologías de síntesis, siendo todos ellos materiales micro-mesoporosos. Mediante espectroscopia Raman se detectó que el método de preparación también afecta la formación de clúster grafiticos por el hierro dopado y la introducción de defectos estructurales. Se calcula el ancho de banda G, identificando que la banda más ancha corresponde a la muestra CX-M3 indicando una estructura más desordenada.

Las pruebas electroquímicas de los materiales se llevaron a cabo en una celda tipo-H con una configuración de 3 electrodos a -1.2V vs Ag/AgCl, con el electrolito permanentemente saturado en CO₂, para evaluar la selectividad del catalizador hacia el electro reducción de CO₂ o H₂O. Todos los electrocatalizadores tienen una alta selectividad hacia la producción de H2, no obstante, el catalizador CX-M3 presenta una selectividad completa hacia hidrógeno con una alta producción medida en ppm (Figura 1 b-e).









Conclusiones

El conjunto de propiedades texturales, y la distribución alcanzada de hierro junto con un alto grado de defectos estructurales en la muestra CX-M3 conllevaron a una alta selectividad y actividad en la producción de hidrógeno: alrededor del 99 %. Los defectos estructurales pueden introducir efectivamente sitios activos en la superficie del electrocatalizador y a su vez la meso-macroporosidad permite una transferencia de masa de los reactivos eficiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033/, "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00, y L.D. Ramírez-Valencia agradece al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia (MINCIENCIAS) el apoyo a sus estudios de doctorado.

Referencias

^[1] K. Wang et al., Cu-Doped Heterointerfaced Ru/RuSe2 Nanosheets with Optimized H and H2O Adsorption Boost Hydrogen Evolution Catalysis, Advanced Materials, 2023; 35: 2300980.



Revalorización de residuos de la industria vinícola para su utilización como catalizadores bifuncionales para celdas de combustible

C. Ortega Redondo¹, P. Arévalo-Cid^{1*}, J. Cebollada¹, R. Sanz¹, B. Aghabarari², M. V. Martínez-Huerta¹

¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, España

²Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran pablo.arevalo@csic.es

Palabras clave: Revalorización, carbón dopado con nitrógeno, evolución de oxígeno, reducción de oxígeno.

Introducción

La revalorización de residuos es fundamental en el desarrollo de una eficiente economía circular. El foco se sitúa en industrias con elevado volumen de deshechos como por ejemplo la producción del vino, donde el raspón posee un gran potencial como precursor de materiales carbonosos para la obtención de catalizadores [1]. Su empleo en reacciones electrocatalíticas evita nuevas emisiones y ayuda a la producción de combustibles más verdes.

En los últimos años se ha puesto atención en los catalizadores bifuncionales, activos tanto para la reacción de evolución de oxígeno (OER) como para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), dando lugar a dispositivos capaces de funcionar como electrolizador y pila de combustible, respectivamente. En bibliografía previa es posible encontrar catalizadores basados en compuestos metálicos como óxidos o fosfuros [2] o carbones dopados con heteroátomos [3].

En este trabajo se ha llevado a cabo la revalorización del residuo del raspón de la uva mediante un proceso sencillo y escalable utilizando la carbonización hidrotérmica (HTC) para la obtención de catalizadores bifuncionales para OER/ORR en presencia de diciandiamida y metales no nobles (Fe, Co, Cu).

Experimental

Para la preparación de los catalizadores bifuncionales se utilizó el residuo de raspón de la uva como precursor de C, diciandiamida para la incorporación de N y los nitratos de los metales dopantes.

En una síntesis típica, la disolución de los metales se agita vigorosamente en presencia de la biomasa. La mezcla se introduce en un reactor donde se lleva a cabo un proceso de HTC. Una vez filtrado y seco, el precursor sólido es molido con diciandiamida y pirolizado. Tras un lavado con ácido, es pirolizado nuevamente para la obtención del catalizador final. El nombre de la muestra contiene la letra R (raspón), seguida del metal dopante y la D por la presencia de diciandiamida.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT302 con un electrodo rotatorio de disco-anillo (RDDE) a temperatura ambiente como electrodo de trabajo. Como electrodos de referencia y contraelectrodo se utilizaron un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) y una barra de grafito respectivamente.

Resultado y discusión

Los catalizadores obtenidos muestran contenidos de nitrógeno superiores al 8% en peso. En la figura 1 se presentan los principales resultados de la actividad catalítica de los composites preparados para OER y ORR. Se representan también las curvas obtenidas en las mismas condiciones para IrO₂ y Pt/C, utilizados como materiales referencias en la oxidación y reducción respectivamente.



Figura 1. Curvas de polarización para ORR (izquierda) y OER (derecha) para los catalizadores preparados en KOH 0.1M a 1600 rpm.



Como se puede observar, la incorporación de los cationes metálicos mejora la actividad catalítica del carbón activado obtenido únicamente usando el raspón. En relación a la ORR, el catalizador R-Fe D destaca por ser el que posee el potencial de inicio (onset potential) más elevado, mientras que el R-CoFe D es capaz de alcanzar una mayor densidad de corriente. Además, los catalizadores compuestos son capaces de minimizar la formación de H₂O₂, proceso indeseable en estos sistemas, hasta valores de sólo un 6% para la muestra R-Fe D. Cuando se considera la actividad de los catalizadores frente a la OER, se evidencia el mejor rendimiento de la muestra R-Fe D, con un sobrepotencial de 350 mV a 5 mA·cm⁻². En este caso, el resto de los catalizadores presentan una baja actividad para la reacción de oxidación.

Conclusiones

Se han preparado catalizadores activos para la ORR y OER a partir de residuos de la industria vinícola. La utilización de procesos como la HTC han demostrado ser eficaces para la preparación de los catalizadores. El catalizador R-Fe D se presenta como aquel con más potencial como catalizador bifuncional, con una actividad destacable en ambas reacciones estudiadas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) la financiación recibida con el proyecto de investigación PID2020-115848RB-C22, y al Programa Investigo financiado por la Unión Europea NextGenerationEU.

Referencias

^[1] L. Guardia, L. Suárez, N. Querejeta, C. Pevida, T.A. Centeno, Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications, J. Clean. Prod. 193 (2018) 614–624. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.085.

^[2] Z. Xu, X. Zhang, X. Wang, J. Fang, Y. Zhang, X. Liu, W. Zhu, Y. Yan, Z. Zhuang, Synthesis of Ag-Ni-Fe-P Multielemental Nanoparticles as Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Reaction Electrocatalysts, ACS Nano. 15 (2021) 7131–7138. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00305.

^[3] J. Cebollada, D. Sebastián, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Carbonized Polydopamine-Based Nanocomposites: The Effect of Transition Metals on the Oxygen Electrocatalytic Activity, Nanomaterials. 13 (2023). https://doi.org/10.3390/ nano13091549.



Carbones nitrogenados como soportes de catalizadores para la producción de ácido fórmico vía hidrogenación de CO₂

M. Puente Dorado, M. Ribota Peláez, E. Ruiz López, M. I. Domínguez, L. M. Martínez, S. Ivanova*, M.A. Centeno

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, España

sivanova@us.es

Palabras clave: carbones nitrogenados, CO2, hidrogenación, acido fórmico.

Introducción

Los problemas asociados al efecto invernadero han orientado los modelos energéticos hacia fuentes de energía libres de emisiones de CO₂. El H₂ se presenta como alternativa de combustible verde, pero tiene limitaciones de transporte y almacenamiento. Es por ello que el uso de portadores orgánicos líquidos de hidrógeno (LOHCs), como el ácido fórmico (AF), supone una vía prometedora. El AF presenta alta capacidad volumétrica de hidrógeno (53 g H₂/L) y baja toxicidad e inflamabilidad en condiciones ambientales. Es más, esta molécula puede obtenerse directamente hidrogenando el CO₂ con H₂ verde, de forma que las moléculas de AF se regenerarían en un proceso libre de carbono. Este estudio se dedicó a la preparación, caracterización y ensayo de catalizadores basados en rutenio soportados en carbón comercial Norit modificado con nitrógeno y en C₃N₄, para la reacción de hidrogenación de CO₂ a ácido fórmico. Se evaluó la influencia de la carga final de nitrógeno, la dispersión metálica y propiedades texturales en la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂ en fase liquida.

Experimental

Se prepararon dos mezclas físicas de carbón Norit (Sigma-Aldrich) y urea (EMD al 99% de pureza) CNorit-1:05 y CNorit-1:1, usando relaciones en masa Norit:Urea 1:0.5 y 1:1 respectivamente. Las mezclas se sometieron a pirólisis con 100 mL/min de N₂ a 750°C 1 h [17]. Para la modificación del carbón con amoniaco, se prepararon mezclas de carbón y disoluciones de amoniaco (Panreac AppliChem al 32% de pureza) en distintas proporciones agua:amoniaco (100:50, 75:75 y 50:100; CNorit-50NH₃, CNorit-75NH₃, CNorit-100N₃, respectivamente) que se trataron hidrotermalmente a 160°C durante 12h, lavándose posteriormente el sólido hasta pH neutro. El soporte g-C₃N₄ se sintetizó por descomposición térmica de melamina (Aldrich Chemistry, 99%) a 650°C durante 4 h [15]. Sobre cada soporte se depositó un 1% p/p teórico de rutenio por impregnación en rotavapor (Ru/soporte), usando como precursor Ru(NO)(NO₃)₃ (Johnson Matthey, 14,32%), reduciéndose a 300°C durante 2 h en una mezcla v/v 1:1 N₂:H₂.

La reacción de producción de AF por hidrogenación de CO_2 se llevó a cabo en un reactor a presión PARR 4575, usando 20 mL de una disolución 1M de KHCO₃ (Alfa Aesar) y 150 mg de catalizador. Se trabajó a 400 rpm, una presión de 30 bar de una mezcla de H₂ (70%) y CO₂ (30%) y una temperatura de reacción de 150°C que se mantuvo 3 h. Tras la reacción, la disolución fue filtrada y analizada por HPLC (Agilent 1260 Infinity II, columna Agilent Hi-Plex H, detector RI G7162A, fase móvil H₂SO₄ 0,005M).

Resultado y discusión

El contenido en rutenio es en todos los casos próximo al 1% teórico. Todos los soportes presentan contenidos similares en nitrógeno e impurezas de potasio en el caso de los soportes preparados por pirolisis. En cuanto a las propiedades texturales, el C₃N₄ presenta baja superficie específica, en comparación con el carbón Norit (837 m²/g). Tanto el tratamiento pirolítico como el hidrotermal aumentan la superficie del Norit, siendo este aumento más significativo en las muestras hidrotermales (Tabla 1).

Tabla 1. Composición y propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	% Ru ^a (p/p)	% K ^a (p/p)	% N ^b (p/p)	S _{BET} ^c (m ² /g)
Ru/CNorit-50NH ₃	0,82	0,01	2,59	1102
Ru/CNorit-75NH ₃	1,07	0,06	2,48	
Ru/CNorit-100NH ₃	1,18	0,03	2,59	1093
Ru/CNorit-1:05	0,83	8,06	2,55	982
Ru/CNorit-1:1	1,14	11,0	2,44	995
Ru/C ₃ N ₄	1,10	0,06	62,5	48

^aDatos obtenidos por ICP-OES ^bDatos obtenidos por análisis elemental ^cDatos del soporte



En los soportes modificados con amoniaco el rutenio está mejor disperso, mientras que la presencia de impurezas en los de pirólisis favorece la aglomeración del rutenio. Para Ru/C₃N₄, la baja superficie específica provoca un mayor tamaño de partícula y, por tanto, una peor dispersión. Con todos los catalizadores se detecta únicamente AF en fase líquida, lo que indica la alta selectividad del Ru, pero el rendimiento a AF parece ser directamente proporcional a la superficie específica y dispersión del metal (serie Ru/CNorit-NH₃> serie Ru/CNorit-urea> Ru/C₃N₄) (Figura 1).



Figura 1. Resultados actividad catalítica.

Conclusiones

Los métodos de síntesis estudiados permiten modificar el carbón con nitrógeno, obteniéndose materiales con diferentes propiedades texturales y estructurales, y eso tiene implicaciones catalíticas en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono para la formación de ácido fórmico. El método hidrotermal conduce a catalizadores con rutenio más activos y selectivos a AF. Estos sólidos presentan altas superficies específicas, de forma que, en principio, las propiedades texturales y el tamaño de partícula de rutenio juegan un papel más importante que la concentración de nitrógeno.

Agradecimientos

Se agradece el soporte económico del Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/), proyecto PID2020-113809RB-C32 cofinanciado por fondos FEDER de la Unión Europea.



Purificación de biogás mediante adsorción con un carbón activado a base de hojas de piña: evaluación de la capacidad de adsorción

D. Cimadevilla, F. Rubiera, M.V. Gil, C. Pevida*

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, (INCAR), CSIC. Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo cpevida@incar.csic.es

Palabras clave: Biogás, biometano, carbón activado, adsorción.

Introducción

En el contexto energético actual el uso de biogás como fuente de biometano está cobrando una enorme relevancia. Desde 2018 el número de plantas de purificación de biogás para obtener biometano en Europa se ha multiplicado por dos [1]. Una de las tecnologías comerciales más extendida para este fin es la adsorción, que involucra el uso de materiales adsorbentes [2]. En este sentido, si los actuales adsorbentes comerciales (zeolita 13X, zeolita 5A, CMS, etc.) pudieran ser reemplazados por adsorbentes biomásicos, además de reducir la huella de carbono capturando el CO₂, se estaría contribuyendo a fomentar el reciclaje de residuos y la bioeconomía circular. En general, los carbones activados muestran buena selectividad para separar dióxido de carbono y una alta capacidad de adsorción a bajas presiones parciales [3]. En este estudio, se ha evaluado el rendimiento en la separación de mezclas CO₂/CH₄ de un carbón activado de hojas de piña (PCL), preparado y caracterizado previamente en nuestro laboratorio.

Experimental

El grupo de investigación cuenta con un dispositivo experimental de diseño propio para realizar experimentos dinámicos de adsorción en lecho fijo. El lecho de adsorción se compone de un reactor de acero inoxidable de 13 mm de diámetro interno y 133 mm de altura. Un set de controladores de flujo másico permite alimentar mezclas de gases al sistema. La composición del gas de salida se analiza mediante un micro-cromatógrafo CP-4900 (Varian-Agilent) de dos canales.

El experimento dinámico para obtener las curvas de ruptura se ha diseñado en ciclos de 3 etapas que comienzan siempre con la regeneración del lecho de adsorbente a 453 K con un flujo de 50 mL min⁻¹ de He durante una hora. A continuación, tiene lugar una etapa de acondicionamiento en la que el lecho es enfriado hasta alcanzar 303 K y presurizado con helio hasta la presión deseada. La etapa de adsorción tiene lugar a 303 K, en la que, a la presión seleccionada, se alimenta durante una hora una mezcla equimolar de metano y dióxido de carbono, representativa de biogás, con un flujo total de 50 mL min-1. Para cada valor de presión (entre 1 y 10 bar) se llevaron a cabo diez ciclos consecutivos de adsorción-desorción para estudiar la reproducibilidad del sistema.

Resultado y discusión

Tanto la capacidad de adsorción como el tiempo de ruptura fueron determinados a partir de las curvas de ruptura. Con el incremento de la presión, el consiguiente aumento de presión parcial hace que aumente la capacidad de adsorción de cada componente de la mezcla representativa de biogás, así como el tiempo que requiere el frente de concentración para alcanzar la salida del lecho (Tabla 1). Los valores de capacidad de adsorción obtenidos para el carbón PCL son comparables a los de carbones activados comerciales [3].



Figura 1. Factor de selectividad CH₄/CO₂ a 303 K para carbones activados [3]



El factor de selectividad es un KPI (acrónimo del inglés, key performance indicator) ampliamente utilizado para comparar adsorbentes en procesos de separación de gases. Indica el grado de preferencia de un adsorbente por un componente con respecto a otro, y es calculado a partir de las capacidades de adsorción de ambos componentes. Este parámetro se comparó con valores recopilados de la bibliografía para carbones activados comerciales. Como muestra la Figura 1, los valores de selectividad entre CH₄ y CO₂ obtenidos para el carbón PCL son significativamente superiores a los de carbones comerciales en todo el rango de presiones evaluado.

Conclusiones

La capacidad de adsorción obtenida para el carbón PCL a partir de las curvas de ruptura en ciclos consecutivos PSA (acrónimo del inglés, pressure swing adsorption) es comparable a la de carbones activados comerciales en el rango de presiones entre 1 y 10 bar, alcanzando valores entre 2.4 y 4.5 mmol g-1 para CO_2 y entre 1 y 1.5 mmol g-1 para CH_4 alimentando una mezcla CO_2/CH_4 50/50 en volumen. Sin embargo, la selectividad del carbón PCL para la separación CO_2/CH_4 en las condiciones evaluadas es significativamente superior. El carbón activado PCL es un candidato muy prometedor para su implementación en sistemas de purificación de biogás mediante adsorción.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con la financiación del proyecto PCTI, Ref. IDI/2021/000060. D. Cimadevilla agradece la financiación del Programa Investigo financiado por la Unión Europea – Next Generation EU. M.V. Gil agradece el apoyo del programa Ramón y Cajal (RYC-2017-21937) del Gobierno de España y la Agencia Estatal de Investigación, co-financiado por el Fondo Social Europeo (FSE).

Referencias

^[1] EBA, 2022. Statistical Report. https://www.europeanbiogas.eu/eba-activity-report-2022/ (Accessed June 2023).

^[2] M. Prussi, M. Padella, M. Conton, E.D. Postma, L. Lonza, Review of technologies for biomethane production and assessment of Eu transport share in 2030, J Clean Prod. 222 (2019) 565–572. https://doi.org/10.1016/J. JCLEPRO.2019.02.271.

 $^{[3]}$ D. Peredo-Mancilla, C. Matei Ghimbeu, B.N. Ho, M. Jeguirim, C. Hort, D. Bessieres, Comparative study of the CH₄/CO₂ adsorption selectivity of activated carbons for biogas upgrading, J Environ Chem Eng. 7 (2019) 103368. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103368.



Evaluación de diferentes catalizadores para la producción de H₂ mediante reformado de biogás con captura in-situ de CO₂

A. Capa¹, R. García¹, D. Chen², F. Rubiera¹, C. Pevida¹, M. V. Gil^{1*}

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

² Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Sem Sælands vei 4, Trondheim, NO-7491, Norway

victoria.gil@incar.csic.es

Palabras clave: catalizador de Ni, dolomía, reformado, hidrógeno, biogás.

Introducción

En la actualidad, aproximadamente el 98% del H₂ producido se obtiene mediante reformado de gas natural. Por lo tanto, resulta fundamental el desarrollo de tecnologías que utilicen fuentes renovables de energía para la producción de H₂, entre las que se incluve el biogás, un recurso de origen biomásico producido mediante digestión anaerobia de la materia orgánica. Su composición varía dependiendo del origen de la materia prima de la que se obtiene, con contenidos de CH₄ y CO₂, sus compuestos mayoritarios, entre 35-75% vol. y 25-55% vol., respectivamente [1]. En este contexto, este trabajo investiga la producción de H_2 a partir de biogás mediante un proceso avanzado de reformado, SESR (acrónimo del inglés Sorption Enhanced Steam Reforming), que integra el reformado catalítico con la captura de CO₂ en un solo paso [2]. Se comparará el rendimiento alcanzado con un catalizador sintetizado para este proceso con el de un catalizador comercial de reformado, ambos basados en Ni.

Experimental

Se ha evaluado la producción de H₂ a partir de biogás mediante SESR utilizando dos catalizadores: un catalizador comercial de Ni, utilizado industrialmente para el reformado convencional de gas natural; y un catalizador diseñado y sintetizado en el laboratorio. Este último es un catalizador de Ni-Co con una impregnación de Pd (1%Pd/20%Ni-20%Co), sintetizado a partir de un precursor de tipo hidrotalcita utilizando el método de coprecipitation, con posterior impregnación húmeda para la adición de Pd. Los experimentos de SESR se han realizado en un reactor de lecho fluidizado simulando un biogás convencional mediante una mezcla 60/40% vol. CH₄/CO₂ y utilizando dolomía ártica como sorbente de CO₂. Ambos catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), isotermas de N₂, microscopía (SEM-EDX), y perfil de reducción (TPR). Se comparó el rendimiento de ambos en cuanto a producción y pureza de H₂, selectividad hacia el H₂, conversión de CH₄ y composición del gas producido para diferentes temperaturas de reformado. Además, se comparó el proceso SESR con el reformado convencional. SR (acrónimo del inglés Steam Reforming), utilizando ambos catalizadores. En paralelo, se realizó el análisis termodinámico de ambos procesos, SESR y SR, utilizando el software AspenPlus.

Resultado y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de pureza y rendimiento de H₂ a partir de biogás mediante SESR y SR. La pureza de H₂ obtenida mediante SESR es similar con ambos catalizadores a 650 °C. Sin embargo, a temperaturas inferiores (600 y 625 °C), con el catalizador sintetizado se obtienen purezas 1.6 y 0.6% superiores, respectivamente. En el caso del proceso SR, la pureza de H₂ es siempre superior con el catalizador de Pd/Ni-Co sintetizado. Asimismo, con el catalizador sintetizado en el laboratorio se obtiene un mayor rendimiento en H₂ que con el catalizador comercial para todas las temperaturas estudiadas, tanto para SESR como para SR.

Por otro lado, se observa que la producción de hidrógeno mediante SESR está próxima al equilibrio que marca el análisis termodinámico.



Figura 1. Resultados experimentales v termodinámicos del efecto de la temperatura en la pureza de H_2 (a) y el rendimiento en H_2 (b) mediante SESR y SR con ambos catalizadores.



Estos resultados indican que la adición de Pd y Co incrementa la actividad del catalizador para el reformado de biogás. La adición de un segundo metal para formar un catalizador bimetálico (en este caso, Co) podría aumentar la resistencia a la desactivación por depósitos de carbono. En cuanto al Pd. tiene elevada actividad para la reacción water gas shift y además promueve la reducción de los óxidos metálicos mediante el denominado hydrogen spillover effect, que ayuda a la recuperación de las fases activas del catalizador [3].

Conclusiones

En cuanto al rendimiento en H_2 , el catalizador sintetizado en el laboratorio ha mostrado valores más elevados, en torno a un 5% superiores, que el comercial, tanto en el reformado mejorado (90% frente a 85%) como en el convencional (80% frente a 75%). Se observa también que tanto en SESR como en SR, se obtienen purezas de H₂ similares y próximas al equilibrio, aunque, en el caso de las temperaturas más bajas, la pureza obtenida con el catalizador de Pd/Ni-Co es ligeramente superior. Se concluye que la adición de Co y la impregnación con Pd incrementan la actividad del catalizador de forma relevante.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo a través del proyecto PID2020-119539RB-I00, financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033, y del proyecto PCTI IDI/2021/000060, financiado por el Gobierno del Principado de Asturias. A. Capa agradece la ayuda recibida a través del programa FPI, Ref. PRE2018-083634, financiada por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por "ESF Investing in your future". M.V. Gil agradece la ayuda Ramón y Cajal RYC-2017-21937, financiada por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por "ESF Investing in your future".

Referencias

^[1] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. Energy Conv. Manage. 171 (2018) 133-155.

^[2] A. Capa, R. García, D. Chen, F. Rubiera, C. Pevida, M. V Gil. On the effect of biogas composition on the H₂ production by sorption enhanced steam reforming (SESR). Renew. Energy. 160 (2020) 575-583.

^[3] J. Fermoso, M. V Gil, F. Rubiera, D. Chen. Multifunctional Pd/Ni–Co Catalyst for Hydrogen Production by Chemical Looping Coupled With Steam Reforming of Acetic Acid. ChemSusChem 7 (2014) 3063-3077.



Modelización cinética de la gasificación con vapor de biomasas de diferente naturaleza

M.P. González-Vázquez*, F. Rubiera, C. Pevida, M.V. Gil

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo mariapilar.gonzalez@incar.csic.es

Palabras clave: Biomasa, gasificación, lecho fluidizado, modelo cinético, Aspen Plus.

Introducción

Dada la complejidad que implica un proceso de gasificación, el desarrollo de modelos que permitan predecir el comportamiento y analizar el efecto de diferentes variables proporciona un análisis del rendimiento del proceso ahorrando recursos y tiempo de operación. Esto puede resultar muy útil cuando el objetivo es optimizar el uso de los diferentes tipos de biomasa disponibles. El objetivo de este trabajo es, por lo tanto, desarrollar un modelo cinético empleando el software comercial Aspen Plus que permita simular el proceso de gasificación de biomasa. Las predicciones del modelo para la composición del syngas se compararon con los resultados de un modelo termodinámico de equilibrio previamente desarrollado [1] y con los resultados experimentales obtenidos en una planta piloto de gasificación para 12 biomasas de diferente origen.

Experimental

Se desarrolló un modelo cinético de gasificación de biomasa mediante la incorporación de las expresiones de velocidad de las reacciones químicas que tienen lugar durante la conversión de biomasa en los distintos productos gaseosos, por ejemplo, las reacciones secundarias de formación de alguitranes. Este modelo cinético permite predecir también la cantidad de sólido carbonoso no convertido (char). El factor preexponencial (k_o) y la energía de activación (E_a) de las ecuaciones de velocidad se obtuvieron de resultados experimentales previos de literatura. Con este modelo se estimaron los resultados de gasificación de 12 biomasas de diferente procedencia: forestales (pino -PIN-, pino torrefactado -PINT-, castaño -CHE- y castaño torrefactado -CHET-), agrícolas (hueso de aceituna -OS-, cáscara de almendra -AS-, cáscara de cacao -CS-, hoja de piña -PCL-, cáscara de piñón -PKS-, cáscara de nuez -NS- y cáscara de avellana -HS-), y residuos procedentes de la industria alimentaria (orujillo de vino -GP-). La composición del gas predicha por el modelo cinético se comparó con los resultados del modelo de equilibrio. Asimismo, estas predicciones se compararon con los resultados experimentales obtenidos en una planta de gasificación de lecho fluidizado burbujeante donde se evaluaron las siguientes condiciones de operación: relación esteguiométrica (SR) entre 0,1 y 0,4, relación vapor-aire (SA) de 70/30 y temperatura de 900 °C [2].

Resultado y discusión

En la Figura 1a-c se muestra la comparación de los resultados experimentales con las predicciones de los modelos de equilibrio y cinético para la producción de H₂. CO y CH₄ durante el proceso de gasificación a 900 °C para valores de SR de 0,1 y SA de 70/30. El modelo de equilibrio (representado por puntos) sobreestima ampliamente la producción de H₂ (desviación de hasta un 20%) y subestima la producción de CH₄ para todas las biomasas evaluadas. Las predicciones del modelo cinético están más próximas a los valores obtenidos experimentalmente, mostrando en general errores en la predicción inferiores al 10% para todos los gases. Sin embargo, este modelo también presenta limitaciones, ya que las predicciones para algunas biomasas están todavía lejos de los resultados experimentales. Esto podría estar relacionado con el efecto de otras variables, como la reactividad de las distintas biomasas, en el proceso de gasificación. Así, el modelo subestima de forma notable la producción de CO para la biomasa más reactiva CS [2]. El modelo cinético permite predecir la formación de subproductos, como los líquidos condensables (alquitranes) o la fracción sólida no convertida durante el proceso. La mayor proporción de ambas fracciones se obtuvo para un valor de SR=0,1, con valores inferiores al 7% de sólido no convertido, y menores de 5% de alguitranes (Figura 1d).









Figura 1. Predicciones de los modelos cinético y de equilibrio, junto con los resultados experimentales de la gasificación de 12 biomasas obtenidos a 900 °C utilizando SR=0.1 y S/A=70/30: a) H₂, b) CO, c) CH₄ y d) char y tar producción estimada con el modelo cinético.

Conclusiones

El modelo de equilibrio sobreestima la producción de H_2 y subestima la producción de CH_4 respecto a los resultados experimentales, indicando que, bajo las condiciones evaluadas, el proceso de gasificación opera lejos del estado de equilibrio termodinámico. Las predicciones del modelo cinético están más próximas a los resultados experimentales, ya que éste integra limitaciones cinéticas existentes durante el proceso de gasificación y tiene en cuenta, además, la obtención de una fracción sólida no convertida durante el proceso, así como la formación de líquidos condensables. Sin embargo, los resultados indican que un único modelo cinético no es capaz de representar un rango tan heterogéneo de biomasas como las estudiadas en este trabajo. Por lo tanto, es necesario explorar si una optimización de los parámetros cinéticos para los distintos tipos de biomasa permite obtener modelos predictivos específicos más adecuados.

Agradecimientos

Financiación del Gobierno del Principado de Asturias (PCTI, Ref. IDI/2021/000060) y del MICINN (PID2020-119539RB-I00), ambas cofinanciadas FEDER. M.V. Gil agradece la financiación del programa Ramón y Cajal a través de la ayuda RYC-2017-21937 financiada por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por FSE invierte en tu futuro.

Referencias

^[1] M. Pilar González-Vázquez, F. Rubiera, C. Pevida, D. T. Pio, and L. A. C. Tarelho, Thermodynamic Analysis of Biomass Gasification Using Aspen Plus: Comparison of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Models, Energies, vol. 14, p. 189, 2021, DOI: 10.3390/en14010189.

^[2] M. P. González-Vázquez, R. García, M. V. Gil, C. Pevida, and F. Rubiera, Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed, Energy Convers. Manag., vol. 176, pp. 309–323, 2018, DOI: 10.1016/j. enconman.2018.09.020.





