www.gecarbon.org

BOLETIN del Grupo Español del Carbón

ISSN 2172 - 6094
nº 71/ Marzo 2024

Índice de Abstracts XVI Reunión GEC 2023

(Parte II)

Editores Jefe:

Covadonga Pevida García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

José Luis Pinilla Ibarz
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Editores:

Víctor Karim Abdelkader Fernández
Universidad de Granada

Noelia Alonso Morales
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Francisco Heras Muñoz
Universidad Autónoma de Madrid

Juana María Rosas Martínez
Universidad de Málaga

Fabián Suárez García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Aplicaciones catalíticas, medioambientales y biosanitarias

ORALES

- Impresión 3D de materiales de carbono y materiales compuestos para su uso en ingeniería de tejidos *(pag. 6)*
- Soportes monolíticos de carbono con configuración avanzada tipo válvula tesla para la mejora de la actividad catalítica: beneficio de la impresión 3D *(pag. 8)*
- Producción de negro de carbono recuperado para su uso en los cauchos de la industria de construcción *(pag. 10)*
- Aerogeles de carbono dopados con partículas de níquel: alta sensibilidad a la incorporación de hierro *(pag. 12)*
- Estudio de la activación de carbón mesoporoso para la adsorción de metales estratégicos procedentes de baterías de ion de litio *(pag. 14)*
- Síntesis de xerogeles de carbono catalizados por carbonato de cesio para la adsorción de sulfametoxazol en solución acuosa *(pag. 16)*
- Circularidad y sostenibilidad con residuos biomásicos de poda de árboles ornamentales mediante procesos térmicos de pirólisis *(pag. 18)*
- Despolimerización de residuos de poliestireno por pirólisis: desarrollo del proceso hacía una economía circular *(pag. 20)*
- Hidrotratamiento de aceite de cocina usado y grasas residuales con donores de H_2 para la obtención de diesel verde usando catalizadores soportados en nanofibras de carbono *(pag. 22)*
- Estudio cinético del proceso de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en efluentes acuosos mediante el uso de biocarbón activado de poda de manzano *(pag. 24)*
- Nuevos desarrollos en la preparación de materiales de carbono con hierro para la adsorción de selenio en aguas *(pag. 26)*
- Reactivación de CO_2 de un carbón activado comercial para incrementar su capacidad y velocidad de adsorción de clorfenamina en solución acuosa *(pag. 28)*
- Adsorbentes sostenibles derivados de cáñamo para la eliminación de mercurio en aguas *(pag. 30)*
- Membranas basadas en carbono para filtración de agua y tratamiento catalítico *(pag. 32)*
- Caracterización de materiales de carbono sol-gel funcionalizados para la detección electroquímica de glucosa *(pag. 34)*
- Catalizadores bifuncionales de níquel-hierro soportados sobre óxido de grafeno para la electrólisis del agua *(pag. 36)*
- Electro-reducción de CO_2 en catalizadores Cu-N-C. Detección de productos mediante electrodo rotatorio de disco anillo *(pag. 38)*
- Electro-catalizadores duales selectivos para la producción de peróxido de hidrógeno y altamente eficientes para la degradación Electro-Fenton de contaminante en el agua *(pag. 40)*
- Evaluación del uso de catalizadores Pt/C en el APR de una fracción acuosa de bioaceite de pirólisis *(pag. 42)*
- Reducción de nitrato con catalizadores bimetálicos soportados en materiales de carbono *(pag. 44)*
- Fotocatalizadores basados en composites de biocarbón-TiO_2 nanoestructurados para la eliminación de etileno *(pag. 46)*
- Microesferas de carbono recubiertas con manganeso aplicadas al proceos Electro-Fenton como catalizador bifuncional *(pag. 48)*
- Estudio de la pirólisis rápida de hueso de aceituna catalizada por carbones ácidos *(pag. 50)*
- Eliminación de contaminantes citotóxicos mediante procesos de oxidación avanzada con un catalizador derivado de lodos de depuradora *(pag. 52)*
- Diseño de un catalizador de níquel soportado sobre mayenita/óxido de calcio para el craqueo de alquitranes presentes en un gas proviente de un proceso de gasificación *(pag. 54)*

Aplicaciones catalíticas, medioambientales y biosanitarias

POSTERS

- Potenciación de sumideros de carbono mediante tecnologías y soluciones basadas en la naturaleza. Presentación del Proyecto C-Sink *(pag. 56)*
- Hidrogenación de CO_2 mediante catalizadores basados en Ru sobre distintos soportes: efecto de la basicidad *(pag. 62)*
- Nanopartículas de rutenio soportadas sobre nanofibras de carbono para la valorización de los efluentes generados durante la extracción de nanocelulosa *(pag. 64)*
- Estrategias para la integración de energías renovables en el proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica *(pag. 66)*
- Hidrotratamiento de ceras de Fischer-Tropsch mediante catalizadores soportados en nanofibras de carbono *(pag. 68)*
- Estructuración de un catalizador Pd/C_3N_4 para la producción de hidrógeno por descomposición de ácido fórmico *(pag. 70)*
- Evaluación del potencial de distintos biosorbentes para la eliminación de verde de malaquita *(pag. 72)*
- High entropy materials dispersed on carbon substrates as water electrolysis catalysts *(pag. 74)*
- Adsorción de Azure B empleando materiales sostenibles y regenerables *(pag. 76)*
- Remediación simultánea de arsénico e hidrocarburos en un suelo multicontaminado mediante espumas de carbono impregnadas con nanopartículas de goetita *(pag. 78)*
- Fabricación de membranas catalíticas basadas en carbón para la reducción catalítica de nitrato de agua *(pag. 80)*
- Obtención de óxido de grafeno mediante exfoliación electroquímica y su aplicación en la formación de membranas de filtración *(pag. 82)*
- Exploración de las condiciones de operación en el reformado en fase acuosa de plásticos *(pag. 84)*
- Producción de biohidrógeno mediante reformado en fase acuosa de corrientes residuales de biorrefinería *(pag. 86)*
- Influencia del control de pH mediante el uso de ácido sulfúrico en la reducción catalítica de nitrato *(pag. 88)*
- Reactores catalíticos de membrana basados en carbón para la eliminación de nitrato en agua potable *(pag. 90)*
- Adsorción/desorción de galio e indio empleando materiales carbonosos *(pag. 92)*
- An efficient heterogeneous adsorbent based on highly dispersed $CuFe_2O_4$ nanoparticles on activated carbon for deep oxidative desulfurization in gas stream *(pag. 94)*
- Valorización de residuos de biomasa lignocelulósica para la preparación de catalizadores para la producción de hidrógeno *(pag. 96)*
- Materiales carbonosos híbridos obtenidos por cabonización hidrotermal. Adsorción de torio *(pag. 98)*
- Preparación y caracterización de carbones obtenidos por carbonización hidrotermal. Adsorción de uranio *(pag. 100)*
- Preparación de carbamatos a partir de aminas aromáticas mediante catálisis heterogénea *(pag. 102)*
- Recubrimiento hidrotermal de un carbón activado. Un nuevo adsorbente *(pag. 104)*
- De residuos a recursos: carbones hidrotermales de calibio de castaña para el tratamiento de agua contaminada con torio *(pag. 106)*
- Síntesis de acetales derivados de 1,2-dioles en presencia de catalizadores ácidos carbonosos *(pag. 108)*
- Nitruro de carbono grafítico (g-C_3N_4) inmovilizado sobre substratos inorgánicos para la eliminación de fármacos citostáticos de agua *(pag. 110)*
- Fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con azufre y TiO_2 para la eliminación de COVs *(pag. 112)*
- Compuestos monolíticos de metal y xerogeles de carbono para la eliminación de crudo de emulsiones de aceite en agua salada *(pag. 114)*
- Síntesis y diseño de monolitos de carbono por impresión 3D: efecto de la arquitectura 3D en la adsorción de sulfametoxazol en solución acuosa *(pag. 116)*
- Efecto de la temperatura de carbonización en magnetita recubierta con xerogel de carbono *(pag. 118)*
- Interpretación de datos experimentales de velocidad de adsorción por modelos difusionales y cinéticos *(pag. 120)*

Aplicaciones catalíticas, medioambientales y biosanitarias

POSTERS

- Síntesis verde de nanoestructuras $BiVO_4$/eco-grafeno para la eliminación sulfametoxazol por adsorción y fotodegradación usando luz LED azul *(pag. 122)*
- Catalizadores de carbono con configuración tipo válvula Tesla obtenidos a partir de impresión 3D: alcance del diseño en el comportamiento fluidodinámico y actividad catalítica *(pag. 124)*
- Uso de redes neuronales artificiales para la predicción de las cinéticas de adsorción de toxinas urémicas sobre telas de carbón. La inteligencia artificial aplicada al diseño de membranas para hemodiálisis *(pag. 126)*
- Materiales de carbono poroso dopados con nitrógeno activos en la condensación de Friedländer. Valorización de residuos urbanos *(pag. 128)*
- Hidrotalcitas de Zn/Al soportadas: un tipo de catalizadores bifuncionales para la síntesis de quinolinas polisustituidas *(pag. 130)*
- Materiales de carbono porosos selectivos en la síntesis ecosostenible de 1,5-benzodiacepinas *(pag. 132)*
- Revalorización de plásticos mediante reformado en fase acuosa *(pag. 134)*
- Despolimerización electroquímica de lignina con catalizadores metálicos sobre fibras de carbono preparadas por electrohilado de lignina *(pag. 136)*
- Eliminación de contaminantes emergentes recogidos en las listas de observación mediante procesos CWPO *(pag. 138)*
- Influencia del agente activante en las propiedades fisico-químicas de materiales carbonosos procedentes de residuos biomásicos *(pag. 140)*

Aplicaciones en almacenamiento de energia

ORALES

- Electrodos de grafito/brea mediante DIW para aplicaciones de conversión de energía *(pag. 142)*
- Carbones activados derivados del quitosano como electrodos en supercondensadores de alta durabilidad *(pag. 144)*
- Materiales de carbono tipo esponja derivados de biomasa para su uso en condensadores híbridos de ion-Na *(pag. 146)*
- Fibras de carbono activadas y su prometedor uso en condensadores híbridos de ion-zinc *(pag. 148)*
- El carbono en la nueva generación de baterias de ion-litio *(pag. 150)*
- Electrocatalizadores basados en $SrMn_{1-x}Co_xO_3$ y negro de carbón. Comportamiento en la batería zinc-aire *(pag. 152)*

Aplicaciones en almacenamiento de energia

POSTERS

- Materiales de carbono co-dopados con nitrógeno y cobre para la conversión electroquímica de CO_2 *(pag. 154)*
- Estudio del comportamiento de fieltros de carbono con nanoestructuras carbonosas en batería de flujo redox *(pag. 156)*
- Procesos sostenibles para la preparación de carbones activados dopados con nitrógeno con alta estabilidad *(pag. 158)*
- Ánodos de zinc recubiertos con grafeno para dispositivos de almacenamiento de energía acuosos *(pag. 160)*
- Xerogeles de carbono grafitizados como cátodos para baterías de doble ion Na^+/anión de elevada potencia *(pag. 162)*
- Mecanismos de inserción/desinserción de los iones Na^+ en ánodos de xerogeles de carbono *(pag. 164)*
- Xerogeles de carbono grafitizados como materiales anódicos en baterías de ion-sodio *(pag. 166)*
- Análisis del envejecimiento de ánodos de xerogeles de carbono en baterías de ion-sodio *(pag. 168)*

Impresión 3D de materiales de carbono y materiales compuestos para su uso en ingeniería de tejidos

R. Llamas-Unzueta, A. Reguera-García, M.A. Montes-Morán, J.A. Menéndez

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC) c/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo

r.llamas@incar.csic.es

Palabras clave: candamios óseos, impresión 3D, lactosuero, materiales compuestos, carbón poroso.

Introducción

Uno de los desafíos principales de la ingeniería de tejidos es el desarrollo de materiales que superen las limitaciones de los materiales tradicionales. En concreto, en el desarrollo de andamios óseos, tradicionalmente se han utilizado fosfatos cálcicos como la hidroxiapatita (HA) o el fosfato tricálcico (TCP), dada su similitud con el hueso natural. En los últimos años el uso de nuevos precursores de carbono naturales combinados con tecnologías de fabricación como la impresión 3D ha abierto nuevas oportunidades para los carbones porosos en este campo [1]. En el presente trabajo se describe cómo, a partir de lactosuero en polvo, un subproducto de la industria láctea, y HA, se pueden obtener materiales compuestos en 3D con propiedades adecuadas para su uso como andamios óseos: porosidad adecuada, elevada permeabilidad, comportamiento no citotóxico, excelente resistencia mecánica y propiedades bioactivas. Este enfoque es una forma más sencilla y económica de fabricar andamios óseos con propiedades optimizadas, en comparación con las técnicas y materiales tradicionales.

Experimental

Se prepararon pastas con diferentes concentraciones de polvos de lactosuero e hidroxiapatita cuyas propiedades reológicas fueron evaluadas por medio de ensayos oscilatorios SAOS en un reómetro Haake MARS II (ThermoScientific). Las pastas fueron impresas mediante la técnica de impresión directa de tinta (DIW) con diferentes geometrías usando una impresora 3D de filamento fundido PRUSA i3 MK3s+ modificada. Las piezas impresas se secaron y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico a 900 °C en atmósfera inerte de N_2. A continuación se lavaron con agua destilada en un baño de ultrasonidos. Se realizaron ensayos de citotoxicidad, degradación y bioactividad a los andamios para evaluar sus propiedades biológicas. La resistencia mecánica se evaluó a partir de ensayos de compresión con piezas de dimensiones controladas. La estructura porosa se observó por medio de imágenes de SEM y se cuantificó mediante porosimetría de Hg.

Resultados y discusión

Las pruebas reológicas muestran que todas las pastas obtenidas a partir de lactosuero + HA presentan un correcto comportamiento viscoelástico para ser impresas mediante DIW. Se observa que, a medida que aumenta la cantidad de HA en la mezcla, la tensión de cedencia y el punto de cruce disminuyen. Las pastas con relaciones de 1/3 (C2), 1/9 (C3) y 0/1 (W) tienen condiciones óptimas para la impresión. Después del tratamiento térmico, debido al rendimiento de carbono del suero (aproximadamente 22.5% en peso), los andamios obtenidos tienen contenidos de HA del 81.6% en peso (SCF1), 59.7% en peso (SCF2), 33.1% en peso (SCF3) y 0% en peso (SCFw). La geometría elegida para los andamios consiste en un patrón de rejilla, con diámetros de filamento, una vez carbonizados, de alrededor de 400 µm, y espacios entre los filamentos de 175 µm (Figuras 1a, 1b). Estas medidas están dentro del rango ideal para promover la respuesta osteogénica. Por otro lado, la fase de carbono de los compuestos proporciona microporosidad (tamaño de poro <10 µm) (Figura 1c), lo cual es positivo ya que promueve el intercambio iónico y la adsorción de proteínas óseas.

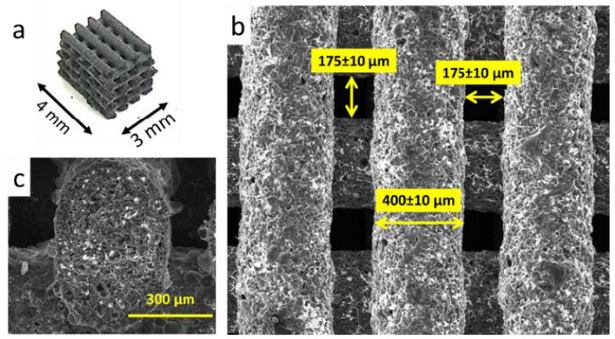


Figura 1. (a) Probeta tipo utilizada en los ensayos biológicos; (b) apariencia y medidas de la rejilla de SCF3 vista al SEM y (c) vista al SEM de un corte seccional de un filamento correspondiente a SCFw.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Los andamios compuestos de HA-carbono presentan excelentes propiedades mecánicas. La resistencia a la compresión (S_u) está vinculada al contenido de carbono, siendo muy alta para los andamios de carbono puro (14 MPa) y para aquellos con mayor contenido de carbono, como SCF3 (13.4 MPa) y SFC2 (10.2 MPa). Con fines comparativos, se prepararon andamios de HA bajo las mismas condiciones de impresión y sinterizados a 1300°C, y el valor de Su fue de 10.7 MPa. Todas las muestras presentan un nivel de viabilidad celular cercano al 100% (no citotóxico). Tanto los andamios de HA pura como los de carbono muestran una baja tasa de degradabilidad. En cuanto a la bioactividad, los resultados exponen un comportamiento muy bioactivo de los materiales compuestos de HA-carbono, superior incluso que los andamios obtenidos a partir de HA pura.

Conclusiones

A partir de pastas de lactosuero y HA es posible obtener piezas para impresión 3D mediante DIW. Tras un tratamiento térmico a 900 °C se obtienen andamios de HA-carbono con una resistencia a la compresión equivalente o incluso superior a la de los andamios tradicionales de HA sinterizada. Este proceso supone una ventaja al reducir la temperatura de síntesis en comparación con el método tradicional de sinterización de HA (1300°C). Además, la fase de carbono contiene poros por debajo de 10 µm en los filamentos del andamio, lo que es otra ventaja potencial, ya que aumenta la eficiencia del material para adsorber proteínas óseas. Los andamios de HA-carbono son no citotóxicos, presentan una baja degradabilidad y una bioactividad mayor que los andamios tradicionales de HA sinterizada.

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] Llamas-Unzueta, R., Menéndez, J. A., Suárez, M., Fernández, A., and Montes-Morán, M. A. (2022). From whey robocasting to custom 3D porous carbons. Additive Manufacturing, 59, 103083. https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103083

Soportes monolíticos de carbono con configuración avanzada tipo válvula tesla para la mejora de la actividad catalítica: beneficio de la impresión 3D

A. Parra-Marfil[1,2], E. Bailón-García[1], R. Ocampo-Pérez[2], F. Carrasco-Marín[1], A.F. Pérez-Cadenas[1], A. Bueno-López[3]

[1] Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES 18071-Granada, España.

[2] Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, MX 78210-San Luis Potosí, México.

[3] Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, ES 03080-Alicante, España

adrianaparra@correo.ugr.es

Palabras clave: Impresión 3D, metanación de CO_2, válvula tesla.

Introducción

La valorización del CO_2 mediante la reacción catalizada de metanación proporciona una solución a las problemáticas asociadas a la quema de combustibles fósiles. Por otra parte, gracias a sus características cinéticas y fluidodinámicas, los monolitos tienen mejores prestaciones al tratar grandes volúmenes de gases en comparación con gránulos o pellets. Generalmente se fabrican mediante extrusión, por lo cual su diseño está limitado a canales rectos y paralelos. Este diseño impone un flujo de circulación laminar debido a las fuerzas de fricción, que hacen que la velocidad del fluido al centro del canal sea hasta 5 veces mayor que en la proximidad a la pared, desaprovechando la superficie específica y las fases activas soportadas en los monolitos. En este trabajo se aprovechó la tecnología de impresión 3D junto con el proceso sol-gel para la obtención de monolitos de carbono con canales complejos que generan turbulencia y mejoran la interacción fluido-catalizador. Se estudió el efecto del diseño comparando canales tipo válvula tesla y canales rectos en la metanación de CO_2.

Metodología experimental

Por medio de impresión 3D se obtuvieron moldes poliméricos usados como negativo de los canales deseados —canales tipo válvula tesla (T) y rectos (R)—. Los moldes se introdujeron en tubos de vidrio, se llenaron con una solución de resorcinol, formaldehído y agua, se sellaron y se realizó un proceso de polimerización controlado, obteniendo así monolitos orgánicos. Dichos monolitos orgánicos se carbonizaron en atmosfera inerte, donde el incremento de la temperatura funde el molde de polímero termofusible dejando libre el canal con la geometría deseada.

Se usó Ni/CeO_2 como fase activa, la cual se depositó en los monolitos mediante inmersión en una suspensión etanólica. La actividad catalítica en la reacción de metanación de CO_2, (10% CO_2, 40% $H_2$2 en Ar) se probó a presión atmosférica, previa reducción (H_2/Ar a 500 °C) en un reactor cilíndrico horizontal con control de temperatura y flujos entre 100 y 500 mL/min. La actividad de los catalizadores se evaluó como conversión de CO_2 (CCO_2) y velocidad de reacción obtenida.

Resultados y discusión

Se analizaron las propiedades de la fase activa en polvo y soportada, las cuales corroboraron que el proceso de impregnación y la interacción con la matriz carbonosa no afecta a la naturaleza química del Ni/CeO_2, por tanto, las diferencias en la actividad catalítica se pueden asociar a los cambios en la estructura monolítica. La macroporosidad de los monolitos favoreció la difusión de la suspensión etanólica de Ni/CeO_2 obteniendo una distribución homogénea de la fase activa tanto en el canal como dentro de la matriz carbonosa. Las CCO_2 y las velocidades de reacción obtenidas confirmaron que el diseño de los canales tiene una importante influencia en su rendimiento (Figura 1). La Figura 1a muestra la conversión de CO_2 obtenida tratando 2 flujos diferentes. Con flujo de 100 mL/min la diferencia entre ambos materiales es muy pequeña debido a que el caudal bajo permite al gas difundirse a través de ambos materiales interaccionando de manera similar con la fase activa dispersa. No obstante, la mejoría en el rendimiento de los canales T es evidente a flujo elevado. El flujo de 500 mL/min fuerza al gas a pasar a través de los canales R. En cambio, el camino tortuoso de los canales T crea turbulencia que mejora la interacción fase activa-reactivos debido a que se favorece la difusión dentro de la porosidad haciendo que los centros activos presentes dentro de la porosidad sean accesibles y activos. En la Figura 1b se observa que el monolito de canales rectos está bajo control difusional, es decir, su funcionamiento es dependiente del caudal tratado. El aumento del flujo volumétrico hasta 200 mL/min favorece el rápido suministro de reactivos y simultáneamente la retirada de productos, mejorando la velocidad de reacción. Sin embargo, para flujos superiores el gas es forzado a fluir dentro de los canales perdiendo efectividad. Contrariamente, la Figura 1c muestra que el monolito con diseño avanzado tipo válvula tesla se encuentra bajo control químico en todo el rango de flujos analizado, alcanzando además mayores velocidades (7 vs 3.9-5 µmol CO_2 cons/s·g, diseños T y R, respectivamente).

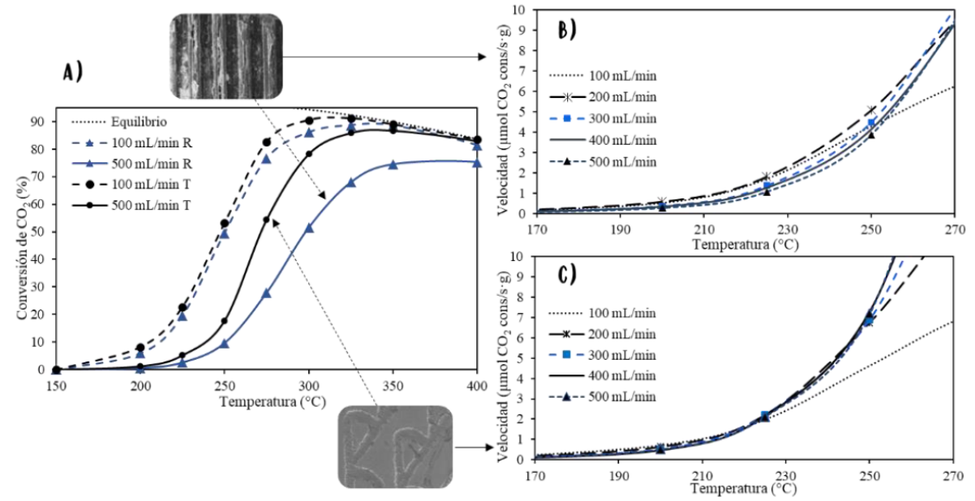


Figura 1. Efecto del diseño del canal en la actividad catalítica. a) conversión de CO_2; velocidad de reacción para canales: b) rectos y c) tipo válvula tesla.

Conclusiones

La implementación de la impresión 3D y proceso sol-gel permitió el desarrollo de monolitos de carbono complejos con los cuales se analizó el efecto del diseño del canal en la reacción de metanación de CO_2. En el diseño T la trayectoria turbulenta incrementó la transferencia de masa y la difusión del gas dentro de los macroporos del soporte de carbono, por lo cual se mejoró el rendimiento catalítico en comparación con el diseño convencional. Este estudio demuestra el potencial de la impresión 3D en la producción de monolitos con estructura no convencional para aplicaciones catalíticas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033/, “FEDER Una manera de hacer Europa” el proyecto PID2021-127803OB-I00, y a CONACyT, México a través de la BECA 818974.

Producción de negro de carbono recuperado para su uso en los cauchos de la industria de construcción

A. Sanchís, A. Veses, J.D. Martínez, T. García, R. Murillo

Instituto de Carboquímica - CSIC. C. Miguel Luesma Castán, 4. 50018 Zaragoza

asanchis@icb.csic.es

Palabras clave: Negro de carbono, economía circular, pirólisis, EPDM.

Introducción

El negro de carbono (CB, por sus siglas en inglés Carbon Black) es uno de los materiales sólidos más utilizados en la industria. La producción de negro de carbono está enfocada principalmente a su uso como material de refuerzo en productos de caucho, como neumáticos, mangueras o correas de transmisión, así como en su aplicación como el pigmento negro más común[1]. La producción tradicional de CB es un proceso energéticamente intenso que produce una huella de carbono aproximada de 2,4 kg_{CO2}/kg_{CB}. Por tanto, el desarrollo de una tecnología industrialmente viable para el reciclado del CB es un reto importante para la industria. Para el caso concreto de los materiales de construcción, como puede ser el EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), el uso de negro de carbono mejora las propiedades mecánicas del producto, además de reducir el coste del producto final. Los cauchos de EPDM son materiales ampliamente utilizados en la industria, con una producción anual de más de 1,5 millones de toneladas. Su uso se debe fundamentalmente a su excelente resistencia a los elementos ambientales como la radiación UV, el agua y el calor. Sin embargo, la resistencia física de estos materiales dificulta el adecuado tratamiento de los residuos generados al final de su la vida útil. Generalmente, la eliminación de estos residuos se realiza mediante valorización energética, incineración o incluso deposición en vertederos, a pesar del alto impacto medioambiental negativo que supone.