Energía renovable con residuos de biomasa de la industria alimentaria asturiana. Gestión sostenible con procesos térmicos de pirólisis

E. Ciurcina^{1*}, E. Fuente¹, S. Paniagua^{2,3}, L. Taboada-Ruiz¹, L.F. Calvo⁴, M. Díaz Somoano¹, B. Ruiz¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, España

²Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid., Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, España

³Instituto de Procesos Sostenibles, Universidad de Valladolid, Dr. Mergelina s/n, 47011, Valladolid, España

^₄Universidad de León, Departamento de Química y Física Aplicada, Área de Ingeniería Química, IMARENABIO. Avda. Portugal 41, 24071, León, España

eleonora.c@incar.csic.es

Palabras clave: Residuos biomásicos, pirólisis, biocombustible, bioenergía.

Introducción

La escasez de recursos energéticos y el calentamiento global de la tierra, causado por el incremento de CO₂ en la atmósfera debido a la utilización de combustible fósiles, han propiciado la necesidad de buscar alternativas para la obtención de energía y materias primas. El objetivo principal de este trabajo de investigación es estudiar el aprovechamiento energético, mediante pirólisis convencional (PC) y pirólisis flash (PF), de dos residuos biomásicos de la industria asturiana: mazorca de maíz, sin granos, (CC) y residuo de macroalga "*Gelidium corneum*" (AM) utilizada para obtener industrialmente agar-agar. Cada residuo de biomasa sometido al proceso de pirólisis generó tres fracciones: una sólida (biocarbón o *bio-char*), una líquida (bioaceite o *bio-oil*) y una gaseosa (gas). Estas fracciones se cuantificaron y caracterizaron para evaluar su posible aplicación como biocombustibles o como precursores de biomateriales.

Experimental

La metodología utilizada en la pirólisis se basó en otros trabajos previos del grupo de investigación relacionados con pirólisis de biomasa [1,2]. Los experimentos de PC y PF se llevaron a cabo en un horno tubular horizontal. Para la PC se usó un flujo de N₂ de 100ml/min, una rampa de calentamiento de 25°C/min, y una temperatura final de 750°C durante 1h. Para la PF la muestra se introdujo instantáneamente cuando el horno llegó a la temperatura objetivo (750°C y 850°C). Las fracciones generadas en el proceso de pirolisis y la biomasa de partida se caracterizaron mediante diferentes técnicas de análisis químico y morfológico. Los contenidos de C, H, N de las muestras se determinaron en un equipo automático LECO CHN-2000, mientras que para el S se utilizó un equipo LECO S-144-DR. El contenido en O se calculó por diferencia. El análisis cromatográfico, tanto de la fracción gaseosa como de la fracción condensable o líquida (gas y bio-aceite), se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A.

Resultado y discusión

Los resultados del análisis químico del CC y AM se presentan en la Tabla 1.

Muestra	Ceniza (%, bs)	C (%, bs)	H (%, bs)	N (%, bs)	PCS (MJ/kg)
CC	1,16	48,19	5,91	0,4	17,01
AM	10.58	43.15	5.43	4.27	16,28

 Tabla 1. Composición elemental de los residuos de biomasa y poder calorífico

bs=base seca.

Ambos residuos poseen un alto contenido en C (43-48%), lo que puede ser indicativo de una buena conversión energética; el contenido en cenizas es moderado en AM (10,58%) y muy bajo en CC (1,16%) lo que indica una presencia reducida de materia mineral, lo cual podría ser beneficioso para ciertas aplicaciones.

Los resultados obtenidos del rendimiento (%) están en línea con lo obtenido previamente en otros trabajos del grupo de investigación, donde los procesos de pirolisis flash parecen estar relacionados con una mayor formación de gas. El poder calorífico de los gases originados en las PF es del orden de tres veces superior a los de la PC, debido principalmente al incremento de gases combustibles (CH₄ e H₂).



En las muestras de bio-aceites se detectaron, en cada una de ellas, entre 40 y 50 compuestos orgánicos diferentes; en los bioaceites de la PC predominaron los hidrocarburos aromáticos de un solo anillo (74%) mientras que en los de las pirolisis flash (PF750 y PF850) predominaron los HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos). Las muestras de bio-char presentan un contenido elevado de carbono (89-91% y 62% en los biocarbones de CC y AM, respectivamente). Cuanto mayor es el contenido en C, mayor es el poder calorífico del bio-char.

Conclusiones

La pirólisis flash es el método más fácilmente escalable a nivel industrial. En general, las PF a 750°C y 850°C presentan resultados muy similares, por lo que en aplicaciones industriales sería preferible trabajar a temperaturas más bajas ya que implicaría un importante ahorro energético. Las muestras de bio-char, especialmente los derivados de CC, presentan un alto contenido en carbono y muy bajo contenido en materia mineral, por lo que serían buenos precursores de materiales adsorbentes carbonosos y una alternativa a su posible uso energético. En general, los procesos térmicos de pirólisis aplicados a los residuos biomásicos de la industria agroalimentaria asturiana nos permiten proponer las estrategias más adecuadas para un aprovechamiento energético óptimo.

Agradecimientos

Eleonora Ciurcina agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) la Beca JAE INTRO ICU 2021 [Ref: JAEICU21-INCAR-9], Plan de Recuperación Transformación y Resiliencia. Principado de Asturias, Programa Investigo. (Referencia: 032022004265). Los autores agradecen el apoyo económico al Principado de Asturias (FICYT, ayudas a grupos de investigación, AYUD/2021/51379) y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España ("Proyectos Transición Ecológica y Transición Digital, 2021", TED2021-131713B-I00). Los autores agradecen a la empresa Roko S.A. y Molinos de la Veiga, Asturias-España, por facilitar el residuo industrial, residuo de macroalgas y de mazorcas de maíz, respectivamente.

Referencias

^[1] W. Saadi, S. Rodríguez-Sánchez, B. Ruiz, S. Souissi-Najar, A. Ouederni, E. Fuente. Pyrolysis technologies for pomegranate (Punica granatum L.) peel wastes. Prospects in the bioenergy sector. Renew. Energy 136 (2019) 373–382. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.017

^[2] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, J.M. Bermúdez, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz. Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. Prospects for bio-fuel production. Bioresour. Technol. 151 (2014) 199–206. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.047



Las cenizas de combustión de carbón como fuente secundaria de tierras raras. Comparativa con otras cenizas y residuos industriales y mineros

H. Muñiz Sierra^{1*}, P. Díaz Baizán², C. Diaz², M. Diaz Somoano²

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, Praga, República Checa

² Instituto de Ciencia y Tecnología Del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España muniz@icpf.cas.cz

Palabras clave: Tierras raras, Materias Primas Críticas, cenizas de carbón, residuos municipales e industriales.

Las tierras raras como elemento clave en el desarrollo tecnológico y social

Las tierras raras (REE) se están convirtiendo en la sociedad actual en elementos claves en el desarrollo tecnológico de nuestra sociedad. Su utilización se encuentra íntimamente ligada al desarrollo de nuevas tecnologías esenciales para el nuevo modelo de transición energética verde europeo. La Unión Europea es uno de los mayores consumidores mundiales de REE y otros elementos críticos, sin embargo, su demanda se cubre principalmente con importaciones (alrededor del 98% de las REE utilizadas en la Unión Europea en 2021 se importaron, en su mayoría, de China). En el año 2020, la Comisión Europea presentó un "Plan de Acción sobre Materias Primas Fundamentales" basado en la diversificación de las exportaciones y la capacidad de la UE para extraer, procesar, reciclar y refinar este tipo de materiales [1]. De acuerdo a este plan de acción y con el objetivo de paliar esta dependencia con terceros países, los diferentes países miembros están investigando diferentes depósitos minerales, colas de explotaciones mineras e incluso residuos municipales e industriales con el objetivo de conocer su posible viabilidad como fuente secundaria de estos metales.

Con el objetivo de abundar en el conocimiento de la potencialidad de los residuos como fuente secundaria de REE, el presente estudio ha caracterizado y comparado diferentes cenizas de plantas de combustión de carbón, cenizas de incineración de residuos sólidos urbanos, escorias de acerías y colas de explotación minera.

Toma de muestras y caracterización química

Para el presente estudio se han obtenido muestras representativas de los siguientes residuos: cenizas de fondo y volantes de una planta de incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) y cenizas de combustión de una central térmica de carbón (denominada cenizas carbón) de República Checa, escorias y cenizas de una planta de producción de acero (denominada acería) y colas de una planta de concentración de fluorita (fluorita) de España.

La caracterización química de los diferentes residuos fue realizada mediante un equipo ICP-MS. La digestión se realizó mediante en un digestor microondas (modelo Milestone Ethos ONE). La mezcla de ácidos seleccionada para la digestión fue ácido clorhídrico (HCI) y ácido nítrico (HNO₃) en relación volúmetrica 1/1. Tanto el proceso de digestión como el análisis mediante ICP-MS fue calibrada mediante un material de referencia certificado BCR 667 obteniéndose desviaciones menores al 5% con respecto a los valores certificados. Los análisis se realizaron por triplicado para garantizar la representatividad y homogeneidad de las muestras.

Resultado y discusión

Los resultados de los análisis se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentración de los REE más relevantes en los residuos estudiados [ppm]

	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
RSU – Cenizas fondo	5,4	23,1	48,6	6,3	23,9	2,4	1,1	3,2	2,4	1,3	1
RSU – Cenizas volantes	9,2	30,6	103,5	6,2	22,5	6	1,2	3,8	3	2,1	1,7
Cenizas Carbón	n.a.	13,3	45,4	3,6	14,7	2,3	0,7	2,4	2,2	1,2	1,1
Acería – Escoria negra	17,6	39,2	78,3	8,8	36	7,3	2	7,4	7	4,2	4,2
Acería – Escoria molida	18,8	46,7	95,8	10,2	41,8	8,4	2,3	8,6	8,3	5,1	4,9
Acería – Ceniza volante	19,3	34,4	67,6	8	32,7	6,5	1,5	5,9	4,9	2,6	2,4
Fluorita – Arena	n.a.	1,9	3,9	0,5	2,3	0,1	0,6	0,6	0,6	0,3	0,2
Fluorita – Estéril	n.a.	2,3	4,8	0,6	3	0,3	0,3	0,8	0,8	0,3	0,3



Se observan grandes variaciones significativas en las concentraciones de REE según la naturaleza de los residuos estudiados. En el caso de los RSU existen concentraciones significativas de lantano, cerio y neodimio. Su abundancia puede relacionarse con la cantidad de residuos electrónicos incinerados [2]. En el caso de los residuos de acería se observan también concentraciones relevantes de estos elementos, siendo también relevantes las concentraciones de escandio y praseodimio. Estos elementos pueden asociarse, entre otras, a la geología de la mena de hierro utilizada [4]. La abundancia de REE en las cenizas de carbón son similares a las expuestas en la literatura, aunque su abundancia depende de la naturaleza del carbón [3]. Las colas de concentración de fluorita, sin embargo, no contienen concentraciones relevantes de REE lo que las descarta como mena secundaria.

Conclusiones

Se concluye que el método analítico utilizado resulta adecuado para la determinación del contenido de REE en este tipo de materiales.

Se pueden observar distintas concentraciones de estos elementos dependiendo de la naturaleza del residuo estudiado. En el caso de las cenizas procedentes de RSU la abundancia de elementos como cerio o el neodimio pueden explicarse por la presencia de residuos eléctricos y electrónicos en el residuo incinerado, del mismo modo su presencia y abundancia en las escorias de acería y cenizas de combustión de carbón puede relacionarse con la geología de la mena de hierro y carbón. Se ha descartado, por último, el uso de colas de concentración de fluorita como mena secundaria debido a la

Se ha descartado, por último, el uso de colas de concentración de fluorita como mena secundaria debido a la muy baja abundancia de estos elementos.

Referencias

^[1] Comisión Europea, Resiliencia de las materias primas fundamentales: trazando el camino hacia un mayor grado de seguridad y sostenibilidad. 2020.

^[2] S. Pérez-Martínez, J. Giro-Paloma, A. Maldonado-Alameda, J. Formosa, I. Queralt, J.M. Chimenos, Characterisation and partition of valuable metals from WEEE in weathered municipal solid waste incineration bottom ash, with a view to recovering, Journal of Cleaner Production, 2019, 218:61-68.

^[3] F. Xu, S. Qin, S. Li, J. Wang, D. Qi, Q. Lu, J. Xing, Distribution, occurrence mode, and extraction potential of critical elements in coal ashes of the Chongqing Power Plant, Journal of Cleaner Production, 2022, 342:130910.

^[4] J. Gao, H. Xu, X. Lan, Z. Guo, Phase equilibrium of the CaO–SiO2–Al2O3–Ce2O3 system: A basis for recovering REEs from RE-Containing slag, Ceramics International, 2022, 48:34097-34914.



Caracterización mediante espectroelectroquímica Raman de electrodos serigrafiados modificados con diferentes materiales de carbono

D. Ibáñez*, L. García-Alcalde, D. Hernández-Santos, P. Fanjul-Bolado

Metrohm DropSens S.L., Vivero Ciencias de la Salud, C/Colegio Santo Domingo de Guzmán s/n, 33010 Oviedo (Asturias), España.

david.ibanez@metrohm.com

Palabras clave: Raman, espectroelectroquímica, electrodos serigrafiados.

Introducción

La espectroelectroquímica Raman es una de las técnicas de mayor interés en la caracterización de materiales de carbono, ya que combina las ventajas que tienen la electroquímica y la espectroscopía Raman por separado, superando de este modo las limitaciones inherentes a cada una de ellas. Esta técnica híbrida proporciona información vibracional detalla del sistema analizado, permitiendo un estudio completo de la muestra durante los procesos electroquímicos que tienen lugar.

Sin embargo, el avance de la espectroelectroquímica Raman ha estado tradicionalmente limitado al desarrollo de nuevos dispositivos instrumentales que aseguren la perfecta sincronización entre la señal electroquímica y la espectroscópica. Afortunadamente, en los últimos años se ha desarrollado el primer equipo comercial que integra un potenciostato/galvanostato, un láser y un espectrómetro en un mismo instrumento. Además, el uso del equipo junto a una sonda Raman ofrece una mayor versatilidad y un fácil acoplamiento con una amplia variedad de celdas.

Experimental

Las medidas de este trabajo se han realizado con el SPELEC RAMAN (Metrohm DropSens S.L.), el único instrumento de espectroelectroquímica Raman en el mercado con una configuración completamente integrada. Este equipo consta de un láser de 785 nm, un espectrómetro para esta longitud de onda y un bipotenciostato/ galvanostato perfectamente combinados, lo cual facilita la realización de medidas espectroelectroquímicas y asegura la perfecta sincronización entre la medida electroquímica y la óptica. El equipo está controlado mediante el DropView SPELEC, un software de espectroelectroquímica diseñado para la adquisición y visualización de ambas señales al mismo tiempo, y para la realización del análisis de los datos obtenidos mediante las funciones específicamente implementadas. El SPELEC RAMAN se maneja en combinación con una sonda Raman de 785 nm (RAMANPROBE, Metrohm DropSens S.L.). El montaje experimental se completa con una celda Raman de reflexión (RAMANCELL, Metrohm DropSens S.L.) diseñada de acuerdo a la distancia focal de la sonda Raman y a los electrodos serigrafiados de Metrohm DropSens S.L. En este trabajo se utilizan electrodos serigrafiados modificados con diferentes compuestos carbonosos como nanotubos de pared simple, nanotubos de pared múltiple, grafeno, oxido de grafeno, nanofibras, etc.

Resultado y discusión

Uno de los casos de mayor interés es el de los nanotubos de carbono de pared simple. Inicialmente se realiza la caracterización Raman de un electrodo de grafito modificado con una película de SWCNT. El espectro Raman (Figura 1) muestra las bandas características de este material: banda de respiración radial (RBM), banda de desorden (D), banda de desplazamiento tangencial (G) y banda de fonones de alta frecuencia o sobretono de la banda D (G ').



Figura 1. Espectro Raman del electrodo 110SWCNT. Inset: banda RBM. Tiempo de integración 1000 ms.



La banda RBM se detecta entre 120 y 300 cm⁻¹ y proporciona información del diámetro de los nanotubos presentes en la muestra analizada. Hay tantos diámetros diferentes como bandas RBM se diferencian en el espectro. La relación entre la frecuencia RBM (cm-1) y el diámetro del CNT (nm) viene dada por la siguiente ecuación:

 $\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{ecuación 1})$

donde A (nm cm⁻¹) y B (cm⁻¹) son parámetros semiempíricos que toman valores entre 220-230 nm cm⁻¹ para A y 10-20 cm⁻¹ para B, dependiendo de las condiciones experimentales [1]. Como se puede observar en el inset de la Figura 1, en el electrodo 110SWCNT se diferencian cuatro bandas RBM. Según la ecuación 1 y teniendo en cuenta la posición de las bandas RBM, los diámetros calculados son 1,55, 1,19, 1,07 y 0,92 nm. El estudio del dopaje electroquímico de los electrodos 110SWNT se realiza analizando el comportamiento de la banda G de los SWCNT depositados sobre el electrodo de trabajo. Para ello se realizan diferentes barridos en disolución 0.1 M KCI variando el potencial alcanzado. La banda G está asociada a los modos de vibración tangencial de los nanotubos y proporciona información no sólo relacionada con el carácter metálico o semimetálico de los nanotubos, sino también con el proceso de dopaje. Aunque bajo las condiciones experimentales seleccionadas se obtienen 40 espectros durante la medida, la Figura 2 muestra únicamente 5 espectros en cada barrido de potencial para facilitar su visualización. Los espectros Raman registrados en el barrido anódico entre 0.00 V y +1.00 V (Figura 2a) muestran la disminución de la intensidad Raman con el potencial. Aunque esta disminución se puede observar en las bandas D y G, es en esta última en la que es más visible. Por otro lado, en el barrido de vuelta de +1.00 V a 0.00 V la intensidad Raman aumenta (Figura 2b), recuperando un valor muy similar al inicial. De este modo, se demuestra que el dopaje entre 0.00 V y +1.00 V es reversible. Además, durante la medida no se observa desplazamiento de la posición de la banda G con el potencial. Los cambios de intensidad Raman de la banda G están relacionados con el agotamiento/ llenado de singularidades de Van Hove de los SWCNT, y también con los cambios en las condiciones de

resonancia de esta banda [2].



Figura 2. Espectros Raman registrados durante el proceso de dopaje en el barrido de ida (a) y en el de vuelta (b) entre 0.00 V y +1.00 V. Velocidad de barrido 0.05 V/s. Tiempo de integración 1000 ms.

A continuación, se estudió el dopaje electroquímico desde 0.00 V hasta potenciales mayores. A modo de ejemplo, la Figura 3 muestra la información Raman obtenida barriendo el potencial entre 0.00 V y +1.80 V en 0.1 M KCI. Como se puede observar, la intensidad de la banda G disminuye a medida que se alcanzan potenciales positivos (Figura 3a), alcanzando el mínimo a +1.80 V. Sin embargo, en el barrido de vuelta la intensidad Raman aumenta muy poco y no recupera un valor que se pueda parecer al inicial (Figura 3b). Además de la disminución de esta banda, también se observa un desplazamiento en su posición durante el dopaje anódico (Figura 3a). Este efecto en la posición de la banda G se explica por los cambios en la constante de fuerza de los enlaces C-C y también por la renormalización de los fonones [3].







XVI REUNIÓN 22-25 OCTUBEN DEL GEC

La espectroelectroquímica Raman también se ha utilizado para obtener información cuantitativa de gran interés. Dado que la intensidad de la banda G no depende de los defectos, la relación de intensidad Raman de las bandas D y G (ID/IG) se utiliza como indicador de la densidad de defectos generados durante el barrido de potencial. Como se puede ver en la Tabla 1, la relación ID/IG a diferentes potenciales positivos aumenta con el potencial. Analizando los potenciales más alejados, se observa que ID/IG es más de 2 veces mayor a +1.80 V que a +1.00 V. Este hecho se debe a la generación de un mayor número de defectos por vía electroquímica en la película SWCNT a medida que el potencial alcanzado es mayor.

Tabla 1. Relation 10/16 a differences potenciales positivo	Tabla 1. Relación	I _D /I _G a d	diferentes	potenciales	positivos
---	-------------------	------------------------------------	------------	-------------	-----------

Potencial	I _D /I _G ratio
+1.00 V	0.51
+1.20 V	0.80
+1.40 V	0.91
+1.60 V	1.16
+1.80 V	1.26

Conclusiones

A modo de ejemplo, en este trabajo se ha caracterizado un electrodo serigrafiado de grafito modificado con nanotubos de pared simple. El estudio de los procesos de dopaje así como la cuantificación de la degradación que sufre el material analizado con el potencial permite una caracterización completa de la muestra. De este modo, los resultados obtenidos en este trabajo sirven para tener un mayor conocimiento del electrodo 110SWCNT, permitiendo una evaluación adecuada para posteriores aplicaciones.

Referencias

^[1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, Physics Reports. 2055; 409:47–99.

^[2] L. Kavan, L. Dunsch, Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures., ChemPhysChem. 2007; 8:974–998.

^[3] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Effect of Bundling on the Tangential Displacement Mode in the Raman Spectra of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes during Electrochemical Charging, J. Phys. Chem. C. 2009; 113:1340–1345.



XVI REUNIÓN

Tabla 1. Porosidad y conductividad eléctrica de los aerogeles de carbono

Material	Densidad He g cm ⁻³	Densidad envoltura g cm ⁻³	V _{poros} cm ³ g ⁻¹	Porosidad %	Sbet m ² g ⁻¹	Conductividad eléctrica S cm ⁻¹
CA-D20	2,24	0,12	7,8	94	461	5
CA-D50	2,84	0,05	20,2	98	207	15
CA-Ni- pH5	2,18	0,17	5,4	92	310	22
CA-Ni- pH2	2,23	0,13	7,1	95	378	26

Conclusiones

Los resultados demuestran que los parámetros de síntesis de los aerogeles de carbono dopados con grafeno determinan tanto su porosidad como su conductividad eléctrica, pudiéndose sintetizar materiales ad hoc según las necesidades de las aplicaciones a las que están destinados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033) y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/50921). Marina González Barriuso agradece la financiación de las Ayuda Margarita Salas para la Formación de Jóvenes Doctores 2021-2023 de la Universidad de Cantabria.

Referencias

^[1] L. dos Santos-Gómez, J.R. García, M. A. Montes-Morán, J. A. Menéndez, S. García-Granda, A. Arenillas, Ultralightweight graphene aerogels with extremely high electrical conductivity, Small, 2021; 17: 2103407.

^[2] N. Rey-Raap, J. A. Menéndez, A. Arenillas, RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale, Microporous and Mesoporous Materials, 2014; 195: 266-275.

Síntesis de aerogeles de carbono dopados con materiales grafénicos para aplicaciones electroquímicas

M. González-Barriuso^{1,2*}, M. Sánchez-Suarez¹, N. Rey-Raap¹, I. Cameán¹, A.B. García¹, A. Arenillas¹

¹Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT). C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo. España.

²Universidad de Cantabria. Escuela de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos. Grupo de Química Inorgánica. C/ Avenida de los Castros s.n. 39005, Santander, España.

marina.gonzalez@unican.es

Palabras clave: aerogeles de carbono, grafeno, conductividad eléctrica, porosidad.

Introducción

Los materiales carbonosos utilizados en la mayoría de aplicaciones electroquímicas requieren una alta superficie específica, una distribución de tamaños de poro adecuada y una alta conductividad eléctrica que asegure un transporte de electrones rápido. Estas propiedades, alta porosidad y conductividad eléctrica, son antagónicas ya que la conductividad eléctrica requiere de estructuras ordenadas y cristalinas, lo que implica estructuras de baja o nula porosidad. Por lo tanto, preparar materiales que combinen ambas propiedades es un reto clave en este campo.

El desarrollo de geles de carbono dopados con materiales grafénicos es una posible solución, ya que durante su síntesis se controla la estructura, la morfología y las propiedades eléctricas [1].

Los geles de carbono son materiales porosos compuestos por nódulos poliméricos de naturaleza carbonosa interconectados entre sí. La síntesis de estos materiales se basa en la metodología sol-gel, la cual permite controlar las propiedades fisicoquímicas finales variando la composición de la mezcla precursora, y pudiéndose incluso añadir heteroátomos o nanoestructuras para incorporarlas a la red polimérica del gel [2].

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la modificación de las variables que controlan el proceso de síntesis de aerogeles de carbono dopados con grafeno obtenidos mediante la adicción de óxido de grafeno a una mezcla de resorcinol y formaldehido en su estructura. El control de estas variables permite diseñar y producir estos aerogeles con propiedades químicas y porosas modulables a la vez que una alta conductividad eléctrica.

Experimental

La preparación de la disolución precursora se ha llevado a cabo utilizando los siguientes reactivos: disolución de óxido de grafeno de 5mg/ml (ApplyNano solutions S.L.), disolución de formaldehido al 37% (Sigma-Aldrich) y resorcinol (Sumitomo Chemical). Las etapas sol-gel y curado se han llevado a cabo en estufa a 85°C, mientras que la etapa de secado se ha llevado a cabo por sublimación en un liofilizador HyperCOOL HC3110. Se han preparado diferentes mezclas precursoras variado el grado de dilución y el pH. Por otro lado, se ha incorporado níquel en estas estructuras mediante la adición, durante la síntesis, de distintos precursores: acetato de níquel (C4H6NiO4), cloruro de níquel (II) (NiCl₂) y nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂).

Los materiales obtenidos se caracterizaron atendiendo a su porosidad y conductividad eléctrica. La caracterización porosa se ha realizado combinando medidas de densidad de envoltura en GeoPyc 1365, densidad de He en AccuPyc II 1345 e isotermas de adsorción/desorción de N2 a -196°C en TriStar II, todos de la casa Micromeritics. Las isotermas de N₂ han sido tratadas utilizando los programas SAIEUS y Microactive. Previamente a esta caracterización, todos los materiales fueron desgasificados a 120°C. Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron mediante el método de cuatro puntas.

Resultado y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización de los materiales preparados atendiendo a su porosidad y conductividad eléctrica. Estos materiales son los aerogeles carbonizados (CA): CA-D20 y CA-D50, que se diferencian en el grado de dilución (20 o 50), y los aerogeles con níquel CA-Ni-pH5 y CA-Ni-pH2. La síntesis de estos dos últimos materiales se ha realizado análogamente a CA-D20 pero añadiendo Ni(NO₃)₂ o NiCl₂ en la disolución precursora, respectivamente. Además, estos aerogeles con níquel están catalizados a pHs 5 y 2, tal y como indica su nomenclatura.

El incremento de la dilución provoca un considerable incremento del volumen de poros y la conductividad eléctrica, mientras que la densidad de envoltura del aerogel disminuye. La adicción de níguel aumenta significativamente la conductividad eléctrica del aerogel, al mismo tiempo que se mantienen las propiedades porosas. Por último, no se observan diferencias significativas entre los dos aerogeles dopados con níquel en lo que respecta a la microporosidad y la conductividad eléctrica.



Materiales de carbono sostenibles como electrocatalizadores en pilas de combustible tipo PEM

E. Martínez-Díaz1*, A. Arenillas1, A.B. García1, S. García-Granda2, N. Rey-Raap1

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Departamento de Procesos Químicos Sostenibles. Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT), 33011, Oviedo.

² Departamento de Química Analítica, Universidad de Oviedo-CINN-CSIC, 33006 Oviedo.

elisa.martinez@incar.csic.es

Palabras clave: Hidrógeno, pilas de combustible, electrocatalizadores, sostenibilidad.

Introducción

En general, en una pila de combustible tipo PEM tienen lugar dos reacciones guímicas, la reacción de oxidación del hidrogeno (HOR) y la reacción de reducción del oxígeno (ORR). Esta última es la reacción limitante y, por lo tanto, las investigaciones científicas se deben enfocar hacia la optimización y desarrollo de electrocatalizadores altamente eficientes para la ORR. Actualmente, los electrocatalizadores comerciales para este tipo de pilas de combustible suelen estar basados en platino, un elemento escaso y con un alto coste que limita enormemente su aplicabilidad de forma masiva. El objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo de nuevos materiales sostenibles, de bajo coste, alta disponibilidad y eficientes para ser utilizados como electrocatalizadores. Para ello se ha utilizado la metodología sol-gel asistida por microondas sustituyendo los reactivos iniciales más comunes, como son el resorcinol y el formaldehido, por reactivos más sostenibles.

Experimental

Los electrocatalizadores se han sintetizado utilizando fluoroglucinol y acido glioxílico como reactivos principales y tritilendiamina (TEDA) como regulador del pH [1]. La reacción se ha llevado a cabo a 50 °C mediante calentamiento con microondas durante 2 horas y 35 minutos y a presión atmosférica en recipiente abierto. Los materiales obtenidos son esferas de naturaleza orgánica, compuestas por C, H, O y N.

Con el fin de incrementar el contenido en nitrógeno de los materiales, se han funcionalizado con melamina mediante tratamiento térmico. Para ello se han seguido dos estrategias diferentes:

- a. En primer lugar, las esferas orgánicas sintetizadas (S) se mezclan con melamina y la mezcla se somete a un tratamiento térmico a 850 °C en atmosfera de nitrógeno durante 1h (S-N).
- b. Por otro lado, las esferas orgánicas se carbonizan a 600 °C (CS) en atmosfera de nitrógeno durante 1h. Seguidamente, las CS se mezclan con melamina y se someten a un tratamiento térmico a 850 °C en atmosfera de nitrógeno durante 1h. (CS-N).

Los materiales se caracterizaron atendiendo a su morfología (SEM), su porosidad (isotermas de adsorcióndesorción de N₂ a -196°C), composición química (análisis elemental) y comportamiento electroquímico (voltamperometría cíclica y lineal) en la ORR.