Uno de los procesos de reciclado químico más interesantes desde el punto de vista ambiental del caucho para la recuperación del CB de los cauchos es la pirólisis. Este proceso térmoquímico en ausencia de oxígeno permite separar la fracción volátil del material de la fracción no volátil, denominada RRCB [2] (*Raw Recovered Carbon Black*, por sus siglas en inglés), que contiene el negro de carbono y las partes inorgánicas utilizadas en la síntesis del producto. Sin embargo, el uso del sólido producido en el proceso de pirólisis del caucho no es directamente aplicable como sustituto del CB. El uso de rCB como sustituto del CB comercial es un reto bastante presente en la industria [3]. Existen tres parámetros principales que reducen la eficacia del RRCB como producto de refuerzo en materiales de goma: la presencia de partículas agregadas o aglomeradas [4], el contenido de cenizas en la superficie del material y la presencia de depósitos carbonáceos. Por tanto, se están estudiando formas de mejorar estas propiedades mediante procesos físicos y químicos [5].

Experimental

En este trabajo, se llevó a cabo el proceso de pirólisis del caucho de EPDM en una planta piloto de tipo Auger a escala piloto TRL-5. El material utilizado en esta etapa experimental fue suministrado por Elanova Lab (FR) triturado a un tamaño de entre 2 y 5 mm. Los experimentos se realizaron con una temperatura promedio a lo largo del reactor de 575 ºC, 625 ºC, 675 ºC y 725 ºC. De acuerdo a los resultados del análisis elemental e inmediato, la muestra contiene principalmente C (88 % en peso), H (8,2 % en peso) y S (1,0 % en peso). De estos elementos, el 57 % corresponde a materia volátil y el 41 % al carbono fijo.

La planta piloto consiste en tres secciones como se muestra en la Figura 1: alimentación, reacción y separación/condensación. La alimentación y el desplazamiento del sólido por el interior del reactor se realizan mediante tornillos sin fin, cuya velocidad controla el caudal másico y el tiempo de residencia del sólido en el reactor. El calentamiento del reactor y de las líneas de transferencia que unen la zona de reacción y separación se realiza mediante resistencias eléctricas. La separación de la fracción orgánica condensable (PyO) se realiza en un condensador de carcasa y serpentín refrigerado con agua, seguido de tres etapas de expansión del gas para mejorar la eficiencia de separación. Por último, se toma muestra del gas no condensable procedente de la pirólisis (PyG) para su análisis antes de ser conducido a la antorcha.

El RRCB fue caracterizado mediante análisis inmediato para determinar su contenido en cenizas (A) y materia volátil (VM); fisisorción de N2 para determinar el área BET y, por último, la transmitancia del extracto de tolueno (TTE) fue determinada de acuerdo a la norma ASTM D1618. Estos resultados fueron comparados con un CB comercial de grado N550, habitual en la formulación de este tipo de caucho.

Resultados y discusión

El caucho suministrado se procesó a diferentes temperaturas con un caudal másico de 6 kg/h. En todos los experimentos, la producción de RRCB fue del 42 % – 44 % en peso, produciendo mayor caudal de gas al aumentar la temperatura. Por su parte, el PyO aumentó el porcentaje de aromáticos de uno y más anillos

al aumentar la temperatura del experimento. El incremento de temperatura permitió además mejorar los principales parámetros físicos del RRCB, llegando a producir un sólido con valores muy similares al N550 utilizado en la industria (ver Tabla 1). Así, este proceso ha demostrado ser eficaz para producir un rCB potencial sustituto de alguno de los CB más relevantes para la industria como el N550, reduciendo de forma muy considerable la huella de carbono.

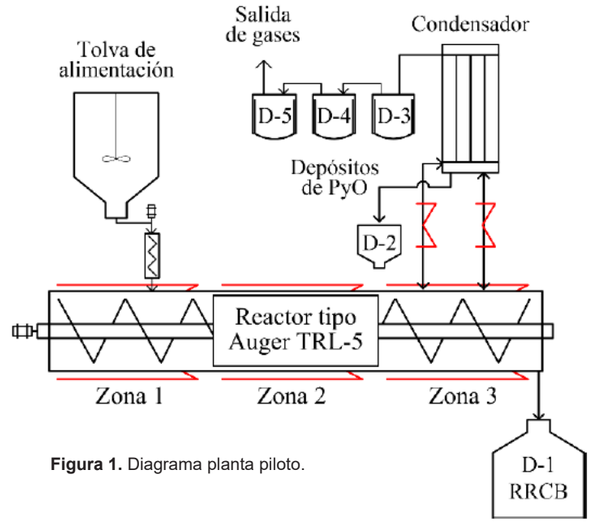


Figura 1. Diagrama planta piloto.

Tabla 1. Resultados experimentales y caracterización del RRCB

	FC (% en peso)	VM (% en peso)	A (% en peso)	BET (m^2/g)	TTE (%)	PyO (% en peso)	BTEX (% en peso)	PAHs (% de área)
EPDM 575 ºC	92	2.2	4.7	31	12	41	22	16
EPDM 625 ºC	93	1.8	4.2	35	55	23	21	15
EPDM 675 ºC	94	1.0	4.2	37	74	11	31	37
EPDM 725 ºC	95	0.9	4.1	35	92	10	31	38
N550	**95**	**0.8**	**3.9**	**40**	**97**	---	---	---

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) por el apoyo prestado en el marco del programa de apoyo a grupos de investigación y a Elanova Lab (FR) por el suministro de muestras y colaboración con los análisis.

Referencias

[1] P.S. Ravishankar, Rubber Chemistry and Technology 85 (2012) 327–349.

[2] D36 Committee, Standard Terminology Relating to Recovered Carbon Black (RCB), ASTM International, 2021.

[3] W. Urrego-Yepes, N. Cardona-Uribe, C.A. Vargas-Isaza, J.D. Martínez, Journal of Environmental Management 287 (2021) 112292.

[4] J.D. Martínez, C.G. Jung, P. Bouysset, in: Tire Waste and Recycling, Elsevier, 2021, pp. 165–224.

[5] N. Cardona-Uribe, M. Betancur, J.D. Martínez, Sustainable Materials and Technologies 28 (2021) e00287.

Aerogeles de carbono dopados con partículas de níquel: alta sensibilidad a la incorporación de hierro

González-Ingelmo, M., López, M., Blanco, C., Santamaría, R., Álvarez, P., Granda, M., Rocha, V.G.

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono-INCAR, CSIC, 33011-Oviedo, España

maria.ingelmo@incar.csic.es

Palabras clave: freeze-casting, catalizadores de níquel, influencia hierro, reacción de evolución de oxígeno.

Introducción

Los óxidos de metales de transición, como el níquel, se presentan como una alternativa prometedora a los óxidos de metales nobles para catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) en medio alcalino. La identificación de sitios activos y mecanismos de reacción en estos compuestos de níquel es de especial interés debido a que su actividad se ve fuertemente influenciada por la incorporación de pequeñas cantidades de hierro. Estudios previos muestran que empleando como electrodo de trabajo un film de $Ni(OH)_2$ se observa un aumento de dos veces la actividad inicial tras la incorporación de hierro presente como impureza en el electrolito (KOH 1 M) [1]. Caracterizaciones mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) *in situ* han relacionado esta incorporación de hierro con cambios locales en el entorno del níquel que influyen en sus propiedades electrónicas y alteran su actividad catalítica. No obstante, el papel que desempeña el hierro sigue siendo objeto de debate, requiriendo más estudios para aclarar esta cuestión.

En este trabajo se ha empleado la tecnología freeze-casting para preparar aerogeles de grafeno como soporte para catalizadores basados en níquel. Las características de los materiales híbridos así obtenidos (baja carga de nanopartículas de níquel ultradispersas) los hace altamente influenciables a la incorporación de hierro y, por tanto, ideales para estudiar los efectos y el mecanismo de esta incorporación mediante análisis XAS.

Experimental

El precursor de níquel NiOHx se obtuvo a partir de lactato de níquel (II) por precipitación con control de pH. 12 mg de este precursor se mezclaron con 20 g de una suspensión acuosa de óxido de grafeno (0.59%) preparado a partir de grafito mediante el método modificado de Tour [2]. La mezcla se procesa mediante la tecnología freeze-casting y posterior reducción térmica (650°C 1 h, N_2) consiguiendo aerogeles de grafeno con nanopartículas de níquel homogéneamente distribuidas (rGO-Ni). Para los estudios de electrocatálisis, la muestra se dispersó en 50:50 vol% IPA/H2O con 0.02% de Nafion y se depositó sobre disco de grafito (0.1 $mgcm^{-2}$) para formar un film. Como electrolito se utilizó KOH 1M con impurezas de Fe por debajo de 1 ppm. La actividad y estabilidad de los catalizadores para OER fueron estudiados mediante voltametría lineal (LSV) y cronopotenciometría (CP), respectivamente.

Resultado y discusión

La concentración de níquel en la muestra rGO-Ni determinada mediante ICP-MS es del 4%. La caracterización mediante microscopía permite observar la estructura porosa del rGO así como la dispersión efectiva de las partículas de níquel que presentan un tamaño entre 15-40 nm (Figura 1a,b). Por otro lado, en relación al comportamiento electroquímico, rGO-Ni muestra un incremento de 10 veces la actividad inicial tras CP (desde 5 a 50 $mAcm^{-2}$ a 1.8 V vs RHE) en KOH 1M con impurezas de hierro (Figura 1c).

Este incremento en la actividad tras el método de acondicionamiento podría estar relacionado con la incorporación de hierro en la estructura del catalizador, tal y como se ha reportado en estudios previos [1]. Con el fin de comparar la activación de rGO-Ni con la que se da en un material de referencia se ensayó un film de $Ni(OH)_2$. Como resultado se obtiene una mejora de 3.4 veces (de 10 a 34 $mAcm^{-2}$ a 1.8 V vs RHE) después de CP (Figura 1d).

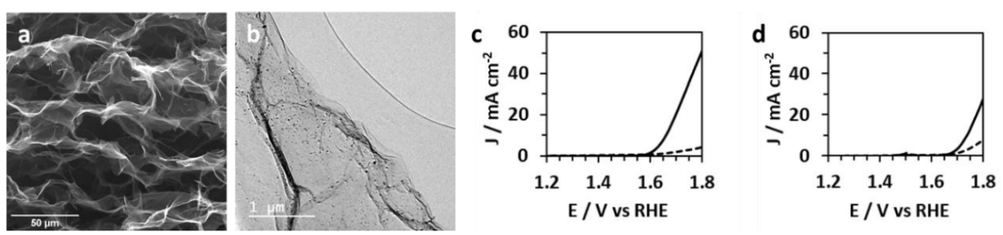


Figura 1. Imágenes SEM (a) y TEM (b) de rGO-Ni. Curvas LSV (1 mVs^{-1}) de rGO-Ni (c) y $Ni(OH)_2$ (d) antes (línea punteada) y después (línea sólida) de CP (10 $mAcm^{-2}$ 12 h) usando como electrolito KOH 1M (<1ppm Fe).

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Estos resultados confirman que nuestro catalizador es especialmente sensible a la incorporación de Fe y a la activación asociada. Esto podría relacionarse con una mayor accesibilidad de las impurezas de hierro debido a la alta dispersión del catalizador sobre la red porosa de carbono. Paralelamente se realizó el mismo experimento en KOH 1 M previamente purificado con el fin de eliminar las impurezas de Fe [3]. En este caso se obtuvo que rGO-Ni no experimenta mejora en la actividad, lo que corrobora que la activación no se debe sólo a cambios en la fase de níquel, sino que el hierro tiene un papel clave en la formación in situ de catalizadores eficientes.

Conclusiones

En la búsqueda de sintetizar catalizadores eficientes para OER, este trabajo demuestra que el procesamiento por freeze-casting da lugar a materiales con nanopartículas altamente dispersas, y que debido a su pequeño tamaño estas son altamente sensibles a los cambios superficiales que ocurren durante la catálisis, convirtiéndolos en electrocatalizadores ideales para estudios fundamentales de análisis *in situ*.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (AEI/PID2019-104028RB-100), del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación del Principado de Asturias (PCTI-FICYT) a través de los fondos FEDER (IDI/2021/000015) V.G. Rocha amplía su agradecimiento al Gobierno de España (Subprograma Ramón y Cajal, RYC2018-024404-I) y M. González-Ingelmo al Gobierno del Principado de Asturias por la beca predoctoral (programa Severo-Ochoa, BP20-168). M. López agradece a la Agencia Estatal de Investigación su FPI (PRE2020-095966).

Referencias

[1] Farhat R, Dhainy J, Halaoui LI. OER catalysis at activated and codeposited NiFe-oxo/hydroxide thin films is due to postdeposition surface-Fe and is not sustainable without Fe in solution. ACS Catal. 2020;10(1):20-35.

[2] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M., Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano, 2010; 4(8), 4806–4814.

[3] Trotochaud L, Young SL, Ranney JK, Boettcher SW. Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. J Am Chem Soc. 2014;136(18):6744-6753.

Estudio de la activación de carbón mesoporoso para la adsorción de metales estratégicos procedentes de baterías de ion de litio

N. Conte, J.M. Gómez

Grupo Catálisis y Procesos de Separación, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España

nconte@ucm.es

Palabras clave: activación química, carbón mesoporoso, adsorción, metales estratégicos.

Introducción

En el contexto de la Transición Energética y la descarbonización de los medios de transporte para alcanzar los objetivos de la Agenda 2050, ciertos metales estratégicos, como el cobalto y el litio, cobran una enorme importancia por sus propiedades únicas en la fabricación de baterías de ion de litio [1]. Se espera que la demanda de estos metales crezca enormemente en el futuro, a lo cual se añade sus bajas tasas de reciclado actuales [2]. Por ello, el concepto de Minería Urbana surge como alternativa para recuperar los metales como el cobalto, litio, níquel y manganeso, presentes en las baterías gastadas [3]. Entre las diferentes tecnologías aplicables para la recuperación, la adsorción destaca para la recuperación final de estos metales, a concentraciones bajas, y la purificación de aguas residuales procedentes de lixiviados del vertido incontrolado de estas baterías de ion litio. En este trabajo se profundiza en la activación de un carbón mesoporoso como adsorbente selectivo de Co^{2+}, Li^{+}, Ni^{2+} y Mn^{2+}.

Experimental

La activación física del carbón mesoporoso se realizó con una corriente de O_2 al 5% a 450 ºC, mientras que la activación química se llevó a cabo empleando como reactivos oxidantes el H_2O_2 y el $NaClO_2$ en condiciones suaves (25ºC y presión atmosférica). La nomenclatura seleccionada para los carbones se presenta en la tabla 1. Los experimentos de adsorción se han llevado a cabo en discontinuo, en un agitador orbital con control de temperatura. La separación de fases se ha llevado a cabo mediante filtración. La concentración de las muestras se ha analizado mediante espectroscopia de absorción atómica. Para la caracterización de los adsorbentes se han empleado técnicas como el análisis FTIR, titración conductimétrica, termogravimetría y determinación de propiedades texturales mediante isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

Tabla 1. Nomenclatura y descripción de los adsorbentes

Carbón	MCO1SA	MCO1AF	MCO1AQ	MCO1AFQ
Descripción	Carbón mesoporoso, sin activar	Carbón mesoporoso activado físicamente	Carbón mesoporoso activado químicamente	Carbón mesoporoso activado físicamente y reactivado químicamente

Resultado y discusión

Tanto el análisis FTIR como la titración conductimétrica, probaron que la activación química, especialmente aplicada al carbón previamente activado físicamente, permite obtener una mayor presencia de ácidos carboxílicos en la superficie, formados en los bordes de los planos basales y en la superficie exterior, obtenidos a partir de la oxidación de otros grupos de menor carácter ácido como los fenólicos o los carbonilos. Estos grupos destacan por su mayor densidad de carga negativa (observada mediante análisis de potencial Z), lo que aumenta su potencial para la adsorción de metales pesados.

Los experimentos de adsorción monometálica de Co^{2+}, Li^{+}, Ni^{2+} y Mn^{2+} demostraron que el carbón MCO1AFQ adsorbió de forma selectiva los cationes divalentes, con tasas de eliminación superiores al 80% y capacidades de adsorción superiores a 20 mg/g, mientras que para el Li^{+} únicamente se adsorbió un 20% (qLi = 4.5 mg/g). La tendencia fue similar con el resto de los carbones, pero con capacidades de adsorción entre 2 y 5 veces inferiores al MCO1AFQ. Por ello, fue el carbón empleado en la adsorción con disoluciones multimetálicas (Figura 1), alcanzándose el equilibrio en los primeros 15 minutos debido a su estructura mesoporosa. El tamaño de poro, varias veces superior a los radios iónicos hidratados de los cationes, facilita una rápida adsorción. Se observó (Figura 1) adsorción competitiva (Ni>Co>Mn), con una escasa adsorción de litio (<5%). Esta elevada diferencia se debió a las interacciones electrostáticas más fuertes producidas por los cationes divalentes, con una mayor fuerza impulsora (selectividad hacia cargas +2). La recuperación de los metales

adsorbidos se llevó a cabo empleando H_2SO_4 como desorbente ácido. Reduciendo el volumen de ácido a la cuarta parte con respecto al volumen de la adsorción, se logró preconcentrar el Co, Ni y Mn adsorbidos hasta el doble de su concentración inicial (Cf = 400 ppm).

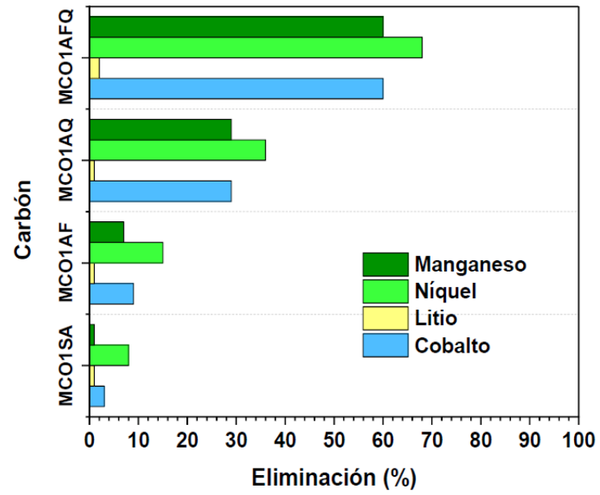


Figura 1. Adsorción multimetálica de cobalto, litio, níquel y manganeso en diferentes carbones activados.

Conclusiones

Se ha demostrado la eficacia de combinar los procesos de activación física y reactivación química para maximizar la cantidad de grupos carboxilos en la superficie del carbón mesoporoso. Se logra eliminar selectivamente y en menos de 15 min más del 60% del Co, Ni y Mn inicial, logrando su recuperación y preconcentración con H_2SO_4.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CAI de Espectroscopía y Correlación por la ayuda en la caracterización de las muestras y a la compañía Minería Urbana S.L. por proporcionar muestras de masa negra.

Referencias

[1] D. L. Thompson, J. M. Hartley, S. M. Lambert, M. Shiref, G.D. J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K. S. Ryder, L. Gaines, A. P. Abbott, The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review, Green Chemistry. 22 (2020) 7585–7603. https://doi.org/10.1039/D0GC02745F.

[2] G. Blengini, C. Latunussa, U. Eynard, C. Matos, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report, 2020. https://doi.org/10.2873/11619.

[3] K.C. Michaels, The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions, in: 2021: p. 7.

Síntesis de xerogeles de carbono catalizados por carbonato de cesio para la adsorción de sulfametoxazol en solución acuosa

U. Ortiz-Ramos[1,2], E. Bailón-García[1], A.F. Pérez-Cadenas[1], R. Leyva-Ramos[2], F. Carrasco-Marín[1]

[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*

uzielortiz@correo.ugr.es

Palabras clave: xerogeles de carbono, carbonato de cesio, adsorción, sulfametoxazol.

Introducción

El sulfametoxazol (SMX) es un antibiótico quimioterapéutico usado ampliamente para tratar enfermedades en humanos y animales, es uno de los medicamentos comúnmente detectados en aguas superficiales y subterráneas, y es capaz de generar bacterias resistentes a los antibióticos afectando la salud humana y los ecosistemas [1]. La adsorción es una tecnología eficiente, económica y sostenible para la eliminación de contaminantes presentes en el agua. El xerogel de carbono es un adsorbente con alto grado de pureza y tiene la ventaja de que se puede diseñar y adecuar la distribución del tamaño de poros y área específica. En este trabajo, se sintetizaron xerogeles de carbono (CXCs) para usarse como adsorbentes para eliminar SMX en solución acuosa. Se investigó el efecto de la cantidad de catalizador en las propiedades químicas y de textura de los CXCs variando la relación molar resorcinol/catalizador (R/Cs). También, se obtuvieron las isotermas de adsorción y se estudió el efecto de las variables de operación en la capacidad de adsorción.

Experimental

Los CXCs se sintetizaron mediante el proceso de polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído, utilizando Cs_2CO_3 como catalizador. Se prepararon soluciones de resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W) y Cs_2CO_3 (Cs) en las relaciones molares: R/F = 1/2, R/W = 1/15 y R/Cs = 100, 500, 1000 y 2000, y se colocaron en moldes de vidrio de 1.72 cm de diámetro interno. Posterior a la gelificación y curado, los geles se cortaron en cilindros de 10 cm de longitud y se sumergieron en ácido acético 2 M durante 24 h. En seguida, los geles se lavaron con acetona y se secaron a 25 °C. Finalmente, los xerogeles se carbonizaron a una temperatura de 850 °C, y se designaron como CXCs100, CXCs500, CXCs1000 y CXCs2000. Se obtuvieron las isotermas de adsorción de SMX para evaluar la capacidad de los CXCs para adsorber SMX en solución acuosa.

Resultado y discusión

Los resultados indicaron que las propiedades de textura y química superficial de los CXCs dependen significativamente de la relación R/Cs. Se encontró que los CXCs son materiales mesoporosos de gran área específica formados por partículas esféricas de tamaños uniformes. El área específica y el volumen y tamaño de los poros incrementó al disminuir la relación R/Cs. En la Figura 1(a) se muestran las isotermas de adsorción de SMX sobre CXCs a pH = 7 y T = 25 °C. Los resultados mostraron que el CXCs100 presentó la máxima capacidad de adsorción de 87.8 mg/g y que la capacidad disminuyó en el siguiente orden: CXCs100 > CXCs500 > CXCs1000 > CXCs2000. Se seleccionó el xerogel de carbono CXCs500 para estudiar el efecto de las variables de operación en la capacidad de adsorción. Los resultados de la Figura 1(b) indicaron que la capacidad de adsorción disminuyó cuando se incrementó el pH de la solución y se puede explicar por la especie iónica de SMX, y la carga superficial de CXCs500. A valores de pH menores del pHPCC (pHPPC = 8.88), la carga superficial de CXCs500 es positiva y la adsorción ocurre por atracciones electrostáticas entre el SMX cargado negativamente y la superficie positiva de CXCs500. Por otro lado, a valores de pH superiores al pHPCC, la carga superficial de CXCs500 es negativa y la capacidad de adsorción decrece considerablemente por la repulsión electrostática. También, las interacciones dispersivas π-π contribuyen significativamente en la capacidad de adsorción.

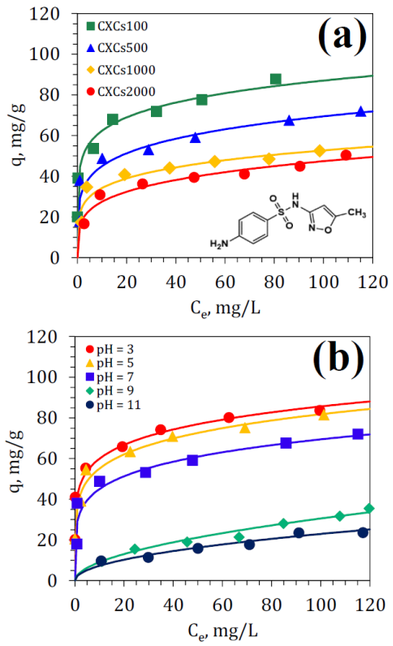


Figura 1. Isotermas de adsorción de SMX sobre CXCs a pH = 7 y T = 25 °C (a). Efecto del pH de la solución en las isotermas de adsorción de SMX sobre CXCs (b).

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron CXCs controlando la química superficial y el tamaño de los poros para ser utilizados como adsorbentes en la eliminación de SMX en solución acuosa. Los resultados mostraron que las propiedades químicas y de textura de los CXCs variaron con la relación R/Cs. Se encontró que al disminuir la relación R/Cs, el área específica y el volumen y tamaño de los poros aumentaron considerablemente. Las isotermas de adsorción mostraron que la capacidad de adsorción de CXCs hacia SMX incrementó al disminuir la relación R/Cs, la máxima capacidad de adsorción fue de 87.8 mg/g en CXCs100 y se atribuyó a interacciones dispersivas π-π y atracciones electrostáticas entre la forma aniónica del SMX y la carga superficial positiva de los CXCs.

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. 930155), 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 2022 (Beca No. 123).

Referencias

[1] Prasannamedha G, Senthil Kumar P, A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective, 2020, 250:119553.

Circularidad y sostenibilidad con residuos biomásicos de poda de árboles ornamentales mediante procesos térmicos de pirólisis

L. Taboada-Ruiz[1], R. Pardo[1], B. Ruiz[1], M. Díaz-Somoano[1], L.F. Calvo[2], S. Paniagua[3,4], E. Fuente[1]

[1]Biocarbon, Circularity & Sustainability (BC&S), Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, España

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

[3]Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid., Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, España

[4]Instituto de Procesos Sostenibles, Universidad de Valladolid, Dr. Mergelina s/n, 47011, Valladolid, España

l.taboada@incar.csic.es

Palabras clave: pirólisis flash, pirólisis convencional, biomasa, biocombustible.

Introducción

La escasez de recursos energéticos y el calentamiento global de la tierra, ha suscitado la búsqueda de nuevas fuentes de energía que sean renovables, adquiriendo interés el aprovechamiento energético de residuos lignocelulósicos como posibles fuentes de energía renovables y como materias primas capaces de sustituir a los combustibles fósiles.

El objetivo de este trabajo fue estudiar diferentes estrategias con procesos de pirólisis como un método eficiente y sostenible del aprovechamiento energético de residuos de poda de árboles y, alternativo a su incineración o acumulación en vertedero.

Experimental

En el estudio se utilizaron dos residuos biomásicos de poda de árboles ornamentales de la cornisa cantábrica: Castaño de Indias (CI) y Falsa Acacia (FA). Los residuos de poda, ramas sin hojas, se recogieron aleatoriamente para garantizar su representatividad. Se secaron al aire dos días y en secadero a 40ºC. Se prepararon con una desmenuzadora eléctrica (astillas) y con un molino de disco para obtener el tamaño adecuado (<1 mm).