Resultado y discusión

70

En la Figura 1 se puede observar una microfotografía de SEM de las esferas carbonizadas (CS). Las CS obtenidas mediante polimerización asistida con microondas son esferas micrométricas mayoritariamente de unas 2 micras, con un área superficial específica de 534 m²/g. La caracterización porosa de los materiales muestra que los tratamientos de funcionalización aumentan la microporosidad, alcanzando un área superficial específica de 600-700 m²/g. Además, mediante la funcionalización con melamina se consigue un aumento del 1% en nitrógeno.





Figura 1. Microfotografía SEM de las esferas de carbono (CS) obtenidas por metodología sol-gel asistida por microondas.



Figura 2. Voltamperometrías de barrido lineal obtenidas en un electrolito básico saturado en oxígeno a 1600 rpm.



En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos en el análisis electroquímico realizado mediante voltamperometría de barrido lineal utilizando un electrodo de disco rotatorio a 1600 rpm. Independientemente del método de funcionalización, el potencial de inicio de la reacción aumenta respecto al obtenido con las CS. Por otro lado, la funcionalización de las esferas previamente carbonizadas (CS-N) presentan mayor densidad de corriente que las esferas orgánicas carbonizadas y funcionalizadas en un único paso, presentando un mecanismo de reacción próximo al mecanismo directo.

Conclusiones

Los materiales de carbono obtenidos a partir de precursores sostenibles utilizando la metodología sol-gel asistida por microondas, y funcionalizados con melamina, presentan un comportamiento electroquímico prometedor frente a la ORR, demostrando que se pueden seguir optimizando para sean competitivos frente al comercial de referencia Pt/C.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Domingo Martínez (proyecto MACSO), del Gobierno de España (PID2020-113001RB-I00 MICIN/AEI/10.13039/ 501100011033) y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/000031).

Referencias

^[1] A. Maetz, L. Delmotte, G. Moussa, J. Dentzer, S. Knopf, C.M. Ghimbeu, Facile and sustainable synthesis of nitrogendoped polymer and carbon porous spheres, Green Chem. 19 (2017) 2266-2274.


Electrocatalizadores basados en ftalocianinas metálicas y óxido de grafeno obtenido electroquímicamente. Análisis mediante espectrometía de masas acoplada a la célula electroquímica

S. Calabuig-Mompó1*, D. Cazorla-Amorós2, E. Morallón1

¹ Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain.

² Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain.

samuel.calabuig@ua.es

Palabras clave: Expansión anódica de grafito, Óxido de grafeno, ORR, ftalocianinas metálicas.

Introducción

Los nanomateriales basados en carbono han emergido como una de las familias de materiales más interesantes del presente siglo. Dentro de esta familia de materiales se encuentra el grafeno [1], el cual presenta propiedades excepcionales y despierta interés en el ámbito tecnológico y científico. La procesabilidad de este material se ve limitada por la dificultad de su síntesis. La obtención de materiales de grafeno a partir de óxido de grafeno es una ruta alternativa que muestra gran versatilidad y es accesible para su producción a gran escala. Una de las posibles vías para la producción de óxido de grafeno es la expansión electroquímica anódica de grafito seguida de una exfoliación por ultrasonidos en fase líquida [2].

En este trabajo reportamos la síntesis de óxido de grafeno utilizando la expansión electroquímica anódica, la síntesis de composites con ftalocianinas (Pc) metálicas (Fe, Co, Mn), utilizando el óxido de grafeno obtenido, y su uso como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Por último, se ha llevado a cabo un análisis de los productos gaseosos generados durante la síntesis del óxido de grafeno empleando un espectrómetro de masas acoplada a la célula electroquímica.

Experimental

La expansión electroquímica anódica de grafito se llevó a cabo utilizando un potenciostato Arbin SCTS controlado por un ordenador y un sistema de tres electrodos. Una lámina de grafito (2 cm x 10 cm) sirvió como electrodo de trabajo (WE), titanio como contraelectrodo (CE) y Ag/AgCl/Cl⁻(3 M) como electrodo de referencia, todos ellos sumergidos en el mismo electrolito de trabajo (0.5M Na₂SO₄) a 25 °C. El producto expandido se filtró a vacío. El producto se dispersó en 100 mL de agua y se sonicó durante una hora usando una sonda de ultrasonidos QSONICA Q125 alternando 50 s de sonicación y 10 de descanso con una amplitud del 50 %.

La síntesis de los electrocatalizadores basados en óxido de grafeno/ftalocianinas metálicas (GO/MPc) se llevó a cabo preparando dispersiones de GO y por separado dispersiones de FePc, MnPc y CoPc. Bajo agitación se añadió la cantidad suficiente de las dispersiones de MPcs a la dispersión de GO para obtener una relación en masa del 1 % en peso de metal respecto de GO. Se dejó agitando toda la noche y una hora en baño de ultrasonidos. Se llevó a cabo una filtración y un lavado con dimetilformamida (DMF) para eliminar el exceso de MPc.

El estudio de los gases generados durante la expansión electroquímica del grafito se llevó a cabo acoplando un espectrómetro de masas a una célula electroquímica tipo H. El electrodo de grafito se sumergió en la semicelda como ánodo en la que se hizo circular Ar a 50 mL/min. Los experimentos se llevaron a cabo mediante voltametría cíclica, analizándose el efecto del electrolito (H₂SO₄ y Na₂SO₄)

Resultado y discusión



Figura 1. A) Señales 2Da, 44Da, 32Da y corriente en función del tiempo y del potencial del electrodo B) LSV de los distintos electrocatalizadores en 0.1M KOH, 5 mVs⁻¹ en disolución saturada de O_2



En la Figura 1 A se muestran las señales de los gases generados durante la síntesis. A potenciales oxidativos se registra la señal 44 Da (CO₂) y 32 Da (O₂) debido a la gasificación anódica del grafito y a la electrólisis del agua, respectivamente. A potenciales reductores se observan las señales 2Da (H₂) y 44Da debido a la electrólisis del agua y a la reducción de los complejos oxigenados generados durante la oxidación. En la Figura 1 B se muestran los resultados de las LSV. El electrocatalizador GO/FePc presenta unas propiedades similares al electrocatalizador comercial Pt/Vulcan: selectividad al camino de cuatro electrones y una corriente límite elevada.

Conclusiones

Durante la expansión anódica de grafito se produce la gasificación del material carbonoso en forma de CO₂ junto con la electrólisis del agua. El electrocatalizador basado en FePc presenta unas propiedades similares al catalizador comercial con Pt (20 %peso) con una carga de metal del 1%peso.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MICIN/AEI por la financiación del proyecto PID2019-105923RB-I00. Samuel Calabuig-Mompó agradece al Ministerio de Universidades por la ayuda FPU21/01230.

Referencias

^[1] K. S. Novoselov, V. I. Fal'Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene. Nature 490, 192-200 (2012).

^[2-7] J.M. Munuera, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Castro-Muñiz, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, High quality, lowoxidized graphene via anodic exfoliation with table salt as an efficient oxidation-preventing co-electrolyte for water/oil remediation and capacitive energy storage applications. Applied Materials Today 11, 246-254 (2018).



Carbones activados a partir de lodos de depuradora: adsorción de compuestos citostáticos

E. Portillo*, S. Flores, R. Carrizosa, S. Álvarez-Torrellas, J. Carbajo, V.I. Águeda, J. García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España. evaporti@ucm.es

Palabras clave: Adsorción; carbón activado; citostáticos; valorización de lodos.

Introducción

La revaloración de los lodos de depuradora se ha visto limitada en los últimos años debido a las nuevas restricciones legislativas en relación al contenido en metales pesados [1]. Adicionalmente, la presencia de contaminantes emergentes detectados en las aguas supone un riesgo para la salud humana, así como para la biodiversidad. Específicamente, los compuestos citostáticos utilizados para el tratamiento del cáncer se han encontrado en las aguas residuales, tanto hospitalarias como urbanas, en concentraciones en un intervalo entre mg·L⁻¹ y ng·L⁻¹ [2,3]. Hoy en día, las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no son capaces de eliminar eficientemente estos compuestos, ya que es necesario desarrollar otro tipo de procesos, fundamentalmente de carácter terciario, para evitar su vertido.

El presente trabajo propone la valorización de lodos de depuradora para la síntesis de carbones activados y su empleo como adsorbente en la eliminación de contaminantes citostáticos de las aguas.

Experimental

La síntesis de los materiales carbonosos se ha llevado a cabo mediante activación física. Partiendo del lodo seco, la primera etapa consistió en una pirólisis en atmósfera de nitrógeno a 750 °C seguida de una activación térmica con CO2 a una temperatura de 850 °C y un lavado con ácido clorhídrico 3M. La secuencia del lavado con ácido y la activación con CO₂ fue optimizada de acuerdo al esquema recogido en la Figura 1. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas, tales como adsorción-desorción de N₂, análisis elemental, FTIR, FRX, SEM, etc.

Los experimentos de adsorción se han llevado a cabo empleando tres compuestos citostáticos, metotrexato (MTX), ciclofosfamida (CYC) y 5-fluorouracilo (5FU), a temperatura ambiente (25±1 °C) con agitación orbital (250 rpm) y una concentración inicial de contaminante de 20 mg·L⁻¹. La concentración de los compuestos se siguió en todos los casos mediante cromatografía líquida HPLC con detector DAD acoplado.



Resultados y discusión

Estudiando las propiedades de los carbones activados en las etapas de la síntesis se ha podido ver la influencia de cada uno de los tratamientos sobre dichas propiedades. Así, en la Figura 2(a) se recogen los resultados referentes a la superficie específica (SBET), el volumen de poros (Vporo) y la presencia de microporosidad (Vmicro/Vporo) de cada uno de los materiales obtenidos, a partir de la que se puede concluir que el lavado con HCI constituye una etapa fundamental del proceso de síntesis, y que llevarla a cabo previamente a la activación con CO₂ resulta en un material con mayor área superficial y mayor grado de microporosidad (CN2HCICO2).



Figura 1. (a) Propiedades texturales de los carbones activados sintetizados; (b) Micrografía SEM del carbón activado CN2HCICO2



Asimismo, los carbones activados con mayor superficie específica (CN2HCL, CN2CO2HCL y CN2HClCO2) fueron evaluados en la adsorción de los tres compuestos citostáticos del agua. Los experimentos evidenciaron que el carbón con mayor superficie específica (S_{BET} =443 m²·g⁻¹) alcanzó las mayores capacidades de adsorción para los tres compuestos, siendo la capacidad de adsorción en el equilibrio en la monocapa obtenido a partir de las isotermas (q_e) de 30,6, 25,5 y 210,9 mg·g⁻¹ para 5FU, CYC y MTX, respectivamente (condiciones de operación: $C_0 = 20$ ppm; dosis = 0,012-1,5 g_{carbón}/L).

Conclusiones

Los resultados de este trabajo han demostrado la viabilidad de utilizar lodo de depuradora como precursor para la síntesis de carbones activados con interesantes propiedades adsorbentes; así, se ha probado que los materiales preparados son capaces de eliminar de forma eficiente los compuestos citostáticos de las aguas. El carbón activado que proporcionó mejores resultados fue el sintetizado realizando el lavado con disolución de HCI previo a la activación con CO₂.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el MICINN a través del Proyecto CATAD3.0 (PID2020-116478RB-I00). Además, los autores agradecen la financiación de la CM a través de la Red REMTAVARES (S2018/EMT-4341). Asimismo, E.P. agradece al MICINN la concesión de su contrato FPI (PRE2021-098466).

Referencias

^[1] M.C. Samolada, A.A. Zabaniotou, Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece, Waste Manage. 34 (2014) 411-420. https://doi. org/10.1016/j.wasman.2013.11.003

^[2] L. Blaney, D.F. Lawler, L.E. Katz, Transformation kinetics of cyclophosphamide and ifosfamide by ozone and hydroxyl radicals using continuous oxidant addition reactors, J. Hazard. Mater. 364 (2019) 752-761. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2018.09.075

^[3] M.-H. Hsu, C.-J. Tsai, A.Y.-C. Lin, Mechanism and pathways underlying the self-sensitized photodegradation of methotrexate under simulated solar irradiation, J. Hazard. Mater. 373 (2019) 468-475. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2019.03.095



Mejora del biogás con adsorbentes carbonosos procedentes de residuos biomásicos de la industria alimentaria en Asturias

E. Ciurcina^{1*}, E. Fuente¹, S. Paniagua^{2,3}, L. Taboada-Ruiz¹, L.F. Calvo⁴, F. Suárez-García¹, M. Díaz Somoano¹, B. Ruiz¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, España.

² Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid., Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, España.

³ Instituto de Procesos Sostenibles, Universidad de Valladolid, Dr. Mergelina s/n, 47011, Valladolid, España.

⁴ Universidad de León, Departamento de Química y Física Aplicada, Área de Ingeniería Química, IMARENABIO. Avda. Portugal 41, 24071, León, España.

eleonora.c@incar.csic.es

Palabras clave: Residuos biomásicos industriales, carbones activados, activación química, mejora del biogás.

Introducción

La obtención de carbones activados (CAs) mediante procesos industriales respetuosos con el medio ambiente, y basados en criterios de economía circular, es un concepto clave para un desarrollo sostenible. El objetivo del trabajo fue obtener CAs eficientes para ser utilizados en tratamientos de mejora del biogás; los precursores de los CAs fueron los bio-chares resultantes del aprovechamiento energético de residuos de biomasa de la industria alimentaria asturiana.

Experimental

Los CAs se obtuvieron por activación química de biocarbones o bio-char (pirolizados de residuos de macroalgas de la producción de agar-agar (AMP) y pirolizados de residuos de mazorcas de maíz sin granos (CCP)), utilizando como agente activante KOH o K₂CO₃, en distintas proporciones. El proceso termoquímico de activación se realizó en un horno eléctrico horizontal Carbolite CTF 12/65/550 y la metodología utilizada se explica en detalle en un trabajo previo del grupo de investigación [1]. El precursor (AMP y CCP) se mezcló físicamente con el agente activante (K₂CO₃ o KOH) en proporciones de 0,5:1, 1:1, 2:1; la activación de la mezcla tuvo lugar a temperaturas entre 700 y 950°C. Los CAs se caracterizaron mediante técnicas de análisis químico, morfológico y textural.

Los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras se determinaron en un equipo automático LECO CHN-2000 y el contenido de azufre en un equipo automático LECO S-144-DR. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia. La caracterización textural se realizó mediante técnicas de adsorción de gases (N₂ a –196 °C en un equipo automático Micrometrics ASAP 2420 y CO₂ a 0 °C en un equipo Antón Paar NOVA 800. Las isotermas de adsorción de gas a alta presión se obtuvieron con un equipo ISORB HP1-200. Se determinaron las isotermas de adsorción de CO₂, H₂ y CH₄ hasta 3, 4 y 6,8 MPa, respectivamente.

Resultados y discusión

Los resultados del análisis químico de los CAs muestran un alto contenido en carbono (80-90%), bajo en cenizas y un contenido significativo de nitrógeno (>1,0%), dato importante desde la perspectiva del uso de los adsorbentes en la producción de energía renovable porque pueden ser materiales altamente eficientes en la retención de gases como el CO_2 [2].

En la Figura 1 se muestran imágenes SEM, a diferentes aumentos (500x, 1000x), del carbón activado obtenido a partir de CCP y utilizando KOH con agente activante y en una proporción en peso de 1:1.



Figura 1. Imágenes SEM (500x, 1000x) del carbón activado obtenido a partir de CCP utilizando KOH como agente activante.



La caracterización textural de los CAs obtenidos indica que son materiales esencialmente microporosos. En general, el aumento de la temperatura de activación y de la cantidad de agente activante favoreció un mayor desarrollo textural (superficie específica BET hasta 1982 m²/g y volumen total de poro hasta 0,8 cm³/g). Las propiedades químico-texturales de los CAs sugieren que estos materiales podrían ser altamente eficientes en la adsorción de CO₂.

Conclusiones

Los biochares obtenidos por pirólisis de residuos de la industria alimentaria en Asturias (mazorca de maíz sin granos y macroalga de la obtención de agar-agar) han demostrado ser buenos precursores de materiales adsorbentes carbonosos (CAs). La caracterización textural de los CAs obtenidos muestra una estructura de poros bien desarrollada.

Estos CAs se evaluaron como alternativa en la purificación/separación de mezclas de gases CO₂/CH₄ con el fin de mejorar/valorizar el biogás para la producción de energía renovable, obteniéndose resultados muy prometedores.

Agradecimientos

Eleonora Ciurcina agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) la Beca JAE INTRO ICU 2021 [Ref: JAEICU21-INCAR-9], Plan de Recuperación Transformación y Resiliencia. Principado de Asturias, Programa Investigo. (Referencia: 032022004265). Los autores agradecen el apoyo económico al Principado de Asturias (FICYT, ayudas a grupos de investigación, AYUD/2021/51379) y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España ("Proyectos Transición Ecológica y Transición Digital, 2021", TED2021-131713B-I00). Los autores agradecen a la empresa Roko S.A. y Molinos de la Veiga, Asturias-España, por facilitar el residuo industrial, Residuo de macroalgas y Mazorcas de maíz, para este trabajo.

Referencias

^[1] W. Saadi, S. Rodríguez-Sánchez, B. Ruiz, S. Najar-Souissi, A. Ouederni, E. Fuente. From pomegranate peels waste to one-step alkaline carbonate activated carbons. Prospect as sustainable adsorbent for the renewable energy production. J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 107010. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107010

^[2] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz. Sustainable activated carbons of macroalgae waste from the Agar–Agar industry. prospects as adsorbent for gas storage at high pressures. Chem. Eng. J. 250 (2014) 128-136, https:// doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.119



XVI REUNIÓN

Hypercrosslinked aromatic polymers from low-value coal tar products

A. Castro-Muñiz*, M. Villanueva-Gutiérrez, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, J.I. Paredes

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, España. alberto@incar.csic.es

Palabras clave: Coal tar-derived products, hypercrosslinked polymers, water remediation.

Introducción

Hypercrosslinked polymers (HCPs) have attracted much attention in the last years in the search for advanced porous materials. These are a class of entangled polymers based on aromatic monomers with a very high level of crosslinking, thus resulting in materials with a stable rigid framework, and frequently possessing a porous character. HCPs have already been obtained from a large variety of precursors, which are usually single-component aromatic compounds, but generally not from multi-component substances.

In the present work, a suite of coal tar-derived products (CTPs), listed in Table 1, obtained by distillation of coal tar at different temperatures and made up of complex mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons with different proportions, were explored as precursors of HCPs and they were tested as adsorbents of organic pollutants.

Experimental

The HCPs were obtained following the "knitting" strategy based on the Friedel-Crafts chemistry [1] using the CTPs as precursors (ca. 20 g), formaldehyde dimethyl acetal as crosslinking agent and FeCl3 as catalyst (precursor/catalyst/crosslinker molar ratio = 1/2/2) in 1,2-dichloroethane (200 ml). The polymerization reaction was carried out at 80 °C for at least 1 h.

The polymers were characterized by N₂ and CO₂ physical adsorption at -196 $^{\circ}$ C and 0 $^{\circ}$ C, respectively; and the morphology of the HCPs was observed by FE-SEM.

The HCPs were also tested as adsorbents to remove organic compounds from wastewaters using phenol as model pollutant. The total adsorption capacity (q_{ads}) of the materials was obtained by shaking the samples in a concentrated phenol aqueous solution (initial concentration: 2 g/l) for 24 h at 25 °C. The final concentration of the pollutant was measured by UV-vis spectroscopy.

Resultados y discusión

The N₂ adsorption/desorption isotherms at -196 °C showed similar profiles for all of the samples (see Figure 1a. For the sake of clarity, only representative samples were plotted in this figure). The shape of the isotherms was a combination of type Ib and type II according to the IUPAC classification, with different contributions of each type depending on the particular precursor. However, low-pressure "open-jaw" hysteresis loop was a common trait of all the recorded isotherms. This effect has been attributed to diffusional problems of the adsorbate within the narrow porosity and also to a certain flexibility of the polymeric structure, so the pores undergo a swelling during the adsorption. The specific surface area (S_{BFT}) of the samples was in the range between 153 and 502 m²/g, with DNO being the precursor providing the HCP with the highest surface areas (see Table 1). As for the morphology of the HCPs, they showed in general a mixture of loose aggregates of micrometer-sized ribbons and round shaped-particles with different proportions of both depending on the precursor used (see Figure 1b).

> **Tabla 1.** Porous textural parameters derived from N_2 and CO_2 adsorption isotherms and amount of adsorbed phenol

СТР	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>V</i> _{CO2} (cm ³ /g)	<i>q</i> _{ads} (mg phenol/g HCP)
Distilled coal tar pitch (DCTP)	277	0.13	57
Wash oil (WO)	321	0.15	64
Chrysene oil (CO)	153	0.12	96
Phenolic oil (PO)	379	0.14	172
Creosote B (CreoB)	371	0.16	81
Naphthalene oil (NO)	484	0.19	122
Depleted naphthalene oil (DNO)	502	0.17	92
Distilled coal tar (DCT)	420	0.16	40
Anthracene oil (AO)	320	0.16	99



Figura 1. N2 adsorption/desorption isotherms of the HCPs (a) and FE-SEM micrograph of the HCP obtained using creosote B as precursor.

The HCPs capacity of phenol adsorption was, in general, proportional to the narrow micropores volume obtained from the CO₂ adsorption (V_{CO2}), with the exception of the HCP obtained from PO which showed a remarkably higher capacity (see Table 1). This polymer had a much higher amount of hydroxyl groups than the other HCPs (observed by infrared spectroscopy, results not shown here). The adsorption was therefore favored by the formation of hydrogen bonds between phenol molecules and the OH groups [2].

Conclusiones

HCPs were successfully prepared from multi-component low-value CTPs with a wide variety of porous textures and morphologies. The HCPs showed relatively low phenol adsorption capacities accordingly to their porous textures but with a high room for improvement by tailoring the surface chemistry.

Agradecimientos

This project has received funding from the Research Fund for Coal and Steel (RFCS) of the European Union (EU) under grant agreement No 101033964. We also acknowledge Bilbaína de Alguitranes S.A. for providing the CTPs used in this work.

Referencias

^[1] Li B, Gong R, Wang W, Huang X, Zhang W, Li H, Hu C, Tan B, A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker, Macromolecules, 2011; 5:2410-2414.

^[2] J. Zhang, N. Liu, H. Gong, Q. Chen, H. Liu, Hydroxyl-functionalized hypercrosslinked polymers with ultrafast adsorption rate as an efficient adsorbent for phenol removal, Microporous Mesoporous Mater. 336 (2022) 111836.

b)







Material

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

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

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

ana.lera@incar.csic.es

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

Introducción

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

Experimental

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

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

Resultados y discusión

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

Conclusiones

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



Tiempo

(h)

(

Tamaño de poro (nm) Burn off (%) Figura 1. a) PSD 2D-HS-NLDFT de los CAs con BO~52-58 % obtenidos según los diferentes procedimientos, b) correlación de SBET con burn-off y c) correlación de SBET con rendimiento global

Temperatura

(°C)

Agradecimientos

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

Referencias

^[1] Sevilla M, Mokaya R, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, Energy Environ. Sci., 2014, 7: 1250-1280.

^[2] Plaza-Recobert M, G. Trautwein G, Pérez-Cadenas M, Alcañiz-Monge J, Superactivated carbons by CO2 activation of loquat stones, Fuel Process. Technol., 2017, 159: 345-352.

Bol. Grupo Español Carbón

•			
3O/t ‰/h)	S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
9.20	1586	0.72	0.58
2.10	1859	0.76	0.7
1.70	2721	1.21	0.99
2.10	2042	0.86	0.77
1.60	2844	1.32	1.01
2.19	2902	1.34	1.00

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



Espumas de carbono decoradas con nanoparticulas de plata

C. Cuesta*, E. Rodríguez, M.A. López-Antón, R. García, M.R. Martínez-Tarazona

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe,26, 33011 Oviedo.

cristobal.cuesta@incar.csic.es

Palabras clave: espumas de carbono, espumas de sacarosa, nanopartículas de plata.

Introducción

Las espumas de carbono (CFs) son materiales ultraligeros constituidos por una estructura de celdas macroporosas interconectadas. Estos materiales pueden ser activados y funcionalizados, dando lugar a una variedad de productos útiles para diversas aplicaciones; adsorción, catálisis, aislamiento térmico y acústico. fabricación de electrodos, etc. La preparación de una CF mediante la técnica espumado requiere de un precursor que pase por un estado fluido. La simultánea liberación de compuestos gaseosos derivados del propio precursor o la evaporación de una sustancia espumante añadida, genera la estructura macroporosa. El objetivo de este trabajo se centró en la preparación de CFs con plata nanodispersada en su superficie. El método de preparación se diseñó con la intención de que fuera sencillo, necesitara un mínimo de reactivos y partiera de un precursor de carbono sostenible. Para ello se empleó sacarosa como precursor carbonoso [1], siendo la fuente de nanopartículas el nitrato de plata [2,3], que, además, actúa como espumante durante la síntesis.

Experimental

El procedimiento empleado ha sido descrito en un trabajo previo [3]. Consiste en tres tratamientos térmicos: (i) obtención de la resina plástica a partir de sacarosa en disolución con nitrato de plata y ácido cítrico a 120°C; (ii) espumación de la resina enfriada a temperatura ambiente, calentando a una velocidad de 2°C min-1 hasta 170°C en aire, manteniéndose esta temperatura durante 20 horas y; (iii) carbonización de la espuma verde en Ar a una velocidad de calentamiento de 5°C min-1, desde temperatura ambiente hasta 900 °C, manteniéndose dos horas. Siguiendo este procedimiento se obtuvieron dos espumas con diferente concentración de plata denominadas SFAg(X:Y), donde X e Y son las proporciones de sacarosa y nitrato de plata respectivamente. Además de SFAg(800:1) y SFAg(80:1), se empleó como muestra referencia una espuma sin plata previamente preparada por un procedimiento similar, denominada SF [3]. Las espumas fueron caracterizadas mediante SEM/EDX, DRX, adsorción de nitrógeno, picnometría de helio y porosimetría de mercurio.

Resultados y discusión

En las Figuras 1a y 1b se observa la típica morfología de las espumas de sacarosa, materiales macroporosos con una red celular de tamaños variables que, en SFAg(800:1) y SFAg(80:1), llegan a las 500 µm. Las celdas presentan poros denominados ventanas en distribución heterogénea, alcanzando tamaños próximos a las 200 µm en algún caso. Las densidades real y aparente de estos materiales son similares, habiéndose calculado una porosidad abierta del 89%, mientras que SF alcanzo un 93% (Tabla 1). Las partículas de plata, depositadas en la superficie e identificadas mediante análisis por EDX, se reconocen en las micrografías de la espuma con mayor concentración de plata SFAg(80:1) (Figura 1b). Estas partículas se encuentran en tamaños muy variables que oscilan entre 20 y 200 nm, observándose que algunas son aglomerados (Figura 1c).





Mediante DRX (Figura 2) se identifica únicamente Ag elemental, consecuencia de la reducción durante los procesos de espumación y carbonización de la sal de plata originalmente añadida. A su vez, en los difractogramas se observan las bandas correspondientes a carbono turbostrático (Ct) poco ordenado. En la Tabla 1 se presentan los datos texturales de las espumas y como puede verse, el aditivo (nitrato de plata) actúa como agente de activación en las concentraciones evaluadas, generando una microporosidad que no tiene lugar en la espuma sin plata (SF).

Tabla 1. Parámetros texturales y densidades de las espumas

	SBET (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	ρ _{He} (g cm ⁻³)	ρa (g cm⁻³)	8 (%)
SF	<5	nd	nd	2,14	0,16	93
SFAg(800:1)	36	0,02	0,00	1,77	0,20	89
SFAg(80:1)	666	0,26	0,01	1,66	0,19	89

Conclusiones

La utilización de nitrato de plata como aditivo favorece el proceso de espumado y desarrollo de microporos en las CFs derivadas de sacarosa, además de conseguir la incorporación de nanopartículas de plata elemental en su superficie.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, (proyecto PID2020-113558RB-C43, MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033) y del Gobierno del Principado de Asturias (proyecto IDI/2021/000031).

Referencias

^[1] K. Prabhakaran, P.K. Singh, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, Processing of sucrose to low density carbon foams, J. Mater. Sci. 42 (2007) 3894-3900. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0481-1.

^[2] M.J.G. De Araújo, J. Villarroel-Rocha, V.C. De Souza, K. Sapag, S.B.C. Pergher, Carbon foams from sucrose employing different metallic nitrates as blowing agents: Application in CO2 capture, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 141 (2019). https://doi. org/10.1016/j.jaap.2019.05.016.

^[3] R. García, E. Rodríguez, M.A. Díez, A. Arenillas, S.F. Villanueva, N. Rey-Raap, C. Cuesta, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Synthesis of Micro- and Mesoporous Carbon Foams with Nanodispersed Metals for Adsorption and Catalysis Applications, Materials (Basel). 16 (2023) 1336. https://doi.org/10.3390/ma16041336.



Monolitos de carbono sostenibles con porosidad jerarquizada

C. Cuesta*, M. Álvarez-Rodríguez, N. Rey-Raap, R. García, E. Rodríguez, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, A. Arenillas

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo. cristobal.cuesta@incar.csic.es

Palabras clave: espumas de carbono, geles de carbono, sostenibilidad, porosidad jerarquizada.

Introducción

Los materiales de carbono destacan, entre otras propiedades, por la facilidad con que se puede modular su porosidad (microporos, mesoporos y macroporos). Sin embargo, no es fácil controlar y desarrollar porosidad jerarquizada, es decir, combinar en un mismo material distinto tipo de porosidad, de forma independiente v controlada, v más aún en un monolito obtenido sin el uso de ligantes. Esta combinación de tamaños de poro en un monolito de carbono ampliaría aún más las posibles aplicaciones de estos materiales en multitud de procesos de interés tecnológico. Por otro lado, la utilización de precursores y procesos sostenibles en la fabricación de nuevos materiales es un aspecto fundamental hoy en día. Los precursores deben ser abundantes y no tóxicos, mientras que los procesos deben ser eficientes, evitando condiciones de operación extremas que encarezcan el proceso. En este trabajo se han sintetizado materiales de carbono con porosidad jerarquizada, a partir de compuestos sostenibles, combinando dos metodologías (sol-gel y espumación) sencillas, eficientes y bajo condiciones de operación moderadas.

Experimental

La preparación del material híbrido se llevó a cabo partiendo de esferas de carbono (CS) obtenidas por metodología sol-gel asistida con microondas, modificando un procedimiento ya existente [1], utilizando monómeros sostenibles y reduciendo los tiempos del proceso a 2 horas mediante calentamiento con microondas a 50°C. Las esferas carbonizadas se añaden a una disolución de sacarosa en ácido cítrico en una proporción 2:1 (sacarosa:esferas). Después de evaporar el agua, calentando hasta 170 °C, se obtiene una resina, la cual, una vez enfriada, se somete a un tratamiento térmico en aire a 240 °C durante 20 horas [2]. El producto obtenido se carboniza en Ar a 900 °C, temperatura que se mantiene durante 2 horas para obtener el material final SFCS900. Este material hibrido espuma/esferas fue caracterizado texturalmente mediante isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196ºC, densidad de He, densidad aparente, etc., y morfológicamente por SEM. Se analizaron también los componentes individuales (las esferas de carbono, CS, y la espuma de sacarosa, SF900) con fines comparativos.

Resultados y discusión

El material hibrido SFCS900 presenta una morfología que mantiene las morfologías de la espuma y las esferas de forma combinada. La Figura 1 muestra dos imágenes representativas obtenidas por SEM del material hibrido SFCS900, en las que se observa la típica morfología de una espuma de carbono formada por una estructura celular conteniendo ventanas de diferentes tamaños, cuyas paredes se encuentran formadas por las esferas de carbono, claramente apreciables a mayores aumentos, unidas por la sacarosa polimerizada.





Figura 1. Micrografías SEM del hibrido SFCS900, obtenidas con el detector de electrones retrodispersados.



Las características porosas del material híbrido se comparan con las de los materiales individuales en las Tablas 1 v 2. Mientras que las esferas son materiales exclusivamente microporosos v las espumas son materiales macroporosos, el híbrido espuma/esferas presenta una combinación de micro- y macroporosidad en un único material, y combinando una alta porosidad con una alta superficie externa.

Tabla 1. Parámetros obtenidos mediante porosimetría de Hg y picnometría de He

	ρ _{He} (g cm ⁻³)	ρ _a (g cm ⁻³)	3 (%)	Vp (cm ³ g ⁻¹)			
CS	1,54	1,19	22	0,19			
SF900	1,77	0,37	79	2,14			
SFCS900	1,67	0,71	57	0,80			
	Tabla 2. Caracterización de la textura porosa						
	SBET ($m^2 g^{-1}$)	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)			
CS	26	10	0,01	0,00			
SF900	<5	nd	nd	nd			
SFCS900	413	46	0,16	0,02			

Conclusiones

Mediante la combinación de dos metodologías (sol-gel y espumación) sencillas, eficientes y bajo condiciones de operación moderadas es posible obtener un material híbrido (espuma/esferas) que combina las características morfológicas y porosas individuales de ambos materiales, creando una porosidad jerarquizada y controlada de macroporos y microporos en un mismo material monolítico.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Gobierno de España (PID2020-113558RB-C43 y PID2020-113001RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033) y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/000031).

Referencias

^[1] A. Maetz, L. Delmotte, G. Moussa, J. Dentzer, S. Knopf, C.M. Ghimbeu, Facile and sustainable synthesis of nitrogendoped polymer and carbon porous spheres, Green Chem. 19 (2017) 2266.

^[2] R. García, E. Rodríguez, M.A. Díez, A. Arenillas, S.F. Villanueva, N. Rey-Raap, C. Cuesta, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Synthesis of Micro- and Mesoporous Carbon Foams with Nanodispersed Metals for Adsorption and Catalysis Applications, Materials (Basel). 16 (2023) 1336.



Efecto textural de la reactividad en CO₂ de espumas de sacarosa

C. Cuesta*, M.A. Díez, R. García, E. Rodríguez, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo. cristobal.cuesta@incar.csic.es

Palabras clave: espumas de carbono, sacarosa, análisis termogravimétrico, CO2.

Introducción

La obtención de espumas de carbono a partir de sacarosa representa una alternativa sostenible a la producción clásica de tales materiales [1], que generalmente, se ha llevado a cabo en el ámbito de los combustibles fósiles (breas, carbones, compuestos derivados del petróleo). En comparación con tales precursores, la sacarosa es un producto de origen natural y manufactura sostenible y genera especies menos contaminantes en su descomposición térmica. Las espumas de carbono se caracterizan por poseer una estructura de celdas macroporosas que les confiere baja densidad. La utilización en el proceso de síntesis de aditivos tales como nitratos metálicos, genera microporos y mesoporos en la matriz macroporosa dominante de las espumas [2], ampliándose, el abanico de sus aplicaciones a campos como la adsorción o la catálisis. Pero, además, las propiedades texturales de estos materiales pueden modificarse mediante procedimientos clásicos como la activación con CO2. El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del tratamiento térmico en presencia de CO₂ en la morfología y textura de espumas de carbono preparadas a partir de sacarosa.

Experimental

Los materiales de partida de este estudio han sido dos espumas de carbono, una obtenida a partir de sacarosa junto con ácido cítrico (SF1000) y la segunda con la incorporación de Fe(NO₃)₃.9H₂O como aditivo (SFFe1000), mediante un método previamente descrito [2]. Estos materiales se sometieron a análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de CO₂, en modo dinámico desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, a una velocidad constante de 20 °C min⁻¹, seguido de un periodo isotérmico a 1000 °C durante 90 min, registrándose la pérdida de peso y calculando la velocidad de pérdida de peso en función del tiempo (DTG). La morfología de las espumas antes y después de ser sometidas a estas condiciones se analizó mediante SEM y su textura se determinó mediante isotermas de adsorción de nitrógeno.

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta la evolución del grado de conversión y de la velocidad de reacción (DTG) de las muestras tratadas térmicamente en modo dinámico + isotérmico, durante la gasificación en CO2. A partir de 700 °C, las dos espumas difieren sustancialmente en su estabilidad térmica y reactividad con CO₂. La espuma SFFe1000 presenta una elevada reactividad con CO₂, en un corto periodo de tiempo (aprox, 3 min) y en un rango estrecho de temperatura (780-845 °C), debido a efectos catalíticos de las sales de Fe residuales, mientras que la espuma SF1000 presenta una mayor estabilidad térmica en CO₂ hasta 900 °C, aumentado la reactividad a partir de esta temperatura y siendo prácticamente constante a 1000 °C e independiente del tiempo de reacción. La elevada reactividad de SFFe1000 está asociada con un alto grado de conversión de 27, 60 y 95% a temperaturas de 800, 820 y 850 °C, con un máximo de reactividad de 36,3 %/min a 824 °C.



Figura 2. Micrografías de la muestra SF1000, antes (a) y después (b) del tratamiento en CO₂ a 1000°C

200 µm



El tratamiento de la espuma en CO2 en las condiciones evaluadas conlleva la creación de microporosidad en la espuma SF1000, alcanzándose un volumen total de poros y área BET de 0,23 cm³/g y 568 m²/g, respectivamente. En estas condiciones, la muestra SFFe1000 sufre una conversión que conlleva una pérdida de masa superior al 95% por lo que la activación debería llevarse a cabo en distintas condiciones. La estructura celular de la espuma SF1000 también se ve modificada. Algunas de las ventanas contenidas en las celdas de la espuma, originalmente recubiertas de una película de carbono (Figura 2 (a)), sufren rotura, mejorándose la porosidad abierta del material (Figura 2 (b)).

Conclusiones

El tratamiento en CO₂ de la espuma previamente carbonizada conlleva no sólo la generación de microporos, sino también una apertura de las celdas que constituyen la red macroporosa. Las especies de Fe formadas cuando se adiciona nitrato al precursor carbonoso (sacarosa) conllevan la rápida conversión a menor temperatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICINN del Gobierno de España (proyecto PID2020-113558RB-C43, MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033) y al Gobierno del Principado de Asturias (proyecto IDI/2021/000031).

Referencias

^[1] H. Liu, S. Wu, N. Tian, F. Yan, C. You, Y. Yang, Carbon foams: 3D porous carbon materials holding immense potential, J. Mater. Chem. A. 8 (2020) 23699.

^[2] R. García, E. Rodríguez, M.A. Díez, A. Arenillas, S.F. Villanueva, N. Rey-Raap, C. Cuesta, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Synthesis of Micro- and Mesoporous Carbon Foams with Nanodispersed Metals for Adsorption and Catalysis Applications, Materials (Basel). 16 (2023) 1336.





XVI REUNIÓN

Tabla 1. Parámetros texturales

Muestra	SBET (m ² g ⁻¹)	Vmicro (cm ³ g ⁻¹)	Vt (cm ³ g ⁻¹)
SF-800	<10	-	-
SFP1/4-800	174	0.08	0.10
SFP1/4-900	625	0.29	0.30
SFP1/4-CO2	1270	0.58	0.60
SFP1/2-CO ₂	1648	0.70	0.77

Además de los cambios en la química superficial de las espumas, la adición del ácido fítico también favorece el desarrollo textural, generando espumas con una porosidad bimodal (macro y microporosa) (Tabla 1). La creación de microporos se debe a la formación de ácido fosfórico a temperaturas por encima de los 750 °C v posteriores reacciones de activación química, logrando $S_{BET} > 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ cuando la carbonización se realiza en presencia de CO₂.

Conclusiones

El ácido fítico se presenta como un potencial aditivo para la síntesis de espumas de carbono a partir de sacarosa. Entre sus beneficios se encuentra el desarrollo textural (creación de microporos), junto con la formación de enlaces C-P en la estructura carbonosa, lo cual les confiere una elevada acidez superficial.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos de investigación PID2020-113558RB-C43 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) e IDI/2021/000031, y al CSIC por las becas JAE-Intro ICU concedidas a L. Arrojo y a S. Roces.

Referencias

^[1] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, B. Gawdzik, J.M.D. Tascón, Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization, Carbon N. Y. 157 (2020) 796-846. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.018.

^[2] M. Inagaki, J. Qiu, Q. Guo, Carbon foam: Preparation and application, Carbon N. Y. 87 (2015) 128–152. https://doi. org/10.1016/j.carbon.2015.02.021

Dopado in-situ con fósforo de espumas de carbono

L. Arrojo, E. Rodríguez*, L. López-Toyos, S. Roces, R. García, M.R. Martínez-Tarazona, M.A. López-Antón

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo.

elena@incar.csic.es

Palabras clave: espuma de carbono, sacarosa, ácido fítico, fósforo.

Introducción

El dopado con heteroátomos constituye una potente herramienta dentro del campo de los materiales de carbono. Concretamente, la introducción de pequeñas cantidades de fósforo en la estructura carbonosa permite modificar sus propiedades químicas y eléctricas, mejorando su rendimiento para diferentes aplicaciones [1]. Las espumas de carbono se definen como materiales porosos tridimensionales con un alto potencial en diferentes áreas de investigación. Entre los precursores más empleados se encuentran: carbones, breas o polímeros termoestables derivados del petróleo. No obstante, en los últimos años ha habido una gran labor de investigación hacia precursores medioambientalmente más respetuosos, como los taninos o la sacarosa [2]. Sin embargo, se hace necesario el empleo de aditivos o refuerzos que aumenten su rendimiento y mejoren sus propiedades mecánicas y químicas. El objetivo del presente trabajo es la síntesis de espumas de carbono dopadas con fósforo a partir de sacarosa, empleando para ello como aditivo un ácido orgánico presente en cereales y leguminosas, el ácido fítico.

Experimental

La preparación de las espumas de carbono derivadas de sacarosa (SF) se llevó a cabo mediante un proceso de espumación libre, empleando como precursor carbonoso azúcar comercial y como fuente de P el ácido fítico. Inicialmente, se preparó una resina a partir de la mezcla azúcar:acído fítico, la cual se sometió a un tratamiento térmico controlado en estufa con circulación de aire. Este tratamiento comprende una primera etapa a 150 °C durante 2.5h y otra a 250 °C durante 20h, empleando una velocidad de calentamiento de 5ºC/min. Posteriormente, la espuma verde resultante se carbonizó en un horno tubular bajo atmósfera inerte para eliminar la materia volátil remanente. Entre las variables experimentales se evaluaron la relación de ácido fítico/sacarosa (1/2 ó 1/4), la temperatura de carbonización (800-900 °C), así como el efecto de una gasificación parcial a 900 °C, empleando CO2. La evaluación de la descomposición térmica de la sacarosa y el ácido fítico se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TG/DTG). Las espumas obtenidas se caracterizaron texturalmente mediante adsorción física de N₂ y porosimetría de mercurio. La morfología y distribución del P en las muestras se estudió mediante SEM-EDAX y XPS. Además, se evaluaron sus propiedades químicas mediante la medida del punto de carga cero (pH_{PZC}). Las muestras se designaron como SFPX-T, siendo X la relación fítico/sacarosa y T la temperatura de carbonización. En el caso de la activación con CO₂ la muestra se designó SFX-CO₂. Por otro lado, con fines comparativos se preparó una espuma sin aditivo de P, denominada SF800.

Resultados y discusión

Los resultados del análisis en termobalanza mostraron una clara interacción entre la sacarosa y el ácido fítico (Figura 1), aumentando la evolución de volátiles durante la etapa de espumado en más de un 10% respecto a la sacarosa sin aditivo. No obstante, a partir 400 °C la pérdida de volátiles es menor, lo que conlleva a un mayor rendimiento en producto solido tras la carbonización. En la Figura 2 se muestra una micrografía de SEM donde se puede observar la estructura celular típica de las espumas, compuesta de celdas interconectadas por macroporos (200-50 µm). El análisis mediante EDAX corroboró la presencia de P en la estructura carbonosa entre un 10 y 4% en peso, y los resultados de XPS confirmaron la formación de enlaces C-P mayoritariamente, junto con una pequeña fracción de enlaces C-O-P. La incorporación de estos grupos funcionales les confiere a las espumas una elevada acidez superficial, obteniendo valores pHPZC < 3 para la serie de muestras SFP, frente al carácter neutro de la espuma SF800 (pHPZC=6.5).



Figura 1. Curvas DTG de los precursores y de la mezcla sacarosa+fítico



Figura 2. Micrografía SEM de la muestra SFP1/4-CO2



Producción de ecopolímeros mediante metodología sol-gel

María Álvarez Rodríguez*, A. B. García, N. Rey-Raap, A. Arenillas

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

maría.alvarez@incar.csic.es

Palabras clave: polímeros carbonosos, diseño de morfología, control de porosidad, sostenibilidad.

Introducción

La metodología sol-gel permite obtener materiales sintéticos diseñando sus propiedades mediante el control de las variables del proceso. Además, en nuestro grupo de investigación, se ha desarrollado una metodología sol-gel asistida con microondas que proporciona ahorros de tiempo y energía considerables. Sin embargo, en la actualidad, la investigación y desarrollo se enfoca en priorizar el uso de precursores sostenibles y procesos altamente eficientes en cualquier proceso productivo, por lo que en este trabajo se presenta la implementación de la tecnología microondas para la producción de materiales poliméricos a partir de precursores sostenibles.

Experimental

Mediante la combinación de distintos precursores sostenibles y utilizando la metodología sol-gel asistida con microondas se han desarrollado diversos ecopolímeros que presentan distintas morfologías, porosidad y composición química. Los monómeros utilizados son floroglucinol (F), ácido glioxílico (Ag), agar-agar (A), citosán (C), taninos (T), ácido cítrico (Ac) y trietildiamina (N).

Los materiales obtenidos a partir de la combinación F-Ag-N se obtuvieron mediante calentamiento en microondas durante 2 horas a 50°C, y se modificaron mediante la adición de A o C. En el caso de los T, la síntesis se realizó con Ac, A y N, también asistida con microondas, a 75ºC durante 3.5 horas. Todas las muestras se carbonizaron a 850°C en atmósfera de N2 y se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), isotermas de adsorción/desorción de N₂, y picnometría para determinar sus propiedades fisicoquímicas.

Resultados y discusión

El uso de reactivos como el A y el C, influyen significativamente en las características de las esferas F-Ag-N (Figura 1a), modulando su tamaño y cambiando la morfología, respectivamente.



Figura 1. Imágenes de SEM(a) esferas F-Ag-N, (b) esferas F-Ag-N-A y (c) gel F-Ag-N-C.



Figura 1. Ilmágenes de SEM (a) resina T-Ac-A y (b) resina T-Ac-A-N



La adición de A provoca una disminución del diámetro de la esfera (Figura 1b), aunque se mantienen sus propiedades porosas (Tabla 1), mientras que el uso de C modifica el entrecruzamiento del polímero dando lugar a una morfología totalmente diferente, además de aumentar el volumen total de poros por la aparición de macroporos, con tamaños entre 50 y 100 nm (Figura 1c). En la Figura 2 se muestran imágenes SEM de los materiales basados en taninos, en ellas se observa que el polímero T-Ac-A presenta un aspecto de resina con baja porosidad (Figura 2a), mientras que en presencia de N (Figura 2b), el material genera cierta porosidad.

Tabla 1. Propiedades porosas de los ecopolímeros sintetizados

	Sвет (m ² g ⁻¹)	Sext (m ² g ⁻¹)	Tipo de porosidad
Esferas F-Ag-N	477	53	Microporosidad
Esferas F-Ag-N-A	462	42	Microporosidad
Gel F-Ag-N-C	219	30	Micro/macroporosidad
Resina T-Ac-A	9	6	-
Resina T-Ac-A-N	33	8	Macroporosidad

Conclusiones

La combinación de los distintos precursores sostenibles utilizados permite obtener diversas morfologías (resinas, geles y esferas) con distintos grados de porosidad (micro, meso y macro) mediante un proceso rápido y eficiente basado en metodología sol-gel asistido con microondas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033) y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/000031) y la financiación del Programa Marco Horizonte Europa, Convocatoria HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01, Proyecto MAST3RBOOST (GA 101058574). MAR agradece la financiación del Programa Investigo al Gobierno del Principado de Asturias y la Unión europea - Next Generation EU.



XVI REUNIÓN

Tabla 2. Análisis elemental de CQDs filtrados y dializados

Muestra	C (ms.%)	H (ms.%)	N (ms.%)	C/N
N-CDs-6.3-F	37.9	7.9	18.1	2.44
N-CDs-6.3-D	42.6	8.0	18.9	2.63
N-CDs-2-F	39.1	7.6	17.1	2.66
N-CDs-2-D	43.2	7.8	18.4	2.74

Conclusiones

Se prepararon CQDs a partir de mezclas de piel de naranja y EDA y se consiguieron rendimientos cuánticos de hasta 8.6 %. La purificación mediante diálisis solamente mejora el rendimiento en el caso de la relación N:EDA=6.3.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Principado de Asturias el apoyo a través del proyecto AYUD/2021/51705

Referencias

^[1] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, Angewandte Chemie International Edition. 52 (2013) 3953–3957. https://doi.org/10.1002/anie.201300519.

^[2] S.N. Baker, G.A. Baker, Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, Angewandte Chemie International Edition. 49 (2010) 6726–6744. https://doi.org/10.1002/anie.200906623

^[3] J. Zhang, A. Xia, H. Chen, A.-S. Nizami, Y. Huang, X. Zhu, X. Zhu, Q. Liao, Science of The Total Environment. 839 (2022) 156144. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156144

^[4] X. Lin, M. Xiong, J. Zhang, C. He, X. Ma, H. Zhang, Y. Kuang, M. Yang, Q. Huang, Microchemical Journal. 160 (2021) 105604. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105604

^[5] A.K. Singh, V.K. Singh, M. Singh, P. Singh, Sk.R. Khadim, U. Singh, B. Koch, S.H. Hasan, R.K. Asthana, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 376 (2019) 63–72. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.023

^[6] M. Wang, R. Shi, M. Gao, K. Zhang, L. Deng, Q. Fu, L. Wang, D. Gao, Food Chemistry. 318 (2020) 126506. https://doi. org/10.1016/j.foodchem.2020.126506

Preparación de "Carbon Quantum Dots" a partir de residuos cítricos

M. Rodríguez*, M.F. Vega, E. Díaz-Faes, C. Barriocanal

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo.

marta.r.b@incar.csic.es

Palabras clave: residuos cítricos, carbonización hidrotermal, diálisis, carbon quantum dots.

Introducción

Los "carbon quantum dots" (CQDs) son nanomateriales de carbono de estructura esférica y tamaño cercano a los 10 nm. Tienen propiedades fluorescentes y presentan ventajas para muchas aplicaciones tales como bioimagen, diagnosis médica, catálisis o en equipos fotovoltaicos. Los CQDs son especialmente interesantes por la facilidad para modular sus propiedades o su bio-compatibilidad. Tienen una estructura tipo sp² como el grafito y además contienen grupos funcionales oxigenados en la superficie que facilita su solubilidad en agua [1,2]. La síntesis de CQDs puede hacerse a partir de compuestos puros como ácidos cítrico o ascórbico pero también se han utilizado residuos de productos naturales como la naranja, plátano o aloe vera [3,4]. Enmarcado en este contexto los objetivos del presente trabajo se centran en la preparación de CQDs a partir de residuos de cítricos.

Experimental

Para la preparación de los CQDs se utilizó piel de naranja (N) y etilendiamina ($C_2H_8N_2$, CAS: 107-15-3). La síntesis se llevó a cabo mediante carbonización hidrotermal a 180 °C durante 8 h. Se carbonizaron mezclas de 1 g de piel de naranja a la que se añadieron cantidades variables de etilendiamina (EDA) entre 160 y 1280 µl para conseguir las siguientes relaciones N:EDA: 0.8, 1.6, 3.1, 6.3 expresado en mg/ µl. Se hizo además otro ensayo con 5 g de N y una relación N:EDA de 2. El líquido obtenido de la carbonización se pasa por un filtro de 0.2 µm y posteriormente se purifica mediante diálisis y se liofiliza. De esta forma se obtienen muestras solamente filtradas (F) y otras que además se dializan (D). La nomenclatura utilizada incluye el valor la relación N:EDA y la letra correspondiente al grado de purificación. Así N-CDs-6.3-F se corresponde con una muestra preparada con una relación N:EDA de 6.3 y filtrada. Se llevó a cabo análisis elemental en un LECO CHN2000 (ASTM D5373-02). El rendimiento cuántico (Q) se determinó en un espectrofluorímetro Edimburgh Instruments FS5.

Resultados y discusión

Se determinó el rendimiento cuántico de los CQDs, tanto de los filtrados como dializados (Tabla 1). Se obtienen valores entre 5.71 y 8.63 % con valores similares para las muestras filtradas y dializadas, observándose únicamente una mejora debida a la mayor purificación en el caso de la muestra N-CDs-6.3. Otros autores trabajando también con biomasa como materia prima obtuvieron rendimientos cuánticos alrededor de 8 % [5]. Wang et at. obtuvo rendimientos cuánticos entre 5 y 8 % para la mayoría de los CDs sintetizados a partir de 14 tipos diferentes de piel de naranja [6].

Para los siguientes análisis se eligieron las muestras que mostraron un mayor Q. El análisis elemental (Tabla 2) es similar para para las 4 muestras, aunque se observa que el contenido en C de las muestras dializadas aumenta, así como la relación atómica C/N.

Tabla 1. Rendimiento cuántico de los CQDs filtrados y dializados.

Muastra	Q (%)		
Muestra	Filtrada	Dializada	
N-CDs-6.3	7.16	8.12	
N-CDs-3.1	6.17	5.73	
N-CDs-2	8.63	8.04	
N-CDs-1.6	6.18	5.92	
N-CDs-0.8	5.88	5.71	

Otros autores utilizando análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDS) obtuvieron valores alrededor del 70 % de C y 6 % de N [6], sin embargo se han publicado valores de 37 % C que son similares a los obtenidos en el presente trabajo [2].



XVI REUNIÓN 22-25 OCTUBEN DEL GEC

Transforming low value coal tar derived products into chemical activated carbons

M. Villanueva-Gutiérrez*, A. Castro-Muñiz, S. González-Martínez, F. Suárez-García, J. I. Paredes

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo. Miguel.Villanueva@incar.csic.es

Palabras clave: Hypercrosslinked polymers, chemical activation, activated carbons and adsorbents.

Introducción

The potential of low value coal tar-derived products (CTPs) has been exploited by using them as precursors for the synthesis of hypercrosslinked polymers (HCPs), high added-value materials. The obtained HCPs were carbonised and chemically activated with KOH. These activated carbons (ACs) will be used for the treatment of underground coal gasification (UCG) wastewaters [1] because of their specific surface areas, variety of surface chemistry and pore sizes mainly in the micropore range [2]. These features are interesting and may have a strong effect on their ability to remove pollutants.

Experimental

HCPs were obtained by the one-pot Friedel-Crafts alkylation, using different CTPs as precursors (see Table 1), FeCl₃ as catalyst and formaldehyde dimethyl acetal as crosslinking agent. The obtained HCPs were carbonised in a horizontal furnace at a temperature of 850 °C for one hour in an inert atmosphere. The resulting carbonised materials were chemically activated with KOH at a temperature of 850 °C for one hour in an inert atmosphere, using a mixing ratio of 2:1 (KOH:char) by weight. Afterwards, the samples were thoroughly washed with HCl 1M and distilled water to eliminate remnants of the activating agent and/or its decomposition products.

The porous texture of the activated carbons was characterized by gas physisorption of N₂ at -196 °C and CO₂ at 0 °C. The total pollutants adsorption capacity (q_{ads}) of the ACs was obtained by shaking the samples in a concentrated phenol aqueous solution for 24 h at 25 °C. The final concentration of the pollutant was measured by UV-vis spectroscopy.

Resultados y discusión

The activation yields obtained after the chemical activation showed a high dependence on the nature of the CTP precursor used, obtaining values from 30 wt.% to up to 82 wt.% (Table 1). This dependence was also reflected on the porous textures of the activated carbons. The N₂ adsorption/desorption isotherms of the obtained ACs (see Figure 1a) were all of type I according to the IUPAC classification, but with a rather significant contribution of type IV plus an H4 hysteresis loop. All the samples are therefore essentially microporous, but they also incorporate a certain contribution of mesopores. The BET specific surface areas (S_{BET}) ranged from 934 m²/g up to than 1776 m²/g (see Table 1). The carbonization and activation conditions were the same for all of the activated carbons obtained with this method, so the difference in their porous textures and yields could only be attributed to the HCPs different characteristics.

 Tabla 1. Porous textural parameters derived from N2 and CO2 adsorption isotherms, activation yield and amount of adsorbed phenol

СТР	Activation yield (wt.%)	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>V</i> _{CO2} (cm ³ /g)	Adsorbed phenol (mg/g)
Distilled coal tar pitch (DCTP)	58	1620	0.50	314
Wash oil (WO)	31	1758	0.45	263
Chrysene oil (CO)	37	1642	0.43	200
Phenolic oil (PO)	74	1463	0.54	367
Creosote B (CreoB)	52	1604	0.45	288
Naphthalene oil (NO)	56	1776	0.54	307
Depleted naphthalene oil (DNO)	56	1647	0.52	250
Distilled coal tar (DCT)	77	934	0.39	239
Anthracene oil (AO)	82	991	0.42	201



Figura 1. (a) N₂ adsorption/desorption isotherms and (b) amount of adsorbed phenol vs. micropore volume

The carbons were tested as adsorbents for water remediation to remove organic compounds from UCG wastewaters using phenol as model pollutant (initial concentration 2 g/l). As shown in Figure 1b and Table 1, the larger the narrow micropore volume, obtained from the CO_2 adsorption (V_{CO2}) the more phenol the activated carbons adsorbed.

Conclusiones

Chemical activation of HCPs obtained from low value products from the coal distillation provided ACs with different porous textures depending on the CTP used as precursor. The amount of phenol adsorbed on the ACs was as high as 367 mg/g, shown by the AC obtained from PO.

Agradecimientos

This project has received funding from the Research Fund for Coal and Steel (RFCS) of the European Union (EU) under grant agreement No 101033964. We also acknowledge Bilbaína de Alquitranes S.A. for providing the CTPs used in this work.

Referencias

^[1] ben Mosbah M, Mechi L, Khiari R, Moussaoui Y. Current State of Porous Carbon for Wastewater Treatment. Processes, (2020); 8:1651.

^[2] Cha J S, Park SH, Jung SC, Ryu C, Jeon J, Shin MC, Park YK. Production and utilization of biochar: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2016); 40:1–1.

Bol. Grupo Español Carbón



Valorización de subproductos lignocelulósicos del procesamiento de la madera para la producción de bioadsorbentes

N. Querejeta*, N. Méndez, M. V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo. n.querejeta@incar.csic.es

Palabras clave: biochar, bioadsorbentes, adsorción de CO₂, valorización.