La humedad y las cenizas de los residuos se determinaron en un analizador termogravimétrico LECO TGA 701. El análisis elemental (C-H-N-S) se realizó en un analizador automático LECO CHN-2000 y en un LECO Sulphur Determination S-144-DR. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia. El poder calorífico de los residuos de biomasa se estudió en un calorímetro adiabático IKA C4000. El análisis cromatográfico del gas y el bioaceite se hizo en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A.

La metodología de pirólisis está basada en la utilizada en trabajos previos del grupo de investigación [1]. La pirólisis convencional y flash de los residuos se realizó en un sistema experimental constituido por: a) horno eléctrico tubular horizontal b) medidor de flujo de gas c) reactor de cuarzo tubular con dispositivo para introducir la navecilla y la muestra a pirolizar d) condensadores para recoger el bioaceite y e) bolsa Tedlar para recoger gas.

Resultado y discusión

Los resultados de la caracterización química de los residuos forestales (CI-FA), Tabla 1, muestran que tienen una composición química parecida. El contenido de ceniza es bajo (<2,85%) lo que los hace adecuados como materia prima para procesos de pirólisis (esta variable se concentra en el bio-char). El contenido de carbono (≈49%) es elevado, lo que posibilita una buena conversión energética. El contenido de nitrógeno y azufre es bajo.

Tabla 1. Análisis elemental de los residuos lignocelulósicos (CI-FA)

Residuo Forestal	Cz %, bs	C %, bs	N %, bs	S %, bs	PCS MJ/kg	PCI MJ/kg
CI	2,85	49,09	0,79	0,06	19,5	18,3
FA	1,81	49,07	1,05	0,09	19,3	18,1

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

El análisis termogravimétrico de los residuos, realizado en termobalanza, permite seleccionar las variables experimentales óptimas a utilizar en la pirólisis. Pirólisis convencional (PC): flujo de N_2 de 100ml/min, rampa de calentamiento de 25ºC/min, temperatura máxima de 750ºC y tiempo de permanencia de una hora. Pirólisis flash (PF): temperaturas máximas de 750ºC y 850ºC. Finalizada la pirólisis se obtienen tres fracciones: biocarbón o bio-char, bioaceite o bio-oil y gas.

La caracterización química de los biochares mostró que son muy similares entre si independientemente del residuo o del tipo de pirólisis; tienen un alto contenido en carbono (82-85%) y bajo contenido en nitrógeno (<1,9%) y azufre (<0,15%). Pueden ser utilizados como aditivos para el suelo, biocombustibles o como precursores de carbones activados.

Los bioaceites son de naturaleza orgánica y tienen una composición química muy diferente en función del tipo de pirólisis. Los bioaceites obtenidos por PC están constituidos en su mayoría por hidrocarburos aromáticos de un solo anillo de benceno (≈80%) y por compuestos no aromáticos; los bioaceites de PF contienen hasta un 95% de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), como antraceno fenantreno, pireno etc. Los bioaceites tienen un gran potencial para la síntesis de compuestos orgánicos.

La composición de los gases de pirólisis varía mucho con el tipo de pirólisis. Los gases de PC presentan un elevado contenido de CO_2 (52-60%) mientras que en los gases de PF disminuye el CO_2 (20-24%) y aumenta el contenido de gases combustibles (H_2, CH_4, C_2H_4). La diferente composición de los gases hace que el poder calorífico de los gases flash (15,8-18 MJ/kg) triplique al de los gases convencionales (5,1-6,1 MJ/kg).

Conclusiones

La pirólisis convencional y flash destacaron como procesos sostenibles de aprovechamiento energético de residuos lignocelulósicos de poda de árboles, evitando los problemas ambientales derivados de los residuos y utilizándolos como materia prima en la obtención de productos de alto valor añadido (biocombustibles y biomateriales). Todo ello enmarcado en un escenario respetuoso con el medio ambiente.

Agradecimientos

L. Taboada-Ruiz agradece al CSIC la Beca JAE INTRO ICU 2021 [Ref. JAEIntro2021-INCAR-3]. Los autores agradecen 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) el apoyo económico.

Referencias

[1] A. Pérez, B. Ruiz, E. Fuente, L. Fernando Calvo, S. Paniagua. Pyrolysis technology for Cortaderia selloana invasive species. Prospects in the biomass energy sector, Renew. Energ. 169 (2021) 178-190. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.015

Despolimerización de residuos de poliestireno por pirólisis: desarrollo del proceso hacía una economía circular

D. Royuela, A. Veses, J. D. Martínez, J. M. López, M.S. Callén, T. García, R. Murillo

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

droyuela@icb.csic.es

Palabras clave: economía circular, pirólisis, poliestireno, estireno.

Introducción

El incremento anual de la producción mundial de plásticos conlleva una generación ingente de residuos. Debido a ello, surge la necesidad de encontrar soluciones sostenibles enmarcadas en modelos de economía circular, donde el reciclaje químico resulta crucial para llevar a cabo dicha transición. En este sentido, la pirólisis, un proceso de degradación térmica en atmósfera libre de oxígeno, permite recuperar diferentes compuestos precursores de combustibles o materias primas. Particularmente, este proceso permite obtener altos rendimientos del monómero original para el caso del poliestireno (PS), aunque todavía es necesario realizar una caracterización más profunda de los productos y optimizar el proceso tanto de pirólisis como de repolimerización para conseguir un polímero de una calidad comparable al original. Este estudio tiene por objeto la obtención de una fracción líquida rica en estireno (pyro-oil) con potencial para ser utilizada como materia prima en la producción de nuevos polímeros.

Experimental

En este trabajo, se han llevado a cabo experimentos preliminares de pirólisis de residuos de PS procedente de la industria alimentarias en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio (TRL-3, 10g de muestra) a 600 °C con el fin de determinar el potencial de la pirólisis catalítica. Para ello, se seleccionaron catalizadores como la olivina, ilmenita, CaO y dolomita, los cuales permitieron obtener un mayor rendimiento y selectividad a estireno. Posteriormente, con el objetivo de obtener una mayor información sobre el proceso se ha llevado a cabo el estudio de la pirólisis de PS en una planta Auger o de tornillo sin fin (TRL-5) con capacidad hasta 15 kg/h. En estos experimentos se investigó el efecto de diferentes parámetros como la temperatura (500-550-600 °C) y el flujo de alimentación (6-9 kg/h), relacionado directamente con una de las variables clave en el proceso de pirólisis como el tiempo de residencia de los volátiles. Así, una vez fijadas las condiciones de operación óptimas, se llevará a cabo el estudio catalítico utilizando dicha tecnología y a escala piloto.

Así mismo, cabe destacar que de forma previa a la experimentación se caracterizó la materia prima por medio de un análisis elemental, análisis inmediato, análisis del poder calorífico y composición de las cenizas. Así como también se caracterizaron los productos obtenidos tras la pirólisis. Por un lado, la composición de la fracción gaseosa se analizó mediante cromatografía de gases (GC), mientras que la caracterización del pyro-oil se realizó mediante cromatografía de gases (GC), cromatografía de gases-masas libre de estireno (GC/MS) y contenido en metales.

Resultado y discusión

La caracterización del PS muestra una composición rica en carbono, formada principalmente por materia volátil. Por ello, esta materia presenta gran potencial para para ser sometida a un proceso de reciclado químico como la pirólisis. Así, la pirólisis catalítica de PS en el lecho fijo ha demostrado su potencial para producir un pyro-oil rico en estireno con capacidad para ser utilizado directamente como materia prima en un proceso de repolimerización. Dichos experimentos catalíticos han reportado rendimientos a pyro-oil superiores al 89 % en peso, siendo el estireno el componente mayoritario con valores de hasta un 74,5 % en peso para el caso de la olivina, valores superiores a los obtenidos sin catalizador (65.2 % en peso). Así mismo, cabe destacar que otros compuestos mayoritarios como el dímero, el trímero y otros componentes aromáticos que podrían llegar a dificultar su aplicación directa para la formación del polímero [1], se han visto reducidos. Por el momento, si bien ha sido posible obtener de nuevo el polímero a partir del pyro-oil resultante rico en estireno, la calidad del mismo no es comparable con la del polímero original al presentar menor peso molecular.

Por otro lado, los rendimientos a pyro-oil obtenidos en el reactor Auger fueron superiores al 92 % en peso en todos los casos. A la vista de los resultados, los líquidos pirolíticos presentaron rendimientos a estireno mayores al 69 % en peso, obteniéndose mejores valores a temperaturas moderadas. Cabe destacar el potencial de esta tecnología, donde el pyro-oil presenta rendimientos superiores a los presentes en la literatura [2,3]. Si bien estos resultados son prometedores, de acuerdo con los resultados catalíticos previos, se prevé incrementar dichos rendimientos con la adición de catalizadores.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Tabla 1. Composición del pyro-oil a partir de la pirólisis catalítica de PS en lecho fijo

	Arena	Ilmenita	Olivina	CaO	Dolomita
Estireno (% en peso)	65,2	70,6	74,5	71,4	68,1

Tabla 2. Composición del pyro-oil a partir de la pirólisis térmica de PS en el reactor Auger

Alimentación	6 kg/h			9 kg/h	
Temperatura (°C)	500	550	600	550	600
Estireno (% en peso)	72,7	74,9	69,2	75,4	71,4

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran el potencial de la pirólisis de PS para producir un pyro-oil rico en estireno con el que producir nuevos polímeros. Así mismo, la pirólisis catalítica se presenta como una tecnología viable y capaz tanto de incrementar la selectividad a estireno como de reducir el contenido de ciertos metales presentes en el pyro-oil. Además, la tecnología Auger ha demostrado ser una tecnología robusta y potencial para llevar a cabo con éxito el proceso a escala piloto.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) por el apoyo prestado en el marco del programa de apoyo a grupos de investigación, al CSIC por la plataforma temática interdisciplinar SUSPLAST, al Ministerio de Ciencia e Innovación Español, a la Agencia de Investigación del Estado y a la Unión Europea por la financiación (PLEC2021-007793).

Referencias

[1] Achilias DS, Kanellopoulou I, Megalokonomos P, Antonakou E, Lappas AA. Macromol Mater Eng. 2007; 292:923–34.

[2] Artetxe M, Lopez G, Amutio M, Barbarias I, Arregi A, Aguado R, et al. Waste Manag. 2015; 45:126–33.

[3] Baena-González J, Santamaria-Echart A, Aguirre JL, González S. Waste Manag. 2020; 118:139–49.

Hidrotratamiento de aceite de cocina usado y grasas residuales con donores de H_2 para la obtención de diesel verde usando catalizadores soportados en nanofibras de carbono

A. Muñoz, A. Ayala, C. Di Stasi, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves

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

amunoz@icb.csic.es

Palabras clave: hidrotratamiento, hidrodesoxigenación, catalizadores, donores de hidrógeno.

Introducción

Los aceites de cocina usados (ACU) y las grasas animales residuales representan una materia prima atractiva para la generación de biocombustibles. El biodiésel, que se obtiene mayoritariamente mediante transesterificación de aceites y grasas, se emplea como alternativa al diésel derivado del petróleo. Sin embargo, éste no presenta una calidad combustible comparable a la del diésel convencional. Una ruta alternativa como el hidrotratamiento (HT) catalítico (vía reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) y descarboxilación (DCO) [1]) permite la generación de lo que se denomina diésel verde, de calidad análoga al diésel convencional, y que está formado por hidrocarburos (HC) lineales en el rango de 15 a 18 átomos de carbono. Con el objetivo de favorecer la ruta HDO, se requiere una cantidad muy alta de H2 externo para poder eliminar todo el oxígeno presente, lo cual representa un problema tanto económico como de seguridad [2]. Otra opción es la utilización de H2 obtenido con donores [3]. En este trabajo, se muestran los resultados de la utilización de metanol, propanol y ácido fórmico como donores de H2 (además de decano como solvente de referencia) en el proceso de HT de ACU.

Experimental

Se prepararon catalizadores basados en Mo_2C (Mo: 20 % en peso) soportados en nanofibras de carbono (NFC) mediante impregnación por humedad incipiente de heptamolibdato de amonio, secado, y posterior carborreducción con H2 a 750 ºC. El HT de ACU se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho percolado de 1,7 cm diámetro interno, a una presión de 70 bar de H_2 y 350 ºC de temperatura. La alimentación consistió en una disolución de ACU/grasa en decano/donor al 70 % en volumen y una velocidad espacial de 0,05 $ml_{ACU/grasa}$ $gcat^{-1}$ min^{-1}. La identidad y cuantificación de los diferentes compuestos se determinó por GC-MS y GC-FID, respectivamente.

Resultado y discusión

Los rendimientos a la fracción diésel (C_{15}-C_{18}) contenida en los líquidos producidos con los diferentes solventes/donores se muestran en la Figura 1. También se incluye la ratio C_{18}/C_{17}, que se relaciona con las rutas HDO/DCO competitivas. Se puede observar un rendimiento a la fracción C_{15}-C_{18} en torno al 90 % molar en los ensayos realizados con decano, metanol y ácido fórmico, en los que la conversión de ACU es casi completa. En el caso del propanol, el rendimiento a esta fracción es mucho más bajo (37 %). Con ácido fórmico como donor y reduciéndose la presión de H_2 a la mitad (35 bares, "Fórmico*"), se obtuvo un rendimiento del 82 % a C_{15}-C_{18}, lo que evidencia un defecto de H_2 para el porcentaje de donor estudiado (30 % vol.). Respecto a la relación de los compuestos C_{18}/C_{17}, que arrojó valores entre 2.5 y 4.1 para los diferentes solventes/donores, se observa que la ruta HDO se ve favorecida frente a la ruta DCO. La primera promueve la formación de compuestos C_{18}, obteniéndose H_2O como subproducto; mientras que la ruta DCO da lugar a la formación de compuestos C_{17}, obteniendo CO_2 como subproducto, lo que reduce el rendimiento a carbono. En este sentido, tanto el decano como el ácido fórmico son los compuestos con los que la ruta HDO se ve más favorecida, obteniendo mayor cantidad de compuestos C_{18}. Comparando los experimentos con ácido fórmico a distintas presiones de H_2, se observó que al reducir la presión de H_2 decae la reacción HDO frente a la DCO, disminuyendo la ratio C_{18}/C_{17}. La Figura 2 muestra la composición en peso de los líquidos obtenidos en los diferentes hidrotratamientos. Si bien los donores estudiados se descomponen completamente a la temperatura de ensayo (tal y como demuestran los experimentos realizados alimentando únicamente el donor), el decano es estable en las condiciones de reacción por lo que se encuentra casi íntegro en el producto (incluyéndose en la fracción < C_{15}). Se observó una mayor cantidad de especies mono- (alcoholes y aldehídos) y di-oxigenadas (ésteres) en líquidos menos convertidos y con menor ratio C_{18}/C_{17} (ensayos con propanol o ácido fórmico con 35 bar de H_2).

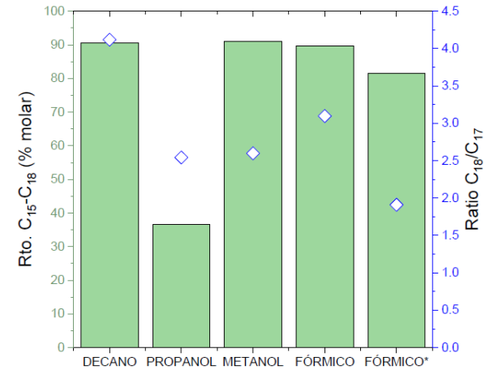


Figura 1. Rendimiento a C_{15}-C_{18} y ratio C_{18}/C_{17}.

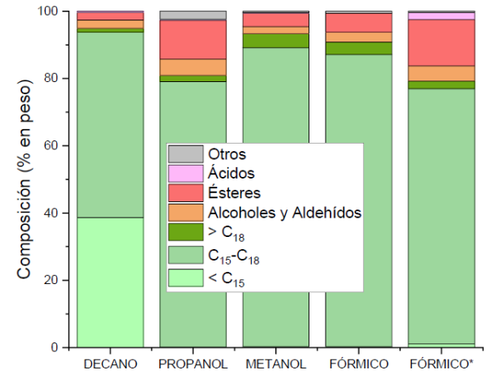


Figura 2. Composición de los productos líquidos obtenidos.

Conclusiones

El uso de metanol y ácido fórmico como donores de H_2 en el HT de ACU usando como catalizador Mo_2C/CNF permite convertir prácticamente la totalidad del aceite en una mezcla de HC en el rango del diésel. La mayor ratio C_{18}/C_{17} obtenida con fórmico indica que la ruta HDO se ve más favorecida que cuando se usa metanol.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación/Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00 y por FEDER Una manera de hacer Europa. AM agradece la concesión de la ayuda predoctoral PRE2021-098829 asociada a dicho proyecto. D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I). los autores también agradecen al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06_23R).

Referencias

[1] ZHANG, Haiping, et al. Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, vol. 150, p.238-248.

[2] UMENWEKE, Great C., et al. Techno-economic and life-cycle analyses of sustainable aviation fuel production via integrated catalytic deoxygenation and hydrothermal gasification. Chemical Engineering Journal, 2023, vol. 452, p. 139215.

[3] LI, Zhixia, et al. Catalytic conversion of waste cooking oil to fuel oil: Catalyst design and effect of solvent. Energy, 2018, vol. 157, p. 270-277.

Estudio cinético del proceso de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en efluentes acuosos mediante el uso de biocarbón activado de poda de manzano

E. Corro, M. González Alriols, M.M. Antxustegi

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

eriz.corro@ehu.eus

Palabras clave: biomasa lignocelulósica residual, biocarbón, adsorción.

Introducción

Este trabajo se centra en el estudio del equilibrio y cinética del proceso de adsorción de un contaminante orgánico (azul de metileno, MB) y otro inorgánico (cromo hexavalente, Cr(VI)) de efluentes acuosos. Se prepararon adsorbentes carbonosos mediante pirolisis más activación química a partir de residuos lignocelulósicos agroforestales, en particular, poda de manzano. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante ATR-FTIR, microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción de N_2 para el estudio de la porosidad.

Experimental

La activación termoquímica de la biomasa se ha realizado en un horno tubular horizontal en 2 etapas: pirólisis; calentando a 10 ºC/min hasta 900 ºC (1 h) bajo un flujo de 40 mL/min de N_2, y activación mezclando la muestra pirolizada mecánicamente con KOH (1/1:w/w) y calentando a 20 ºC/min hasta 900 ºC (2 h) bajo un flujo de 20 mL/min de N_2. Tras su enfriamiento en atmósfera inerte, las muestras se lavaron en tres pasos: con agua desionizada, con una solución de HNO_3 3.8 M y, nuevamente, con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente, las muestras se secaron a 105 ºC durante 12 h.

En las pruebas de adsorción se mezclaron 0.15 g de muestra con 25 mL de solución de MB (35 mg/L) o Cr(VI) (100 mg/L). Se tomaron alícuotas a 1, 2, 4, 8 and 24 h, se filtraron y se midió la absorbancia de la solución resultante (a 665 nm y 350 nm, para el MB y Cr(VI) respectivamente) en un espectrofotómetro Jasco UV-VIS V-750ST.

Para obtener los valores de los parámetros del estudio de la isoterma (Henry, Langmuir, Dubinin-Radushkevich y Hill) y la cinética (Pseudo-Primer y Segundo Orden, Difusión de Película Líquida y Difusión de Poro de Bangham) de adsorción de MB [1], se introdujo una dosis de adsorbente activado de 6 g/L con concentraciones de MB de 10-20-35-50 mg/L en una cubeta de cuarzo. Tras una agitación inicial, se midió la absorbancia cada 30 s hasta las 24 h.

Resultado y discusión

Atendiendo a la Figura 1, la isoterma de adsorción del material activado es típica de sólidos altamente microporosos, con cierta presencia de mesoporos (histéresis). Esta mesoporosidad es más pronunciada para el material pirolizado [2]. Así, la porosidad del biochar activado está concentrada hasta 2.5 nm, con picos importantes entre 8-14 nm y mesoporosidad residual hasta 50 nm. Mientras tanto, en el pirolizado, más de la mitad de su volumen de poros son mesoporos. Además, el aumento de la superficie específica (30 vs 1176 m^2/g) y el volumen de microporo (0.026 vs 0.503 cm^3/g), así como la mayor cantidad de grietas, hendiduras y microporos de la superficie activada observadas en las imágenes SEM, confirman el efecto de la activación con KOH.

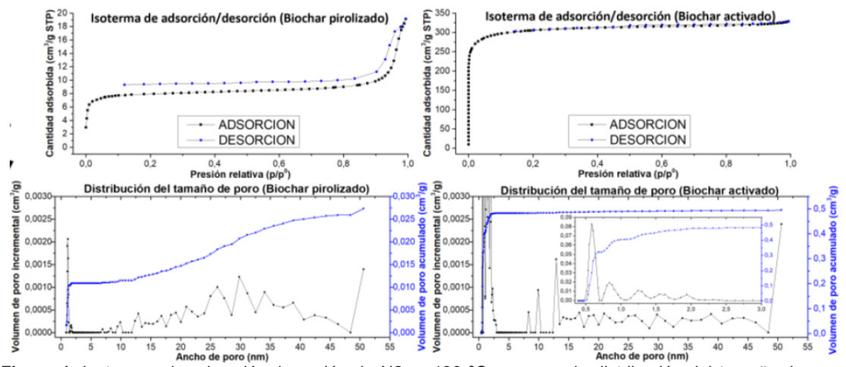


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N2 a -196 ºC y curvas de distribución del tamaño de poro (NDFT). A la izquierda, el material pirolizado; a la derecha, el activado.

En los espectros ATR-FTIR del material activado y pirolizado se observa la eliminación de grupos funcionales lábiles que contienen oxígeno, atribuible a la repolimerización y homogeneización en estructuras C-O y C-O-C aromáticas.

Tabla 1. Concentración (mg/L) del contaminante tras 24 h de ensayo de adsorción

Contaminante	Pirolizada	Activada
MB (35 mg/L)	18.740	0.248
Cr(VI) (100 mg/L)	91.683	35.059

La quimisorción (Fig. 2, derecha) fue la etapa limitante del proceso de adsorción. Empero, éste no puede entenderse en su totalidad sin atender a la contribución de la fisisorción y la difusión a través de poro/película líquida.

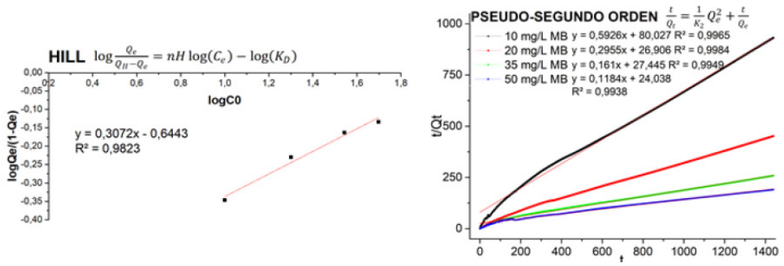


Figura 2. Representación gráfica de las ecuaciones linealizadas de los modelos de isoterma de equilibrio (izquierda) y cinética (derecha) que mejor se ajustaron.

Conclusiones

La activación termoquímica con KOH mejoró los resultados de adsorción de MB y Cr(VI). Además, se demostró que la isoterma de Hill y la ecuación de Pseudo-Segundo Orden eran los modelos más precisos para representar y predecir la adsorción de MB.

Agradecimientos

Programa Etorkizuna Eraikiz de la Diputación Foral de Gipuzkoa.

Referencias

[1] Nworie, W. Oti, and A. Nwali, "REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED RICE HUSK BIOCHAR: ADSORPTION ISOTHERMS, KINETICS AND ERROR ANALYSIS," 2019.

[2] M. Muttakin, S. Mitra, K. Thu, K. Ito, and B. B. Saha, "Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms," Int J Heat Mass Transf, vol. 122, pp. 795–805, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.

Nuevos desarrollos en la preparación de materiales de carbono con hierro para la adsorción de selenio en aguas

L. López-Toyos, E. Rodríguez, 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, España..

lucia.l.toyos@incar.csic.es

Palabras clave: carbón activo, espuma de carbono, selenio, óxidos de hierro.

Introducción

La presencia de altas concentraciones de Se (IV) y Se (VI) en las aguas supone un grave riesgo para la salud humana, debido a su alta solubilidad y tendencia a bioacumularse a lo largo de la cadena alimentaria. Entre las distintas tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas por metales y metaloides destacan aquellas basadas en procesos de adsorción, por su eficiencia en términos de rendimiento y coste [1].

Este estudio pretende aportar nuevos conocimientos sobre el papel crítico de las diferentes especies de hierro soportadas sobre materiales de carbono para la adsorción de Se (IV) y Se (VI) en medios acuosos. Se evaluó el impacto de la concentración de Se, la dosis y el pH sobre la capacidad de adsorción de los sorbentes preparados.

Experimental

Como soportes para los compuestos de Fe se seleccionaron el carbón activo comercial Norit RB3 (AC), y una espuma de carbono sintetizada en el laboratorio (SFox). La síntesis de la espuma se realizó a partir de sacarosa comercial y nitrato de hierro [2]. Posteriormente, la espuma se oxidó por vía húmeda empleando persulfato de amonio. Los materiales CA y SFox se impregnaron con un 10% en peso de Fe, empleando una solución acuosa de sulfato de hierro y acetato de sodio (ACFe, SFoxFe) [3]. La caracterización de los soportes de carbono se llevó a cabo mediante isotermas de adsorción de N2, análisis elemental y DTP de CO y CO_2. La distribución y morfología de las nanopartículas de hierro, así como la identificación de las especies se estudiaron mediante SEM y DRX, respectivamente. Los estudios de adsorción se llevaron a cabo bajo agitación durante 72 horas a temperatura ambiente sobre soluciones patrón de Se (IV) y Se(VI) de concentración conocida (5, 10, 25 mg L^{-1}). Los ensayos se realizaron empleando diferentes dosis del sorbente (1, 5 y 10 g L^{-1}) y rango de pH (4,7 y 9).

Resultado y discusión

Los materiales carbonosos empleados como soportes de los óxidos de hierro presentan distinta química superficial y propiedades texturales, lo cual índice directamente en la especie de hierro depositada. Las funciones carbonilo/anhídrido mayoritarias en AC dieron lugar a la formación de magnetita en su superficie, mientras que los grupos fenólicos presentes en SFox propiciaron la formación de hematita (Figura 1a). El carbón activo ACFe mostró una mayor eficiencia (≈ 80%) en comparación a la espuma SFox-Fe (< 40%), para ambas especies de Se (Figura 1b). Estos resultados sugieren que los complejos de adsorción formados entre el hierro y las especies de Se son más estables con la magnetita que con la hematita. También cabe mencionar que AC presenta una mayor SBET (1180 m^2 g^{-1}) respecto a SFox (214 m^2 g^{-1}), lo cual le otorga un mayor número de centros activos para la adsorción. Bajo distintas condiciones experimentales, el sorbente ACFe demostró una alta eficiencia para la eliminación del Se (IV), así como para la especie más móvil, el Se(VI), incluso a pH básico (Figura 2).