Introducción

En el marco del Proyecto SusValEn, de la Convocatoria de Líneas Estratégicas del Plan Nacional 2022, una de las tareas de nuestro Grupo de Investigación consiste en llevar a cabo la optimización de la producción de biochar a partir de residuos lignocelulósicos procedentes de diversas biomasas, como son el chopo, el abedul y el castaño, para su posterior escalado en una planta industrial de pirólisis y utilización como sustrato para jardinería. Se ha observado que estos biochares pueden satisfacer gran parte de los requisitos de composición química y textura porosa que debe poseer un buen adsorbente para la separación de gases en corrientes industriales.

Experimental

Como material de partida para la preparación de los biochares se seleccionaron los siguientes precursores: microastilla F (MF), microastilla M (MM) y mulch de corteza (MC). El rendimiento en la producción de biochar se muestra en la Tabla 1. El desarrollo de la estructura porosa mediante carbonización con N₂ fue optimizado en termobalanza para una temperatura de pirólisis de 550 °C y un tiempo de residencia de 18 min. El objetivo final fue evaluar el potencial del proceso pirolítico para la producción de adsorbentes a través del estudio de su textura porosa y su capacidad de adsorción a diferentes temperaturas. Para ello se determinaron las isotermas de equilibrio a 0 y 50 °C de los tres biochares obtenidos (MFC, MMC y MCC) en un dispositivo volumétrico, TriStar 3000 de Micromeritics, donde la temperatura se controló mediante un baño termostático Thermo Haake. Las muestras se desgasificaron previamente durante 12 h a 100 °C y vacío.

Resultados y discusión

Como se puede observar en la Tabla 1, a igualdad de condiciones de producción (temperatura y tiempo de residencia), el alto contenido de lignina que presenta el mulch de corteza da lugar a un rendimiento en biochar superior al de las microastillas que, sin embargo, presentan una distribución de tamaño de partícula más adecuada para la producción de bioadsorbentes (ver Tabla 2).

Tabla 1. Rendimientos obtenidos durante el proceso de pirólisis a 550 °C durante 18 min

Biomasa	Biochar	Rendimiento (%)
Mulch corteza 8-20 mm	MCC	13.7
(Cambium de corteza con algo de astilla de Pinus spp)	MCC	45,7
Microastilla F	MEC	22.0
Microastilla de diversas (frondosa: Castanea, Betula, Populus)	MFC	32,0
Microastilla M (mayor porcentaje fracción 3,35 mm)	MMC	22.5
Microastilla de diversas (frondosa: Castanea, Betula, Populus)	MMC	23,5

Tabla 2. Distribución de tamaño de partícula de las biomasas empleadas





Como se observa en la Figura 1a, los biochares presentan unas isotermas de CO₂ a 0 °C de tipo I, características de sólidos microporosos. La caracterización inicial de los mismos (ver Tabla 3) evidencia un mayor desarrollo textural de la muestra procedente del mulch de corteza (MCC), alcanzando una superficie microporosa hasta un 27% superior a la del biochar de la microastilla M. El mulch de corteza presenta una microporosidad ligeramente más estrecha con un tamaño medio de poro de 0,52 nm. El mayor desarrollo textural del biochar MCC se ve también reflejado en la capacidad de adsorción de CO₂ a 50 °C, mostrado en la Figura 1b, siendo ésta superior en todo el rango de presiones estudiadas. Por otro lado, los biochares procedente de microastillas F y M presentan el mismo comportamiento dado su similar desarrollo microporoso (ver Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO₂

Manager		Isotermas CO ₂ (0 °C)	
Muestra	W_0^{-1}	L ₀ ³	S _{mi} ²
MCC	0,14	0,52	522
MFC	0,12	0,57	426
MMC	0,12	0,58	411
W_{1} [-] $am^{3}a^{-1}$ I am^{2} S	$[-] m^2 a^{-1}$		

 W_0 [=] cm³·g⁻¹; L₀ [=] nm; S_{mi} [=] m²·g⁻

Conclusiones

El alto contenido de lignina que presenta el mulch de corteza da lugar a un rendimiento en biochar superior al de las microastillas, presentando también una microporosidad más desarrollada en un rango de tamaños de microporo óptimo para la captura de CO₂ post-combustión.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo dentro del proyecto SusValen (Valorización de residuos lignocelulósicos en vectores energéticos – Ref. PLEC2022-009406), financiado por el Mecanismo de Recuperación y Resiliencia de la Unión europea, establecido por el Reglamento (UE) 2020/2094 del Consejo de 14 de diciembre de 2020, por el que se establece un instrumento de Recuperación de la Unión Europea para apoyar la recuperación tras la crisis de la COVID-19, y regulado según Reglamento (UE) 2021/241 del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2021 por el que se establece el Mecanismo de Recuperación y Resiliencia.



Estudio petrográfico y geoquímico de la contaminación industrial de la ría de Avilés (Asturias, España)

P. Tomillo1*, I. Suárez-Ruiz1, M. Díaz-Somoano1, J. Ribeiro2, D. Luis1

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo.

² Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra. Rua Silvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal. pelayo.tomillo@csic.es

Palabras clave: Contaminación por partículas de Carbonosas, Elementos Traza, PAHs, Ría de Avilés.

Introducción

La contaminación por partículas orgánicas antropogénicas (POAs), derivadas principalmente del uso y explotación del carbón y sus subproductos, ha generado un gran interés debido a su asociación con todos los elementos de la tabla periódica y compuestos orgánicos, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), e incluso en algunos casos con los bifenilos policlorados (PCBs).

La Ría de Avilés, ubicada en la costa central de Asturias, España, es un sistema altamente antropizado convertido en un puerto marítimo industrial, rodeado de diversas industrias pesadas, como las de zinc, aluminio, siderurgia y vidrio. Destaca la importancia del puerto de la Ría de Avilés como punto de importación y gestión de carbón en la región.

Con esto en mente, los principales objetivos de este estudio son los siguientes: i) Cuantificar la presencia y tipos de POAs presentes en los sedimentos de la Ría de Avilés, ii) identificar los principales elementos contaminantes presentes en la ría entre los 59 elementos analizados, y iii) determinar la presencia de PAHs y PCBs en las muestras analizadas.

Metodología y Experimental

Para evaluar el impacto ambiental de estas actividades en la ría, se recolectaron 38 muestras en las zonas de San Balandrán, Peña Caballo y El Arañón. Mediante el uso de la microscopia óptica, se realizaron análisis de reflectancia de la vitrinita y conteo por puntos de los componentes identificados en las muestras para determinar, entre otros, la presencia y rango de los carbones en el sedimento. Además, se hicieron análisis de ICP-MS para identificar 59 elementos de la tabla periódica (incluyendo mayoritarios, traza y REE), análisis de GC-MS para cuantificar la presencia de 16 PAHs de interés ambiental y PCBs, y se evaluó el contenido y las especies químicas del mercurio mediante la técnica de desorción térmica de mercurio (Hg-TDP).

Resultados y discusión

El análisis de la reflectancia de la vitrinita de los escasos carbones presentes en las muestras pone de manifiesto como el tipo de carbón más comúnmente encontrado en estas son los carbones altos en volátiles (hasta el 85%Vol.), a estos les siguen con contenidos medios (hasta el 25.43%Vol.) y bajos en volátiles (hasta el 33.33%Vol.), antracitas (hasta 50%Vol.) y por último sub-bituminosos (Hasta el 25%Vol.). Los porcentajes encontrados son consistentes con el tipo de carbón mayoritariamente importado/manejado a través del puerto de Avilés.

El contaje por puntos ha permitido diferenciar tanto el tipo de POAs presentes en el sedimento como los porcentajes correspondientes a la fracción orgánica e inorgánica. Los resultados muestran que, en la ría de Avilés, la fracción inorgánica es la dominante, representando entre 66.6% al 100% del volumen de la muestra, mientras que la fracción orgánica alcanza como máximo un 33% volumen de la muestra, siendo los valores más comunes en torno al 0.2 – 1.4 %Vol. Dentro de la fracción orgánica los principales componentes son el carbón (hasta el 32%Vol.) y el coque siderúrgico (hasta el 1.2%Vol.), aunque también se han encontrado trazas de pizarras carbonosas, coque de petróleo, particular térmicamente alteradas y chares. Estos resultados ponen de manifiesto como la implementación de medidas en el puerto marítimo, como pantallas contra el viento y aspersores para evitar el levantamiento de nubes de polvo, ayuda a mitigar los efectos del carbón en el entorno adyacente al puerto.

Los análisis de ICP-MS muestra cómo, en comparación con los NGR (Niveles Genéricos de Referencia) para Asturias, los valores para el Zn, Cd, As, Pb y Hg se encuentran muy por encima de los estándares de referencia. Estos elementos son ampliamente utilizados o producidos por la industria existente en el entorno de la ría.

En cuanto a los análisis de GC-MS, se evidencia la presencia de 16 PAHs de interés medioambiental, mientras que los sedimentos de la ría no contienen PBCs. La presencia de PAHs puede ser atribuida a vertidos producidos en la ría o sus ríos tributarios por la industria de la zona, fundamentalmente la siderúrgica.



Conclusiones

En conclusión, los resultados obtenidos muestran como en comparación con otras áreas de la costa central asturiana, el principal problema de la ría de Avilés no es la contaminación por Partículas Orgánicas antropogénicas (carbón y sus derivados solidos) provenientes del puerto marítimo, sino los efectos de la actividad industrial circundante.

Esta actividad ha introducido en el entorno de la ría no solo elementos traza contaminantes por encima de los estándares de referencia para Asturias (Zn, Cd, As, Pb y Hg) sino también compuestos orgánicos peligrosos para el medio marino, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).



Diseño de materiales mediante metodología sol-gel asistida con microondas

S.F. Villanueva¹', N. Rey-Raap¹, S.L. Flores-López¹, M. González-Barriuso^{1,2}, M. Sánchez-Suárez¹, J. González-Lavín¹, M. Álvarez-Rodríguez¹, E. Martínez¹, I. Cameán¹, N. Cuesta¹, B. Lobato¹, Y. Fernández-Pulido^{1,3}, A.B. García¹, A. Arenillas¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT). C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo. España.

² Universidad de Cantabria. Grupo de Química Inorgánica. C/ Avenida de los Castros s.n. 39005, Santander, España.

³ Universidad de Oviedo, Departamento de Química Física y Analítica, Julián Clavería 8, 33006, Oviedo.

s.villanueva@incar.csic.es

Palabras clave: aerogeles, diseño de materiales, porosidad, morfología.

Introducción

Los procesos sol-gel presentan numerosas ventajas en la producción de materiales, ya que con una metodología sencilla permiten diseñar las propiedades fisicoquímicas de un material. Es decir, es posible definir su composición química, evitando la presencia de impurezas, definir las propiedades porosas en todo el rango de porosidad (micro, meso y macroporosidad) de forma independiente, seleccionar la morfología adecuada (esferas, red entrecruzada), introducir determinados heteroátomos o nanomateriales en su estructura polimérica, etc. El potencial del material final resultante es enorme, ya que se puede producir para cumplir con los requisitos de una amplia variedad de aplicaciones o incluso se puede utilizar como modelo para evaluar el papel de una propiedad específica, manteniendo otras constantes, en muchas reacciones y procesos.

Por otra parte, también es necesario desarrollar un proceso de fabricación que sea rápido, simple, económico y escalable. Los procesos tradicionales requieren mucho tiempo y, a veces, utilizan condiciones críticas para la eliminación de solventes, lo que implica equipos complicados y altos costes de producción. El calentamiento por microondas es una tecnología eficiente, que se ha utilizado en nuestro grupo desde hace años en la síntesis sol-gel de materiales, y que permite mantener el control del proceso y, por lo tanto, el diseño de las propiedades de los materiales sol-gel obtenidos, al mismo tiempo que reduce considerablemente los tiempos de síntesis con el consiguiente ahorro en costes de producción. Este proceso ya ha sido escalado a planta piloto manteniendo la eficiencia del proceso y el control en las propiedades de los materiales.

Experimental

En este trabajo se presenta una amplia carta de materiales sol-gel con una gran variedad de composiciones químicas que cubren todo el rango de porosidad. Se incluyen geles de carbono con distintas morfologías y porosidad controlada, geles de carbono dopados, geles de sílice e híbridos C-Si con distinta composición y porosidad, geles de grafeno, geles metálicos, etc. Evidentemente, las posibles aplicaciones de esta gran variedad de materiales sintéticos diseñados a la carta son muy variadas, desde procesos de adsorción, catálisis, aislamiento térmico o distintos dispositivos electroquímicos: supercondensadores, baterías, pilas de combustible y sensores.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de la gran variedad de materiales, con distinta composición química, cuya porosidad puede ser diseñada mediante la metodología sol-gel. Tras la síntesis y mediante post-tratamientos específicos es posible también modificar la microporosidad (de forma independiente de la meso/macroporosidad), e introducir grupos funcionales superficiales para optimizar las propiedades finales de los materiales para una aplicación específica.



Figura 1. Diseño a la carta de materiales mediante metodología sol-gel: geles de carbono con distinta distribución de tamaño de meso/macroporo (a), geles híbridos C-Si con el mismo contenido en silicio pero distinta porosidad (b), geles híbridos C-Si con distinto contenido en sílice (c).



Conclusiones

La síntesis sol-gel asistida con microondas se presenta como una metodología enormemente versátil y eficiente para el diseño de materiales sintéticos para muy diversas aplicaciones, ya que se pueden controlar todas sus propiedades fisicoquímicas para producirlos a la carta y optimizarlos para una aplicación concreta.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033), del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/000031, Severo Ochoa y Programa Investigo) y de la Fundación Domingo Martínez (Proyecto MACSO). MGB y YFP agradecen la financiación del Programa Margarita Salas, y NRR al Programa Horizon-MSCA-2021-PF-01-01 (Proyecto MetGel).

Referencias

^[1] S.L. Flores-López, L. Santos-Gómez, N. Rey-Raap, A. Arenillas. Designing of carbon, silica and C/Si sol-gel materials, in Conventional and alternative electrochemical methods for synthesis and analysis of advanced functional layers and coatings. Theoretical bases and practical applications. Publisher. Cambridge Scholars Publishing House, 2023.

^[2] J. González-Lavín, N. Rey-Raap, A. Martínez-Lázaro, J. Ledesma, M.H. Rodríguez-Barajas, L.G. Arriaga, A. Arenillas. Metallic aerogels for their use in sustainable energy generation, in Conventional and alternative electrochemical methods for synthesis and analysis of advanced functional layers and coatings. Theoretical bases and practical applications. Publisher. Cambridge Scholars Publishing House, 2023.





XVI REUNIÓN 22-25 OCTUBRE DEL GEC

Physically activated carbons from hypercrosslinked polymers for wastewater remediation

S. González-Martínez*, A. Castro-Muñiz, M. Villanueva-Gutiérrez, F. Suárez-García, J. I. Paredes-Nachón

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España. sara.gonzalez@incar.csic.es

Palabras clave: coal tar products, hypercrosslinked polymers, physical activation.

Introduction

Low value Coal tar products (CTPs), obtained from the distillation of coal tar, were used as precursors for the synthesis of hypercrosslinked polymers (HCPs). HCPs are carbonized and activated in order to obtain useful porous carbons for the treatment of underground coal gasification (UCG) wastewaters. The porous texture of the activated carbons (ACs) could be turned to allow the adaptation of the pore size to the size of the contaminant of interest, improving by this way, the efficiency of the wastewater treatment. As we have used precursors of different natures, polymers with different porous textures were obtained, therefore, we can make a more in-depth analysis of the efficiency of the obtained carbons to remove pollutants.

Experimental

The CTPs were processed into HCPs by means of the Friedel-Crafts chemistry, where formaldehyde dimethyl acetate acted as crosslinker and FeCl₃ as catalyst. The next step is the carbonization of the HCPs at 850 °C, for 1 hour under inert atmosphere. The obtained chars were physically activated at 800 °C under CO₂ flow for 30 hours in order to improve the porosity of the materials. Finally, the chars were washed with HCl and distilled water to eliminate decomposition products.

The resulting activated carbons were characterized by N₂ adsorption-desorption at -196 °C and CO₂ at 0 °C. The adsorption capacity of the ACs was tested by shaking them in a phenol solution (2 g/L) for 24 hours at 25 °C. Finally, the resultant concentration of the pollutant was measured by UV-vis spectroscopy.

Results and discussion

Table 1 shows the burn-off (BO) for each of the precursors, obtaining very different values, ranging between 16 and 61 wt. %, so it can be deduced that the BO degree is highly dependent on the precursor used. This fact can also explain the variety of BET specific surface areas (S_{BET}) we have obtained, ranging between 833 and 1657 m²/g.

Table 1. Burn off, porous textural parameters, and amount of adsorbed phenol

CTP precursor	BO (wt. %)	S_{BET} (m ² /g)	V_{CO2} (cm ³ /g)	Adsorbed pheno (mg/g)
Distilled coal tar pitch (DCTP)	32	944	0.36	216
Wash oil (WO)	36	1208	0.44	294
Chrysene oil (CO)	22	833	0.32	167
Phenolic oil (PO)	27	956	0.37	185
Creosote B (CreoB)	27	1039	0.41	216
Naphthalene oil (NO)	47	1312	0.46	260
Depleted naphthalene oil (DNO)	43	1236	0.43	238
Distilled coal tar (DCT)	16	824	0.33	195
Anthracene oil (AO)	61	1657	0.52	316

Physisorption analysis is the best technique to determine the porous structure of the activated carbons, obtaining type I isotherms according to the IUPAC classification (Figure 1a). This type of isotherm is characteristic of microporous solids with a small external surface, however, in some samples a slight widening of the isotherm knee can be observed, which indicates that the sample presents wider micropores.



These carbons were applied for the treatment of water contaminated with phenol, as adsorbent, showing a strong dependence between the micropore volume obtained from the CO_2 adsorption isotherm (V_{CO2}) and the adsorbed amount of this pollutant (Figure 1b.). As seen in Table 1 and Figure 1b, the higher the number of narrow micropores, the more phenol will be adsorbed by the ACs. This can be explained because the phenol has a size in the micropore range, so the more micropores our AC has, the more phenol will be adsorbed [1].

Conclusiones

Carbons with different SBET have been obtained from HCPs when they are physically activated, becoming promising adsorbents for wastewater treatment, since they are capable of adsorbing a considerable amount of pollutant.

We obtain an activated carbon with the best textural characteristics when anthracene oil (AO) is the precursor, as it is able to adsorb the highest amount of phenol compared to when other precursors are used.

In addition, it is also important to test these activated carbons with other wastewater pollutants, so more studies are currently ongoing with other organic compounds (e.g. toluene) and heavy metals (e.g. lead and chromium).

Agradecimientos

This project has received funding from the Research Fund for Coal and Steel (RFCS) of the European Union (EU) under grant agreement No 101033964. We also acknowledge Bilbaína de Alquitranes S.A. for providing the CTPs used in this work.

Referencias

^[1] E. Lorenc-Grabowska, Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons, Adsorption, 2016; 599–607.





XVI REUNIÓN

Síntesis electroquímica en un paso de material compuesto de grafeno y polianilina y su estudio como electrocatalizador

C.D Jaimes-Paez1*, E. Morallón1, D. Cazorla-Amorós2

¹ Departamento de Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante.

² Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante.

cristian.jaimes11@ua.es

Palabras clave: Electropolimerización, Grafeno, Polianilina, Electrocatalizador.

Introducción

La obtención de grafeno y polianilina por métodos electroquímicos, tienen un enorme potencial para el desarrollo de electrocatalizadores en una variedad de aplicaciones y han sido objeto de investigación intensiva. El grafeno, un material en dos dimensiones compuesto por átomos de carbono, tiene una alta conductividad eléctrica, lo que lo convierte en un candidato perfecto para mejorar la eficiencia de las reacciones electroquímicas. Por otro lado, la polianilina es un polímero conductor que tiene propiedades electrocatalíticas importantes y una buena estabilidad química. Las técnicas electroquímicas tienen gran versatilidad para la síntesis de ambos materiales, lo que permite un control minucioso de su estructura y propiedades.

Por lo anterior el desarrollo de electrocatalizadores basados en grafeno y polianilina pueden mejorar la eficiencia de reacciones como la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la oxidación de hidrógeno (HOR), así como la conversión de energía en dispositivos de almacenamiento, como baterías y pilas de combustible.

En este estudio se realiza una síntesis electroquímica en un solo paso para la obtención de un material compuesto de grafeno y polianilina. Para la síntesis se emplea anilina disuelta en el electrolito, como electrodo se utiliza papel de grafito, al aplicar la diferencia de potencial, se generan dos procesos simultáneos, la electropolimerización de la anilina en polianilina y la intercalación de los iones y de la polianilina en la matriz grafítica generando la expansión y facilitando su posterior exfoliación para obtener grafeno, dando como resultado un material compuesto con excelentes propiedades para su uso como electrocatalizador. Adicionalmente se estudió la incorporación de polianilina en la dispersión final de material de grafeno obtenido por métodos catódicos, generando así mediante un método sencillo y rápido la incorporación del polímero en las láminas de grafeno.

Experimental

Se llevaron a cabo dos preparaciones distintas para la intercalación de la PANI en el material de grafeno, una de ellas mediante la síntesis electroquímica, en la cual se implementó la expansión catódica para llevar dos procesos simultáneos: la expansión del grafito mediante la intercalación de los iones del electrolito y la intercalación de la anilina en la matriz grafítica. Para eso se utilizó sulfato de potasio al 0.1 M y Anilina al 0.1 M. subsecuentemente se llevaron a cabo procesos de sonicado y centrifugado para generar la exfoliación final de grafito a grafeno, con lo que se consiguió la obtención final del material de grafeno con intercalación de anilina, con la cual mediante técnicas electroquímicas se generó la electropolimerización a polianilina, obteniendo un material compuesto de Grafeno/PANI. El otro método de síntesis consistió en la obtención de dispersiones de grafeno siguiendo el procedimiento descrito anteriormente [1]. Y posteriormente la incorporación de PANI se realizó mediante el sonicado en baño durante 1 hora de las dispersiones de grafeno y PANI. Se corroboró la correcta incorporación del polímero mediante la caracterización electroquímica. Finalmente se llevó a cabo la pirólisis de los materiales donde se estudió el efecto del material carbonoso, que contiene grupos nitrogenados procedentes de la PANI, en las propiedades del material de grafeno resultante. Adicionalmente se realizaron técnicas de caracterización como, TEM, EDX, XPS y curvas de polarización.

Resultados y discusión

En la figura 1, se presenta el estudio de la incorporación de la PANI en el material de grafeno, los números de las curvas corresponden al orden en el que se realizaron los voltagramas donde se variaron también los intervalos de potencial utilizados para estudiar el comportamiento electroquímico del material. Como se puede observar, se produce una excelente incorporación de la polianilina en el material de grafeno, lo que está corroborado por el aumento del área del voltagrama respecto al del material de grafeno; adicionalmente, el decrecimiento en la intensidad que se observa en los picos anódicos y catódicos se explica debido a la descomposición de la polianilina al realizar los ciclos a potenciales muy positivos.



Conclusiones

Se realizó la síntesis exitosa del material compuesto de Grafeno/PANI, mediante dos diferentes métodos donde se obtuvo una excelente incorporación de la PANI en las láminas del grafeno. Este material compuesto se presenta como una alternativa prometedora para el uso de electrocatalizadores en reacciones de interés como la ORR.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos PID2019-105923RB-I00 y PID2021-123079OB-I00 financiados por MCIN/ AEI/10.13039/501100011033 y "FEDER A way of making Europe", y a la Generalitat Valenciana (GRISOLIA/2020/114) por el apoyo financiero.

Referencias

^[1] Jaimes-Paez C D, Morallón E, Cazorla-Amoros D, Few layers graphene-based electrocatalysts for ORR synthesized by electrochemical exfoliation methods, Energy, 278, 2023, 127888.





Xerogeles de carbono dopados con grafeno y nitrógeno con potencial catalítico bi-funcional para la electroreducción de oxígeno acoplada a electro-fenton

Nerea López-García, Edgar Fajardo-Puerto, Francisco Carrasco-Marín, Esther Bailón-García, Agustín F. Pérez-Cadenas

Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España. afperez@uqr.es

Palabras clave: xerogel de carbono, eco-grafeno, catalizadores bi-funcionales, ORR, electro-Fenton.

Introducción

Actualmente la contaminación de las fuentes hídricas junto al deterioro ambiental que esto conlleva ha generado alerta a nivel mundial. Dentro de los procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas, el proceso Fenton ha sido uno de los más estudiados. Su principal inconveniente es el valor óptimo de pH muy cercano a 3, lo que exige neutralizar el efluente y por ende un aumento en costos asociados al proceso, además de la alta generación de lodos, transporte de reactivos peligrosos, así como la presencia de aniones comunes o típicos (cloruros, fosfatos, nitratos, etc) disueltos en el medio, lo que puede provocar la complejación con el hierro, evitando la disociación del H₂O₂ deteniendo el ciclo redox. Para superar estas limitaciones técnicas, se ha desarrollado el proceso electro-Fenton (EF), el cual permite trabajar en un rango de pH más amplio, así como la generación in situ del H₂O₂, lo que reduce no solo riesgos, si no costos asociados al almacenamiento y transporte de este, aunque sigue necesitando de la presencia de un catalizador de hierro en el medio de reacción [1].

En este trabajo se desarrollaron xerogeles de carbono co-dopados con eco-grafeno y nitrógeno, libres de hierro u otros metales, con capacidad de electro-generación directa de radicales hidroxilos (OH•) aptos para la degradación de contaminantes de aguas vía one-pot electro-Fenton.

Experimental

Se sintetizaron diferentes xerogeles de carbono dopados con diferentes cantidades de eco-grafeno (muestras XNEG 0, 1, 3 y 5% en peso), y una cantidad fija de nitrógeno del 3% en peso aprox., comenzando con una polimerización de resorcinol y formadehido asistida por un procedimiento solvotermal, seguido de carbonización e impregnación con melamina. También se prepararon y estudiaron las muestra correspondiente al xerogel de carbono no dopado (X), y dopado solo con nitrógeno (XN).

Los xerogeles se caracterizaron textural, química y electro-químicamente. La actividad para ORR se estudió mediante la técnica RRDE (electrodo disco-anillo rotatorio) en una celda electroquímica estándar de tres electrodos a temperatura ambiente utilizando KOH 0,1 M como electrolito. Se realizaron voltamperometrías lineales de barrido (LSV) con un rango de potencial entre -0,80 a 0,40 V a 50mV s⁻¹ con velocidades de rotación de 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 y 3500 rpm.

Resultados y discusión

Los materiales obtenidos están constituidos de esferas aisladas, no fusionadas, de 300nm de diámetro promedio. Presentan una relación de las intensidades Raman de las bandas G y D ligeramente inferior a la unidad, y una composición exclusiva a base de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, con ausencia completa de trazas de cualquier metal de transición. El número de electrones transferidos (n) calculado de la ecuación de Koutecky aplicada a las voltametrías lineales, las densidades de corriente (J), y porcentaje de H_2O_2 formado se recogen en la figura 1.

Conclusiones

Un adecuado dopaje con eco-grafeno en xerogeles de carbono mejora la actividad electroquímica del material en la ORR, con mejores valores de densidad de corriente y mayor transferencia del número de electrones, especialmente a partir de -0,6 V. Esto parece estar asociado a una mejora en la conductividad eléctrica del material, junto con la formación de sitios activos que catalizarían una vía de reducción de oxígeno que involucraría la transferencia de 3 electrones asociada a la formación directa de radicales hidroxilo. El dopaje con nitrógeno ha demostrado no afectar en gran medida el número de electrones transferidos a bajos potenciales. Por tanto, se han desarrollado electro-catalizadores con características bifuncionales, libre de metales, y con alto potencial para ser aplicados en una reacción "one pot electro-Fenton".





Referencias

XVI REUNIÓN

^[1] Fajardo-Puerto, E.; Elmouwahidi, A.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F. From Fenton and ORR 2e--Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. Catalysts 2023, 13, 674. https://doi.org/10.3390/catal13040674







Desarrollo de filtros basados en carbones activados para la eliminación de etileno

A. M. Regadera-Macías*, S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, F.J. Maldonado-Hódar

NanoTech - Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, ES18071 Granada, Spain.

amregadera@ugr.es

Palabras clave: adsorbentes, carbones activados, etileno, frutas climatéricas.

Introducción

El desarrollo de materiales adsorbentes eficaces para la eliminación de contaminantes tales como CO₂, compuestos orgánicos volátiles (COVs), SOx, etc. o de tamices moleculares para la concentración/separación/ purificación de mezclas de gases (CO_2/CH_4 , C_2H_6/C_2H_4 , etc.) es un aspecto clave en la industria y en los procesos medioambientales. El uso de carbón activado (CA), considerado como adsorbente universal, todavía ocupa un lugar privilegiado para estas aplicaciones [1]. En este trabajo, se han desarrollado diferentes CAs a partir de residuos agrícolas para la eliminación de etileno (C₂H₄) de las cámaras de almacenamiento y/o transporte de productos climatéricos. El etileno actúa como una hormona de maduración de frutas y verduras climatéricas, siendo el principal responsable del deterioro de las mismas durante los procesos de almacenamiento y/o transporte y de las consecuentes pérdidas económicas.

Experimental

Los CAs fueron preparados a partir de huesos de aceituna mediante diferentes procesos de activación: química con KOH (ratio 1:4) en una sola etapa (ej. CA_KOH) o física con CO₂ (ej. CA_CO₂) o vapor de agua (ej. CAV), incluyendo una etapa de carbonización previa a 800 °C. Las condiciones experimentales fueron ajustadas para obtener CAs con diferentes grados de activación y características fisicoquímicas. El CA comercial Norit fue utilizado como referencia a modo de comparación, y también se preparó un aerogel de carbón mediante un proceso de polimerización sol-gel en disolución acuosa de resorcinol-formaldehído [2]. Las características texturales y químicas de todas las muestras fueron analizadas con técnicas complementarias como adsorción física de gases, pH_{PZC}, SEM, XPS, entre otros. Para llevar a cabo las experiencias de adsorción en condiciones dinámicas y por tanto el estudio de las interacciones de los materiales con etileno, se optimizó el tamaño de partícula de los adsorbentes, así como el flujo y concentración de etileno. Para ello, los CAs fueron empaquetados en columnas de 10 × 0.6 cm por las que pasaba un flujo continuo de C₂H₄/ N_2 (250-1000 ppm), obteniendo así las correspondientes curvas de rotura. La concentración de etileno fue determinada mediante un cromatógrafo de gases.

Resultados y discusión

En general, todos los CAs mostraron una microporosidad desarrollada con elevadas áreas superficiales (BET), obteniéndose valores de entre 700 m²/g para el CA preparado por activación física con CO₂ (CA CO₂ 24) a 1611 m²/g para el activado químicamente (CA KOH 1:4). Además, la activación física con vapor de aqua permite obtener un mayor desarrollo de la microporosidad que la activación con CO2, variando el volumen de microporos accesible a N2 (W0) a -196 °C entre 0.28-0.51 cm3/g (Tabla 1). Además, en todos los casos se observa una microporosidad heterogénea de las muestras, ya que el Wo determinado por adsorción de N2 fue mayor a ese obtenido mediante adsorción de CO₂ y por aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich. Por el contrario, el aerogel de carbon (M900) presentó un carácter más mesoporoso que los CAs, aunque también presentó una SBET similar al CA activado con CO2.

Tabla 1. Características texturales de algunos adsorbentes

Muestra	S _{BET} (N ₂) (m ² /g)	W ₀ (N ₂) (cm ³ /g)	L ₀ (N ₂) (nm)	W ₀ (CO ₂) (cm ³ /g)	L ₀ (CO ₂) (nm)
Norit	1203	0.51	1.7	0.30	0.7
CA_KOH_1:4	1611	0.66	1.8	0.33	0.8
CAV_23	1253	0.51	1.1	0.47	0.7
$CA_CO_2_24$	700	0.28	1.1	0.33	0.6
M900	702	0.29	1.4	0.24	0.6

 S_{BET} = área superficial (BET); W_0 = volumen de microporos; L_0 = anchura media de microporo.



En general, todos los adsorbentes mostraron un rendimiento mayor o similar para la adsorción de etileno en comparación con el CA comercial (Figura 1). Este comportamiento es más evidente en el caso de los CAs activados de forma física, concretamente para la muestra activada con CO₂ (CA CO₂ 24). Por el contrario, el CA activado con KOH obtuvo el peor rendimiento, de modo que no los CAs con mayor área superficial son los que presentan una mayor adsorción de etileno y por tanto, la adsorción parece estar más relacionada con los microporos más estrechos, detectados por adsorción física de CO₂ a 0°C.



Figura 1. Curvas de rotura de la la adsorción de C₂H₄ para los

Conclusiones

Una serie de CAs fueron preparados a partir de huesos de aceituna para su posterior uso como adsorbentes de etileno (en condiciones dinámicas) y eliminarlo de la atmósfera de las cámaras de almacenamiento y transporte de frutas climatéricas. Los CAs preparados por activación física (CO₂) resultaron ser los más eficientes, incluso más que el comercial Norit, pues presentan microporos más estrechos, que están directamente implicados en la adsorción de etileno en este caso.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto ref. PCI2020-112045 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea Next GenerationEU/PRTR, bajo el Programa PRIMA (Project Nano4fresh). SMT agradece al MCIN/ AEI/10.13039/501100011033 y FSE "EI FSE invierte en tu futuro" su contrato Ramón y Cajal (RYC-2019-026634-I).

Referencias

^[1] Liang W, Zhang Y, Wang X, Wu Y, Zhou X, Xiao J, Li L, Wang H, Li L, Asphalt-derived high surface area activated porous carbons for the effective adsorption separation of ethane and ethylene, Chemical Engineering Science, 2017; 162:192-202.

^[2] Morales-Torres S. Maldonado-Hódar FJ. Pérez-Cadenas AF. Carrasco-Marín F. Textural and mechanical characteristics of carbon aerogels synthesized by polymerization of resorcinol and formaldehyde using alkali carbonates as basification agents, Physical Chemistry Chemical Physics, 2010; 12:10365-10372.





Síntesis de micropartículas de bentonita-xerogeles de carbono dopados con N para la adsorción de cationes en solución acuosa

C. Vázquez-Mendoza^{1,2*}, E. Bailón-García¹, A.F. Pérez-Cadenas¹, R. Leyva-Ramos², F. Carrasco-Marín¹

¹ Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, Spain

² Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No.6, S.L.P. 78210, San Luis Potosí, México

carovazquez@correo.ugr.es

Palabras clave: xerogeles de carbono, melamina, montmorillonita, adsorción.

Introducción

La trimetoprima (TMP) es un medicamento antibacteriano que pertenece a la clase de las sulfonamidas. Cuando las personas consumen este medicamento parte de la droga se metaboliza en el cuerpo y se excreta a través de la orina o las heces llegando a las aguas residuales a través de los sistemas de alcantarillado y, finalmente, llegar a cuerpos de agua naturales, como ríos o lagos [1]. Los sistemas de tratamiento de aguas residuales no siempre eliminan por completo los medicamentos presentes en el agua, es por esto por lo que se ha venido utilizando los procesos de adsorción en la etapa terciaria debido a su fácil operación, reutilización del adsorbente, y amplia gama de remoción de contaminantes. Debido a esto el objetivo del presente trabajo es el desarrollo de xerogeles de carbono dopados con N y montmorillonita (XCNM) conservando los grupos funcionales de la arcilla en la superficie y los grupos nitrogenados introducidos en el xerogel con melamina, para realizar la adsorción de TMP sobre XCNM y evaluar la capacidad de adsorción y sus mecanismos de adsorción.

Experimental

Se sintetizaron xerogeles de carbono dopado con arcilla (montmorillonita) (XCM), xerogeles dopados con nitrógeno (melamina) y arcilla (XCNM) y xerogeles agregando el cesio como catalizador (XCNM-Cs). En la primera etapa se mezclaron por un proceso de emulsión directa los monómeros orgánicos, resorcinol (R), formaldehido (F) en una relación dada y utilizando el agua (W) como disolvente. Además, se agregó melamina, 10 % en peso de montmorillonita y Cs₂CO₃ como catalizador. Las relaciones fueron R/F=1/2, R/ M=5/3, R/Cs=526 y 10 % en peso total de montmorillonita en 1 L de agua. Obteniendo el material se realizó un intercambio del agua de los hidrogeles por acetona durante 5 días y el secado se llevó a cabo por microondas hasta la eliminación completa de acetona. Tras el secado del xerogel orgánico se efectuó la carbonización introduciendo el material a un horno con atmosfera inerte a diferentes temperaturas 400, 500, 700 y 900 °C. Teniendo los materiales finales se aplicaron en el proceso de adsorción de TMP.

Resultados y discusión

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción de TMP en los diferentes materiales (XC-M-900, XC-NM-900, XC-NM-Cs-900) se interpretaron utilizando el modelo de isoterma de adsorción de Radke-Prausnitz (R-P) ecuación (1). En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de TMP en solución acuosa sobre los materiales carbonizados a 900 °C, pH = 5, I = 0.01 N, T = 25 °C. A una concentración de TMP en equilibrio de 250 mg/L las capacidades de adsorción fueron 35, 23 y 52 mg/g, respectivamente, revelando que la mayor capacidad de adsorción de XC-NM-Cs-900 es 2.26 veces mayor que la de los otros materiales. Esto se debe a que al agregar el catalizador se incrementa la porosidad teniendo una mayor interacción del contaminante y la superficie. Al agregar los grupos nitrogenados en la síntesis, bloquea los poros haciendo su capacidad para adsorber menor.





Conclusiones

Se llevaron a cabo pruebas de adsorción utilizando el compuesto TMP, donde se encontró que el xerogel XC-NM-Cs-900 presentaba la mayor capacidad de adsorción, siendo 2.26 veces mayor que la de los otros materiales. Esto se debe a la mayor porosidad y mayor interacción entre el contaminante y la superficie debido a la presencia del catalizador en el material.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/, "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00, CONAHCYT (Beca No. 828880), AUIP y a la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía por el Programa de Becas de Movilidad Académica 2023 (Beca No. 040).

Referencias

^[1] Mpatani, F. M., Aryee, A. A., Kani, A. N., Han, R., Li, Z., Dovi, E., Qu, L. (2021). A review of treatment techniques applied for selective removal of emerging pollutant-trimethoprim from aqueous systems. Journal of Cleaner Production, 308, 127359.





Producción de carbones activos a partir de distintos tipos biomasa lignocelulósica residual: comparativa de de comportamiento de la adsorción de contaminantes acuosos

M.M. Antxustegi*, E. Corro, M. González Alriols

Grupo de Investigación "Biorefinery Processes, BioRP". Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco, UPV/EHU.

mirari.antxustegi@ehu.eus

Palabras clave: biomasa lignocelulósica, biochar, activación termoquímica, bioremediación

Introducción

En este trabajo se presentan los resultados de la preparación de adsorbentes carbonosos a partir de residuos lignocelulósicos de tipo agrícola. El objetivo ha sido analizar la influencia de la composición y estructura de la biomasa inicial en los productos obtenidos, tanto en los rendimientos obtenidos como en la estructura porosa de los productos generados. Los residuos fueron pirolizados y seguidamente activados termoquímicamente con KOH. Finalmente, se estudió el comportamiento de los distintos carbones activos para la adsorción de azul de metileno en disoluciones acuosas.

Experimental

Las muestras fueron molidas y tamizadas para obtener un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm. Las muestras fueron caracterizadas por análisis químico, proximal y elemental (Tabla 1). La activación termoquímica de la biomasa y las medidas de adsorción se realizaron según el método descrito en [1].

> Tabla 1. Análisis proximal, elemental, composición química (base seca, wt. %) y PCS de cáscaras de avellana (A) y corcho (C).

		A	С
Análisis proximal	Carbono fijo	27.4	9.74
(wt.%)	Volátiles	70.6	84.18
	Cenizas	2.5	1.57
	Humedad	9.02	4.51
Análisis elemental	Carbono	46.6	59.46
(wt.%, base seca)	Hidrógeno	5.83	8.38
	Nitrógeno	0.57	0.90
	Azufre	0.75	0.97
	Oxígeno	46.3	28.64
Composición química	Celulosa	20.4	7.1
(wt.%)	Hemicelulosa	26.2	10.8
	Lignina	48.7	28.1
	Suberina	-	52,4

Resultados y discusión

Aunque las muestras pirolizadas presentaban valores bajos de área superficial y cinéticas de adsorción extremadamente bajas, una vez activadas, hubo un incremento considerable de la porosidad debido a la presencia de gran cantidad de microporos junto con la creación de mesoporos (Figura 1). Esto mejoraría la accesibilidad del adsorbente a los microporos creando una estructura jerárquica en el biocarbón generado. Los resultados de adsorción y eliminación de AM para las muestras activadas muestra una eliminación completa del contaminante, siendo la diferencia más llamativa los tiempos de adsorción. En el caso de aCC, se consiguió la adsorción prácticamente completa a las 2h, mientras que para aCA se necesitaron más de 24h.

Conclusiones

Ha sido posible obtener carbones activos eficientes para la eliminación de AM en fase acuosa. El hecho de que es sustrato lignocelulósico sea de origen distinto, ha traído consigo ligeras variaciones en la estructura porosa final que ha afectado a los tiempos de eliminación del contaminante.





Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N2 a 77K y distribución de tamaño de poro mediante el método NLDFT y resultados de adsorción de AM de a las muestras activadas de bio-carbón de corcho (aCC) y cáscara de avellana (aCA)

Agradecimientos

Los autores guieren agradecer el apoyo económico al Programa Etorkizuna Eraikiz 2022-23 de la Diputación Foral de Gipuzkoa.

Referencias

^[1]Antxustegi M., Corro E., Baloch M., Volpe R., Gonzalez Alriols M. 2022. Production of Activated Bio-chars for Wastewater Treatment: Characterization, Activation and Evaluation of the Adsorption Capacity. Chemical Engineering Transactions, 92, 547-552.





Tratamiento de desulfuración de óxido de grafeno

A. López Pérez*, I. Rodríguez Pastor, I. Martín Gullón

Instituto Universitario Ingeniería de los Procesos Químicos. Parque Científico de Alicante. Universidad de Alicante. Alicante, España.

adelia.lopez@ua.es

Palabras clave: óxido de grafeno, organosulfato, hidrólisis, azufre.

Introducción

En el método de Hummers-Offeman [1] se lleva a cabo el tratamiento de grafito en ácido sulfúrico concentrado con nitrato de sodio y permanganato de potasio como agente oxidante. Este método tiene como resultado la obtención de óxido de grafito (GrO) con grupos organosulfatos presentes en la superficie de este, los cuales se han generado debido al empleo de ácido sulfúrico en la reacción. Los organosulfatos no son deseables en el óxido de grafeno (GO) ya que generan un pH muy ácido que hace limitar el uso en ciertas aplicaciones.

El objetivo principal del presente estudio es realizar la hidrólisis de los organosulfatos mediante el uso de bases (solución acuosa de amoniaco y NaOH) y ácidos orgánicos (ácido acético y ácido fórmico).

Los resultados obtenidos por Espectroscopía de Rayos X (XPS) muestran que se ha conseguido disminuir el porcentaje de azufre de un 5,6% atómico a valores próximos a 0,1% e incluso del 0%.

Experimental

Para la síntesis de GrO por el método de Hummers-Offeman se ha empleado grafito natural expandido.

En primer lugar, se preparó una suspensión de GO en agua a 1 mg/ml, recibiendo 30 min baño de ultrasonidos y 2 h de sonicación con sonda.

Para el tratamiento de desulfuración los lavados se llevan a cabo añadiendo una base (NaOH 1M o solución de amoniaco 35%) a la suspensión hasta pH muy alcalino, dejando agitar 30 min (Tamb o 70°C). Seguidamente, se agrega un ácido (acético 99,8% o fórmico 98%) hasta valores bajos de pH, agitando 30 min. Se centrifuga y se repite el proceso de lavados. Por último, se seca a 60°C 24h.

Las técnicas empleadas para el análisis de muestras han sido espectroscopía de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Resultados y discusión

En este apartado se van a presentar los resultados más relevantes obtenidos en este estudio. En concreto, se va a comparar el material de partida (GrO) con el GrO sometido a desulfuración mediante lavados con NaOH 1M a 70°C, y ácido fórmico a temperatura ambiente (GO_{NaOHF}). En la Figura 1 se muestra el espectro C1s de XPS para el GrO y para el GO_{NaOHF}. En ambos se observan los picos característicos de los principales grupos oxigenados que forman parte de la estructura del óxido de grafeno [2]. En el espectro C1s de la muestra desulfurada, GONaOHF, tiene lugar una reducción de área a 286,6 eV, energía de enlace que se asocia a grupos C-O unidos mediante enlace simple (éter, epoxi). Esta tendencia se ha observado en todas las muestras que han sido sometidas a la desulfuración.



Figura 1. Gráficas del espectro C1s XPS para (a) GrO, (b) GONAOHF

Tabla 1. Composición atómica relativa superficial (%) de los elementos C, N, O y S determinados por XPS y relación C/O

Muestra	С	0	Ν	S	C/O
GrO	56,99	36,88	0,54	5,59	1,55
GO _{NaOHF}	70,83	28,49	0,68	0,00	2,49



La disminución del porcentaje atómico de azufre en las muestras de GO tratadas se observa en la Tabla 1. Esta disminución se asocia a la eliminación de los grupos organosulfatos, ya que también se observa una disminución de oxígeno.

Por último, en los resultados de TGA en el rango de temperatura asociado a la aparición de grupos SO₂ (210°C-350°C), solo se observa pérdida de masa de forma significativa en la muestra GrO (13%), pero no en la GO_{NaOHF}, lo que confirmaría la eliminación de azufre tras el tratamiento de desulfuración.

Conclusiones

El presente trabajo arrojó resultados notables con respecto a la eliminación de los grupos organosulfatos presentes en la superficie del GrO, destacando las principales conclusiones:

- Para desulfurar se necesita trabajar a valores de pH muy alcalinos aplicando temperatura y, posteriormente, acidificar para poder separar las aguas de lavado del GO.

- La disminución del pico correspondiente a los grupos C-O en el espectro C1s (XPS) de la muestra GONAOHE, unida al menor contenido en azufre de esta muestra con respecto al GrO, indica la presencia de grupos organosulfato en la muestra de partida, lo que ayuda a aclarar el modelo estructural del GO.

- La presencia de organosulfatos está relacionada con el carácter ácido del GO, con un pH típico alrededor de 2, que aumenta tras la desulfuración hasta valores de pH de 6.

Referencias

^[1] Hummers, W. S., Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide, Journal of the American Chemical Society, 1958; 80:1339-1339.

^[2] Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., y Hamilton, JWJ. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-Based spectroscopies. The Journal of Physical Chemistry C, 2011; 115: 17009-17019.





XVI REUNIÓN

cantidad inicial de oxígeno presente en el material de grafeno), alcanzando porcentajes atómicos de 8.6 (S) y 3.5 (N) tras 8 minutos de tratamiento. La obtención de muestras con diversos contenidos en S y N ha permitido llevar a cabo una evaluación preliminar del efecto del co-doping sobre las propiedades electrocatalíticas del grafeno.





Agradecimientos

VKAF agradece a la Junta de Andalucía la financiación de su actividad investigadora en el marco del Programa de contratación de Jóvenes Doctores (PAIDI 2020).

Referencias

^[1] F. Morales-Lara, V. K. Abdelkader-Fernández et al, Ultra-Small Metal Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes through Surface Chelation and Hydrogen Plasma Reduction for Methanol Electro-Oxidation, J. Mater. Chem. A, 2019; 7:24502-24514.

^[2] V. K. Abdelkader-Fernández et al, Expanding Graphene Properties by a Simple S-Doping Methodology Based on Cold CS2 Plasma, Carbon, 2019; 144:269-279.

^[3] V. K. Abdelkader-Fernández et al, Hydrogen Cold Plasma for the Effective Reduction of Graphene Oxide, Appl. Surf. Sci., 2019; 464:673-681.

Co-doping de grafeno con heteroátomos de N y S mediante tratamientos rápidos, sin disolventes y de bajo consumo energético basados en plasmas mixtos

V. K. Abdelkader-Fernández*, F. J. López-Garzón, M. A. Galindo, y M. J. Pérez-Mendoza

Dpt. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (UGR), Avenida de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada, España.

victorkarim@ugr.es

Palabras clave: grafeno, plasmas fríos, co-doping, heteroátomo.

Introducción

La modificación químico-superficial del grafeno representa una estrategia clave para la mejora de sus propiedades y, por lo tanto, de su aplicabilidad. De este modo, durante los últimos años se han explorado diversas metodologías para la fijación de diferentes heteroátomos y grupos funcionales a las láminas de grafeno. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío el desarrollo de procedimientos simples, de etapa única y que ahorren tiempo y energía, especialmente cuando el objetivo específico consiste en introducir de manera simultánea dos heteroátomos diferentes.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha realizado varias contribuciones importantes en este campo basadas en la utilización de plasmas fríos (también conocidos como plasmas de no equilibrio). [1-3] Los plasmas fríos pueden describirse como gases parcialmente ionizados en los que coexisten electrones libres, iones, radicales y átomos/moléculas excitados a diferentes temperaturas. Esta característica hace de los plasmas fríos sistemas extremadamente reactivos, muy adecuados para producir cambios composicionales/ estructurales controlados en las superficies de nanomateriales de carbono. En este contexto, hemos estudiado el co-doping con heteroátomos de N y S (simultáneo) de grafeno en polvo a través del uso de mezclas de CS₂/N₂ como precursores de plasmas de radiofrecuencia (RF).

Experimental

Se ha utilizado grafeno en polvo (#2191 YJ, NanoAmor, USA) como material de partida. Para el tratamiento de dicho grafeno con plasmas fríos se ha empleado un aparato generador de plasma por RF (modelo PICO, de Diener electronic GmbH & Co, Alemania). Los plasmas mixtos para fijar al mismo tiempo S y N se han generado alimentado la cámara de trabajo con vapor de CS2 y gas N2 simultáneamente. La Figura 1(a) muestra un esquema general de los componentes del aparato. Como precaución tras el tratamiento con plasma, las muestras se han lavado con CS₂ para eliminar cualquier fracción de S elemental que hubiera podido quedar depositado (y no enlazado covalentemente) sobre las láminas de grafeno. Finalmente, la caracterización fisicoquímica de las diversas muestras se ha llevado a cabo principalmente mediante análisis de XPS, espectroscopía Raman y HRTEM/EDS; mientras que la caracterización electroquímica se ha realizado en un sistema estándar potenciostato (VersaSTAT 4, de Ametek, USA)-celda electroquímica de tres electrodos.

Resultados y discusión

El presente estudio nos ha permitido evaluar exhaustivamente la influencia de la composición de la mezcla CS₂/N₂ —así como el tiempo de exposición del grafeno al plasma— sobre el grado de doping total y las ratios S/N. Tal y como se ha podido comprobar con experimentos de igual duración (2 min), la composición de la mezcla del plasma tiene un importante impacto en las cantidades de S y N obtenidas (Figura 1(b)). También se ha estudiado la influencia del tiempo de exposición del grafeno al plasma, esto es, la duración del tratamiento, observándose un aumento general de la cantidad de heteroátomo fijado. Dicho aumento es mucho más acusado en el caso del S que del N. En relación a la naturaleza de las funciones fijadas, las deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución muestran que el S se fija al grafeno formando mayoritariamente grupos tiol y tioéter (C-SH, C-S-C), y N como grupos de tipo piridínico y pirrólico (C=N-C, CNH-C). No obstante, los tratamientos basados en mezclas 5/95 (CS₂/N₂) difieren sustancialmente del resto en que introducen funciones de S y N bastante más oxidadas.

Conclusiones

El tratamiento basado en plasma mixto CS₂/N₂ constituye un método simple, rápido, sin altas temperaturas ni gran consumo de disolventes para dopar grafeno con S y N simultáneamente. El estudio detallado de los parámetros experimentales ha demostrado la gran versatilidad de este método, permitiendo ejercer un gran control sobre las cantidades de S y N fijadas. La composición 20/80 (CS₂/N₂) es la más idónea a la hora de introducir cantidades significativas de ambos heteroátomos (sin aumentar de una manera apreciable la





Síntesis verde de MIL-101(Cr)-SO₃H

T. Bernal*, F. Rubiera, M. G. Plaza

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo tamara.bernal@incar.csic.es Palabras clave: MIL-101(Cr)-SO3H, MOF, modulador, síntesis.

Introducción

Los *Metal Organic Frameworks* (MOFs) son materiales cristalinos con una estructura de poros tridimensional compuesta de átomos metálicos y ligandos orgánicos, que tienen gran potencial para diversas aplicaciones como el almacenamiento de gases, procesos de separación y catálisis. En particular, el MOF objeto del presente estudio, MIL-101(Cr)-SO₃H, presenta una excelente estabilidad térmica y química, tanto en aire como en soluciones acuosas, ácidas y básicas. Esta elevada estabilidad, junto con el carácter de ácido de Brønsted fuerte del grupo -SO₃H, lo hacen un candidato ideal para modificaciones post-sintéticas. La síntesis convencional de MIL-101(Cr)-SO₃H consiste en la reacción de 2-sulfotereftalato de sodio con nitrato de cromo nonahidratado, usando ácido fluorhídrico como modulador y agua como disolvente [1]. Sin embargo, el ácido fluorhídrico es altamente irritante, corrosivo, tóxico, y de difícil manejo dada su elevada reactividad con vidrio y metales. Además, produce quemaduras muy dolorosas y de difícil curación. En este trabajo se persigue encontrar una nueva ruta de síntesis de MIL-101(Cr)-SO₃H, más verde, libre de ácido fluorhídrico. Para ello, se han evaluado dos moduladores alternativos al ácido fluorhídrico: el ácido acético y el ácido nítrico, ya que tienen menor toxicidad y un carácter menos corrosivo.

Experimental

En este trabajo se han sintetizado una serie de 4 MOFs MIL-101(Cr)-SO₃H: (i) sin modulador, (ii) con ácido fluorhídrico, (iii) con ácido acético y (iv) con ácido nítrico. El sólido recuperado se lavó con agua destilada, dimetilformamida y acetona caliente por al menos 3 h con cada uno. A continuación, los MOFs fueron sometidos a una acidificación post-sintética con HCl 0,08M utilizando una solución equimolar de agua y metanol a 80 °C por 12 h. El sólido verde recuperado se lavó con agua destilada y acetona caliente y finalmente se activó bajo vacío dinámico a 120 °C por 12 h. Los MOFs resultantes fueron caracterizados mediante análisis elemental (LECO CHN-932 y LECO VTF-900), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) (NICOLET 8700 FT-IR acoplado a Smart Orbit de diamante, Thermo Scientific), y adsorción física de gases (N₂ a -196 °C) (3P Micro 100).

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis elemental de los MOFs activados. Como puede observarse, los contenidos en C, H, N, O y S son próximos a los esperados según la composición estequiométrica de MIL-101(Cr)-SO₃H (C₂₄H₁₇Cr₃O₂₅S₃): 30,1% C, 1,8% H, 41,8% O y 10,0% S. La Tabla 1 muestra también el rendimiento de las síntesis de MIL-101(Cr)-SO₃H, calculado en base al ligando. Como puede observarse, el mayor rendimiento se obtuvo en ausencia del modulador, seguido por las síntesis que emplearon ácido acético y ácido nítrico como moduladores. Es importante resaltar que la síntesis que se llevó a cabo empleando ácido fluorhídrico como modulador dio un rendimiento drásticamente inferior.

Tabla 1. Caracterización química	/ textural de los MOFs sintetizados en este trabajo
----------------------------------	---

Modulador	A (%	nális , ma	is ele sa, ba	mental ise seca	l a)	Rendimiento S _{BET}		
	С	Н	Ν	0	S	(%, masa)	(m-/g)	(cm²/g)
-	28,7	3,3	0,8	44,0	8,0	32,6	1337	0,69
Ácido nítrico	26,8	3,3	1,1	43,6	8,3	25,2	1530	0,81
Ácido acético	30,3	3,5	2,1	43,2	7,9	29,6	1390	0,72
Ácido fluorhídrico	34,1	4,0	4,4	36,7	7,0	2,2	1900	0,88

La Figura 1a muestra los espectros FTIR-ATR de los MOFs activados. La banda a 1404 cm⁻¹, presente en todas las muestras, se debe a la vibración simétrica O-C-O del dicarboxilato presente en la estructura del MOF. Las bandas en torno a 1230 y 1080 cm-1, también presentes en todas las muestras, se atribuyen a los modos característicos de vibración asimétrica del grupo –SO₃H [2].

La Figura 1b muestra las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los MOFs activados. Los valores de superficie específica BET (S_{BET}) y volumen total de poros (Vp) calculados a partir de las mismas se muestran en la Tabla 1. El valor de la superficie BET del MOF sintetizado con ácido fluorhídrico es similar a otros valores reportados en la bibliografía [2]. El volumen total de poros y la superficie BET siguen el orden: ácido fluorhídrico > ácido acético > sin modulador.



Conclusiones

El uso de los ácidos acético y nítrico como moduladores en la síntesis de MIL-101(Cr)-SO₃H no solo ha demostrado ser una alternativa viable y más verde respecto al ácido fluorhídrico, sino que ha demostrado dar un rendimiento drásticamente superior. No obstante, el desarrollo textural de las muestras sintetizadas hasta la fecha utilizando ácido acético y ácido nítrico es inferior al alcanzado usando ácido fluorhídrico.

Agradecimientos

T. Bernal agradece la financiación recibida del Ministerio de Universidades para la Formación de Profesorado Universitario mediante la ayuda predoctoral FPU21/02425.

Referencias

^[1] H. Li, K. Wang, D. Feng, Y.P. Chen, W. Verdegaal, H.C. Zhou, Incorporation of Alkylamine into Metal–Organic Frameworks through a Brønsted Acid–Base Reaction for CO2 Capture, ChemSusChem, 2016; 2832–2840.

^[2] Y. Xie, Z. Fang, L. Li, H. Yang, T.F. Liu, Creating Chemisorption Sites for Enhanced CO₂ Photoreduction Activity through Alkylamine Modification of MIL-101-Cr, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019; 11: 27017–27023.





XVI REUNIÓN 22-25 octuber DEL GEC

Influencia de la concentración de Fe en la descomposición de metano con catalizadores de Fe-Mg-Al

D.Martín^{1*}, F.Cazaña¹, E.Romeo¹, R. Mallada¹, P.Tarifa¹, M.A. Centeno², A.Monzón¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-U. de Zaragoza, Zaragoza

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-U. de Sevilla, Sevilla

dmartin@unizar.es

Palabras clave: hidrógeno, metano, hierro, nanotubos de carbono.

Introducción

La descomposición catalítica de metano (DCM) da lugar a H₂ libre de CO_x. Además, seleccionando un catalizador adecuado y unas condiciones de operación idóneas, este proceso permite obtener selectivamente distintos nanomateriales carbonosos (NMCs) de alto valor añadido, como nanotubos (NTCs), nanofibras o grafeno. En este trabajo se ha estudiado cómo afecta la concentración de Fe en catalizadores de Fe_xMgAl₂ tipo hidrotalcita en la productividad y la calidad de los NMCs producidos.