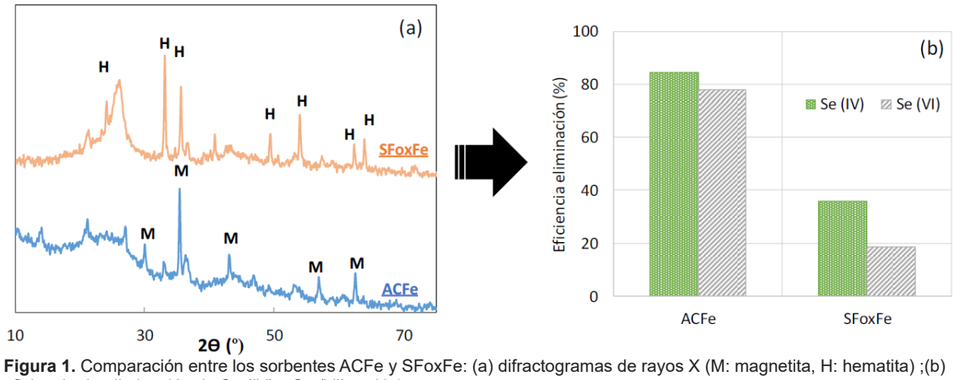


Figura 1. Comparación entre los sorbentes ACFe y SFoxFe: (a) difractogramas de rayos X (M: magnetita, H: hematita) ;(b) eficiencia de eliminación de Se (IV) y Se (VI) a pH 4.

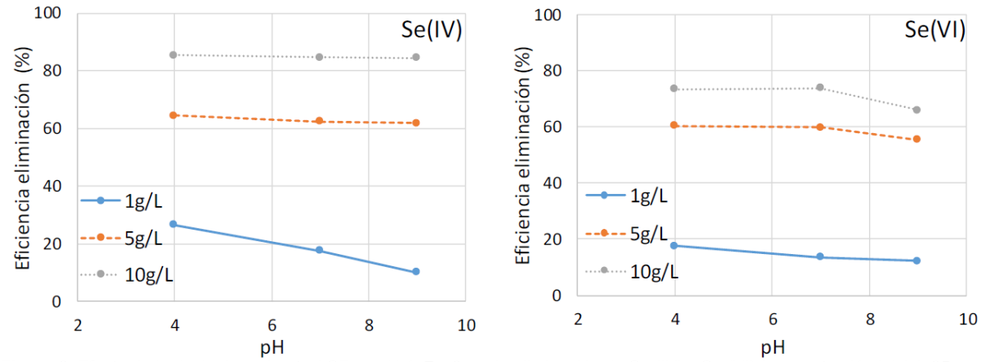


Figura 2. Efecto de la dosis de sorbente ACFe a pH 4, 7 y 9, en la eliminación de Se (IV) y Se (VI) (concentración inicial: 25 mg L-1 a 25 ºC).

Conclusiones

La eficiencia de adsorción de Se en los materiales de carbono desarrollados en este trabajo depende de la especie de hierro depositada, así como de las propiedades texturales del material carbonoso. La presencia de magnetita junto con una elevada área superficial favorece la inmovilización tanto de Se (VI) como de Se (IV), en un amplio rango de pH.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos PID2020-113558RB-C43 e IDI/2021/000031. L. López-Toyos agradece su contratación al MITES a través del Programa Investigo, Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia.

Referencias

[1] S.O. Okonji, G. Achari, D. Pernitsky, Environmental Impacts of Selenium Contamination: A Review on Current-Issues and Remediation Strategies in an Aqueous System, Water 2021, Vol. 13, Page 1473. 13 (2021) 1473. https://doi.org/10.3390/W13111473.

[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. https://doi.org/10.3390/ma16041336.

[3] L. López-Toyos, M.A. López-Antón, E. Rodríguez, R. García, M.R. Martínez-Tarazona, Potential of iron-based composites derived from sucrose foam for mercury removal and safe recovery, Fuel. 345 (2023) 128181. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128181.

Reactivación de CO_2 de un carbón activado comercial para incrementar su capacidad y velocidad de adsorción de clorfenamina en solución acuosa

J.A. Martínez-Espinosa[1], R. Leyva-Ramos[2], D.I. Medina[1], D.E. Villela-Martínez[2], D.H. Carrales-Alvarado[2], C. Vazquez-Mendoza[2]

[1]Tecnologico de Monterrey, School of Engineering and Sciences, Atizapán de Zaragoza, Estado de México, 52926, México

[2]Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava No.6, San Luis Potosí SLP 78210, México

a01750270@tec.mx

Palabras clave: adsorción, carbón activado, clorfenamina, química superficial.

Introducción

La clorfenamina (CFA) es un compuesto farmacéutico usado en el tratamiento de alergias e infecciones respiratorias [1]. La CFA ha sido frecuentemente detectada en diversos cuerpos de agua y la evidencia de sus efectos en ambientes acuáticos es limitada. Por lo tanto, es importante eliminar CFA del agua para preservar la salud humana y el medio ambiente. La adsorción de CFA en diversos CAs se ha estudiado en varios trabajos; sin embargo, no se ha analizado el estudio de reactivaciones de CAs con CO_2 y su efecto en la capacidad y velocidad de adsorción de CFA. En este trabajo, un CA se modificó con CO_2 a 800 □ a diferentes tiempos de activación y se prepararon varios CAs. Se caracterizaron los CAs y se estudió la química superficial mediante el método de titulación de Boehm. Se determinó la capacidad de adsorción de los CAs y se estudió la velocidad de adsorción de CFA mediante modelos difusionales.

Experimental

El CA comercial Megapol M (MM) se modificó mediante reactivación física con CO_2 a 800 ºC y varios tiempos de activación en un horno (CARBOLITE). Los CAs se designaron como MM4, MM8 y MM8A correspondientes a tiempos de activación de 4, 8 h y 8 h acumuladas (4h y 4h), respectivamente. Las propiedades de textura de los CAs fueron obtenidas en un equipo de fisisorción, Micromeritics (ASAP 2020). La concentración de sitios activos se evaluó mediante titulaciones de Boehm. La concentración de CFA en solución acuosa se cuantifico mediante espectrofotometría UV-visible usando un espectrofotómetro, Shimadzu 2600. Los experimentos de adsorción se realizaron en adsorbedores de lote (tubos de 50 mL) y se agregaron 40 mL de soluciones con concentraciones de CFA de 100-1500 mg/L y 0.025 g de CAs. Los datos de equilibrio de adsorción se interpretaron usando los modelos de Radke-Prausnitz, Freundlich y Langmuir. La velocidad de adsorción se estudió en un adsorbedor de canastilla rotatoria con concentraciones iniciales de CFA de 100-1500 mg/L y 0.1 g de adsorbente (MM8A). La velocidad de adsorción se analizó empleando modelos difusionales [2], cuyas ecuaciones fueron aplicadas y resueltas usando el software COMSOL Multiphysics.

Resultado y discusión

El área específica de MM, MM4, MM8 y MM8A fue de 1107, 1048, 474 y 1393 m^2/g, respectivamente. La cuantificación de sitios carboxílicos decreció en el orden: MM > MM8A > MM8 > MM4. Las isotermas de adsorción de CFA sobre MM, MM4, MM8 y MM8A a pH = 7 y 25 °C (Figura 1 a) muestran que la reactivación con CO_2 mejoro la capacidad de adsorción, especialmente del MM8A y se atribuye a que fue el CA con la mayor área específica y también a la disminución (Figura 1 b) de sitios carboxílicos debido a que debilitan las interacciones π-π con CFA.

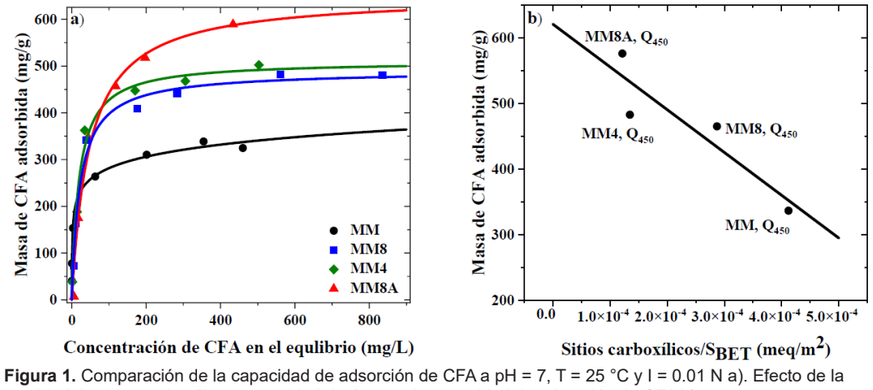


Figura 1. Comparación de la capacidad de adsorción de CFA a pH = 7, T = 25 °C y I = 0.01 N a). Efecto de la cantidad de sitios carboxílicos por unidad de área en la capacidad de adsorción de CFA b).

Los estudios de la velocidad de adsorción de CFA sobre MM y MM8A revelaron que el mecanismo que controla la adsorción es la difusión superficial y que el MM8A presento mejor velocidad para adsorber CFA con respecto a MM.

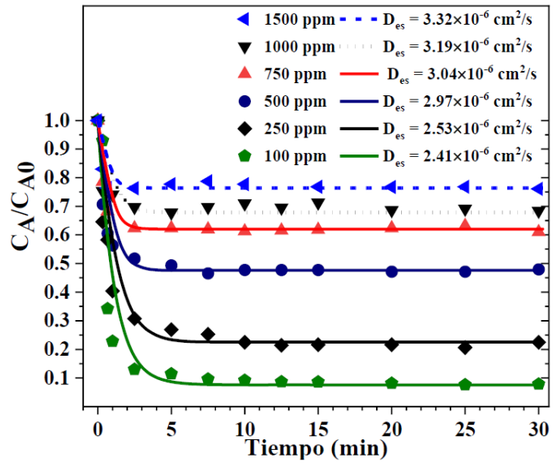


Figura 2. Interpretación de la velocidad de adsorción de CFA sobre MM8A mediante modelo de difusión superficial.

Conclusiones

MM8A presento la mayor capacidad de adsorción de CFA y se atribuyó a su área específica y la perdida de sitios carboxílicos. Se corroboro que la reactivación del MM8A no solo mejoro su capacidad de adsorción sino también su velocidad de adsorción.

Referencias

[1] C.H. Lin, C.M. Li, C.H. Chen, W.H. Chen, Removal of chlorpheniramine and variations of nitrosamine formation potentials in municipal wastewaters by adsorption onto the GO-Fe3O4, Environmental Science and Pollution Research, 2019; 26:20701–20711.

[2] G.D. Valdez-García, R. Leyva-Ramos, Hindered diffusion of heavy metal cations in the adsorption rate on activated carbon fiber, Chemical Engineering Research and Design, 2023;196:556–567.

Adsorbentes sostenibles derivados de cáñamo para la eliminación de mercurio en aguas

E. Muñiz, P. Díaz Baizán, C. Díaz, M. Díaz-Somoano

Grupo de Metales y Medioambiente, Departamento de Procesos Químicos Sostenibles, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo

e.muniz@incar.csic.es

Palabras clave: cáñamo, mercurio, biosorción, mercerización.

Introducción

La adsorción es uno de los métodos más empleados para la eliminación de contaminantes [1], siendo los carbones activados los materiales más utilizados a escala industrial. Actualmente se están buscando alternativas a estos sólidos, más económicas, abundantes, eficientes y respetuosas con el medioambiente y el residuo de cañizo procedente del cultivo de cáñamo industrial (*Cannabis sativa*) resulta ser un candidato muy prometedor como biosorbente. El cáñamo ya se ha utilizado para la eliminación de algunos metales en aguas y para técnicas de fitorremediación [2,3], pero hasta la fecha no ha sido utilizado para la eliminación de Hg en aguas, como tampoco lo ha sido el cañizo resultante como subproducto de su utilización en la industria alimentaria.

Por ello, el principal objetivo de este trabajo es determinar la capacidad del cañizo para tratar aguas contaminadas con Hg y evaluar el efecto de un tratamiento químico habitual de este material para modificar las formas celulósicas presentes, en la capacidad de retención de Hg.

Experimental

Se utilizaron dos materiales para llevar a cabo el estudio: (i) cañizo triturado y tamizado tras su lavado con agua y secado en estufa (100 ºC, 12 h), y (ii) cañizo tratado químicamente mediante mercerización (inmersión en una disolución de NaOH al 5 % durante 1 hora bajo agitación a temperatura ambiente). Después del tratamiento se neutralizó con HCl 0,2 M, se lavó con agua destilada y se procedió a su secado en estufa (100 ºC, 12 h), triturado y tamizado. Los materiales se denominaron HS y HST, respectivamente.

Los ensayos iniciales de adsorción se llevaron a cabo empleando condiciones idénticas de concentración de Hg, dosis de material y tiempo de agitación (10 mg/L, 1 g/L y 1 h, respectivamente). La concentración remanente de Hg se determinó en un analizador automático de mercurio “Leco AMA 254 Mercury Analyzer”, calculando finalmente la capacidad de adsorción de los materiales, “q” (mg/g), y la eficiencia del proceso, “E” (%). Más tarde, se realizaron ensayos más exhaustivos para determinar las condiciones óptimas de reacción planificando los parámetros en función de los resultados obtenidos en las etapas anteriores. Las condiciones estudiadas fueron: pH de la disolución (2-8), concentración de Hg (0.5-10 mg/L), tamaño de partícula (500 ≤ o > 500 µm), dosis de material (0.5-5 g/L) y tiempos de agitación (5-120 min). Para garantizar la reproducibilidad y representatividad de los resultados los ensayos se realizaron por triplicado.

Resultado y discusión

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos a partir de los ensayos de adsorción de Hg llevados a cabo en distintas condiciones de operación.

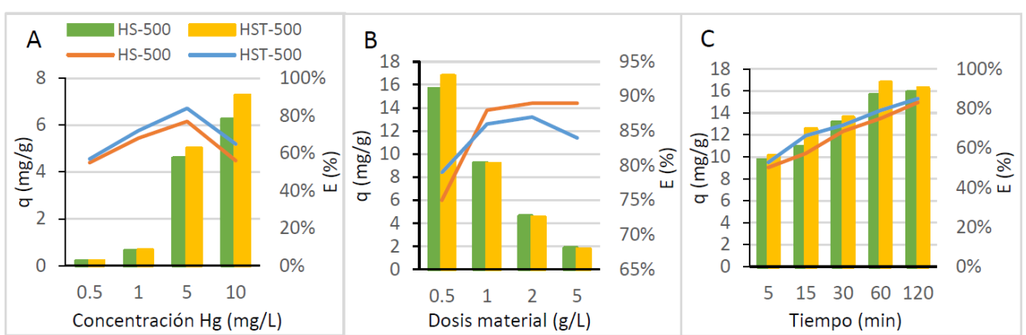


Figura 1. Cantidad de Hg retenido (q) en el cañizo sin tratar (HS) y tratado (HST) y la eficiencia del proceso (E) determinados para: A) Diferentes concentraciones de Hg, B) diferentes dosis de material y C) diferentes tiempos de reacción.

Los valores de retención de mercurio son similares cuando se emplea el residuo tratado (HST) y el residuo sin tratar (HS), por lo que se podría evitar el tratamiento químico de la biomasa y se conseguiría un material más sostenible. Por norma general, la eficiencia de eliminación es superior al 50 % en ambos casos, llegando a alcanzarse valores del 90 % cuando las condiciones son las adecuadas. Atendiendo a los resultados obtenidos (Figura 1), se podría determinar que las condiciones de operación óptimas son: pH 6, 10 mg/L de concentración de Hg, 0.5 g/L de material y 60 min de agitación.

Conclusiones

El residuo de cañizo de cáñamo industrial ha demostrado ser un biosorbente prometedor para la eliminación de Hg en aguas. El tratamiento químico del material podría evitarse debido a los buenos resultados de HS. Las condiciones óptimas de adsorción para el cañizo de cáñamo industrial son pH 6, 10 mg/L de Hg, partículas ≤ 500 µm, y dosis bajas de material (0.5 g/L) con tiempos de reacción de 60 minutos. Ajustando los parámetros de reacción se puede comprobar cómo se ha conseguido sacar el máximo partido a los residuos de cáñamo para la eliminación de Hg.

Agradecimientos

Las autoras agradecen a la empresa Cáñamo Valley y Sr.Valley Hemp Foods (Asturias) la cesión de los residuos de cáñamo derivados de su actividad. Las autoras también agradecen a FICYT la financiación recibida (AYUD/2021/51379 y AYUD/2021/57543). E.M.G. agradece la ayuda al “Programa Investigo” del “Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia” financiado por la Unión Europea – NextGenerationEU.

Referencias

[1] Senthil Rathi B., Senthil Kumar P., Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater, Environmental Pollution, 2021; 280:116995.

[2] Kyzas G.Z., Terzopoulou Z., Nikolaidis V., Low-cost hemp biomaterials for nickel ions removal from aqueous solutions, Journal of Molecular Liquids, 2015; 209:209-218.

[3] Morin-Crini N., Loiacono S., Placet V., Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review, Environmental Chemistry Letters, 2019; 17:393-408.

Membranas basadas en carbono para filtración de agua y tratamiento catalítico

A. Marí, D.T. González1, R. Pla, J.A. Baeza, N. Alonso-Morales, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

adrian.mari@uam.es

Palabras clave: filtración de agua, membranas de carbón, óxido de grafeno, reducción de nitrato.

Introducción

Los materiales de carbono pueden utilizarse en la fabricación de membranas dadas sus propiedades únicas que permiten modular sus características y comportamiento. Estas membranas encuentran aplicaciones en depuración de aguas, separación y energía, entre otros. En este trabajo, se describen dos casos prácticos que muestran su aplicación en tratamiento de aguas mediante filtración y catálisis, habiéndose empleado materiales como óxido de grafeno (GO), nanotubos, fibras o carbón activado (AC).

En filtración, se han fabricado membranas basadas en GO y modificado sus condiciones de formación para controlar sus propiedades y modular el flujo de permeado y rechazo de contaminantes.

En catálisis, se han probado distintas configuraciones para controlar el contacto membrana-líquido-gas y la disponibilidad de H_2, con el objetivo de que la reducción catalítica de NO_3^- sea selectiva a N_2, gas inocuo.

Experimental

Las membranas de GO se han preparado mediante filtración a vacío controlado sobre un soporte de Nylon. Estos materiales han sido modificados químicamente mediante reducción con UV, oxidación con O_3 y un tratamiento con aminas. Las membranas preparadas se han testeado en ensayos de filtración con distintos contaminantes en un sistema de flujo cruzado.

Por otro lado, se han elaborado catalizadores de Pd-Sn y Pd-Cu (2:1) al 5% p/p soportados sobre nanofibras de carbono (NFC), carbón activado (CA) y negro de humo (ENS250). Las membranas catalíticas se han formado por filtración a vacío sobre un filtro de polipropileno a partir de suspensiones. La reducción catalítica de NO_3^- se ha estudiado en dos reactores de membrana (CMR): de flujo a través (FTCMR) e interfacial (ICMR).

Resultado y discusión

La intercalación de diferentes diaminas alifáticas entre las nanoláminas de GO aumenta el espacio interlaminar, resultando en un aumento de la permeabilidad, pero manteniendo el rechazo de colorantes. Las membranas son estable en ensayos de filtración de larga duración (Figura 1a). Por otro lado, en la Figura 1b puede observarse que la reducción de las membranas mediante radiación UV aumenta la relación atómica C/O, disminuyendo el espacio interlaminar y aumentando el rechazo de 2-naftol y Disperse Blue 3, alcanzando un peso molecular de corte de 150 Da [1]. Además, en los ensayos donde se ha reducido con radiación UV y se ha oxidado posteriormente con O_3, la membrana se ha enriquecido en grupos hidroxilo favoreciendo la creación de canales, aumentando la hidrofilicidad y mejorando el flujo de agua. Sin embargo, el rechazo de PFAS y carbamazepina ha disminuido ligeramente.

En la Figura 2a se muestra una comparación directa de la selectividad a NH_4^+ empleando un FTCMR y un reactor slurry [2]. El reactor FTCMR, donde la disponibilidad de H_2 se controla mediante su concentración en el agua, muestra una selectividad a NH_4^+ más baja respecto al reactor trifásico tipo slurry, dónde la sobrehidrogenación viene favorecida por el contacto gas-sólido. Además, el FTCMR presenta la ventaja de que no se transfiere catalizador al agua tratada. Empleando reactores ICMR, donde la membrana catalítica actúa como contactor líquido-gas, se ha obtenido un control adicional (Figura 2b). Así, se ha alcanzado una conversión de NO_3^- superior al 60 % con una producción de NH_4^+ insignificante empleando membranas con baja carga catalítica. También, se observado que las membranas basadas en ENS250 muestran una excelente estabilidad y baja desactivación.

Conclusiones

Las modificaciones químicas realizadas en las membranas de GO han permitido modular sus propiedades y, en consecuencia, su desempeño en la filtración de contaminantes acuosos. El empleo de CMRs ha permitido reducir el contenido en nitrato son selectividad muy baja amonio en las aguas tratadas debido al control de la transferencia de H_2 respecto a reactores trifásicos convencionales, especialmente en el ICMR. El empleo de membranas de Pd-Cu/ENS250 en esta configuración permite su uso prolongado debido a su excelente estabilidad y baja desactivación.

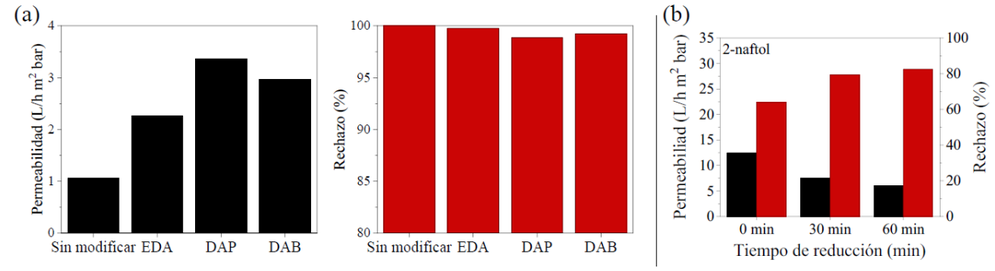


Figura 1. Permeabilidad y rechazo para membranas modificadas con (a) distintas aminas y (b) reducción con radiación UV a diferentes tiempos.

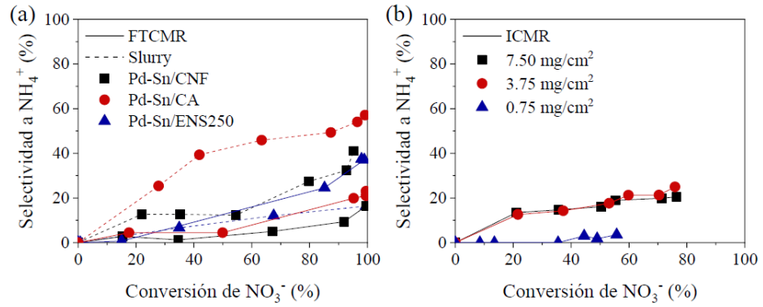


Figura 2. Selectividad a NH_4^+ frente a la conversión de NO_3^- (a) en reactor slurry y FTCMR y (b) en ICMR usando membranas Pd-Cu/ENS250 con distinta carga catalítica.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación (RTI2018-098431-BI00, PRE-2019-088601, PID2021-122248OB-I00) y Comunidad de Madrid (PEJ-2020-AI/IND-18302).

Referencias

[1] Fernández-Márquez, M., Pla, R., Oliveira, A. S., Baeza, J. A., Calvo, L., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Improvement of water filtration performance of graphene oxide membranes on Nylon support by UV-assisted reduction treatment: Control of molecular weight cutoff. Chemical Engineering Journal, 2022; 449:137807.

[2] Marí, A., Baeza, J. A., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Catalytic membrane reactor based on Pd-Sn supported on nanocarbons for the reduction of nitrate in water. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022; 10(3):108011.

Caracterización de materiales de carbono sol-gel funcionalizados para la detección electroquímica de glucosa

M. Sánchez-Suárez[1], M. González-Barriuso[1], M. C. Blanco-López[2], A. Sánchez Calvo[2], A. B. García[1], A. Arenillas[1], I. Cameán[1], N. Rey-Raap[1]

[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 Oviedo. Facultad de Química. Grupo de Nanopartículas, Membranas y Bioanálisis (NanoBioMem). Av. Julián Clavería, 8, 33006, Oviedo, España.

mario.sanchez@incar.csic.es

Palabras clave: sol-gel, química superficial, electroquímica, sensores.

Introducción

Los sensores de glucosa son dispositivos analíticos rápidos y sensibles que permiten monitorizar la cantidad de glucosa en sangre, facilitando así el diagnóstico y control de enfermedades como la diabetes. Los sensores más utilizados hasta ahora son de tipo enzimático, si bien las enzimas poseen un coste elevado y baja estabilidad. Es por ello que, en los últimos años, el empleo de nanomateriales en sustitución de las enzimas ha suscitado gran interés. Estos sensores no enzimáticos, combinados con una detección electroquímica, permiten obtener dispositivos que realizan análisis sencillos, rápidos, económicos y con mayor estabilidad [1]. Sin embargo, los materiales utilizados han de tener unas determinadas propiedades, por lo general antagónicas, que potencien la detección, como son una elevada porosidad y alta conductividad eléctrica. En base a esto, en este trabajo se han desarrollado diferentes materiales de carbono funcionalizados para su uso como electrodo de sensores para la detección electroquímica de glucosa. Dichos materiales se prepararon a partir de un soporte carbonoso y una fase activa. Como soportes se utilizaron materiales de carbono con diferentes propiedades químicas y porosas. Como fase activa se emplearon metales de transición obtenidos a partir de diferentes precursores. La incorporación de los metales en el soporte de carbono se llevó a cabo desde el inicio de la síntesis (*in-situ*) y mediante un postratamiento de impregnación húmeda (*ex-situ*).