Experimental

Los catalizadores Fe_xMgAl₂ fueron sintetizados por el método de los citratos. Se preparó una disolución acuosa de los precursores metálicos (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O) y los citratos en proporción molar 1:1(Metales:Cit) con una concentración 2M. La disolución se calentó hasta 90°C y se introdujo en un horno donde se mantuvo a esta temperatura durante 12h. Posteriormente, se calcinó a 800°C durante 3h fijando una rampa de calentamiento de 3°C/min.

La descomposición catalítica de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en un sistema termogravimétrico operado en condiciones diferenciales. Después de reducir el catalizador a 775°C durante 1h (H₂/N₂=50%/50%), la reacción se llevó a cabo alimentando un flujo total de 700mL/min con una relación CH₄/H₂/N₂ de 2/1/4 durante 3h.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los catalizadores preparados con la fórmula general Fe_xMgAl₂, donde x indica los átomos de Fe introducidos que sustituyen parte del Mg en la hidrotalcita de Mg y Al (MgAl₂O₄). Los porcentajes metálicos obtenidos se encuentran próximos a los teóricos, calculados a partir de la masa de Fe introducida y el peso final de catalizador. Los catalizadores presentan un área BET de entre 41 y 15 m²/g obteniendo menor área para el catalizador con mayor cantidad de hierro.

Catálisis	Fe teórico	Fe Exp.	SBET
(Fe _x MgAl ₂)	(% en peso)	(% en peso)	(m²/g)
Fe _{0.1} MgAl ₂	4.17	4.21 ± 0.93	41
Fe _{0.25} MgAl ₂	8.61	8.50 ± 1.17	41
Fe _{0.5} MgAl ₂	15.33	15.08 ± 1.52	33
Fe _{0.75} MgAl ₂	20.72	21.01 ± 1.64	21
Fe _{1.0} MgAl ₂	25.15	23.84 ± 1.70	15

Los espectros Raman del catalizador fresco ya calcinado (resultados no mostrados) muestran señales de baja intensidad características de Fe₃O₄ hasta un valor de x = 0.75. A partir de este valor se observan señales α -Fe₂O₃ siendo más intensas para x = 1, teniendo en el límite (x = 0.75) una clara mezcla entre los dos espectrogramas [1, 2].

Los resultados de XRD de los catalizadores frescos muestran los picos correspondientes a la espinela de FeMgAl₂O₄. El tamaño de cristal y el parámetro de red calculados indican que el Fe se introduce en la estructura hasta valores de x = 0.5. Sin embargo, para x > 0.5, el exceso Fe se encuentra fuera de la estructura.

En la Figura 1 se representan las curvas de productividad de carbón con el tiempo en función de la concentración de Fe en el catalizador y se observa un aumento de la producción cuando aumenta la cantidad de Fe. De acuerdo con los resultados Raman (no mostrados), se obtienen espectros típicos de CNF ($x \ge 0.75$) y CNT ($x \le 0.5$), cuya ratio I_G/I_D sigue la misma tendencia que la productividad, indicando que una menor concentración de Fe produce un NMC con menor número de defectos estructurales. Las imágenes TEM (Figura 2) muestran la formación de CNT, donde los CNTs de mejor calidad se obtienen con el catalizador menos activo, Fe_{0.25}MgAl₂.



Figura 1. Influencia de la concentración de Fe (FexMgAl₂) en la producción de NMC.

Conclusiones

Los catalizadores de Fe preparados a partir de estructuras tipo hidrotalcita son activos en la descomposición de metano. A bajas cargas de hierro se obtienen CNTs de alta calidad mayoritariamente mediante un mecanismo de crecimiento desde la base. Sin embargo, los catalizadores sufren una fuerte y rápida desactivación especialmente para los catalizadores con baja carga de Fe.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico a la EU, Horizon Europe RIA Programme, Grant n° 101069690 y al MICINN-FEDER, Proyecto STORMING: PID2020-113809RB-C3.

Referencias

^[1] Buddhika Gunawardana, Naresh Singhal, Peter Swedlund, Degradation of Chlorinated Phenols by Zero Valent Iron and Bimetals of Iron: A Review; 2011.

^[2] Julie A. Glasscok, Piers R. F. Barnes, Ian C. Plumb, Nick Savvides, Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si; 2007.





Tratamiento de membranas de óxido de grafeno mediante intercalación de aminas y su aplicación en la filtración de efluentes textiles

Raúl Pla*, Álvaro Palomo, Jose Alberto Baeza, Luisa Calvo, Noelia Alonso-Morales, Miguel Ángel Gilarranz Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. 28049. Madrid

raul.pla@uam.es

Palabras clave: membranas, óxido de grafeno, aminas, filtración.

Introducción

La industria textil es una de las mayores generadoras de aguas contaminadas, siendo los tintes y las sales los principales solutos que se encuentran en sus efluentes. Las membranas de óxido de grafeno (GO) se han posicionado como una alternativa en el tratamiento de este tipo de aguas [1]. Por ello, en este trabajo se plantea la formación de membranas de GO utilizando aminas para modular sus propiedades y su aplicación n el tratamiento de agua contaminada con mezclas de tintes sintéticos y sales.

Experimental

Las membranas de GO se prepararon mediante filtración a vacío controlado a 100 hPa sobre un soporte de Nylon ($\emptyset = 47 \text{ mm}, d_{poro} = 0,45 \mu \text{m}$) [2]. Para ello, se empleó 40 mL de la suspensión de GO comercial (Graphenea) en agua miliQ con una concentración de 10 mg L⁻¹. Algunas suspensiones fueron tratadas con diferentes aminas: 1,3-diaminopropano (DAP), 1,4-fenilendiamina (PDA) y 1,5-diaminonaftaleno (DAN). Para ello, se adicionaron las aminas a las suspensiones hasta alcanzar concentraciones de estas de 0,01 – 0,1 M y, posteriormente, se agitó la mezcla durante 50 minutos y se sometió a 10 minutos de ultrasonidos a 90 W. Además, también se estudió la utilización de etanol como medio solvente a la hora de preparar las membranas.

Todas las membranas preparadas se emplearon en la filtración de un tinte (Disperse Blue 3), una sal (NaCl) y una mezcla de ambos, con concentraciones de 120 y 1000 mg L⁻¹, respectivamente. Estos ensayos se realizaron en un sistema de flujo cruzado con un caudal de 2 mL min⁻¹ y una presión transmembrana de 2 bar. Las membranas se caracterizaron mediante DRX y XPS, tanto la membrana nueva como la utilizada.

Resultados y discusión

El análisis de las membranas por XPS reveló un incremento del contenido atómico en nitrógeno en las membranas tratadas con las aminas, desde un 0,8 % en la membrana sin tratar hasta un 5,4 – 10,1 % en las membranas tratadas con las distintas aminas. Esto indica una adecuada incorporación de las aminas a las membranas de GO. Por otro lado, a partir del análisis realizado mediante DRX se observó un incremento del espacio interlaminar de las membranas tratadas con las aminas, desde un 0,8 % en la membranas, desde un 0,7 Å hasta valores de 8,9 - 13,2 Å, siendo otra evidencia de la correcta introducción de las aminas entre las láminas de GO.

En los ensayos de filtración realizados con el tinte se observó una permeabilidad de 0,6 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ para la membrana de GO sin aminas con un rechazo total del tinte. En el caso de las membranas tratadas con las aminas, la permeabilidad incrementó significativamente hasta alcanzar 5,4 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹, manteniéndose el rechazo de tinte por encima del 98 % en todos los casos. En cuanto a los ensayos de filtración realizados con la sal, se obtuvieron rechazos muy bajos (3 - 9 %). Sin embargo, la utilización de etanol como medio solvente del GO utilizado en la formación de la membrana, condujo a retenciones muy superiores de la sal, lográndose un rechazo del 28 % en la membrana sin adición de aminas y del 58 % cuando se trató con DAN (Figura 1a).



Figura 1. (a) Rechazo de las disoluciones de NaCl y (b) permeabilidad y rechazo de NaCl en las disoluciones mezcla (NaCl + Disperse Blue 3).



En los ensayos de filtración de la mezcla de sal y tinte, el rechazo de la sal incrementó notablemente sin que esto afectara al rechazo del tinte, que se mantuvo por encima del 96 % en todos los casos. El mayor rechazo de sal se correspondió de nuevo a las membranas formadas con etanol como medio solvente, con retenciones del 71 y 82 % para la membrana sin tratar y la tratada con DAN, respectivamente (Figura 1b).

Conclusiones

Las membranas de GO han demostrado un gran potencial en la retención de tintes sintéticos con valores superiores al 98 %. El tratamiento con aminas y la variación del medio solvente permite variar propiedades importantes de las membranas como son el espacio interlaminar, que provocan un aumento en la permeabilidad de la membrana sin perder capacidad en la retención del tinte. La retención de sales se vio muy favorecida cuando se empleó etanol como medio solvente en la preparación de la membrana (58 %). En el caso de corrientes mezcla de tinte y sal, se mejoró el comportamiento de la misma con la intercalación de DAN, logrando una membrana capaz de retener el 82 y 97 % de sal y tinte, respectivamente, sin afectar significativamente a la permeabilidad.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación [RTI2018-098431-B-I00 (MCIU/AEI/FEDER, UE), PID2021-122248OB-I00 (MCIN/AEI /10.13039/501100011033/FEDER, UE)] y Comunidad de Madrid [PEJ-2020-AI/IND-18302].

Referencias

^[1] E. F. D. Januário, T. B. Vidovix, N. C. L. Beluci, R. M. Paixão, L. H. B. R. da Silva, N. C. Homem, R. Bergamasco, A. M. S. Vieira , Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review, Science of the Total Environment, 2021; 789:147957

^[2] M. Fernández-Márquez, R. Pla, A. S. Oliveira, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, M. A. Gilarranz, Improvement of water filtration performance of graphene oxide membranes on Nylon support by UV-assisted reduction treatment: Control of molecular weight cut-off, Chemical Engineering Journal, 2022; 449:137807.





Síntesis por deposición química en vapor de materiales carbonosos sobre óxidos de perovskita para la reacción de reducción de oxígeno

J.X. Flores-Lasluisa*, T. Servais, N. Job

Dept. Chemical Engineering, Liège Université, B6a, allée du 6 août 11, 4000 Liège, Belgium jxflores@uliege.be

Palabras clave: CVD, óxido metálico, interacción fuerte, ORR.

Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) juega un papel importante en el funcionamiento de dispositivos electroquímicos tales como la pila de combustible y baterías metal-aire. Dichos dispositivos son importantes para una transición más sostenible hacia el almacenamiento y generación de energía a partir de energías renovables. Sin embargo, la ORR presenta una cinética lenta siendo necesario el uso de catalizadores basados en metales nobles. Debido a las desventajas relacionadas con el agotamiento y el coste de estos metales nobles es importante encontrar alternativas para sustituirlos. Por lo tanto, los óxidos con estructura tipo perovskita se presentan como alternativa debido a la facilidad para modificar su composición química y así su actividad catalítica. No obstante, estos materiales poseen una baja conductividad eléctrica y área activa que limita su comportamiento catalítico, siendo necesario mezclarlas con materiales carbonosos. Además, el material carbonoso también puede participar activamente en la ORR actuando como co-catalizador generando peróxido que posteriormente se reducirá en los sitios catalíticos adyacentes [1]. El método más empleado para síntesis del material híbrido es una mezcla física. Sin embargo, una síntesis in-situ puede generar una interacción más íntima entre ambos componentes potenciando la actividad catalítica [2]. En este sentido, en este trabajo se plantea la síntesis de materiales híbridos generados mediante la deposición de material carbonoso sobre la perovskita LaMn_{0.7}Co_{0.3}O₃ a través de un método deposición química de vapor de etileno.

Experimental

La síntesis de la perovskita LaMn_{0.7}Co_{0.3}O₃ se llevó a cabo empleando nitratos de los cationes metálicos junto con los agentes guelantes EDTA y ácido cítrico [3]. Posteriormente, se realizó la deposición guímica en vapor (CVD por sus siglas en inglés) de etileno a 640 °C sobre el óxido metálico durante tres tiempos de 10, 20 y 30 min. A continuación, se incrementó la temperatura a 900 °C y se mantuvo durante 2 h en una atmósfera de nitrógeno. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas como XRD, XPS, SEM y TG. Las propiedades electroquímicas y actividad electrocatalítica se estudiaron mediante voltamperometría cíclica (CV) y curvas de polarización, respectivamente.

Resultados y discusión

El porcentaje de carbón depositado en el CVD se analizó mediante TG en aire observándose que a partir de 20 min de exposición a etileno el aumento es mínimo. Mediante XRD se pudo observar que la perovskita sufre un cambio estructural tras el procedimiento de CVD. Se puede observar que al aumentar el tiempo de exposición en el CVD aumenta la fase cristalina de La(OH)₃ en detrimento de la fase Co. La generación de diferentes fases cristalinas puede afectar al comportamiento catalítico de los materiales. La microscopía SEM reveló la generación de nanotubos de carbón, siendo mayor su concentración en la muestra de 20 min. Las CVs muestran un aumento de la doble capa por la presencia del material carbonoso que favorece la conductividad eléctrica en especial en los materiales con mayor presencia de nanotubos. Además, los procesos redox relacionados con Mn son más pronunciados indicando una mayor concentración en superficie. Por lo tanto, tanto el aumento en la conductividad eléctrica como el aumento de especies Mn en superficie pueden ser los responsables del mejor comportamiento en la ORR (Fig. 1). Además, la interacción entre ambos componentes es mayor por la metodología de síntesis empleada, lo que favorece la transferencia electrónica.

Conclusiones

Tiempos superiores a 20 min en el CVD no incrementan significativamente el contenido en carbón. Sin embargo, independientemente del tiempo en el CVD se producen modificaciones en la estructura cristalina y química superficial de la perovskita LaMn_{0.7}Co_{0.3}O lo que modifica su comportamiento catalítico. El aumento de la actividad catalítica puede estar relacionado con la mayor concentración en superficie de especies activas de Mn junto con una mayor presencia de carbón, lo cual contribuye a la mejora de la conductividad eléctrica. Además, la fuerte interacción generada entre ambos componentes favorece la transferencia electrónica en la reacción electroquímica.







Agradecimientos

J.X.F.L. agradece a la Universidad de Lieja por el apoyo financiero a través de una beca postdoctoral (IPD-STEMA 2022-2024).

Referencias

^[1] J. X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Carbon Material and Cobalt-Substitution Effects in the Electrochemical Behavior of LaMnO3 for ORR and OER, Nanomaterials. 10 (2020) 2394.

^[2] T. Li, J. Liu, X. Jin, F. Wang, Y. Song, Composition-dependent electro-catalytic activities of covalent carbon-LaMnO3 hybrids as synergistic catalysts for oxygen reduction reaction, Electrochimica Acta, 198 (2016), 115–126.

^[3] J. X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO3 perovskites, J Colloid Interface Sci. 556 (2019) 658-666.





Optimización de la funcionalización no covalente de superficies grafénicas. Efectos del disolvente

Manuel Melguizo*, Rubén Cruz-Sánchez, José Juan Chica-Armenteros, Celeste García-Gallarín, Antonio Peñas-Sanjuán

Depto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén. 23071-Jaén (Spain)

mmelgui@ujaen.es

Palabras clave: materiales grafénicos, funcionalización no-covalente, interacciones π - π , adsorción.

Introducción

La funcionalización por vía no-covalente de materiales grafénicos (MG) tiene la virtud de modificar las propiedades físico-químicas de su superficie sin alterar la red de enlaces C-C conjugados, a la que estos materiales deben su excepcionales propiedades. De entre las variantes de funcionalización no-covalente, la que se realiza a través de interacciones π - π entre las superficies grafénicas y moléculas aromáticas es particularmente interesante porque permite introducir funciones químicas bien definidas, que son la base para la preparación de sensores biomoleculares de alta especificidad, o plantillas para la fijación de centros catalíticos. Uno de los parámetros que tienen una influencia mayor sobre el grado de funcionalización nocovalente que se puede alcanzar en una superficie grafénica es el disolvente de trabajo, porque de él depende marcadamente la energía de interacción π - π entre el agente funcionalizador y la superficie grafénica [1].

En esta comunicación se demuestra que sencillos estudios de autoagregación de moléculas aromáticas en disolución proporcionan una excelente guía para optimización de las condiciones de funcionalización no-covalente de superficies grafénicas con dichas moléculas. Los estudios se han realizado empleando los derivados de perilenobisimida 1-3 como agentes funcionalizadores de base aromática (Esquema 1) y nanotubos de carbono grafitizados como material grafénico sobre el que se realiza la funcionalización.

Experimental

Los agentes funcionalizadores 1-3 se han sintetizado a partir de dianhídrido del ácido perileno-2,3,9,10tetracarboxílico (PTCDA) comercial y las correspondientes aminas. Los productos sintetizados se han caracterizado completamente mediante métodos espectroscópicos habituales. El material grafénico empleado en los ensayos de funcionalización consistió en nanotubos de carbono multipared grafitizados a 3000 K (g-MWCNT) de 117 m²/g de superficie específica, adquiridos de la casa Nanoamor (Katy, TX 77494, USA).

Los ensayos de autoagregación se llevaron a cabo mezclando proporciones adecuadas dos disoluciones de 1-3 de igual concentración (5·10⁻⁵ M), una en metanol y otra en agua. El avance de la agregación se midió a través de la relación entre la intensidad de la absorción UV-Vis [2] de los máximos correspondientes a las transiciones $0 \rightarrow 0 \neq 0 \rightarrow 1$.

Las cinéticas de adsorción de 1-3 se realizaron poniendo en contacto disoluciones de ellos (5·10⁻⁵ M, 25 mL) con g-MWCNT (10 mg) durante tiempos variables. Las isotermas de adsorción se midieron a 30 °C poniendo en contacto disoluciones de 1-3 (25 mL) de distintas concentraciones (desde 1·10⁻⁵ hasta 1·10⁻⁴ M) con g-MWCNT (10 mg) durante 8 h. Las cantidades de agente funcionalizador retenidas en los g-MWCNT en las experiencias de adsorción se midieron por diferencia de concentración (a través de UVVis) del medio de adsorción antes y después del contacto con los g-MWCNT.

Los ajustes lineales de los datos experimentales de adsorción se realizaron mediante Microsoft Excel®, y los ajustes no lineales se llevaron a cabo con FindGraph®.

Resultados y discusión

Se sintetizaron con buenos rendimientos tres derivados de perilenobisimida (1-3) con brazos laterales dotados de una unidad quelante (fragmentos en rojo en el Esquema 1) con estructura de β -alquilsulfuro carboxilato (1 y 3) o γ -alquilsulfuro carboxilato (2).



Esquema 1. Estructura de los agentes funcionalizadores con brazos guelantes



Conocido que la energía de las interacciones de tipo π - π entre moléculas de perilenobisimidas en disolución varía con el disolvente y es particularmente elevada en agua [1], se realizaron estudios de la autoagregación de 1-3 en disolución de metanol/agua en proporciones variables. Los resultados indicaron claramente la formación de dímeros por interacción π - π entre moléculas [2], que comienza a proporciones bajas de agua para el compuesto 3 y llega a alcanzar la dimerización completa (Figura 1b). La asociación comienza a proporciones más altas de aqua para los compuestos 1 y 2 y se alcanzan grados de dimerización mucho menores que en el caso de 3, indicando menores energías de interacción π - π para 1 y 2 que para 3.





Dada la similitud de las interacciones π - π de dimerización con las interacciones molécula-grafeno, se realizaron los estudios de adsorción de las moléculas 1-3 sobre q-MWCNT en metanol (Figura 1) y pudo comprobarse el paralelismo entre la capacidad máxima de adsorción y la tendencia a autoagregarse de estas moléculas. Además, para 1 se comprobó que la capacidad de adsorción aumenta significativamente al aumentar la proporción de agua del medio hasta el 40%.

Conclusiones

Sencillos estudios de agregación molecular en disolución permiten optimizar las condiciones de funcionalización nocovalente de materiales grafénicos con moléculas aromáticas en disolución.

Referencias

^[1] F. Würthner, J. Org. Chem., 2022; 87:1602–1615.

^[2] T. van der Boom, G. Evmenenko, P. Dutta, M. R. Wasielewski, Chem. Mater. 2003; 15:4068-4074.





Autoensamblaje de complejos de paladio en DNA monocatenario anclado a superficies de nanotubos de carbono

V. K. Abdelkader-Fernández*, A. Pérez-Romero, C. López-Chamorro, M. A. Galindo, y M. J. Pérez-Mendoza

Dpt. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (UGR), Avenida de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada, España

victorkarim@ugr.es

Palabras clave: nanotubos de carbono, funcionalización, DNA, metales.

Introducción

La posibilidad de programar secuencias de bases de DNA para generar geometrías precisas, con tamaños que van desde la escala micrométrica a la nanométrica, junto con su alta solubilidad en agua y procesabilidad bien establecida, hacen del DNA una molécula única para desarrollar estructuras nanométricas a medida. Sin embargo, el DNA carece de propiedades como la fotoluminiscencia o la conductividad, lo que limita su aplicación como material nanotecnológico. En consecuencia, durante los últimos años se ha investigado la alteración de la estructura del DNA para mejorar estas características, objetivo que se logra fundamentalmente mediante la modificación química y/o la incorporación de entidades metálicas específicas. En este contexto, nuestro grupo de investigación se ha especializado en la última estrategia, desarrollando híbridos metal-DNA con propiedades adaptadas.[1]

El siguiente reto científico-tecnológico consiste en ensamblar los sistemas metal-DNA a plataformas de interés tecnológico. En este sentido nuestro grupo de investigación se ha centrado en soportar los sistemas metal-DNA a nanomateriales de carbono, con objeto de desarrollar aplicaciones en fotoelectroquímica, fotovoltaica, electrónica, etc. Así, una primera etapa crucial para el desarrollo de este tipo de nanomateriales avanzados es el anclaje de secuencias de DNA a la superficie de materiales de carbono, y su posterior funcionalización con iones metálicos. Por tanto, en el presente estudio se explora la funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con un oligonucleótido terminado en grupo amino primario, –NH₂, así como la posterior reacción de autoensamblaje con el complejo [Pd(Cheld)(CH₃CN)] (Cheld = ácido quelidámico).

Experimental

Los MWCNTs de partida (Nanocyl-3100) se han sometido a un tratamiento de oxidación con KMnO₄ para generar grupos carboxilo, -COOH, sobre su superficie. Después, dichos grupos carboxilo se han activado mediante su derivatización con 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS). El DNA empleado (oligo-NH₂) consiste en un oligonucleótido de 15 bases de adenina y grupo amino-C3 en posición 3', el cual participará en las reacciones de anclaje con los grupos carboxilo activados presentes en los MWCNT. Finalmente, se ha procedido al autoensamblaje de los complejos [Pd(Cheld)(CH₃CN)] con los híbridos nanotubo-DNA previamente solubilizados. Para la caracterización de los materiales obtenidos se han usado diferentes técnicas de análisis, principalmente FTIR, XPS, espectroscopía UV-vis, dicroísmo circular (CD) y HRTEM/EDS.

Resultados y discusión

La estrategia que ha generado resultados positivos, esto es, el anclaje covalente del oligo-NH₂ sobre los MWCNTs, ha consistido en la activación in situ de los grupos carboxilo con EDC/NHS (conocidos como grupos éster de succinimida) para seguidamente reaccionar con las hebras simples del oligo-NH₂, adicionadas al medio de reacción inmediatamente después de la activación de los grupos carboxilo. [2,3] Esta estrategia ha conducido a la fijación covalente del DNA a los nanotubos (en una proporción de aprox. un 15 wt.%) mediante formación de grupo amido, -CONH-. Seguidamente, se ha separado mediante centrifugación la fracción de MWCNT-CONHoligo soluble en disolución acuosa y se ha seguido la reacción de autoensamblaje con los complejos [Pd(Cheld)(CH₃CN)] a través de la modificación del espectro de CD. De este modo, se ha obtenido un híbrido multicompoenente de tipo MWCNT-CONH-oligo-[Pd(Cheld)]. Los siguientes mapas de distribución de elementos (Figura 1), obtenidos mediante HRTEM/EDS, muestran la acumulación de átomos de P (perteneciente a los grupos fosfato del DNA) y de Pd (perteneciente al complejo [Pd(Cheld)(CH₃CN)]) sobre la superficie del nanotubo de carbono.

Conclusiones

Los resultados expuestos en este estudio muestran la importancia de la activación in situ de los grupos carboxilo para una fijación efectiva del oligo-NH₂ mediante formación de enlace amido. Además, en la segunda etapa de dicho estudio se ha obtenido un nanomaterial híbrido multicomponente de tipo nanotubo-DNA-Pd(II), demostrándose unívocamente mediante dicroísmo circular la coordinación de los complejos de Pd(II) con las bases de adenina del oligo-NH₂.





Figura 1. Imagen HAADF junto con los correspondientes mapas de P (verde) y Pd (rojo) de un nanotubo funcionalizado con oligo-NH² y complejo [Pd(Cheld)(CH₃CN)]).

Agradecimientos

VKAF agradece a la Junta de Andalucía la financiación de su actividad investigadora en el marco del Programa de contratación de Jóvenes Doctores (PAIDI 2020). Estudio financiado por el proyecto "Supramolecular DNA-hybrid materials for nanotechnology applications" (ref.: PID2020-120186RB-I00) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Referencias

^[1] Pérez-Romero et al, Single-Stranded DNA as Supramolecular Template for One-Dimensional Palladium(II) Arrays, Angew. Chem. Int. Ed., 2021; 60:10089-10094.

^[2] C. Geyik et al, The Covalent Bioconjugate of Multiwalled Carbon Nanotube and Amino-Modified Linearized Plasmid DNA for Gene Delivery, Biotechnol. Prog., 2014; 30:224-232.

^[3] D. H. Jung, B. H. Kim et al, Covalent Attachment and Hybridization of DNA Oligonucleotides on Patterned Single-Walled Carbon Nanotube Films, Langmuir, 2004; 20:8886-8891.





XVI REUNIÓN 22-25 OCTUBRE DEL GEC

Figure 2 shows the PXRD spectra of the as synthesised, the solvent exchanged and the activated MOFs. The as synthesised and the solvent exchanged MOFs present the peaks previously reported for Fe-pbpta [1]. However, the MOFs exchanged with acetone and MeOH-DCM show a drastic loss in crystallinity after activation. On the other hand, the DEE exchanged MOF remains crystalline after activation, which is attributed to the lower surface tension and boiling point of DEE compared to acetone and DCM.



Figure 1. PXRD spectra of the as synthesised MOFs, solvent exchanged MOFs and activated MOFs. Solvent used for exchange a) DEE; b) Acetone; c) MeOH and DCM.

Conclusions

Fe-pbpta was successfully synthesised through a solvothermal method that makes use of DMF as the solvent and acetic acid as the modulator, using an upscaled protocol adapted from the literature. According to the FTIR-ATR results, MeOH shows superior to acetone and DEE to displace DMF and acetic acid. However, the activation of the MOF under dynamic vacuum at 140 °C resulted in the loss of crystallinity when preceded by solvent exchange with acetone or MeOH and DCM. On the other hand, the DEE exchanged MOF preserves its crystallinity after activation. Therefore, DEE seems the best candidate to desolvate Fe-pbpta while preserving its crystallinity.

Acknowledgments

This work has been carried out with financial support from Project COOPA20484 funded by CSIC through the call I-COOP+ 2021.

References

^[1] Verma G., Kumar S., Vardhan H., Ren J., Niu Z., Pham T., Wojtas L., Butikofer S., Garcia E. J., Chen Y., Space B., Ma S., A robust soc-MOF platform exhibiting high gravimetric uptake and volumetric deliverable capacity for on-board methane storage, Nano Research, 2021, 14(2):512-517.

Synthesis and desolvation of an IRON-SOC-MOF

O.A. Ononuju^{1,2}, P.O. Ukoha¹, N.L. Obasi^{1,3}, M.G. Plaza^{4*}

- ¹ Department of Pure and Industrial Chemistry, University of Nigeria, 41001 Nsukka, Nigeria
- ² Department of Industrial Chemistry, Federal University of Technology, Owerri, Nigeria
- ³ Department of Basic Sciences, Babcock University, Ogun State, Nigeria
- ⁴ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo, Spain
- m.g.plaza@incar.csic.es
- Palabras clave: MOFs, synthesis, Fe-pbpta, solvent exchange.

Introduction

Metal Organic Frameworks (MOFs) have attracted an unprecedented attention owing to their specific structural features, related to their exceptionally high porosities as well as specific surface area. Among the continuously growing family of MOFs, those with square-octahedron topology (soc-MOFs), are appealing due to their high porosity and excellent thermal and chemical stability. Herein, we report the solvothermal method of synthesis of an iron-soc-MOF denoted as Fe-pbpta (where H₄-pbpta stands for 4.4',4",4"'-(1,4-phenylenbis(pyridine-4.2-6-triyl))-tetrabenzoic acid).

In a previously reported protocol for the synthesis of Fe-pbpta, the dimethylformamide (DMF) guest molecules were exchanged with methanol (MeOH) followed by dichloromethane (DCM) prior to the activation under dynamic vacuum at 140 °C for 10 h [1]. However, such procedure was found challenging by the present authors, as it can lead to the collapse of the MOF. In this work, an alternative desolvation pathway is pursued.

Experimental

A mixture of H4-pbpta and Fe(NO₃)₃·9H₂O was sonicated and dissolved in Teflonsealed glass vials containing DMF and acetic acid. The solution was then transferred to a Teflon-lined stainless-steel reactor and subsequently heated in an oven up to 150 °C for 48 h. On cooling to room temperature, yellow crystals were recovered by filtration and rinsed with fresh DMF to remove unreacted reagents. Subsequently, the MOF was rinsed thrice either with diethyl ether (DEE), acetone, or MeOH, and then subjected to solvent exchange for 4 h with the corresponding solvent. The MOF exchanged with MeOH was additionally exchanged with DCM overnight, to mimic the protocol reported in the literature [1]. Finally, the solvent exchanged MOFs were heated up to 140 °C under dynamic vacuum for 10 h. The as synthesised, the solvent exchanged and the activated MOFs were characterised using powder X ray diffraction (PXRD) and Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR).

Results and discussion

Figure 1 shows the FTIR-ATR spectra of the as synthesised, the solvent exchanged and the activated MOFs. The IR bands reported in the literature for Fe-pbpta [1] are shown in Figure 1 as vertical dashed lines. The as synthesised MOFs present the expected bands, together with additional bands at 1649 cm⁻¹ and in the nearby of 2900 cm⁻¹, which are attributed to the presence of DMF, and a band at 1254 cm⁻¹ which is attributed to the presence of acetic acid. MeOH seems to be the most effective solvent in the displacement of DMF, as can be seen from the drastic decrease of the 1649 cm⁻¹ band. MeOH performance in displacing DMF is followed by acetone, which is attributed to their higher polarity compared to DEE. MeOH also showed superior to displace the acetic acid used as modulator, with respect to the decrease observed in the band at 1254 cm⁻¹ in the MeOH exchanged MOF. In this regard, MeOH performance is followed by DEE and lastly by acetone. The only effect observed in the FTIR-ATR spectra of the MeOH-DCM exchanged MOF when compared to the spectra of the MeOH exchanged MOF is the disappearance of the bands ca. 2900 cm⁻¹.



Figura 1. FTIR-ATR spectra of the as synthesised MOFs, solvent exchanged MOFs and activated MOFs. Solvent used for exchange a) DEE; b) Acetone; c) MeOH and DCM.





Exfoliación térmica de nitruro de carbono grafítico para fotólisis de agua

M. Rodríguez*, M.F. Vega, E. Díaz-Faes, C. Barriocanal

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

marta.r.b@incar.csic.es

Palabras clave: g-C₃N₄, exfoliación, fotólisis, producción de H₂.

Introducción

El nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) es un semiconductor no metálico respetuoso con el medio ambiente con una excelente estabilidad térmica y una banda prohibida fácil de modificar. Estas características lo han convertido en una alternativa muy prometedora a los catalizadores metálicos en procesos fotocatalíticos destinados a la generación de hidrógeno. Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades que posee, aún presenta algunas limitaciones tales como un área superficial baja o una rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados durante la reacción. La exfoliación térmica ha demostrado ser una buena estrategia para modificar la estructura electrónica del g-C₃N₄, lo que permite mejorar su actividad fotocatalítica. Dong y colaboradores [1] observaron que el aumento de la temperatura de exfoliación de 450 °C hasta 550 °C aumentaba el área superficial de las nano hojas obtenidas de 27 a 151 m²/g, así como un aumento de la banda prohibida, asociado con la reducción del grosor de las capas del g-C₃N₄. Con respecto a la influencia de la atmósfera en el tratamiento térmico, Baranowska y colaboradores [2] encontraron que el calentamiento a 500 °C durante 4h en atmósfera de H₂, mejoraba la eficiencia fotocatalítica del g-C₃N₄ debido a la formación de vacantes nitrogenadas en la superficie que actúan como sitios activos, aumentando el área superficial y favoreciendo la movilidad de los pares electrón-hueco generados. Por otra parte, Li y colaboradores [3] demostraron que la velocidad de eliminación fotocatalítica del NO se duplicaba empleando las nano hojas obtenidas tras el tratamiento térmico del g-C₃N₄ en atmósfera de CO₂.

El objetivo principal de este trabajo ha sido comparar el efecto de la atmósfera empleada (aire o CO₂) en la exfoliación térmica del g-C₃N₄ para su posterior utilización en fotólisis de agua.

Experimental

El g-C₃N₄ utilizado en este trabajo se preparó mediante polimerización de melamina en un horno horizontal a 600 °C durante 2 h en atmósfera de aire. La exfoliación térmica se llevó a cabo en un rango de temperatura entre 540 y 600 °C durante 2 h tanto en atmósfera de aire como de CO₂. Se estudió la estructura cristalina, porosidad, composición química y rango de absorción de los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno (BET), espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis). La producción de hidrógeno por fotólisis del agua (HER) se estudió empleando un reactor de vidrio Pyrex conectado a un cromatógrafo de gases.

Resultados y discusión

Tras el tratamiento térmico se observó un aumento del área superficial de las muestras obtenidas en comparación con la del g-CN (26 m²/g). Los valores de la S_{BET} fueron ligeramente mayores en el caso de las muestras tratadas en aire (60-84 m²/g) en relación a las tratadas en CO₂ (34-57 m²/g).

Otro de los cambios observado después de la exfoliación fue un aumento de la banda prohibida de energía, más acusado en el caso de las muestras tratadas en aire. Este aumento se debe al efecto del confinamiento cuántico debido a la reducción del grosor de las capas del g-CN. [4]

El análisis de los resultados obtenidos del FTIR-ATR y XPS indicó un aumento de los grupos N-Hx en las muestras tratadas térmicamente. Estos grupos favorecerían la interacción entre las capas a través de puentes de hidrógeno, disminuyendo la distancia entre ellas. Por otra parte, se observó un aumento de los grupos N-(C)₃ que indicaría un cambio en la estructura del g-CN que, tras la exfoliación, constaría de una red más larga de unidades triazina/tris-s-triazina conectadas por grupos N-(C)₃. Estos resultados concuerdan con la disminución de la distancia entre capas calculada a partir de los datos de DRX.

Con respecto a la actividad fotocatalítica, las muestras tratadas en aire a 540 y 560 °C duplicaron la velocidad de producción de H₂ con respecto al g-CN. En el caso del tratamiento con CO₂, si bien la actividad catalítica de las muestras exfoliadas mejora con respecto al g-CN, el aumento fue menor que para las muestras tratadas en aire (Figura 1).





 H_2 (µmol/h·gcat) **Figura 1.** Velocidad de producción de H_2 del g-CN y las muestras tratadas térmicamente en aire y CO₂.

Conclusiones

Los mejores resultados de producción de hidrógeno se obtuvieron para las muestras tratadas en aire. En ningún caso se observaron cambios muy significativos al variar la temperatura de los ensayos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FICYT y el CSIC por la financiación recibida para la realización de este trabajo, AYUD/2021/51705 (Grupin2021) y 202080E129, respectivamente.

Referencias

^[1] F. Dong, Y. Li, Z. Wang, W.-K. Ho, Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphenelike g-C3N4 nanosheets via thermal exfoliation, Applied Surface Science. 358 (2015) 393–403. https://doi.org/10.1016/j. apsusc.2015.04.034.

^[2] D. Baranowska, T. Kędzierski, M. Aleksandrzak, E. Mijowska, B. Zielińska, Influence of Hydrogenation on Morphology, Chemical Structure and Photocatalytic Efficiency of Graphitic Carbon Nitride, International Journal of Molecular Sciences. 22 (2021). https://doi.org/10.3390/ijms222313096.

^[3] Y. Li, W. Ho, K. Lv, B. Zhu, S.C. Lee, Carbon vacancy-induced enhancement of the visible light-driven photocatalytic oxidation of NO over g-C3N4 nanosheets, Applied Surface Science. 430 (2018) 380–389. https://doi.org/10.1016/j. apsusc.2017.06.054.

^[4] M.R. Gholipour, F. Béland, T.-O. Do, Post-Calcined Carbon Nitride Nanosheets as an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light Irradiation, ACS Sustainable Chem. Eng. 5 (2017) 213–220. https://doi.org/10.1021/ acssuschemeng.6b01282.







XVI REUNIÓN

Algunas de esas capacidades se resumen a continuación:

- SLS: permite fabricar varias piezas a la vez, además de realizar impresiones con voladizos. Sin embargo, el tiempo total de impresión es el mayor comparado con las otras técnicas.
- DIW: permite la fabricación de modelos entramados con una precisión elevada (separación de rejilla mínima de 150 µm). Por el contrario, debido a la utilización de una pasta, se debe controlar el secado durante la impresión para piezas esbeltas.
- PLA perdido: es una manera sencilla de obtener moldes, ya que no es necesaria ninguna modificación de la máquina y se emplean condiciones de impresión perfectamente conocidas de polímeros comerciales. Sin embargo, existe la limitación en el tamaño de ranuras o intrincamientos, ya que es un factor afectado por la fluidez del polvo introducido en el molde.

Conclusiones

A partir del estudio realizado de las diferentes técnicas disponibles para la obtención de piezas de carbono a partir de un precursor, el lactosuero, se concluye que, dependiendo de las restricciones del modelo a fabricar, así como, del volumen de producción a realizar o del tiempo para ejecutar la fabricación, se deberá seleccionar una u otra técnica con la que se obtendrán los mejores resultados finales.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido del Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/ AEI/10.13039/501100011033) (Proyecto PID2020-115334GB-I00) y del Principado de Asturias (FICYT) - Unión Europea (FEDER) (Proyecto PCTI-Asturias IDI/2021/000015). J.A.M. y M.A.M.-M. son miembros de la Plataforma Temática Interdisciplinar (PTI+) de Plásticos Sostenibles hacia una Economía Circular (PTI-SusPlast+).

Referencias

^[1] P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard. 3D printing of carbon-based materials: a review. Carbon, 2021, 183, pp.449-485. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.036.

Fabricación aditiva de materiales de carbono poroso 3D para la intensificación de procesos

Alejandro Reguera-García*, Raúl Llamas-Unzueta, Miguel A. Montes-Morán, J. Angel Menéndez

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC, c/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, España a.reguera@incar.csic.es

Palabras clave: impresión 3D, fabricación aditiva, carbón poroso, lactosuero, PLA.

Introducción

La denominada fabricación aditiva ha abierto nuevas posibilidades de aplicación de materiales tradicionales en campos tan variados como la biomedicina, la electroquímica o la intensificación de procesos, todo gracias a la posibilidad de obtener estructuras 3D complejas que no pueden lograrse mediante manufactura convencional [1]. La posibilidad de obtener piezas de carbono mediante fabricación aditiva se encuentra limitada por dos razones fundamentales: la incapacidad de sinterizar polvos de carbón y la necesidad de que cualquier precursor carbonoso mantenga la forma durante la carbonización. En nuestro grupo hemos desarrollado una alternativa basada en el uso de un precursor, el lactosuero, que ofrece una increíble versatilidad de procesado. Así, polvos de lactosuero se pueden sinterizar mediante sinterización selectiva por láser (SLS). Pastas de lactosuero preparadas en base acuosa son, también, precursores adecuados de piezas 3D de carbono poroso a partir de su extrusión en procesos de impresión directa de tintas (DIW). Por último, el empleo de polímeros sostenibles (ácido poliláctico, PLA) como moldes sacrificiales permitiría extender la posibilidad de obtener estructuras 3D complejas a partir de otros precursores como resinas poliméricas.

Experimental

En el caso de la sinterización selectiva por láser (SLS), los experimentos se realizaron en una impresora 3D Sintratec Kit. Como parámetros de trabajo se han utilizado: una temperatura de impresión de 135 °C, una altura de capa de 100 μ m y una velocidad de láser (Potencia: 2.3 W y longitud de onda (λ): 445 nm) entre 80-200 mm/s. Lo que permite una correcta sinterización del polvo precursor.

Para la impresión directa de tintas (DIW) se llevó a cabo una modificación de una impresora 3D de modelado por deposición fundida (FDM). Concretamente, se modificó una impresora Prusa MK3S+, debido a su robustez estructural para soportar la impresión de tinas (DIW). Los parámetros de diseño se establecieron en función de la boquilla de la jeringuilla y de la velocidad de giro del motor, velocidad que se ve afectada por el sistema cinemático instalado en la modificación para impresión de tintas. La boquilla comúnmente utilizada es de 0.61 mm de diámetro, lo que implica una altura de capa de 0.4 mm La velocidad de giro del motor empleada es la correspondiente a una velocidad de impresión de 13.5 mm/s.

Por último, el empleo de moldes sacrificiales se obtiene a partir de una impresora 3D FDM Prusa MK3S+ sin modificar con los parámetros convencionales de impresión para un material PLA comercial.

Resultados y discusión

En todas las técnicas es necesario realizar un post proceso para obtener la pieza final de carbono, con el añadido que durante el proceso de carbonización se produce una reducción isótropa en las dimensiones finales de la pieza en un 23%, independientemente de la técnica utilizada.



Figura 1. a) Pieza extraída de la máquina SLS (izquierda), pieza carbonizada SLS (derecha); b) pieza obtenida por DIW (izquierda), la misma pieza carbonizada (derecha), c) molde y modelo (izquierda y centro de la imagen), resultado final de la técnica PLA perdido (derecha).

Cada una de las técnicas aplicadas proporciona capacidades diferentes y la elección de una u otra técnica estaría condicionada, en gran medida, por las restricciones del modelo a imprimir.





Pinturas a base de cal modificadas con materiales carbonosos para la captura y almacenamiento de CO₂ en zonas urbanas

Daniel Lopez*, Karol Zapata Acosta, Francisco Carrasco-Marín, Farid B. Cortes Correa, Camilo A. Franco

Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie-Michael Polanvi. Departamento de Procesos y Energía. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 050034 Medellín, Colombia

Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente. Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, Spain

dalopezsu@unal.edu.co

Palabras clave: adsorción, cal, materiales carbonosos, pinturas.

Introducción

El continuo crecimiento de la población en las áreas urbanas ha derivado en la concentración de las actividades humanas y sus consecuentes efectos contaminantes. Particularmente en el Valle de Aburrá (Antioquia, Colombia), se han realizado múltiples esfuerzos gubernamentales por promover planes de gestión ambiental que reduzcan los impactos de las actividades humanas [1]. Sin embargo, la emisión de gases de efecto invernadero continua en ascenso [2], debido a que los gases de efecto invernadero están muy ligados a actividades básicas como la movilización urbana. Una de las alternativas tecnológicas con las que se quiere abordar esta problemática, es la creación de ciclos de carbón antropogénicos en las zonas urbanas [4]. A través de estos procesos se busca realizar la captura, fijación y secuestro de CO₂, con el objetivo de disminuir las emisiones de CO₂ generadas por las actividades humanas. En este sentido, las superficies adsorbentes de CO₂, consideradas métodos pasivos de control de emisiones, permite capturar CO₂ del ambiente y posteriormente liberarlo al aire, cuando se tienen bajas concentraciones, o al agua cuando se someten a un proceso de lavado o por efectos de lluvia. En este trabajo se presenta el desarrollo de una cal modificada para la captura y almacenamiento de CO₂, la cual podría ser empleada como base de las pinturas que se utilizan comúnmente para recubrir las superficies de las viviendas y los edificios, permitiendo la implementación masiva la tecnología.

Experimental

Para el desarrollo de la cal modificada, se sintetizan diferentes materiales base carbono (CBM), posteriormente se realiza un Best-In-Class (BIC, por sus siglas en inglés) identificando cuál de los materiales desarrollados presenta una mayor adsorción de CO₂ (mmol CO₂ adsorbido / g de CBM). El producto de base carbonosa con mejor desempeño se mezcla con la cal comercial a diferentes concentraciones del producto seleccionado. Finalmente, se identifica la concentración del producto a la que se obtiene la cal con mayor adsorción de CO₂ (mmol CO₂ adsorbido / g de producto).

Resultados y discusión

Los CBM resultantes del proceso de síntesis presentaron entre otras propiedades un volumen de microporos equivalente a 0.496, 0.312, 0.23 y 0.2 g/cm³ para CK, Xe, CNS-F/R y CNS-NH3, respectivamente. Los resultados de la adsorción cinética de CO₂ de los CBM a presión atmosférica y 25°C se presenta en la Figura 1. Se destaca que el material que presentó la mayor adsorción fue el CK con 1.23 mmol/g. Por el contrario, el material que presentó la menor adsorción fue la cal comercial con 0.16 mmol/g.



Figura 1. a) Adsorción cinética de CO₂ en la superficie de los CBM a presión atmosférica y 25°C y b) Relación entre CO₂ adsorbido y área superficial de los CBM.



Funcionalización del Ca(OH)2. Basados en estos resultados se procede a funcionalizar la cal comercial a diferentes concentraciones de CK. Los resultados de las pruebas (Figura 1) permitieron identificar que a medida que se incrementa la concentración del CBM, se presenta mayor adsorción de CO₂ en la cal modificado. Se destaca que para una cal funcionalizada con CK al 5.0 %, la adsorción de CO₂ se incrementa x4.25 veces comparada con la cal sin modificar (cal comercial).





Conclusiones

La incorporación de carbón activa a la superficie de car comercial, genera un producto potencializado que permite capturar, retener y secuestrar gases tales como el CO₂ a través de fenómenos superficiales como la adsorción (mejoramientos mayores al 200%). El fenómeno difusional podría ser relacionado con el comportamiento adsortivo de los materiales durante el viaje del CO₂ a los sitios activos. Los resultados obtenidos mostraron que a pesar de que a pesar de que el incremento del área aumenta la presencia de sitios disponibles para la adsorción del CO₂, las propiedades superficiales del material, así como su interacción con el adsorbato son más relevantes.





Preparación de membranas de óxido de grafeno bajo diferentes condiciones para la filtración de contaminantes en medio acuoso

Raúl Pla, Eva Cabana, Jose Alberto Baeza, Luisa Calvo, Noelia Alonso-Morales*, Miguel Angel Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

noelia.alonso@uam.es

Palabras clave: membranas, óxido de grafeno, filtración, contaminantes emergentes.

Introducción

El óxido de grafeno (GO) es un nanomaterial con múltiples aplicaciones, entre las que destaca su empleo en la formación de membranas para el tratamiento de aguas. Las condiciones en las que se preparan las suspensiones de GO afectan notablemente a las propiedades y el comportamiento en filtración de las membranas [1][2]. Por ello, en este estudio, se plantea estudiar la influencia del pH y del medio de dispersión sobre las características de las membranas formadas y su repercusión en el comportamiento de filtración de contaminantes, en particular de fenol y carbamazepina.

Experimental

Las suspensiones de GO de 10 mg·L⁻¹ se han preparado a partir de un GO comercial (Graphenea). Las membranas de GO se obtuvieron mediante filtración a vacío controlado (100 hPa) con una carga de 400 mg GO·m⁻². Se han utilizado diferentes medios de dispersión de GO: compuestos apolares (ciclohexano, n-heptano), polares próticos (agua, etanol, propanol, butanol) y polares apróticos (acetona y N,N-dimetilformamida (DMF)). Las membranas formadas en agua se realizaron a pH entre 3 y11, utilizando HCl y NaOH para ajustar el mismo en la suspensión formada. Las membranas preparadas se testearon en la filtración de fenol y carbamazepina y se caracterizaron mediante diversas técnicas (DRX, XPS, microscopía óptica, etc.).

Resultados y discusión

El empleo de distintos medios dispersantes en la suspensión de GO preparada para la formación de la membrana, provocó cambios en las membranas formadas. Así, con los medios apolares no se consiguió la formación de una membrana adecuadamente. Sin embargo, con los medios polares se lograron membranas estables y homogéneas. La figura 1a y 1b recoge los resultados de filtración de las membranas formadas con los distintos medios polares. Dentro de los medios polares utilizados, se observó que los solventes con menor polaridad que el agua (agua>etanol>n-propanol>n-butanol) presentaron un mayor espaciado interlaminar, desde 7,81 Å (agua) a 8,01 Å (n-butanol). Valores altos de momento dipolar (agua) hace posible la formación de puentes de hidrógeno con los grupos superficiales de GO, que favorece su dispersión y estabilidad y la formación de membranas más homogéneas, con valores de espacio interlaminar menor. Este resultado se relacionó con una mayor retención de los contaminantes en los ensayos de filtración, tanto de fenol como de carbamazepina (68 % y 58 %, respectivamente). Existe una diferencia apreciable entre los resultados obtenidos con agua y etanol, por un lado; y propanol y butanol por otro. Esto puede ser debido a una diferencia considerable en la viscosidad de los solventes (a 25 °C) que es de 0,89 y 1,07 cP para el agua y etanol y de 1,95 y 2,95 para el propanol y butanol. De este modo, las mejores retenciones se lograron con la membrana preparada a partir de una suspensión de GO en el medio más polar y menos viscoso (agua). En el caso de los solventes apróticos testeados, la acetona presenta un momento dipolar similar al propanol (1,69 y 1,68 D) sin embargo la retención observada para la acetona es mucho mayor, del 65 frente al 35 % del propanol. Esto puede ser debido a la baja viscosidad de la acetona (0,31 cP). El empleo de DMF presentó menores retenciones de carbamazepina que la acetona, a pesar de tener una constante dieléctrica mayor, lo que indica que el efecto de la mayor viscosidad prevalece sobre el de mayor polaridad. En las membranas preparadas a partir de suspensiones de GO en agua con diferente pH (Figura 1c) no se observaron cambios importantes en las características de las membranas, con espaciados interlaminares y grupos funcionales similares en los tres casos. Sin embargo, estas membranas condujeron a cambios importantes en el comportamiento de la filtración de fenol, llegando a retenciones cercanas al 90 % con la membrana preparada en pH ácido, con una permeabilidad de 1,5 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. pH menores de 4,3 no favorecen la ionización de los grupos superficiales de la membrana [3] esto influye en la formación de la membrana, provocando un mayor rechazo de fenol.





Figura 1. Valores de permeabilizad y rechazo de carbamazepina de membranas formadas con distintos medios de dispersión (a y b). Valores de permeabilizad y rechazo de fenol de membranas formadas en agua con diferentes pH.

Conclusiones

Se han obtenido membranas estables y homogéneas a partir de dispersiones de GO en diferentes medios polares. Los medios apolares no permitieron una correcta dispersión del GO ni de formación de la membrana.

La polaridad del medio empleado influye significativamente en las características de la membrana y su comportamiento en filtración. Sin embargo, ello se ve además condicionado por la viscosidad del medio, resultado los mejores valores de retención con membranas formadas en medios polares y con baja viscosidad.

El pH influye significativamente en la formación de la membrana y la retención de solutos, especialmente en el caso de fenol, favorecido por el empleo de medios ácidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a través del proyecto de AEI PID2021-122248OB-I00 (MCIN/AEI /10.13039/501100011033/FEDER, UE); y de la Comunidad de Madrid Raul Pla (PEJ-2020-AI/IND-18302).

Referencias

^[1] Ye-Chen An, Xiao-Xu Gao, Wen-Li Jiang, Jing-Long Han, Yuan Ye, Tian-Ming Chen, Rui-Yun Ren, Jia-Hui Zhang, Bin Liang, Zhi-Ling Li, Ai-Jie Wang, Nan-Qi Ren. A critical review on graphene oxide membrane for industrial wastewater treatment. Environmental Research, 2023; 223:115409.

^[2] Bodzek, M; Konieczny, K; Kwiecinska-Mydlak, A. Nanotechnology in water and wastewater treatment. Graphene? the nanomaterial for next generation of semipermeable membranes. Critical reviews in environmental science and technology, 2019, 50:1515-79.

^[3] Konkena Bharathi and Vasudevan Sukumarn. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 867–872.





Obtención de grafeno funcionalizado con grupos fosfato mediante una ruta electroquímica para su utilización en almacenamiento de energía

D.F. Carrasco^{1*}, E. H. Ramirez-Soria², S. García-Dalí¹, J. M. Munuera¹, S. Villar-Rodil¹, J. M. D. Tascón¹, J. I. Paredes¹, J. Bonilla-Cruz²

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, Oviedo 33011,España

² Advanced FunctionalMaterials&NanotechnologyGroup, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, Nuevo León C.P. 66628, México

${\it daniel.fern and ez@incar.csic.es}$

Palabras clave: grafeno, exfoliación anódica, materiales bidimensionales, supercondensadores.

Introducción

El grafeno funcionalizado con especies de fósforo (p.e., grupos fosfato) es atractivo como electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía [1]. En este trabajo, presentamos un método sencillo y rápido para la obtención de grafeno decorado con grupos fosfato, basado en la deslaminación y funcionalización simultánea de grafito por tratamiento anódico en electrolito acuoso de ácido fosfórico o fosfato sódico [2]. Se propone un mecanismo para explicar dicha exfoliación y funcionalización anódica simultánea. Este grafeno funcionalizado fue estudiado como electrodo para almacenamiento de energía en supercondensadores.

Experimental

La exfoliación/funcionalización electroquímica se llevó a cabo en una configuración de 2 electrodos, donde una lámina de grafito actúa como ánodo y la lámina de platino como cátodo, sumergidos ambos en 80 mL de una disolución acuosa de los electrolitos, a saber, H_3PO_4 (0.25, 0.5 y 1 M) y Na₃PO₄ (0.05, 0.1 y 0.25 M). A esta celda se le aplicó un voltaje de 10 V durante 40 min. El sólido disperso obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío durante 18 horas a 60 °C. La caracterización electroquímica de los materiales se llevó a cabo en una celda Swagelok en una configuración de 3 electrodos, con H_2SO_4 1 M como electrolito.

Resultados y discusión

Al llevar a cabo experimentos de tratamiento anódico del grafito en los distintos electrolitos a distintas concentraciones, se observó que para concentraciones bajas la exfoliación no tiene lugar en ninguno de los dos electrolitos (H₃PO₄ 0.1 M y Na₃PO₄ 0.01 M). Si la concentración era demasiado elevada, se observaba una expansión y delaminación del grafito muy rápida, lo que se traducía en un bajo rendimiento y una menor funcionalización del material (ver relaciones O/C en Tabla 1). En los espectros de alta resolución de P 2p obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se observó un único componente a ~134 eV, indicativo de la presencia de grupos fosfato. Mediante XPS también se determinó que a concentraciones bajas de electrolito se obtenía una mayor proporción de grupos fosfato, reflejada en la correspondiente proporción atómica de fósforo (Tabla 1). Este resultado se puede atribuir a que una exfoliación más lenta a concentraciones bajas de electrolito permite exponer a las láminas de grafeno durante más tiempo a las condiciones anódicas que permiten su funcionalización, lo que se traduce en un mayor grado de anclaje de grupos fosfato.

Los distintos grafenos funcionalizados se estudiaron como electrodos para almacenamiento de energía en supercondensadores, obteniéndose buenos resultados de capacitancia específica, especialmente para los materiales que presentaban mayor grado de funcionalización. Además, se observó una retención de la capacitancia del 95-98% tras 10.000 ciclos, lo que corroboró su estabilidad.

Tabla 1. Resultados obtenidos para el PFG

	[M]	Rendimiento (wt%)	P at.%	O/C sin PO4 ⁻³	C (F/g) a 0.1 A/g
	0.25M	30	2.2	0.17	372
H ₃ PO ₄	0.5M	62	1.4	0.14	323
	1M	37	1.1	0.09	245
Na DO	0.05M	26	1.4	0.15	356
Na ₃ PO ₄	0.1M	29	1.1	0.14	309
	0.25M	46	0.4	0.13	280

XVI REUNIÓN

Se propone que el mecanismo de exfoliación/funcionalización consta de cuatro pasos: (1) intercalación de iones fosfato del electrolito, (2) generación de radicales oxigenados (p.e., ·OH) derivados de la oxidación anódica del agua, que atacan (oxidan) al grafeno y aumentan su reactividad, (3) generación de radicales fosfato por oxidación anódica del ión o por ataque de radicales oxigenados, (4) reacción de los radicales fosfato con el grafeno en zonas mayor reactividad de éste (dominios oxidados). El resultado final es la generación de grafeno decorado con grupos funcionales oxigenados y fosfatos.

Conclusiones

Se ha desarrollado un método sencillo para obtener grafeno funcionalizado con grupos fosfato en un único paso mediante exfoliación anódica de grafito. El proceso se lleva a cabo en electrolito acuoso de H_3PO_4 y Na_3PO_4 , permitiendo obtener materiales funcionalizados con hasta 2.2 at. % de fósforo. Los grafenos resultantes demostraron un buen comportamiento como electrodos para almacenamiento electroquímico de carga.

Agradecimientos

Se agradece financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN), la Agencia Estatal de Investigación (AEI) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del proyecto RTI2018-100832-B-I00, y del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación (PCTI) 2013-2017 del Principado de Asturias y FEDER (proyecto IDI/2018/000233). S.G.- D. agradece a MICINN su contrato predoctoral (BES/2016 077830).

Referencias

^[1] N.R.Tanguy, J. N'Diaye, M. Arjmand, K. Lian, N. Yan, Facileone-potsynthesis of waterdispersiblephosphatefunctionalized reduced grapheneoxide toward high-performance energy storaged evices, Chem. Commun. 56 (2020) 1373–1376. https://doi.org/10.1039/C9CC07613A.

^[2] E.H. Ramírez-Soria, S. García-Dalí, J.M. Munuera, D.F. Carrasco, S. Villar-Rodil, J.M.D. Tascón, J.I. Paredes, J. Bonilla-Cruz, A Simple and ExpeditiousRoute to Phosphate-Functionalized, Water-Processable Graphene forCapacitiveEnergy Storage, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 54860–54873. https://doi.org/10.1021/acsami.1c12135.



Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A. NalónChem