Experimental

Se sintetizaron un xerogel de carbono (CX) y un aerogel de grafeno (GA) mediante el método sol-gel utilizando la tecnología microondas como método de calentamiento. El CX se sintetizó utilizando resorcinol y formaldehido como reactivos principales y agua como disolvente [2], mientras que para GA se empleó como disolvente una dispersión de óxido de grafeno. La reacción sol-gel se llevó a cabo a 85 ºC durante 3 horas. Tras la síntesis, los materiales se secaron en estufa a 85 ºC hasta peso constante (CX) o en un liofilizador previa congelación (GA). Posteriormente, los materiales orgánicos se carbonizaron en un horno a 1000 ºC durante 2 h en flujo de N_2 (250 mL/min). Finalmente, se funcionalizaron *ex-situ* con precursores de níquel (cloruro, acetato y nitrato), hasta alcanzar un 5% p/p del metal en el material final, y se sometieron a un proceso de reducción a 600 ºC durante 6 h. Los materiales funcionalizados *in-situ* se prepararon a partir de un GA obtenido a partir del mismo proceso descrito anteriormente, pero disolviendo el precursor metálico en la mezcla precursora. Estos materiales se carbonizaron, pero no se sometieron a un proceso de reducción. Todos los materiales preparados se caracterizaron en cuanto a su química, porosidad, conductividad eléctrica, así como electroquímicamente mediante voltamperometrías cíclicas empleando electrodos serigrafiados de carbono Dropsens (SPCE DRP-11L). Para la caracterización electroquímica, se prepararon dispersiones de los materiales en Nafion y agua, y se modificó la superficie del electrodo de trabajo con 6 µL de dicha dispersión dejando secar a 40ºC. Como electrolito se empleó una disolución de glucosa 1mM en medio ácido o básico.

Resultado y discusión

Los materiales preparados son mayoritariamente macroporosos, alcanzando un porcentaje de porosidad del 95 % en el caso de los GAs. No se observan grandes diferencias en el área superficial, siendo de aproximadamente 550 m^2/g en todos los materiales, pero sí en la conductividad eléctrica. Los GAs poseen una conductividad 4 y 7 veces superior respecto al CX cuando se incorpora el níquel *ex-situ* o *in-situ* (con menor % de carga del metal), respectivamente (Tabla 1).

En cuanto a la caracterización electroquímica, la presencia de grafeno en los aerogeles así como la incorporación del agente metálico provoca un aumento en las intensidades de pico de oxidación. Los voltamperogramas cíclicos en presencia de glucosa muestran que en los GA funcionalizados la oxidación del níquel y la contribución de la electrooxidación de la glucosa se producen simultáneamente en el mismo pico a un potencial de oxidación de 0.47 V, a diferencia de las medidas en ausencia de glucosa, donde únicamente se detecta la oxidación del níquel a un potencial menor.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Tabla 1. Caracterización de los materiales dopados con Ni (precursor acetato de Ni)

	CX	5%Ni-CX (*ex situ*)	GA	5%Ni-GA (*ex situ*)	2%Ni-GA (*in situ*)
Conductividad (S m^{-1})	22	50	180	195	343
Porosidad (%)	77	-	95	-	95
Densidad helio (g cm^{-3})	2,05	2,13	2,14	2,19	2,28

Conclusiones

La incorporación del Ni en los materiales cataliza la oxidación de la glucosa de forma efectiva. Una mayor conductividad y porosidad del material permiten obtener una mejor respuesta electroquímica, resultando ser dos propiedades clave. Los resultados obtenidos muestran que los aerogeles funcionalizados (*in-situ* y *ex-situ*) poseen un gran potencial para su uso en sensores electroquímicos no enzimáticos de detección de glucosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICINN de España y de la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 I00 MCIN/AEI-10.13039/501100011033), así como las subvenciones del Principado de Asturias (AYUD/2021/50921 y AYUD/2021/52132). MSS agradece al MICINN por su contrato predoctoral PRE2021-098471 y NRR agradece al proyecto Metgel 101059852.

Referencias

[1] G. A. Naikoo et al. Recent Advances in Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Metal and Metal Oxide Nanostructures for Diabetes Management - A Review. Frontiers in chemistry (2021), 9, 748957.

[2] N. Rey-Raap, J.A. Menendez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels, Carbon, 78; 490-499; 2014.

[3] L. dos Santos-Gómez, J. R. García, M. A. Montes-Morán, J. A. Menéndez, S. García-Granda, and A. Arenillas, “Ultralight-Weight Graphene Aerogels with Extremely High Electrical Conductivity,” Small, vol. 17; no. 41; 2021.

Catalizadores bifuncionales de níquel-hierro soportados sobre óxido de grafeno para la electrólisis del agua

López, M., González-Ingelmo, M., Ruiz Esquius, J., Blanco, C., González, Z., Menéndez, R., Santamaría, R., Rocha, V.G

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono-INCAR, CSIC, 33011-Oviedo, España

miriam.lopez@incar.csic.es

Palabras clave: electrólisis del agua, catalizadores bifuncionales, óxido de grafeno, níquel-hierro.

Introducción

El hidrógeno como vector energético sostenible puede producirse mediante la electrólisis del agua utilizando una fuente de energía renovable. Durante este proceso se consideran dos reacciones principales: la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de evolución de hidrógeno (HER), las cuales requieren aportación de energía por encima de sus requisitos termodinámicos, por lo que es importante encontrar catalizadores adecuados que reduzcan este consumo [1]. Algunos metales de transición como el níquel y el hierro han demostrado una excelente actividad catalítica y estabilidad. Además, el óxido de grafeno es un soporte ideal para aplicaciones electroquímicas debido a ser un material hidrofílico bidimensional con gran conductividad eléctrica y área superficial [2]. Este trabajo tiene como objetivo preparar catalizadores bifuncionales de níquel-hierro soportados en óxido de grafeno, mediante dos rutas en medio acuoso, así como demostrar su actividad catalítica y su estabilidad para OER y HER.

Experimental

La suspensión de óxido de grafeno se preparó a partir de grafito mediante el método modificado de Tour [3].

1. En una primera ruta, colaje por congelación direccional (“freeze casting”), se sintetiza el precursor de las nanopartículas de NiFe mediante co-precipitación con control de pH de lactato de níquel (II) y nitrato de hierro (III). Este precursor se agrega a la suspensión de óxido de grafeno para lograr un 10% en peso. La suspensión se vierte en un molde aislante de teflón con base conductora que se congela direccionalmente. La muestra se seca por liofilización, y el aerogel resultante se reduce térmicamente a 650ºC.
2. La segunda ruta de preparación se hace por reacción hidrotermal. A 30 mL de la suspensión de óxido de grafeno (0,6 wt%), se añaden 0,348 g de nitrato de níquel (II), 0,162 g de nitrato de hierro (III), 0,296 g de fluoruro de amonio y 0,480 g de urea. La suspensión se vierte en un reactor autoclave de teflón, se calienta a 120ºC durante 6 h. Una vez enfriado, el precipitado se centrifuga, se lava, se congela y se liofiliza.

Para la electroquímica se prepara una tinta con el catalizador y se deposita en un disco de grafito (0,1 mg cm^{-2}). Se emplea una celda de tres electrodos con KOH 1M, un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el disco de grafito con la tinta depositada como electrodo de trabajo. Se realiza voltamperometría de barrido lineal (LSV) y cronopotenciometría (CP) para verificar la actividad y la estabilidad del catalizador. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante FE-SEM y su cuantificación mediante ICP-MS.

Resultado y discusión

Los aerogeles preparados por “freeze-casting” son muy ligeros (0,004 g cm^{-3}), mecánicamente estables, flexibles y con canales orientados de un ancho de 20-30 µm. Además, al procesarse en medio acuoso, se consigue una dispersión homogénea del precursor de níquel-hierro que se refleja en la obtención de nanopartículas NiFe (15-40 nm) sobre la red de óxido de grafeno reducido (Figura 1.a). De acuerdo con ICP-MS, el ratio NiFe es (83:17) y el porcentaje total de partículas en el aerogel corresponde al 11% en peso. En la ruta hidrotermal, se obtuvieron Hidróxidos Dobles Laminares de níquel-hierro (NiFe LDH) que utilizan el flake de óxido de grafeno para crecer formando varias estructuras en forma de flor perfectamente distribuidas por toda la red (Figura 1.b). El tamaño promedio de los NiFe LDH es 1-3 µm, mayor que el de las nanopartículas presentes en el aerogel. El ratio de NiFe y su concentración verificados por ICP-MS correlacionan bien con los valores esperados (78:22, 14 wt.%).

Para HER, el catalizador hidrotermal tiene un sobrepotencial menor (416 mV frente a 437 mV del aerogel) a -10 mA cm^{-2} (Figura 1.c). Para OER, la actividad del catalizador hidrotermal también es superior a la del aerogel, con un sobrepotencial de 310 mV frente a 400 mV a 10 mA cm^{-2}, respectivamente (Figura 1.d). Ambos catalizadores son estables para OER y HER (12 h, 10 mA cm^{-2}).

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

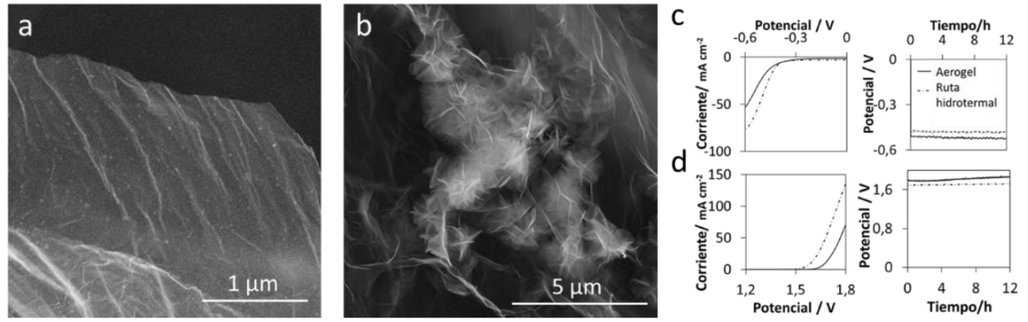


Figura 2. Imágenes FE-SEM de los catalizadores (a, b) y pruebas electroquímicas (LSV y CP) para HER (c) y para OER (d).

Conclusiones

Las rutas de síntesis en medios acuosos permiten un control en la cantidad de NiFe y su distribución homogénea en óxido de grafeno. A pesar de la poca cantidad de catalizador existente, ambos catalizadores presentan un buen sobrepotencial y estabilidad, especialmente en el caso de OER, por lo que podrían ser materiales interesantes para la electrólisis del agua. Además, se puede corroborar cómo la cristalinidad de los LDH obtenidos por el método hidrotermal hace que sean catalizadores más electroquímicamente activos.

Agradecimientos

AEI (PRE2020-095966, RYC2018-024404-I, PID2019-104028RB-100R); Principado de Asturias (FICYT)-European Union (FEDER) (IDI/2021/000015) (BP20-168).

Referencias

[1] Görlin, M., Halldin Stenlid, J., Koroidov, S., Wang, H. Y., Börner, M., Shipilin, M., Kalinko, A., Murzin, V., Safonova, O. v., Nachtegaal, M., Uheida, A., Dutta, J., Bauer, M., Nilsson, A., Diaz-Morales, O., Key activity descriptors of nickel-iron oxygen evolution electrocatalysts in the presence of alkali metal cations, Nature Communications, 2020; 11(1).

[2] Costa Bassetto, V., Mensi, M., Oveisi, E., Girault, H. H., & Lesch, A., Print-Light-Synthesis of Ni and NiFe-Nanoscale Catalysts for Oxygen Evolution, ACS Applied Energy Materials, 2019; 2(9), 6322–6331.

[3] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M., Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano, 2010; 4(8), 4806–4814.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Electro-reducción de CO_2 en catalizadores Cu-N-C. Detección de productos mediante electrodo rotatorio de disco anillo

M. Gutiérrez-Roa[1], S. Pérez-Rodríguez[1], C. Giménez-Rubio[1], D. Ríos-Ruíz[2], P. Arévalo-Cid[2], M.V. Martínez-Huerta[2], A. Zitolo[3], M.J. Lázaro[1], D. Sebastián[1]

[1] *Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain*

[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 28049 Madrid, Spain*

[3] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190, France*

mgutierrez@icb.csic.es

Palabras clave: catalizadores atómicamente dispersos; xerogeles de carbono; electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE); reacción de reducción de CO_2.

Introducción

La reducción electroquímica de CO_2 (CO_2RR) destaca como una solución prometedora para la mitigación del cambio climático. Sin embargo, esta reacción presenta desafíos debido a la alta estabilidad de la molécula de CO_2 y la difícil selectividad hacia diferentes productos, así como la competencia con la reacción de evolución de hidrógeno, haciendo necesario el desarrollo de catalizadores activos y selectivos.

Actualmente, los catalizadores atómicamente dispersos se posicionan como una solución prometedora para modular la selectividad de esta reacción hacia CO. Entre ellos, los catalizadores M-N-C presentan sitios activos basados en átomos de un metal de transición coordinado con nitrógeno en una matriz carbonosa, lo que permite obtener catalizadores con alta porosidad, buena conductividad eléctrica y bajo coste.

En cuanto a la identificación de los productos, si bien técnicas exsitu (cromatografía, espectrometría de masas), son comúnmente utilizadas, estas presentan ciertas limitaciones en términos de desfase temporal y detección de productos en concentraciones muy bajas. Para abordar este inconveniente, el uso de un electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE) se propone como una alternativa rápida y factible para la identificación de los productos generados durante la CO_2RR. En este método, los catalizadores se depositan en el disco del electrodo, donde tiene lugar la CO_2RR, mientras que los productos generados son simultáneamente oxidados en el anillo.

Este trabajo presenta el estudio de catalizadores Cu-N-C basados en una matriz carbonosa de xerogel de carbono dopado con nitrógeno. Se analizó la influencia del precursor de cobre y de la concentración de metal durante la síntesis de los catalizadores en su comportamiento electroquímico para la CO_2RR mediante el uso de RRDE.

Experimental

Los catalizadores Cu-N-C se sintetizaron mediante la impregnación de un xerogel de carbono dopado con nitrógeno con un precursor de cobre (acetatos, nitratos o cloruros). Tras esta etapa, los catalizadores fueron tratados térmicamente en atmósfera inerte, seguido de un lavado ácido y un segundo tratamiento térmico.

Los catalizadores fueron analizados fisicoquímicamente mediante análisis elemental, fisisorción de N_2, ICP-OES, XRD, XPS, TEM-STEM y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS). La actividad y selectividad electroquímica de los catalizadores para la CO_2RR se evaluó en una celda de tres electrodos utilizando un electrolito de $KHCO_3$ 0,1 M saturado de CO_2. Con el fin de simular el comportamiento del anillo de Pt en presencia de CO y H_2, se evaluó por voltametría cíclica la oxidación de mezclas CO/H_2 con composiciones controladas. A través de los valores de potencial y corriente de los dos picos de oxidación detectados, se obtuvo una malla de calibración de CO/H2 (Figura 1). Además, los productos gaseosos y líquidos derivados de la electrólisis de CO_2 se caracterizaron también mediante cromatografía en una celda electroquímica tipo H.

Resultado y discusión

Los resultados de ICP y XRD mostraron la efectividad del tratamiento de lavado ácido para eliminar las partículas metálicas de cobre en los catalizadores. Además, los resultados de XPS reflejaron la presencia de grupos funcionales de nitrógeno y sitios Cu-NX enlazados a la estructura amorfa del xerogel de carbono. Mediante análisis XAS se confirmó la presencia de especies Cu-N_4.

La actividad de los catalizadores para la CO2RR se evaluó en el RRDE a 1600 rpm manteniendo distintos potenciales constantes en el disco y la realización simultánea de voltametrías cíclicas en el anillo para la oxidación de las especies producidas (Figura 1-a). Mediante un análisis comparativo con la calibración de mezclas CO/H_2, se observó que todos los catalizadores muestran un aumento gradual de la producción de CO conforme el potencial del disco es más negativo, junto con una producción minoritaria de H_2. A partir del potencial -0,9 V vs RHE, la tendencia se modifica y la producción de CO disminuye mientras aumenta la producción de hidrógeno. La figura 1 muestra un ejemplo para un catalizador seleccionado. Estos resultados fueron corroborados mediante cromatografía, confirmando que la relación molar CO/H_2 depende del potencial aplicado. Entre todos los catalizadores sintetizados, los obtenidos a partir de acetato y con concentraciones de metal de 0,5% y 1% presentaron la mayor tasa de producción de CO.

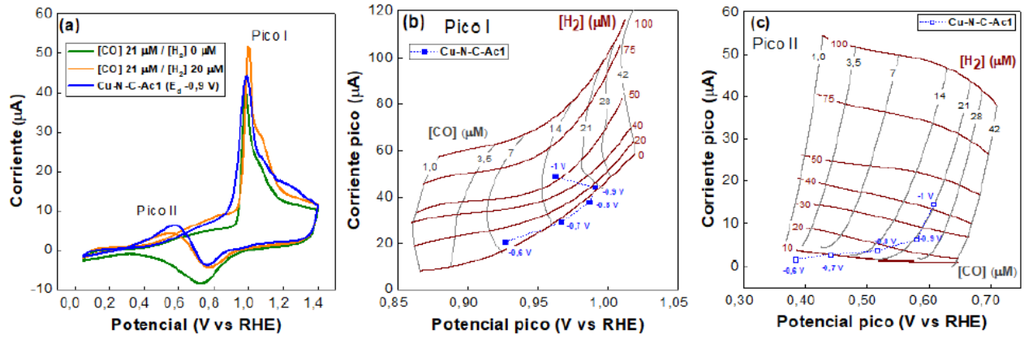


Figura 1. a) Voltametrías cíclicas del anillo en calibración (verde y naranja) y para un catalizador (azul). b y c) Mallas de calibración de los picos de oxidación I-II para concentraciones conocidas de CO/H_2. En azul, corriente y potencial de pico a los potenciales especificados en el disco.

Conclusiones

Este trabajo estudia el comportamiento para la CO_2RR de catalizadores basados en átomos de cobre enlazados en un xerogel de carbono dopado con nitrógeno. Los catalizadores mostraron una buena actividad y selectividad para la producción de CO. El comportamiento electroquímico de los catalizadores fue analizado mediante RRDE, demostrando la validez de este método en la detección de productos procedentes de la CO_2RR.

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 referencia PID2020-115848RB-C21 y al Gobierno de Aragón la financiación al grupo T06-20R y al proyecto LMP253_21. S. Pérez-Rodríguez agradece también al MCIN/AEI por la concesión de su contrato Juan de la Cierva-Incorporación (IJC2019-041874-I).

Electro-catalizadores duales selectivos para la producción de peróxido de hidrógeno y altamente eficientes para la degradación Electro-Fenton de contaminante en el agua

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: Electro-Fenton, electro-reducción, tetraciclina, Fenton.

Introducción

El proceso Electro-Fenton combina dos reacciones para lograr una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas. Estas dos reacciones son la reducción de oxígeno a H_2O_2y la generación de radicales hidroxilo (·OH) a partir del H_2O_2 generado in-situ [1]. Para ello, el desarrollo de un solo catalizador que pueda llevar a cabo ambas reacciones en conjunto sería altamente deseable. Hasta el momento se han empleado materiales carbonosos encapsulando partículas metálicas para modular la actividad de esas dos reacciones, no obstante, los métodos que se emplean son costosos y tediosos [1]. En el presente estudio se empleó una síntesis hidrotermal para obtener catalizadores duales basados en xerogeles de carbono dopados con hierro. Estos materiales se probaron en la reacción de reducción de oxígeno, obteniéndose una transferencia de 2,8 electrones por molécula, con una densidad de corriente de 15,5 mA/cm^{-2}, y simultáneamente llevando a cabo la degradación electro-Fenton de tetraciclina sin utilizar ningún otro catalizador externo o adicional.

Experimental

Los xerogeles de carbono dopados con hierro fueron sintetizados mediante polimerización sol-gel de resorcinol (R) y formaldehido (F) en presencia de nitrato de hierro (III) (Z) alrededor 8%, empleando amoniaco como catalizador morfológico en una mezcla de etanol-agua. Esta mezcla se introdujo en una autoclave y se llevó a una temperatura de 100°C. Para obtener morfologías diferentes en los xerogeles de carbono la forma en la que se introdujo el amoniaco fue variando obtenido tres tipos de materiales diferentes. CX-H-Fe-M1 (Sobre la mezcla R+F+H_2O+Etanol+Z el amoniaco se introdujo al final), CX-H-Fe-M2 (Sobre la mezcla R+F+H_2O+Etanol+Z el amoniaco se adicionó gota a gota ajustando hasta un pH de 5), CX-H-Fe-M3 (Sobre la mezcla R+F+H_2O+Z se adicionó una mezcla de amoniaco+etanol+H_2O). Los materiales se caracterización electroquímicamente, se evaluaron en la electro-reducción de oxígeno (ORR), usando un disco rotatorio, y finalmente se realizaron las pruebas de Electro-Fenton para la eliminación de tetraciclina (TTC) con un sistema de 3-electrodos.

Resultado y discusión

De acuerdo con las metodologías de síntesis se obtuvieron diferentes morfologías (Fig. 1a,b,c) dónde las muestras CX-H-Fe-M1 y CX-H-Fe-M3 se conforman de partículas primarias parcialmente fusionadas generando meso-macroporosidad. El método de preparación también influyó en la formación de clúster grafíticos, distribución del hierro dopado y por lo tanto en el grado de grafitización (Fig. 1d,e,f).

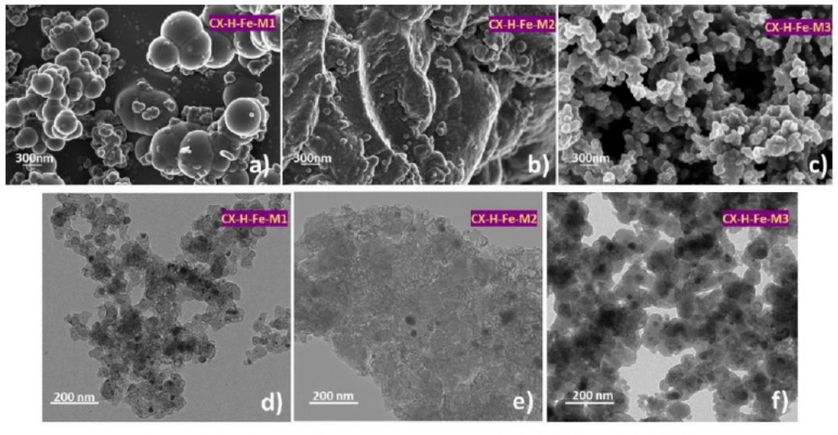


Figura 1. Morfología CX-dopados con hierro a),b),c) SEM y d),e),f) TEM

En la evaluación de los materiales en ORR se encontró que las muestras CX-H-Fe-M1 y CX-H-Fe-M3 obtuvieron una alta densidad de corriente cinética (Fig 2a), por otro lado, la selectividad hacia la producción de H_2O_2 en las muestras CX-H-Fe-M1 y CX-H-Fe-M2 es mayor en comparación a la muestra CX-H-Fe-M3 (Fig 2b). En cuanto a las pruebas Electro-Fenton a -0.45V se observó que la muestra CX-H-Fe-M1 obtuvo la mayor degradación de TTC (90%, Fig. 2c). Por el contrario, a pesar de que la muestra CX-H-Fe-M3 mostró una mayor Jk respecto a la CX-H-Fe-M2, la degradación de TTC fue menor.

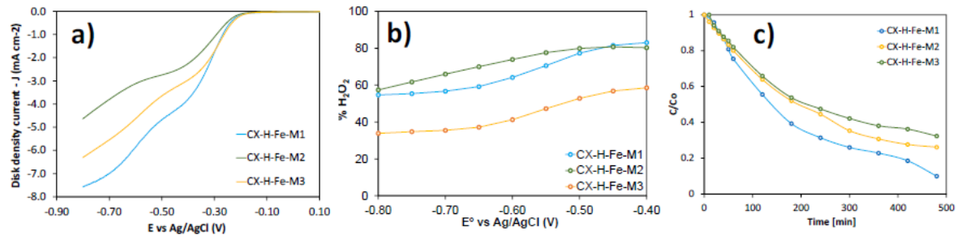


Figura 1. a) Curvas LSV a 3500rpm, b) Selectividad, c) Pruebas Electro-Fenton

Conclusiones

Se han desarrollado con éxito electro-catalizadores duales selectivos para la producción de peróxido de hidrógeno y altamente eficientes para la degradación electro-Fenton de contaminantes en el agua. La combinación de un alto grado de grafitización con una distribución de hierro homogénea y partículas de metal menos embebidas en la matriz del carbón, permitió mejorar la conductividad electrónica del material y por tanto incrementó considerablemente la electro-actividad catalítica a potenciales bajos, -0.45V, siendo altamente selectiva a la producción de H_2O_2 (81.5%).

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] E. Fajardo-Puerto, A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín. From Fenton and ORR 2e−-Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. Catalysts, 2023; 13: 674.

Evaluación del uso de catalizadores Pt/C en el APR de una fracción acuosa de bioaceite de pirólisis

J. Justicia, J. A. Baeza, L. Calvo, F. Heras, M. A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid.

jessica.justicia@uam.es

Palabras clave: catalizador Pt/C, reformado en fase acuosa, biohidrógeno, biomasa lignocelulósica.

Introducción

La fracción acuosa presente en los bioaceites de pirólisis de biomasa (FAB) puede considerarse como una corriente residual para la cual, en la actualidad, no se dispone de una alternativa de valorización satisfactoria, debido a su alto contenido en agua (75-90 %) y compleja composición en compuestos orgánicos. El reformado en fase acuosa (APR) se plantea como una posible solución al tratamiento y valorización de esta corriente, combinando la eliminación de la materia orgánica con la producción de hidrógeno y/o alcanos. En este trabajo se estudia el efecto del porcentaje de fase activa y cantidad de catalizador empleado en el proceso de APR, alimentando al proceso una fase acuosa sintética representativa de FABs reales.

Experimental

Los ensayos de APR se realizaron en un reactor discontinuo (BR100, Berghoff), empleando una disolución acuosa con la siguiente composición (% p/p): levoglucosano (0,50), hidroxiacetona (0,20), ácido acético (0,20), furfural (0,04), ácido fórmico (0,04) y metanol (0,02). Se operó en todos los casos a 220°C, 15-20 bar, 4 horas de tiempo de reacción y alimentando 15 mL de disolución con un 1% de contenido orgánico. El catalizador utilizado fue platino soportado en negro de humo (ENSACO 250), siendo la concentración de metal en el mismo (3, 5 y 10 % p/p) y la cantidad empleada (90, 120, 150 y 200 mg) las variables estudiadas. El seguimiento de las reacciones se realizó mediante determinación de la conversión de COT, rendimiento de carbono inicial a gases (CCgas) y caracterización del gas producido mediante CG. Los catalizadores frescos y usados se caracterizaron por TEM/STEM, TPD/TPO y XPS.

Resultado y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de reacción de APR a las distintas concentraciones de metal estudiadas, empleando en todos los casos 150 mg de catalizador. Los resultados de conversión de COT son similares en todos los casos (entorno al 80%). Sin embargo, la conversión de carbono a gas es sensiblemente superior para 5% Pt (72,7% vs 52,5% para los otros dos casos). Además, la producción de H_2 fue mucho más elevada para la reacción con un 5% de Pt en el catalizador que con 3 y 10 % (70,4 frente a 36,3 y 41,6 mmol H_2/gCOT, respectivamente). La menor producción obtenida con 3% de Pt se atribuye a una menor disponibilidad de centros activos para la reacción. Por otra parte, la caracterización por TEM demostró que el catalizador con 10% de Pt presenta un mayor valor medio y más amplia distribución de tamaños de partícula (3,4 ± 2,9 nm para 10% vs 1,9 ± 0,6 y 2,4 ± 0,7 nm para 3 y 5 %, respectivamente), lo que redunda en una menor actividad catalítica.

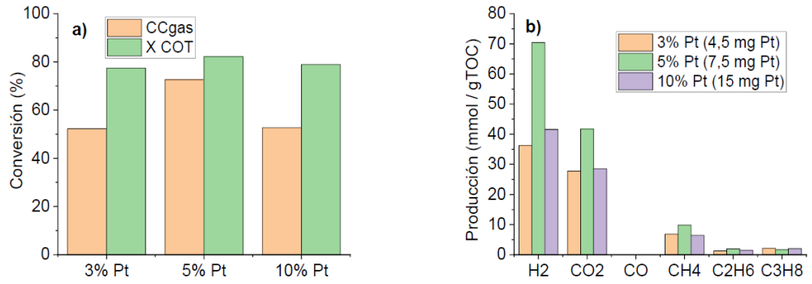


Figura 1. Conversión de COT, CCgas y producción de gases empleando 3, 5 y 10 % p/p.

La influencia de la cantidad de catalizador (Figura 2) se estudió manteniendo constante el porcentaje de platino (5%). El aumento de cantidad de catalizador hasta los 150 mg provoca un incremento de la conversión de sustrato y de la producción de hidrógeno, obteniéndose con dicha cantidad los mejores resultados (70,4 mmol H_2/gCOT, 72,7% de conversión de carbono a gas y 82,2% de conversión de COT). La disminución para 200 mg se atribuye a dificultades en la agitación debido a la alta relación entre masa de catalizador y volumen de disolución empleada (13,3 mg/mL), lo que provoca problemas relacionados con la transferencia de materia.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

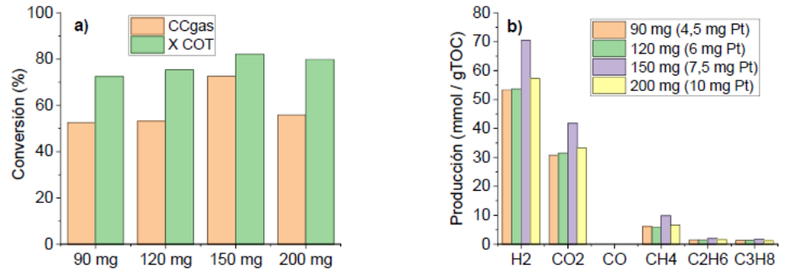


Figura 2. Conversión de COT, CCgas y producción de gases empleando diferentes

Conclusiones

Los resultados demuestran que las FAB pueden valorizarse a hidrógeno de forma eficaz utilizando un catalizador con 5%Pt sobre negro de humo y una relación de masa de catalizador a alimentación de 13,3 mg/mL.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la Red BIO-3 Madrid (S2018/EMT-4344) y del proyecto HYDROCIRCLE (TED2021-130054B-I00). Jéssica Justicia agradece la financiación recibida del proyecto WASTEVALOR (PID2019-108445RB-I00).

Reducción de nitrato con catalizadores bimetálicos soportados en materiales de carbono

D.T. González, I. González, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 28049

dydia.gonzalez@uam.es

Palabras clave: Reducción de NO_3^-, catalizadores de Pd, soportes de carbono.

Introducción

Una de las técnicas más estudiadas en los últimos años para tratar aguas contaminadas con NO_3^- es la reducción catalítica, mediante el uso de H_2 como agente reductor y catalizadores bimetálicos. Se ha visto en diversos estudios que el proceso de síntesis de los catalizadores influye notablemente en el proceso de reducción de NO_3^-. Por ello, en el presente trabajo se estudió la influencia en la preparación de los catalizadores, variando el soporte, metal promotor y relación metálica. Se utilizó como soportes materiales basados en carbono ya que han mostrado en estudios previos buena actividad catalítica [1]. Así, se sintetizaron catalizadores bimetálicos con Pd como metal noble, empleándose Sn, Cu o In como metal promotor.

Experimental

Se sintetizaron catalizadores bimetálicos con 5 % en peso de fase metálica mediante impregnación húmeda usando como soportes carbón activado (CA), negro de humo (ENS350) y óxido de grafeno reducido (OGR). Para la fase metálica se usó Pd como metal noble usando una sal precursora de $PdCl_2$ y como metales promotores Cu, Sn e In usándose sales de $CuCl_2.2H_2O$, $SnCl_2$ o $InCl_2$. Se caracterizaron los catalizadores antes de su uso mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y se obtuvieron mapas elementales del catalizador mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDX). Para el tratamiento de los resultados de XPS se utilizó el software XPSPEAK v4.1 y para los resultados de TEM se usó el software ImageJ. Se realizaron ensayos catalíticos con los catalizadores sintetizados en este trabajo para analizar el efecto de distintas variables durante la preparación de los mismos. Los ensayos se realizaron en un reactor batch encamisado a 30 ºC y 1 atm. Durante los ensayos se burbujeó continuamente H_2 (50 N mL/min) y CO_2 (50 N mL/min) y se inyectó una disolución concentrada de NO_3^- al inicio de reacción, de forma que la concentración inicial en todos los ensayos fue de 100 mg/L. Se tomaron muestras líquidas que fueron filtradas y analizadas por cromatografía iónica.

Resultado y discusión

En los ensayos realizados con distintos soportes se observó una conversión de NO_3^- completa para los catalizadores de Pd-Cu soportados en ENS350 y CA. Por otro lado, el catalizador soportado en OGR mostró una conversión de NO_3^- inferior a 30 % (Figura 1a). Mediante el análisis de XPS de los catalizadores, se pudo asociar la buena actividad catalítica de los dos primeros soportes a la presencia mayoritaria de grupos C-O-C y C-OH en la superficie del material carbonoso. La presencia de estos grupos puede mejorar la deposición y dispersión de la fase metálica [2]. Por otro lado, cuando se varió el metal promotor se obtuvo una mejor actividad con el catalizador de Pd-In seguido del Pd-Sn y Pd-Cu (Figura 1b). Se pudo relacionar la baja relación de especies In^0/In^{n+} en la superficie del catalizador con su buena actividad, ya que el NO_3^- tiende a adsorberse sobre los sitios de baja coordinación [3]. Además, se realizaron ensayos con catalizadores de Pd-Sn sintetizados con distinta relación metálica en peso (1:1, 1:2 y 2:1). Los resultados mostraron una reducción en la actividad catalítica conforme aumentaba la carga de Sn. De acuerdo a los mapas de dispersión obtenidos por EDX, se observó que el Sn puede cubrir la superficie de Pd. De esta forma se reduce la hidrogenación del catalizador y la actividad se ve afectada negativamente.

Conclusiones

Los catalizadores Pd-Cu soportados sobre CA y ENS350 mostraron mejor actividad catalítica debido a la presencia de grupos superficiales oxigenados. En el estudio realizado con distinto metal promotor, el catalizador Pd-In mostró mejor tasa de conversión relacionada con una mayor proporción de especies In^0 en la superficie del catalizador. Finalmente, para los catalizadores Pd-Sn con distinta relación metálica se observó un descenso en la actividad catalítica con el aumento del contenido en Sn.

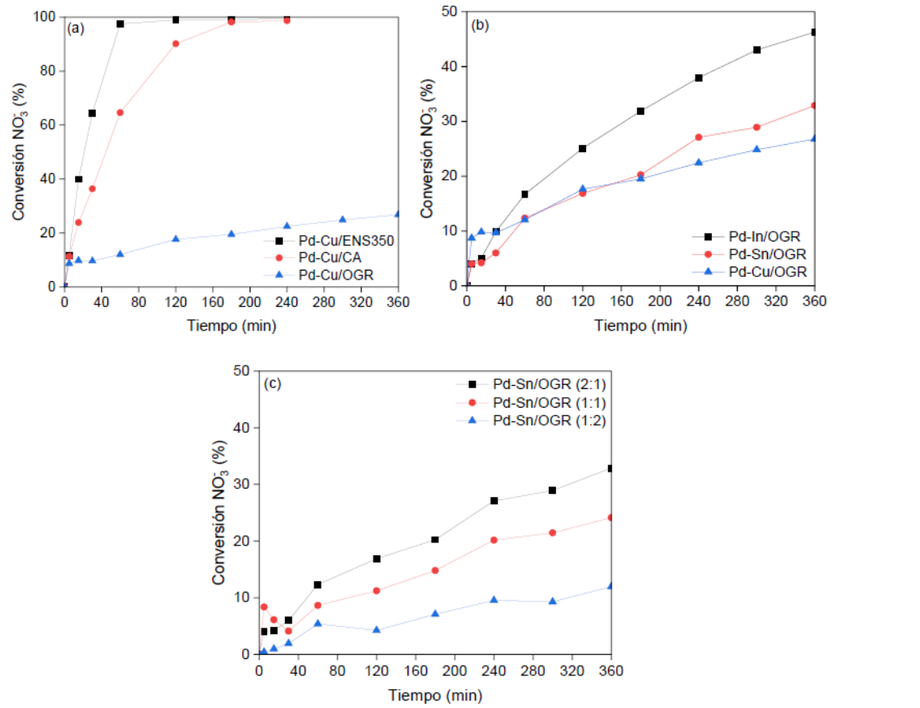


Figura 1. Conversión de NO_3^- vs tiempo de reacción para (a) distintos soportes, (b) distinto metal promotor, (c) distinta relación metálica ([NO_3^-]0 = 100 mg/L, caudal de H_2: 50 N mL/min, caudal de H_2: 50 N mL/min,0.4 g/L de catalizador).

Agradecimientos

Los autores agradecen enormemente el apoyo de la Agencia Estatal de Investigación Española (AEI, RTI2018-098431-BI00, PID2021-122248OB-I00 y PRE-2019-088601) y por una beca de investigación a la Comunidad de Madrid por una beca de investigación (PEJ-2020-AI/AMB-17551).

Referencias

[1] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, Applied Catalysis B: Environmental 207; 2017, 42-59.

[2] D.P. Durkin, T. Ye, J. Choi, K.J.T. Livi, H.C.D. Long, P.C. Trulove, D.H. Fairbrother, L.M. Haverhals, D. Shuai, Appl. Catal. B. 221; 2018, 290-301.

[3] D.T. Gonzalez, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, Journal of CO2 utilization, 72; 2023, 102494.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Fotocatalizadores basados en composites de biocarbón-TiO_2 nanoestructurados 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: carbones activados, fotocatalizadores, etileno, frutas climatéricas.

Introducción

La eliminación del etileno (C_2H_4) de la atmósfera de las cámaras de almacenamiento y transporte de productos climatéricos es un factor importante en la industria agroalimentaria para evitar el deterioro prematuro de estos y las consecuentes pérdidas económicas que ello conlleva [1]. El etileno puede ser eliminado mediante procesos de adsorción o catálisis, recirculando el aire en las cámaras a través de los filtros o catalizadores apropiados. En este trabajo, se han desarrollado una serie de *composites* basados en biocarbones (CAs) y TiO_2 buscando un efecto sinérgico entre ellos. Se optimizaron las propiedades fisicoquímicas así como la nanoestructura ajustando diferentes parámetros durante las condiciones de síntesis hidrotermal, y se estudió su influencia en la eliminación de etileno durante las experiencias fotocatalíticas.

Experimental

Los fotocatalizadores de biocarbon-TiO_2 se prepararon en diferentes proporciones másicas por deposición hidrotermal de las fases de TiO_2 sobre diferentes CAs (CA13 y CA23), a 150 ºC durante 48 h en soluciones de NaOH 8 M o 12 M para fijar la nanoestructura correspondiente, y un tratamiento posterior a 300 ºC en atmósfera de aire [2]. Los CAs fueron preparados previamente a partir de huesos de aceituna mediante un proceso de activación física con vapor de agua en dos etapas. Un CA comercial Norit fue también usado para la preparación de otros composites a modo de comparación. Las muestras resultantes fueron caracterizadas usando diferentes técnicas fisicoquímicas y ópticas, como adsorción física de gases, difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TG), reflectancia difusa, entre otras. La actividad fotocatalítica de estos materiales fue evaluada para la degradación de C_2H_4 bajo radiación UV-Vis cercana usando una mezcla de C_2H_4/Aire/H_2O en diferentes condiciones experimentales y en flujo continuo (25-100 ppm y 50% de humedad relativa). Estos experimentos fueron llevados a cabo en un reactor tubular de vidrio de 10 × 0.6 cm, irradiando con una lámpara de mercurio de media presión (λ > 350 nm).

Resultado y discusión

La morfología de los materiales fue estudiada mediante SEM, de tal forma que tanto en los TiO_2 puros como en los composites carbono-TiO_2, se observaron diferencias significativas dependientes de las condiciones de síntesis. Así, los materiales de TiO_2 puros preparados con soluciones de NaOH 12M mostraron partículas de TiO_2 en forma de nanotubos (*nanorods*) de diferentes diámetros, mientras que el uso de NaOH 8M durante la síntesis, favorecía la formación de nanopartículas esféricas de TiO_2 aglomeradas entre sí (Figuras 1b y 1d). Esta morfología también se observó en los materiales compuestos, dónde los nanotubos o nanopartículas de TiO_2 estaban integradas con el correspondiente CA (Figuras 1a y 1c, respectivamente). Además, todos los *composites* mostraron una micro/mesoporosidad desarrollada, derivada de los CAs, que eran principalmente microporosos, y las diferentes nanoestructuras de TiO_2, esencialmente mesoporosas. Las fases cristalinas fueron analizadas por XRD, sugiriendo una mezcla de las fases cristalinas anatasa-rutilo-brookita en el caso de los *composites*, principalmente. Por otro lado, los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de todos los *composites* mostraron una mayor absorción de luz en el rango del visible en comparación a los TiO_2 puros.

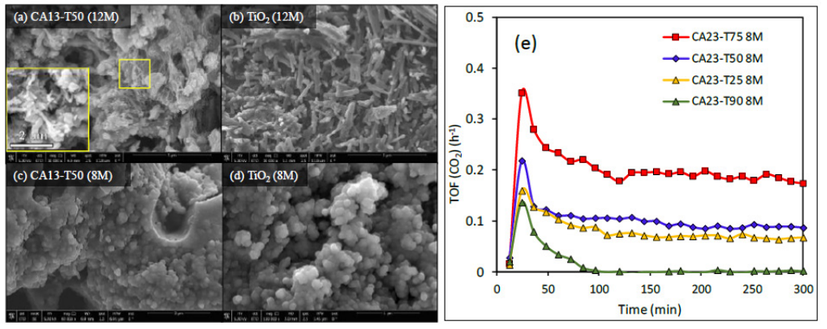


Figura 1. Imágenes de SEM de los *composites* carbono- TiO_2 y los TiO_2 puros preparados con distintas concentraciones de NaOH: (a, b) 12M y (c, d) 8M. (e) Degradación fotocatalítica de etileno (conversión a CO_2) con composites AC23-TiO_2 (8M).

La actividad de los materiales fue evaluada en la fotooxidación de etileno en fase gas bajo radiación UV-Vis cercana. En todos los casos, la reacción fue selectiva a CO_2 y la actividad de las muestras generalmente aumentaba con el aumento de la cantidad de TiO_2 presente, hasta un 75% en peso, en el caso de las muestras CA23-TiO_2 (8M) (Figura 1e). Finalmente, cabe indicar que los composites basados en nanotubos de TiO_2 (12M) presentaron una actividad menor bajo radiación UV-Vis cercana que los formados por nanoesferas (8M), lo cual podría estar relacionado con sus propiedades físicoquímicas.

Conclusiones

El uso de residuos agrícolas para la producción de CAs (soportes) y la actividad fotocatalítica bajo radiación UV-Vis cercana de sus correspondientes composites carbono- TiO_2 preparados por deposición hidrotermal permitieron la eliminación total de etileno en fase gas, lo cual podría favorecer su uso en filtros y fotoreactores, ahorrando energía y recursos en términos medioambientales y en un concepto de economía circular.

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 “El FSE invierte en tu futuro” su contrato Ramón y Cajal (RYC-2019-026634-I).

Referencias

[1] Keller N, Ducamp MN, Robert D, Keller V, Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation, Chemical Reviews 2013; 113:5029-5070.

[2] Regadera-Macías AM, Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Maldonado-Hódar FJ. Ethylene removal by adsorption and photocatalytic oxidation using biocarbon–TiO_2 nanocomposites, Catalysis Today 2023; 413-415: 113932.

Microesferas de carbono recubiertas con manganeso aplicadas al proceos Electro-Fenton como catalizador bifuncional

Edgar Fajardo-Puerto[1], Abdelhakim Elmouwahidi[1], María Pérez-Cadenas[2], Esther Bailón-García[1], Agustín F. Pérez-Cadenas[1], Francisco Carrasco-Marín[1]

[1]Grupo 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.

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

edgarf1994@correo.ugr.es

Palabras clave: xerogel, Electro-Fenton, ORR, bifuncional.

Introducción

En el proceso electro Fenton (EF) diferente al Fenton tradicional, se genera in situ el H_2O_2 (mediante ORR 2 electrones) el cual reacciona con el catalizador Fenton para generar los radicales •OH necesarios para la mineralización de los contaminantes [1]. Sin embargo, algunas limitantes a superar siguen siendo los problemas asociados a la reacción Fenton tradicional, por lo que recientemente se ha planteado la posibilidad de catalizadores bifuncionales capaces de generar y activar el H_2O_2 a •OH [1]. Los materiales de carbono han sido usados como excelentes catalizadores ORR 2 electrones, sin embargo, no son óptimos para activar el H_2O_2. Algunos óxidos de manganeso han demostrado capacidad de disociar el H_2O_2 a •OH, por lo que en este trabajo se planteó el uso de microesferas de carbono dopadas con diferentes porcentajes de manganeso (90, 20 y 10%) como catalizador bifuncional en electro Fenton.

Experimental

Las esferas de xerogel fueron sintetizadas mediante emulsión inversa, usando resorcinol, formaldehido y disolventes de distinta polaridad (El Mn se adicionó empleando KMnO4 disuelto en H_2SO_4). Transcurrido el tiempo de reacción las muestras fueron puestas en acetona, secadas y carbonizadas. Las muestras fueron etiquetadas como Esf_C para 100% carbono, Esf_Mn para 100% manganeso y CXMnY, siendo X es el porcentaje de carbono y Y el de manganeso. Los materiales fueron caracterizados mediante voltametria cíclica (CV) y voltametría lineal de barrido (LSV). El cálculo del número de electrones y selectividad de H_2O_2fueron determinados a partir de los datos obtenidos con un electrodo de disco anillo giratorio (RRDE). Las pruebas de EF fueron llevadas a cabo en una celda de vidrio de 100 mL, con electrodo de referencia de Ag/AgCl y usando como contraelectrodo un hilo de platino. Las condiciones de operación fueron de pH 6.5 con una concentración inicial de tetraciclina (TC) de 30 ppm, voltaje de -0.6V y burbujeo constante de O_2.

Resultado y discusión

La Figura 1A) y 1B) muestran el número de electrones transferidos (n) y la selectividad hacia H_2O_2 de cada muestra. Donde se evidencia el efecto del manganeso que cataliza la reacción elevando el número de electrones transferidos, a la vez que disminuye la selectividad hacia la producción de H_2O_2. Cabe resaltar que la muestra C90Mn10 muestra un valor promedio de n = 3 en el rango de potenciales evaluados, lo cual podría sugerir la reducción del oxígeno a través una vía que implicara 3 electrones, y por tanto que se generasen directamente los radicales •OH; mecanismo no descartable presente, en mayor o menor medida, con el resto de catalizadores con Mn.

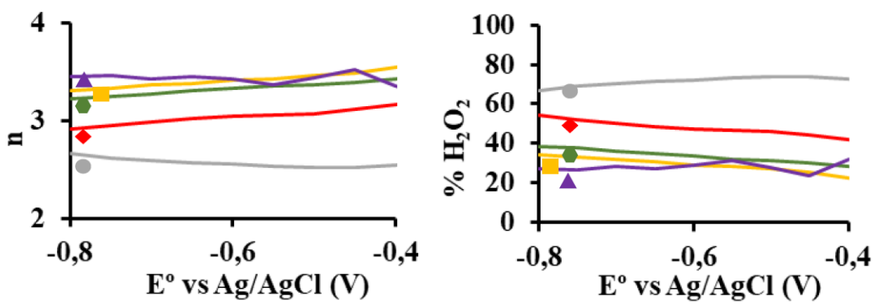


Figura 1. A) Numero de electrones transferidos, B) Selectividad hacia H_2O_2, de ●Esf_C, ▲Esf_Mn, ◆C90Mn10, ●C80Mn20 y ■C10Mn90.

La Figura 2 muestra la degradación de tetraciclina mediante EF utilizando como catalizador la muestra C10Mn90. Se realizó un ensayo en ausencia de O_2 (burbujeando solo N_2) para esclarecer si la degradación se debía a la propia ORR, o por otros fenómenos asociados al catalizador y/o el voltaje aplicado a la solución. Como se observa claramente, la mayor degradación fue obtenida en condiciones de burbujeo de O_2, mientras que, en ausencia de este, se obtuvo una actividad muy similar a la usada con un electrodo de grafito también en burbujeo de oxígeno, y por tanto sin catalizador metálico.

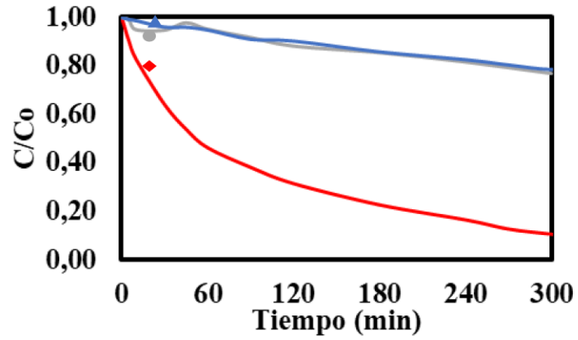


Figura 1. Degradación de TC mediante electro-Fenton catalizada por: ●Grafito en O_2, ▲C90Mn10 en N_2, ◆C90Mn10 en O_2

Conclusiones

Se han desarrollado catalizadores electro-Fenton bifuncionales basados en esferas de manganeso y carbono con alta actividad para la degradación de tetraciclina. El aumento del contenido en Mn incrementa el número de electrones transferidos detectados, modificando el mecanismo de reducción de oxígeno, no siendo descartable una vía directa de generación de radicales hidroxilo.

Agradecimientos

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

Referencias

[1] E. Fajardo-Puerto, A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín. From Fenton and ORR 2e−-Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. Catalysts, 2023; 13: 674.

Estudio de la pirólisis rápida de hueso de aceituna catalizada por carbones ácidos

M.C. Recio-Ruiz, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Industriales, Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España

mcrecio@uma.es

Palabras clave: biomasa, pirólisis rápida catalítica, carbones activos ácidos.

Introducción

El empleo de catalizadores inorgánicos ácidos en la pirólisis rápida de biomasa produce una mejora de la calidad del bio-aceite, debido a una reducción del contenido de oxígeno asociada a un aumento en el contenido de aromáticos y una disminución de la acidez. En este trabajo se propone el uso de catalizadores renovables de base carbonosa preparados a partir de hueso de aceituna para la pirólisis rápida catalizada de este mismo residuo, analizando su influencia en los rendimientos a producto y en la composición de las diferentes fracciones.

Experimental

La pirólisis rápida y rápida/catalizada de hueso de aceituna (HA) se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 500 ºC en atmósfera inerte y una velocidad de calentamiento de 200 ºC/s. Para los experimentos de pirólisis rápida catalizada se han probado 3 catalizadores diferentes, i) γ-Al2O3 (comercial), ii) un carbón activado preparado por activación química con H_3PO_4 de hueso de aceituna (Relación másica 2:1 H_3PO_4:HA) a 800 ºC y posterior lavado hasta pH neutro, denominado ACP, y iii) este mismo catalizador cargado con zirconio (5.25%m), nombrado como ACPZr. La acidez total y la fuerza ácida de los tres catalizadores se determinó mediante adsorción/desorción de amoníaco a temperatura programada (NH_3-TPD).

En cada reacción catalítica, la relación biomasa/catalizador fue de 15. A la salida del reactor se usó un sistema de condensación para la recolección de los gases condensables, los cuales fueron caracterizados por cromatografía de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GC-MS). La composición de los gases no condensables fue analizada mediante un sistema Siemens Ultramat 23 y Calomat.

Resultado y discusión

Los catalizadores carbonosos muestran una porosidad bien desarrollada (ABET> 1100 m^2/g), con una microporosidad ancha (V_{mic}>V_{DR}) y un gran volumen de mesoporos (V_{mes} ~ 0.40 cm^3/g) (Tabla 1), siendo muy superior estos valores a los que presenta la alúmina comercial. Los resultados de XPS revelan la presencia de diferentes grupos de fósforo en el catalizador ACP que permanecen estables tras el lavado, tipo C-O-P, C-P-O. Aprovechando este fósforo superficial, la incorporación del Zr produjo la formación de grupos de fosfatos de zirconio en el catalizador ACPZr. Los catalizadores ACP y ACPZr presentan una acidez moderada comparada con la acidez del catalizador comercial,γ-Al_2O_3, dado que los catalizadores ACP y ACPZr desorbieron la mayor parte de NH_3 a 200 ºC, sugiriendo el carácter débil de sus sitios ácidos. El catalizador de alúmina mostró una distribución más heterogénea de sitios ácidos, dado que la desorción de NH_3 se extendió hasta los 600 ºC.

Tabla 1. Parámetros texturales derivados de ads-des de N_2 a -196 ºC, y concentración superficial másica obtenida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Catalizador	A_{BET} (m^2/g)	$V_{mic}^{N_2}$ (cm^3/g)	$V_{meso}^{N_2}$ (cm^3/g)	$V_{DR}^{CO_2}$ (cm^3/g)	C (%m)	O (%m)	P (%m)	Zr (%m)	Al (%m)
Y-Al_2O_3	180	<0.01	0.45	0.06	-	54.5	-	-	45.5
ACP	1280	0.52	0.43	0.19	88.2	8.2	3.3	-	-
ACPZr	1130	0.47	0.39	0.20	61.2	30.5	4.4	3.9	-

Los resultados mostrados en la Figura 1 reflejan como la fracción líquida destaca por ser la más abundante (68 % m/m en la pirólisis rápida). El uso de catalizadores ácidos en la pirolisis rápida permite un aumento de las reacciones de craqueo y de desoxigenación, produciendo una disminución de la fracción líquida (55, 46 y 47 % m/m en la pirólisis rápida catalizada para γ-Al_2O_3, ACP y ACPZr, respectivamente).

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

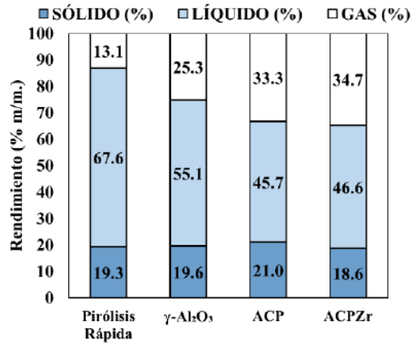


Figura 1. Rendimientos (% m/m) de las diferentes fracciones de la pirólisis de HA a temperatura de 500 ºC.

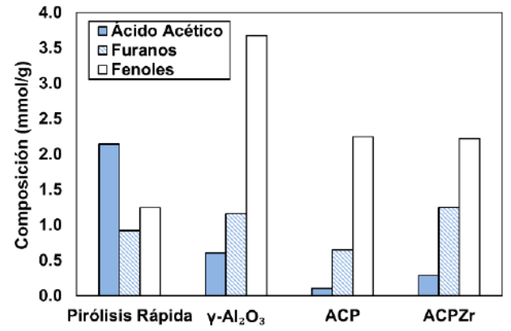


Figura 2. Principales compuestos cuantificados en el bio-oil de la pirólisis de HA a temperatura de 500 ºC.

Los principales compuestos identificados en el bio-oil mediante GC/MS fueron ácidos orgánicos y fenoles. El uso de catalizadores ácidos favorece las reacciones de desoxigenación y de craqueo del bio-aceite, lo que resultó en un aumento de fenoles y una disminución del ácido acético con respecto a la pirólisis rápida (Figura 2). El uso de catalizadores de base carbonosa favorece significativamente el craqueo del ácido acético frente a la alúmina. Esta disminución del ácido acético va asociada a un mayor rendimiento a la fracción de gases no condensable (Figura 1). El mayor componente de la fracción gaseosa fue el CO, encontrándose en menor medida y por orden de concentración CO_2, CH_4 y H_2. En el caso de los catalizadores carbonosos, la formación de CO fue muy superior, sugiriendo que las reacciones de decarbonilación están favorecidas.

Conclusiones

Los resultados muestran la viabilidad de utilizar un residuo biomásico, como el hueso de aceituna, para la preparación de catalizadores ácidos sostenibles efectivos en la pirólisis rápida catalizada de este residuo biomásico, que permite la reducción de la acidez y la desoxigenación de los bio-aceites producidos.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos RTI2018-097555-B100, PID2022-140844CB-I00 y TED-2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, y por la Unión Europea “Next GenerationEU”/PRTR. M.C.R.R agradece a MCINN por la subvención FPI (PRE2019-089340).

Eliminación de contaminantes citotóxicos mediante procesos de oxidación avanzada con un catalizador derivado de lodos de depuradora

D. Huber-Benito, M. Martin-Martinez, M. Larriba, V.I. Águeda, J. García

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

dihuber@ucm.es

Palabras clave: carbones, lodos, CWAO, Persulfato.

Introducción

Los lodos de depuradora se consideran una fuente potencial de contaminación ambiental debido a la presencia de diversos contaminantes [1] . Las técnicas tradicionales de gestión de los lodos de depuradora, como la incineración, el abono o el compostaje, están perdiendo importancia. Por ello, es crucial crear nuevas tecnologías económicamente viables y respetuosas con el medio ambiente. Una forma de utilizar estos residuos es la síntesis de carbones derivados de lodos (SDC). Los SDC pueden funcionar como catalizadores en procesos avanzados de oxidación para facilitar la generación de radicales sulfatos, radicales superóxido e hidroxilo. Esto puede atribuirse a la presencia de heteroátomos N y P o metales Ni, Zn, Mg, Ca, Cu, Fe o Al. La presencia de metotrexato y ácido micofenólico en los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) sugiere la escasa eliminación de estos compuestos mediante los tratamientos convencionales [2]. Por lo tanto, son necesarios procesos de oxidación avanzada para evitar su liberación al medio ambiente. Los tratamientos estudiados en este trabajo son el CWAO y la oxidación en base a persulfato.

Experimental

Reactivos

El Metotrexato y el Ácido micofenólico se adquirieron de Sigma-Aldrich. El ácido nítrico, el acetonitrilo y el ácido acético glacial fueron suministrados por labkem, Sigma-Aldrich y Panreac, respectivamente.

Análisis

El equipo utilizado para el seguimiento de la concentración de los reactivos fue un cromatógrafo 1260 Infinity II acoplado a un detector de matriz de diodos (Agilent). La columna era una Poroshell 120 EC-C18 (4,6 × 150 mm; 4 µm).

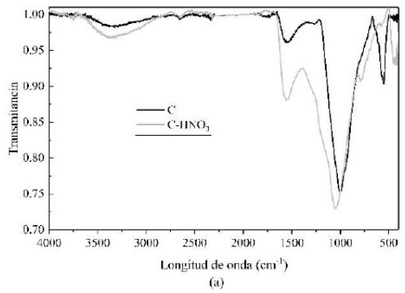
Síntesis

La síntesis del catalizador se ha llevado a cabo mediante pirólisis, seguido de un tratamiento ácido con HNO_3. La pirólisis se ha realizado en atmósfera de CO_2, a 750 ºC con una rampa de 5ºC y una isoterma de 2 horas y 30 minutos. El lavado con nítrico se lleva a cabo en una relación de 1g/10 ml de ácido 7M. Tras 24 horas, se filtra y se hace pasar agua hasta pH constante.

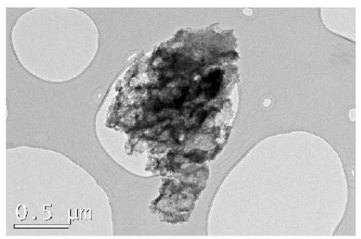
Catálisis

Los experimentos de CWAO se realizaron en un reactor autoclave, mientras que los experimentos en base a persulfato se realizaron en botellas de vidrio de 250 mL. El proceso de CWAO se realizó a 100 ºC y 15 bares, mientras que la catálisis con persulfato a 30 ºC y presión atmosférica. La dosis de catalizador fue la misma para ambos experimentos (0.3 g/L). la dosis de persulfato administrada fue la correspondiente a la cantidad estequiométrica teórica para oxidar completamente los compuestos a CO_2 y H_2O.

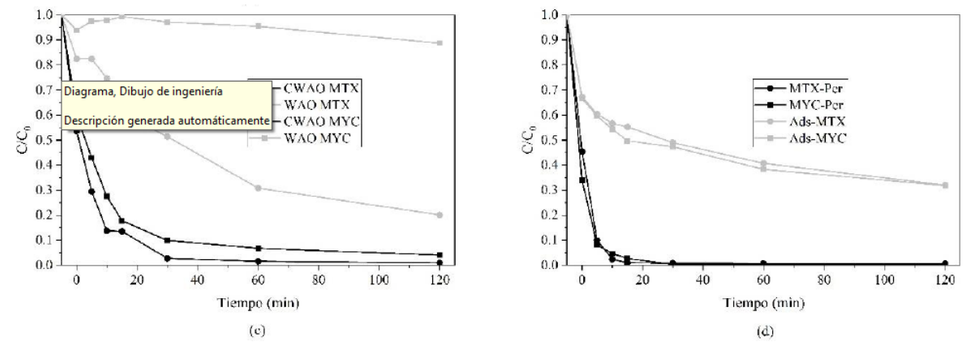
Resultado y discusión



(a)



(b)



(c) (d)

Figura 1. Resultados de caracterización y catálisis. (a) Espectros obtenidos del FTIR del SDC y del lavado con HNO_3 (b) Imagen TEM del catalizador (c) Resultados del catalizador en CWAO (d) Resultados del catalizador en oxidación en presencia de persulfato.

Conclusiones

El SDC se ha utilizado en diferentes tratamientos de oxidación avanzada de compuestos citostáticos, en particular la oxidación catalítica por aire húmedo (CWAO) y la oxidación avanzada basada en persulfato. Se ha evaluado la capacidad del catalizador para producir los radicales de oxidación necesarios para cada proceso, viendo que el catalizador sirve en ambos procesos para la eliminación de metotrexato y ácido micofenólico.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por el MICINN a través del proyecto CATAD3.0 PID2020-116478RB-I00. Además, se agradece la financiación de la Comunidad de Madrid (España) a través de la Red REMTAVARES (S2018).

Referencias

[1] L. Tang, J. Yu, Y. Pang, G. Zeng, Y. Deng, J. Wang, X. Ren, S. Ye, B. Peng, H. Feng, Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal, Chemical Engineering Journal. 336 (2018) 160–169

[2] N. Negreira, M.L. De Alda, D. Barceló, Cytostatic drugs and metabolites in municipal and hospital wastewaters in Spain: Filtration, occurrence, and environmental risk, Science of The Total Environment. 497–498 (2014) 68–77

Diseño de un catalizador de níquel soportado sobre mayenita/óxido de calcio para el craqueo de alquitranes presentes en un gas proviente de un proceso de gasificación

C. Ordóñez, I. Martínez R. Murillo

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas Español (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, CP. 50018, Zaragoza

cordonez@icb.csic.es

Palabras clave: craqueo, alquitranes, catalizador, gasificación.

Introducción

La gasificación asistida con CaO es una tecnología prometedora para la obtención de H_2 a partir de biomasa o residuos. Sin embargo, como cualquier proceso de gasificación, este proceso también genera especies contaminantes no deseadas, tales como alquitranes y compuestos con Cl y S. La posterior utilización del gas obliga a eliminar en la medida de lo posible estos compuestos mediante distintas etapas de limpieza. Generalmente, los sistemas de eliminación de especies de Cl y S en caliente, operan a temperaturas en torno a 500-700ºC, bastante inferiores que la etapa de reformado de alquitranes, que suele llevarse a cabo en último lugar a temperaturas por encima de 850ºC para conseguir elevadas eficacias de descomposición, resultando así en una pérdida de eficiencia energética del proceso global. El objetivo de este trabajo es la síntesis y estudio de un catalizador de níquel soportado sobre mayenita/CaO (Ni-MCaO), que pueda ser utilizado en un proceso catalítico de reformado de alquitranes provenientes de un proceso de gasificación asistida con CaO, que opere a una menor temperatura que los catalizadores comerciales de craqueo y permita mejorar la eficiencia energética global del proceso de conversión de residuos/biomasa.

Experimental

La síntesis del soporte de mayenita/CaO (MCaO) se realizó mediante un método hidrotermal a partir de la mezcla estequiométrica de los hidróxidos de aluminio y calcio con una posterior calcinación a 1000 ºC. Se probaron distintas cargas de fase activa en el catalizador, impregnada mediante el método de humedad incipiente con una calcinación posterior a 900 ºC, siendo un 5% (en peso) de Ni la concentración mínima necesaria para un óptimo funcionamiento del catalizador durante un periodo largo de tiempo. La actividad de este calalizador se estudió en un microrreactor de lecho fijo utilizando tolueno como compuesto modelo de alquitrán. El gas alimentado al reactor tenía una composición similar a la obtenida en un proceso de gasificación con CaO (i.e. 48% H_2O y 31% H_2 en el gas crudo) y se mantuvo en todos los casos una alta velocidad espacial de ca. 90000 h-1 respecto al caudal de gas total y 45 kgTolueno/kgNi·h respecto al caudal de tolueno. La temperatura de operación estudiada se mantuvo entre 650 y 700 ºC. Tras estos experimentos, el catalizador se probó en condiciones reales de gasificación en un reactor de lecho fijo al que se alimenta una alícuota de gas de síntesis generado en una planta piloto de gasificación. En estas pruebas, la temperatura estudiada estuvo entre 700-725ºC con una velocidad espacial de entre 70000 y 170000h^{-1}.

Resultado y discusión

En el estudio de laboratorio, se observó craqueo total del tolueno bajo diferentes condiciones. Sin embargo, el problema principal fue la deposición de coque a temperaturas de 650ºC, independientemente de la proporción de vapor/carbono (S/C) utilizada. La presencia de CH_4 u otros hidrocarburos en el gas reactante requirió aumentar la cantidad de H_2O para mantener una proporción S/C de al menos 2.5 y no afectar la actividad catalítica. Por otro lado, se evaluó la actividad catalítica del material a 700 ºC utilizando dos tipos de gases reactantes: (1) uno similar al producido en un proceso de gasificación con oxígeno/vapor (28 % H2 y 30 % CO_2 gas seco) y (2) otro similar al obtenido en un proceso de gasificación con vapor asistido con CaO (54 % H2 y 9 % CO_2). En ambos casos, se observó una deposición mínima y similar de coque, equivalentes a velocidades de formación de 9 y 12 µmol/min respectivamente. Finalmente, se comparó la actividad catalítica del material sintetizado Ni-MCaO, a una temperatura de 700 ºC y un S/C de 2.5, con la actividad de un catalizador comercial de Níquel en las mismas condiciones. Mientras que la actividad del catalizador comercial disminuyó después de 80 minutos de iniciar el experimento, la actividad del 5% Ni-MCaO se mantuvo constante durante las 4 horas de duración de la prueba. Posteriormente, el catalizador sintetizado se probó en una planta piloto de gasificación en condiciones SEG a 700 ºC y una velocidad espacial de 145786 h^{-1}, obteniéndose los resultados de la Tabla 1.

Tal y como se puede observar, se pudo demostrar que la conversión de los alquitranes de mayor peso molecular fue prácticamente total, lo cual se corroboró mediante el cálculo del tar gravimétrico, cuya conversión de reformado alcanzó un valor del 93.2 %, mientras que la conversión de los alquitranes más ligeros fue limitada. Actualmente, se están llevando a cabo pruebas con el fin de modificar la velocidad espacial del proceso de craqueo, con el objetivo de lograr una conversión óptima de las especies de menor peso molecular.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Tabla 1. Concentración y conversión de alquitranes

Nº anillos aromáticos	Concentración en base seca en el gas crudo (g/Nm³)	Concentración en base seca tras el reactor (g/Nm3)	Conversión %
1	10.53	7.64	28.46
2	1.41	0.46	67.85
3	0.09	0.00	96.54
4	0.08	0.00	95.10
5	0.01	0.00	100.00
Tar gravimétrico	**7.82**	**0.54**	**93.2**

Conclusiones

Se ha sintetizado un catalizador capaz de operar a una temperatura más baja, una velocidad espacial mayor y una menor carga de fase activa níquel que la mayoría de los catalizadores comerciales y estudiados en bibliografía. La deposición de coque es mínima a 700 ºC independientemente de la composición del gas de entrada al reactor.

Agradecimientos

Los autores agradecen el proyecto TED2021-131768B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “NextGenerationEU/PRTR”. I. Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por El FSE invierte en tu futuro. C. Ordóñez agradece la ayuda PRE2019-090024 financiada por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y por FSE Invierte en tu futuro.

Potenciación de sumideros de carbono mediante tecnologías y soluciones basadas en la naturaleza. Presentación del Proyecto C-Sink

J. Riaza[1], A. Rodriguez[1], C.O´Neill[1], J.V. Nava[2], S. Cuesta-Lopez[2]

[1]Global Factor International Consulting. Colon De Larreategui 26, 1º Ab, 48009 - Bilbao, Vizcaya, España.

[2]Fundación ICAMCYL. Polígono Industrial El Bayo 19, 24064 Cubillos del Sil, León, España.

jriaza@globalfactor.com

Palabras clave: captura de CO_2, sumideros de carbono, mercado voluntario de carbono

Introducción

Objetivos EU

La Legislación Europea sobre el Clima hace de la consecución del objetivo climático de reducir las emisiones de la UE en al menos un 55 % de aquí a 2030. Los países miembros de la UE están trabajando en una nueva legislación para alcanzar este objetivo y lograr que la UE sea climáticamente neutra de aquí a 2050.

El paquete de medidas «*Fit for 55*» [1] es un conjunto de propuestas encaminadas a revisar y actualizar la legislación de la UE y poner en marcha nuevas iniciativas con el objetivo de:

- Garantizar una transición equitativa y socialmente justa;
- Mantener y reforzar la innovación y la competitividad de la industria de la UE garantizando al mismo tiempo unas condiciones de competencia equitativas con respecto a los operadores económicos de terceros países;
- Sostener la posición de liderazgo de la UE en la lucha mundial contra el cambio climático.

Mercado voluntario de carbono

Los mercados de carbono se dividen en regulados y voluntarios. En los mercados regulados la autoridad competente determina el límite de emisiones en los sectores afectados (por ejemplo; el energético, industriales, agricultura, ganadería y otros usos del suelo). Una vez determinado, expide una cantidad finita de derechos de emisión y permite a los agentes intercambiar tales derechos o reducir emisiones fuera del sistema, a través de proyectos de reducción de emisiones, los denominados créditos de carbono. El principal mercado regulado es el Régimen de Comercio de Derechos de Emisión de la Unión Europea (EU ETS) [2] que cubre alrededor del 40 % de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de la UE.

Los mercados voluntarios de carbono aglutinan varias iniciativas donde los agentes participan voluntariamente en la generación o en la compra y compensación de créditos de carbono. Para garantizar una compensación legítima de emisiones, los proyectos que los originan deberán cumplir unos requisitos mínimos en cuanto al estándar que los respalda, la tecnología que los origina, el vintage de los activos, refiriéndose al año de emisión de los créditos, la ubicación del proyecto y su contribución al desarrollo sostenible y al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas.

Ciclos de carbono sostenibles y marco de certificación de absorción de carbono atmosférico

En diciembre de 2021, la Comisión Europea (CE) adoptó la Comunicación “Sustainable Carbon Cycles” [3], que establece un plan de acción sobre cómo desarrollar soluciones sostenibles para aumentar las absorciones de carbono. Esta comunicación se centra en tres pilares:

1. Carbon farming: incluye prácticas de captura de carbono a partir de soluciones basadas en la naturaleza entre las que se incluyen la forestación, reforestación, agroforestería, uso de cultivos intermedios, cultivos de cobertura, labranza de conservación y restauración de turberas y humedales.
2. Carbono industrial sostenible: el carbono capturado a partir de soluciones industriales es referido al Carbon Capture and Storage (CCS) y Carbon Capture and Utilization (CCU). Estas prácticas conllevan la captura de carbono atmosférico para su utilización en otros procesos industriales o su almacenamiento a largo plazo.
3. Marco de certificación de remociones de carbono: Para incentivar un mercado voluntario de carbono robusto y transparente se establece un marco de certificaciones para regular las remociones provenientes tanto de soluciones basadas en la naturaleza como industriales. La propuesta de marco regulatorio publicada en noviembre de 2022 se centra en establecer cuatro pilares que aseguren la calidad de las remociones a partir de los siguientes criterios:
   - Cuantificación: únicamente se obtendrán créditos a partir de las absorciones netas que se produzcan teniendo en cuenta la línea de base, emisiones del proyecto y posibles fugas.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

   - Adicionalidad: Las absorciones de carbono deberán ser adicionales de forma que cumplan con los criterios de adicionalidad financiera y jurisdiccional
   - Almacenamiento a largo plazo: Una actividad de absorción de carbono tendrá como objetivo garantizar el almacenamiento de carbono a largo plazo.
   - Sostenibilidad: Una actividad de absorción de carbono tendrá un impacto neutro o generará co-beneficios para distintos objetivos de sostenibilidad.

Estas iniciativas nacen debido a que mercado voluntario de carbono actual es un mercado autorregulado basado en un mosaico insatisfactorio de verificación por parte de terceros de las extracciones logradas en sitios individuales. El sector ha sido influenciado negativamente por la falta de regulación y estándares de alta calidad. Esto ha permitido que los créditos de carbono de baja calidad ingresen al mercado, reduciendo la credibilidad y los precios a niveles en los que las extracciones permanentes de alta calidad no pueden competir. Los Estados miembros necesitan que la CE intervenga para impulsar un mercado transparente y adecuadamente regulado para la entrega de CDR de alto grado.

El proyecto Europeo C-SINK

C-SINK es un proyecto europeo para impulsar la eliminación de CO2 atmosférico (CDR) a gran escala y ayudar a mantener el aumento de la temperatura por debajo de los 2 °C (idealmente 1,5 °C) a través de siete tecnologías (CDR T). El consorcio C-SINK incluye organizaciones de 11 países con habilidades y experiencia complementarias en las diferentes tecnologías CDR, la redacción de estándares CEN e ISO, leyes climáticas, comercio de carbono y en todos los temas ambientales y sociales relevantes. El propósito del proyecto C-SINK es entregar a la CE un paquete completo de propuestas elaboradas para respaldar un marco legal/regulatorio europeo nuevo o modificado para traer CDR de alta calidad al mercado. Ese paquete contendrá pre-estándares (en formato CEN) que cubrirán los requisitos y metodologías para el muestreo, las pruebas y el SGC (ISO9000) sobre los cuales construir sistemas de monitoreo, informes y verificación. También incluirá propuestas para cubrir (a) cuestiones ambientales, de impacto social y de gobernanza, y (b) los medios para generar confianza en el mercado. Esto alentará a los empresarios a demostrar proyectos de CDR efectivos y seguros para incentivar a realizar grandes inversiones, lo que permitirá que el mercado evolucione para enfrentar la crisis climática.

Metodologías y Tecnologías incluidas en C-SINK (CDR-T en C-SINK)

El Consorcio de C-SINK liderado por Fundación ICAMCYL llevó a cabo una revisión exhaustiva del abanico de CDR-T disponibles, basándose en reportes tecno económicos externos, así como ensayos a escala de laboratorio, plantas pilotos, investigaciones y evaluaciones propias de socios del Consorcio. Entre las tecnologías revisadas destacan: Aforestación y reforestación (AR), biocarbón (BC), secuestro de carbono en el suelo (SCS), meteorización mejorada (EW), fertilización de los océanos (OF), bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS), captura y almacenamiento directo de carbono en el aire (DACCS), entre otros. Sin embargo, el Consorcio coincide en que existe una alta incertidumbre alrededor de la CDR-T debido principalmente a:

- • El nivel actual de comprensión tecnológica de CDR.
- • La adopción de tecnologías CDR en políticas ambientales y controles regulatorios efectivos.
- • La capacidad de integración de CDR en marcos comercialmente viables.

Todas estas CDR-T mencionadas anteriormente fueron debidamente evaluadas por el consorcio C-Sink en términos de sus potenciales de compensación de carbono, permanencia, impactos ambientales y sociales, costes, así como su potencial a gran escala. En base a esto, finalmente se seleccionaron siete CDR-T, las cuales son mencionadas a continuación:

1. Biological CO_2 fixation (BCO_2): Las bacterias autótrofas sintetizan todas sus células constituyentes usando CO_2 como Fuente de de carbono. Sin embargo, estudios recientes refieren que los microorganismos heterótrofos son candidatos más prometedores, ya que la fijación del CO_2 es significativo. Dichas bacterias son capaces de consumir CO_2 e incorporarlos a sus metabolismos durante los procesos de bioremediación y biofertilización. La ocurrencia de la fijación heterótrofa de CO_2 por parte de los microorganismos del suelo ha sido probado previamente en varios suelos minerales y artificiales. Los resultados sugieren que la fijación heterótrofa de CO_2 podría ser generalizado, mostrando la importancia de la fijación heterótrofa e indicando un camino para maximizar la fijación de carbono que debe incluirse en los MRV relacionados con la gestión del suelo, la tierra y los cambios en el uso de la tierra.

En C-SINK se llevarán a cabo estudios de casos en tres países diferentes (Alemania, Eslovaquia y Croacia) en el área de operaciones industriales de biolixiviación que producen bacterias autótrofas y heterótrofas, así como microalgas a escala industrial en cooperación con agricultores locales para entregar los datos necesarios y mejorar el TRL.

2. Afforestation (AF): C-SINK estudiará los límites para un escalado alto y las mejores prácticas para llegar al máximo potencial de almacenamiento, junto con los máximos beneficios ambientales en términos de biodiversidad y servicios ecosistémicos. Además, se centrará en los posibles conflictos sobre el uso de la tierra y revisará las mejores prácticas para equilibrar y optimizar la silvicultura, explotación y CDR. El desarrollo de MRV tendrá en cuenta los estándares actualmente disponibles, analizando su debilidad y amenazas.

Asimismo, C-SINK llevará a cabo una revisión profunda de las técnicas de monitoreo de última generación basadas en sensores remotos y satelitales, las cuales se basan en mediciones no invasivas se probarán en áreas públicas y privadas en varios casos de estudio, incluyendo antiguas áreas industriales/mineras (ahora forestadas) en Virumaa y Harjumaa (Estonia) y Jaralón (España) a través de la recopilación de datos en el campo para desarrollar indicadores y parámetros clave de MRV para validar los modelos del sistema.

3. Biochar (BC): El sistema MRV para el BC en C-SINK se probará en dos escenarios reales para la producción de BC con diferentes modelos. Uno proporcionado por el socio Imflorestal (IMF) y otro por Pyrogenesys (PYR), con instalaciones industriales en Portugal y Reino Unido respectivamente. También se llevará a cabo trabajo de campo para probar metodologías con la finalidad de evaluar la incorporación de BC en el suelo y el potencial impacto basado en un caso de estudio en Turquía, donde la adición de BC a los suelos agrícolas se ha probado durante ocho años.
4. Biochar con BECCS y CCS: La integración de la producción de biocarbón con la recuperación de energía a partir de fuentes sostenibles de biomasa con CCS parece ser una tecnología de emisiones negativas prometedora. Además, la UED ha demostrado que la co-pirólisis de biomasa y la ceniza de madera aumenta la eficiencia de conversión de carbono, lo que reduce costos de reducción de CO2 usando BC. La ceniza de madera es rica en potasio, que se sabe que cataliza la formación de BC, resultando en mayores rendimientos de carbono secuestrado.

C-SINK se enfocará en mediciones experimentales proporcionadas por la planta piloto instalada en el Centro de Biochar de la Universidad de Edimburgo en Reino Unido para el caso de Biochar+CCS, mientras que para BECCS, C-SINK cuenta con dos casos de estudios proporcionados por DRAX Power y Stockholm Exergi en Suecia.

5. Artificial soils (AS): Los suelos construidos a partir de un conjunto adecuado de materiales pueden almacenar grandes cantidades de C con el tiempo y secuestrar C adicional mediante el fomento de la actividad biológica (principalmente el crecimiento de la vegetación) en tierras marginales o terrenos baldíos.

C-SINK realizará una prueba a escala piloto en la mina de dunita de Pasek en Galicia, España para el estudio y recopilación de datos necesarios para el modelado y validación, así como para hacer un balance de costo-beneficio para evaluar la viabilidad económica de esa tecnología. Además, esos datos apoyarán la creación de una metodología MRV para abordar la absorción de carbono y la permanencia en formas estables en suelos artificiales.

6. Meteorización mejorada (EW) de residuos de roca alcalina-silicatada (ASWR) y relaves: Esta investigación se centrará en la caracterización mineralógica, geoquímica y morfológica de los residuos (ASWR). Asimismo, se incluirá la evaluación geoquímica y el modelado de las implicaciones potenciales de EW y carbonatación mineral para (a) características de drenaje de desechos mineros y (b) implicaciones para el uso final. Adicionalmente, la evaluación de ASWR también cubrirá (a) la molienda y los tratamientos previos, (b) las variaciones situacionales, incluida la coincidencia de las disponibilidades de ASWR y CO2, (c) el potencial de permanencia geoquímica y (d) la más amplia implicación de los CDR en este sector. Esto permitirá una evaluación completa de la integración de CDR adecuados tecnologías en las operaciones mineras. Posteriormente, dicha evaluación se utilizará, junto con las pruebas de campo planificadas en la mina Boliden Kevitsa, para desarrollar pre-estándares para MRV.

Finalmente, C-SINK explorará algunas combinaciones o sinergias entre diferentes enfoques de CDR y sus metodologías de MRV. Los ensayos cubrirán tres sinergias ya detectadas: (a) construcción de suelos artificiales con/sin BC en Pasek; (b) BC mejorado con la adición de ceniza de madera; y (c) EW combinado con BECCS a través de sorción Gasificación mejorada, una conversión de biomasa prometedora y tecnología CCS que puede producir gas de síntesis junto con la captura de CO_2 in situ. Además, C-SINK proporcionará recomendaciones para dichas combinaciones entre algunas tecnologías CDR así como identificar barreras tecnológicas y mejoras potenciales.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

C-SINK espera llevar a cabo y obtener los siguientes resultados, así como impactar en diferentes sectores estratégicos (Figura 1):

- 7 tecnologías CDR con TRL 8 con su correspondiente metodología, y estandarización;
- La parametrización de 7 CDR, limitaciones, así como la estimación de costos, impacto socioambiental, y la investigación del efecto dominó de cada tecnología;
- Metodologías para el monitoreo de CDR y pruebas de verificación, primero en pruebas de laboratorio y de campo, proporcionando datos comparables de opciones de eliminación de carbono y luego a escala industrial para estimar el costo de las operaciones de las empresas mineras, las empresas de biocarbón y de ingeniería mediante evaluaciones tecno económicas para comparar las diferentes opciones de CDR.
- Pre-estándares de Monitoreo, Reporte y Verificación (MRV) para 7 tecnologías CDR.
- Creación de una nueva agrupación/comunidad virtual llamada Hélice de eliminación de CO_2 (CDR Helix) como estrategia de comunicación, diseminación y explotación de los resultados de C-SINK durante y después del proyecto.

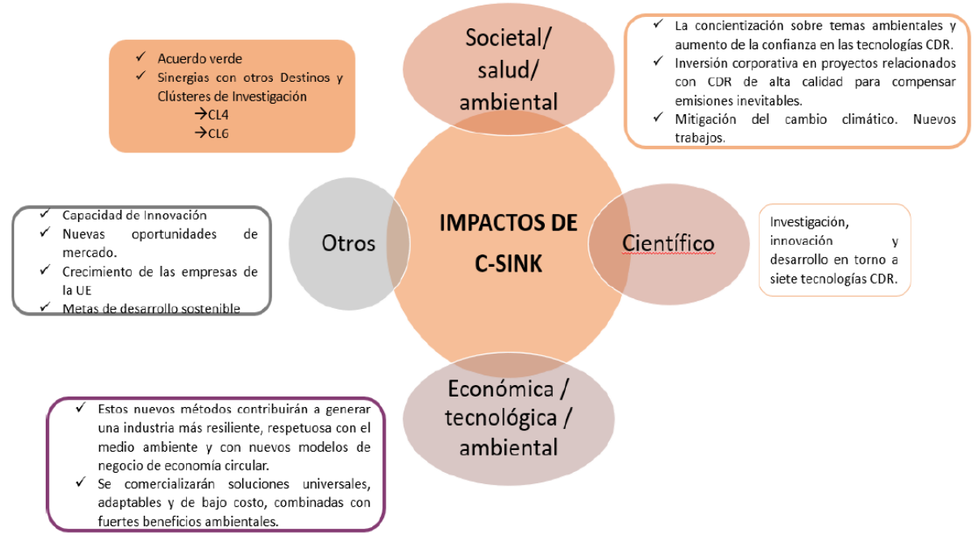


Figura 1. Impacto de C-SINK en los principales sectores estratégicos.

Proyectos de reforestación como sumideros de carbono

El equipo consultor de Global Factor cuenta con una amplia experiencia en el desarrollo de herramientas de cálculo de absorciones y MRV y aplicará estos conocimientos en el desarrollo de herramientas para conseguir un sistema de certificación de carbono robusto y transparente. El cálculo de absorciones de CO_2 se realiza en base a los datos de inventario sobre las reforestaciones en cuanto a especies, superficie plantadas y año de plantación de los ejemplares, así como los tratamientos realizados en el terreno. La estimación de las emisiones de GEI asociadas a los usos del suelo se lleva a cabo cuantificando la diferencia entre la cantidad de carbono existente en los reservorios al final del año de cálculo respecto a la cantidad inicial de carbono que había al inicio del año de cálculo, tal y como se muestra en la Figura 2 y calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta C = C_{AB} + C_{BB} + C_{DW} + C_{LI} + C_{SO} + C_{HWP}$$

Donde: C = Cambio en las existencias de carbono
AB = Biomasa aérea
BB = Biomasa subterránea
DW = Madera Muerta
LI = Hojarasca
SO = Suelos
HWP = Productos de madera recolectada

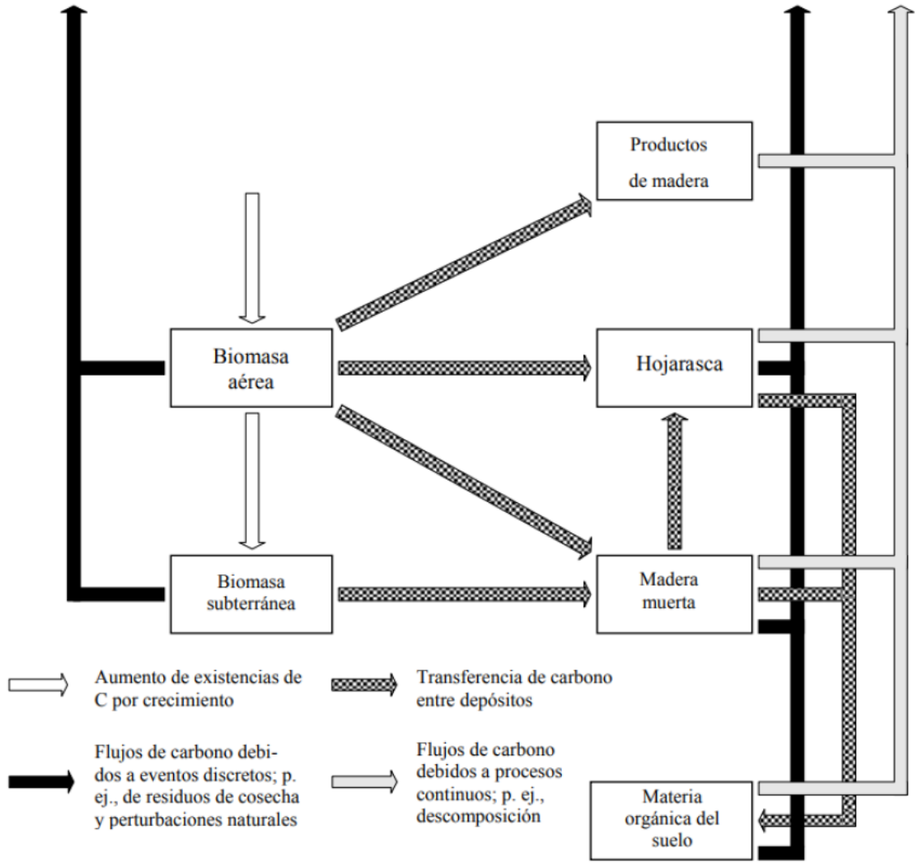


Figura 2. Diagrama de procesos de carbono en la biomasa en plantaciones forestales.

Esta estimación de las emisiones y remociones sigue la metodología del IPCC Volumen 4 [4] el cual proporciona orientación para la preparación de inventarios anuales de GEI en el sector de Agricultura, Silvicultura y Otros Usos de la Tierra (AFOLU). En particular, el capítulo dedicado a las tierras forestales proporciona métodos para estimar las emisiones y remociones de GEI debido a los cambios en la biomasa, la materia orgánica muerta y el carbono orgánico del suelo en Tierras Forestales y Tierras Convertidas en Tierras Forestales. Estos métodos se basan en las Directrices Revisadas del IPCC de 1996 para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero [5] y en la Guía de Buenas Prácticas para el Uso de la Tierra, Cambio de Uso de la Tierra y Silvicultura (GPG-LULUCF)) [6]. El capítulo:

- Aborda los cinco depósitos de carbono y las transferencias de carbono entre diferentes depósitos dentro de las mismas áreas de tierra (Biomasa viva área y subterránea, materia orgánica muerta, hojarasca y carbono orgánico del suelo).
- Incluye los cambios en las reservas de carbono en bosques gestionados debido a actividades humanas, como el establecimiento y la cosecha de plantaciones, la tala comercial, la recolección de leña y otras prácticas de manejo, además de las pérdidas naturales causadas por incendios, tormentas, insectos, enfermedades y otras perturbaciones.
- Proporciona métodos simples (nivel o Tier 1) y valores predeterminados, así como enfoques generales para métodos de niveles superiores para la estimación de cambios en las reservas de carbono.
- frece métodos para estimar las emisiones de GEI no relacionados con CO2 provenientes de la quema de biomasa.

Se complementará el uso de las Directrices Revisadas del IPCC de 1996 para los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero con la Guía de Buenas Prácticas para el Uso de la Tierra, Cambio de Uso de la Tierra y Silvicultura (GPG-LULUCF), dado que:

- Las Directrices del IPCC contienen poca o ninguna discusión sobre cómo estimar las áreas de tierra y los cambios en el área de tierra asociados con las actividades de Uso de la Tierra, Cambio de Uso de la Tierra y Silvicultura (LUCF).

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

- El documento proporciona consejos sobre la estimación de emisiones y remociones de CO_2 y GEI distintos al CO_2, para ambas situaciones, teniendo en cuenta las reservas de carbono promedio a largo plazo asociadas con usos específicos de la tierra, y el tiempo necesario para que las reservas de carbono se ajusten al nuevo equilibrio después de un cambio en el uso de la tierra.

La metodología del IPCC permite calcular las emisiones y absorciones del sector AFOLU a partir de unos factores establecidos en base a la región climática, el tipo de suelo, el manejo del suelo, insumos aportados, tipo de cultivo y las especies forestales plantadas, teniendo en cuenta además los cambios de usos del suelo que hayan tenido lugar.

Estos cálculos darán como resultado el balance neto de emisiones y absorciones de GEI realizadas por la tecnología de forestación teniendo en cuenta la línea de base de carbono almacenado de la que se parte, así como posibles fugas del proyecto.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por la Comisión Europea a través del proyecto C-SINK (Project 101080377). Así mismo los autores agradecen la colaboración de todos los socios del proyecto C-SINK.

Referencias

[1] https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/

[2] [https://climate.ec.europa.eu/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets_es

[3] https://climate.ec.europa.eu/eu-action/sustainable-carbon-cycles_en

[4] Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. Volumen 4. Agricultura, silvicultura y otros usos de la tierra. IPCC 2006.

[5] J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B. Lim., K. Tréanton, I. Mamaty, Y. Bonduki, D.J. Griggs and B.A. Callander LIBRO DE TRABAJO PARA EL INVENTARIO DE GASES DE EFECTO INVERNADERO. Directrices del IPCC para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero, versión revisada en 1996. IPCC 1996.

[6] Grupo Consultivo de Expertos (GCE) – Manual sobre los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. Uso de la tierra, cambio de uso de la tierra y silvicultura. UNFCC 2004.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Hidrogenación de CO_2 mediante catalizadores basados en Ru sobre distintos soportes: efecto de la basicidad

Mario Gracia-Martín, Enrique García-Bordejé

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

jegarcia@icb.csic.es

Palabras clave: metanación de CO_2, soporte de alumina, nanofibras de carbono, nanofibras dopadas con nitrógeno.

Introducción

Debido a que la energía de fuentes renovables se obtiene de manera fluctuante y descentralizada se hace necesario su almacenamiento y transporte. Por otro lado, una economía circular requiere la utilización de CO_2 como materia prima. La conversión de energía renovable en H_2 por electrolisis de agua y su posterior reacción con CO_2 para producir CH_4 permite abordar estos dos desafíos al mismo tiempo. Además, el CH_4 sintético se puede almacenar y transportar usando las actuales infraestructuras, lo que no es posible con el H_2 producido directamente por electrolisis del agua.

La reacción entre CO_2 con H_2 se descubrió hace un siglo y se conoce con el nombre de la reacción de Sabatier [1]. Como catalizadores se han empleado principalmente Ni o Ru soportados en óxidos metálicos. En este trabajo se ha abordado la mejora de los catalizadores mediante usando diferentes soportes con distintas basicidades y mediante la preparación de catalizadores bimetálicos. Los catalizadores bimetálicos con la doble función de captura y conversión también se han ensayado en ciclos para la captura del CO_2 de gases de combustión.

Experimental

Los catalizadores de Ru se han preparado por impregnación incipiente. Los experimentos catalíticos se han realizado en un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro externo. El gas de reacción tenía una composición de 5% CO_2, 20% H_2 y Ar hasta balance. Los gases a la salida se han analizado con un espectrómetro de masas Pfeiffer. Los catalizadores se han caracterizado por desorción a temperatura programado de CO_2 adsorbido (CO_2-TPD), reacción superficial a temperatura programada (TPSR), XPS, TEM, fisisorción de N_2, ICP-OES y análisis elemental.

Resultados y discusión

Ru soportado en distintos soportes carbonosos (nanotubos, nanofibras dopadas y sin dopar con nitrogeno) y no carbonosos como alimina se ha usado para la hydrogenacion de CO_2 (reacción de Sabatier). Ru en nanofibras de carbono dopadas con nitrogeno (Ru/NCNF) ha proporcionado un comportamiento competitivo con el catalizador comercial de Ru en alúmina [2]. Mediante el uso de técnicas transitorias, se ha demostrado que el soporte NCNF no es un espectador inocente en esta reacción debido a su gran capacidad para almacenar intermedios de reacción (CO_{ad}). Además, se ha encontrado que la selectividad a CH_4 crece dramáticamente cuando aumenta la carga de Ru de 2 a 5 wt%. El catalizador con 5 wt% de Ru proporciona una selectividad a CH_4 más alta, 90-97 %. En cambio, la selectividad se dirige hacia CO (>80%) cuando el catalizador tiene la menor carga de Ru (0.5%) [3]. El mecanismo de reacción se ha racionalizado en base a los experimentos transitorios.

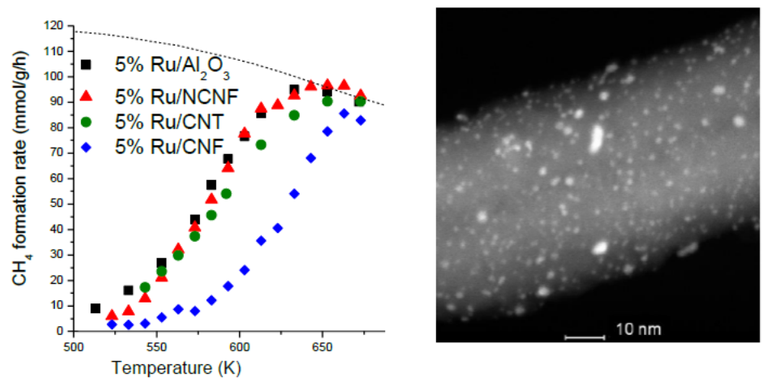


Figura 1. Velocidad de formación de CH_4 y imagen de TEM representative de Ru/NCNF.

Además de materiales carbonosos también se ha empleado como soporte alumina y monolitos recubiertos de alumina. Por ejemplo, se están probando catalizadores bimetálicos basados en Ru y otro metal (Ni, Fe) soportados en alúmina [3] y se ha observado por CO_2-TPD que los catalizadores con mejor desempeño son aquellos que tenían la mayor cantidad de centros básicos de una fortaleza intermedia. En los últimos trabajos se han preparado catalizadores con una doble función: una para la captura de CO_2 de gases de combustión y otra que cataliza su conversión en CH_4 en una etapa consecutiva [4]. Se estudio el comportamiento en varios ciclos de captura y conversión en función de la temperatura de operación. La optimización de dicha temperatura es necesaria para maximizar el CO_2 capturado, la conversión a CH_4 y su estabilidad en ciclos.

Conclusiones

Se han probado catalizadores soportados en distintos soportes en la hidrogenación de CO_2 y se ha observado un efecto beneficioso de la basicidad del catalizador tanto debido al dopaje por nitrógeno de las nanofibras de carbono como debido a la adición de un segundo metal.

Agradecimientos

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

Referencias

[1] Sabatier P. Compt. Rend. Heb. Acad. Sci. 1902; 134:689.

[2] Roldán L., Marco Y., García-Bordejé E., ChemSusChem, 2016; 9: 1-7.

[3] Roldán L., Marco Y, García-Bordejé , ChemCatChem, 2015; 7: 1347-1356.

[4] Bustinza, A.; Frías, M.; Liu, Y.; García-Bordejé, E. Catal. Sci. Technol. 2020; 10 (12):4061–4071.

[5] García-Bordejé, E.; Dongil, A. B.; Moral, J.; Conesa, J. M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Journal of CO2 Utilization 2023; 68: 102370.

Nanopartículas de rutenio soportadas sobre nanofibras de carbono para la valorización de los efluentes generados durante la extracción de nanocelulosa

E. Frecha[1], J. Remón[1], A.P. Sulaeman[2], A.S. Matharu[2], I. Suelves[1], J.L. Pinilla[1]

[1]Instituto de Carboquímica-CSIC, c/Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

[2]Green Chemistry Centre of Excellence, University of York, Heslington, York, UK

efrecha@icb.csic.es

Palabras clave: hidrogenación hidrolítica, hidrotratamiento, biorrefinería.

Introducción

En un contexto de biorrefinería y desarrollo sostenible, la síntesis de materiales, productos químicos y energía a partir de recursos renovables es una tarea prioritaria. Para asegurar la viabilidad económica y medioambiental de estos procesos, sin embargo, es necesario incluir la recuperación de corrientes secundarias en la estrategia de valorización global. En esta línea, el presente trabajo describe una propuesta de biorrefinería basada en el proceso de defibrilación de celulosa a partir de pericarpios de almendra, en la que varias tecnologías de hidrotratamiento (hidrogenación y desoxigenación) fueron interconectadas con las etapas adecuadas de separación y extracción para la obtención simultánea de azúcares alcohólicos (sorbitol y xilitol) y una fase orgánica útil como fuente adicional de productos químicos y/o energía.

Experimental

La síntesis de nanocelulosa a partir de pericarpios de almendra consta de un pre-tratamiento en etanol (2h, reflujo) seguido de una etapa hidrotermal asistida por microondas (220 ºC, 30 min) [1]. Los efluentes generados durante este proceso fueron objeto de valorización catalítica mediante diferentes tecnologías de hidrogenación (hidrogenación hidrolítica para la producción de azúcares alcohólicos e hidrotratamiento catalítico para la estabilización química de fases orgánicas). Ambos procesos se realizaron en un reactor autoclave Berhoff (45 mL), empleando un catalizador basado en nanopartículas de Ru soportadas sobre nanofibras de carbono (NFC) con un contenido metálico nominal del 0.4% en masa preparado por el método de impregnación húmeda incipiente [2].

Los experimentos de hidrogenación hidrolítica se realizaron en ensayos de 3 h a diferentes condiciones de operación (165-190 ºC) y atmósfera reductora (5,0 MPa H_2). La extracción con disolventes se exploró como una ruta de recuperación y concentración de los compuestos presentes en la corriente de hidrolizado procedente del tratamiento hidrotermal, utilizando acetato de etilo (EtOAc) y cloroformo (CH_3Cl). La calidad del extracto se mejoró posteriormente a través de un hidrotratamiento catalítico en etanol (230 ºC, 1h, 4,0 MPa H_2). En la caracterización de los productos se emplearon diversas técnicas cromatográficas, incluyendo HPLC, GC-MS y GC-FID.

Resultados y discusión

El tratamiento hidrotermal de pericarpios de almendra precedido de una etapa etanosolv permitió el aislamiento de microfibras de celulosa con un rendimiento másico del 21,8 %. La aplicación de una etapa etanosolv previa al proceso de defibrilación no sólo mejora las propiedades del producto final, sino que resulta en el fraccionamiento de la hemicelulosa, permitiendo oportunidades complementarias para su valorización. En este caso, la hemicelulosa se recuperó en forma de un licor rico en azúcares solubles (24,6 % de xilosa, 18,4% de glucosa), lo cual corresponde a un 16,8 % de la biomasa inicial y un 40,9 % del contenido total en hemicelulosa. En la Figura 1 se muestra el diagrama de Sankey del proceso, donde el grosor de las flechas es proporcional al flujo en masa de las corrientes. Estos azúcares se pueden hidrogenar hidrolíticamente a sorbitol y xilitol en rendimientos másicos relativamente altos (47,4 %) tras 3 h de reacción a 165 ºC y utilizando Ru/NFC como catalizador. El aumento de la temperatura de reacción (190 ºC), por el contrario, favorece rutas de hidrogenólisis y la formación de un espectro más amplio de polialcoholes: 14 % de hexitoles (C6), 3,7 % pentitoles (C5) y 16,5 % de polioles de cadena corta C2-C4.

Por otro lado, de la corriente de hidrolizado procedente del tratamiento hidrotermal se extrajo una fase orgánica (7.1 % en masa) con alto contenido en moléculas bioactivas basadas en 3-hidroxipiridinas en su fracción volátil. Este producto fue estabilizado químicamente mediante un hidrotratamiento catalítico para obtener productos químicos de interés industrial (ácido dietil succínico) y/o precursores de biocombustibles.

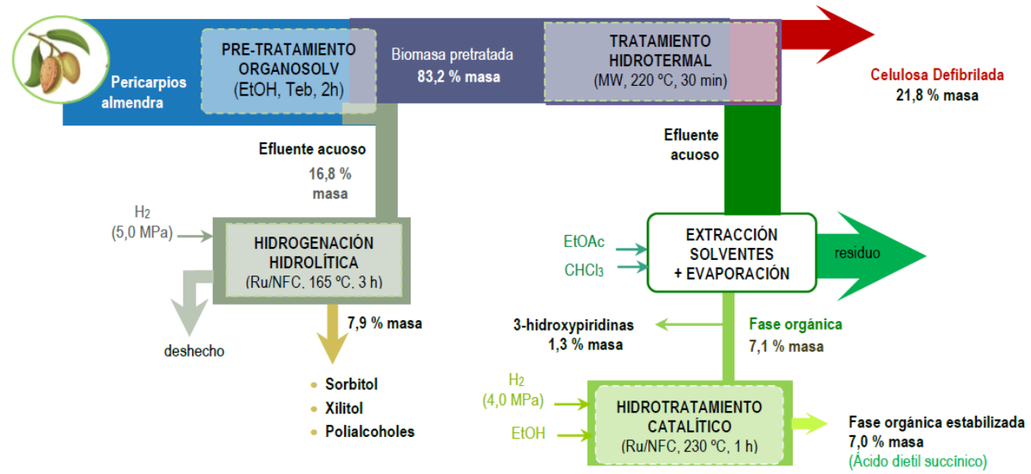


Figura 1. Diagrama de Sankey para el esquema de biorrefinería propuesto.

Conclusiones

En este trabajo, un catalizador basado en nanopartículas de Ru soportadas sobre NFC se ha ensayado en la valorización catalítica de los efluentes generados durante un proceso previamente optimizado para la extracción de nanocelulosa a partir de pericarpios de almendra. Esta propuesta de biorrefinería introduce una mejora en la eficacia recuperación de la biomasa de partida del 21,8 al 37,8 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO, Proyecto ENE2017-83854-R), al proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 así como al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06_23R).

Referencias

[1] Sulaeman A.P., Gao Y., Dugmore T., Remón J., Matharu A.S., Celulose, 2021; 28: 7687-7705.

[2] Frecha E., Torres D., Pueyo A., Suelves I., Pinilla J.L., Applied Catalysis A, General, 2019; 585:117182

Estrategias para la integración de energías renovables en el proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica

G. Costa, A. Veses, J.D. Martínez, T. García, R. Murillo

Instituto de Carboquímica - CSIC. C. Miguel Luesma Castán, 4. 50018 Zaragoza.

gcosta@icb.csic.es

Palabras clave: electrificación, pirólisis, energías renovables, biomasa.

Introducción

El objetivo de la UE es reducir drásticamente la huella de carbono hasta un 80-95% en los sectores industrial y residencial en 2050. La pirólisis es un proceso ligeramente endotérmico que permite la conversión de distintos tipos de biomasa en productos de alto valor añadido como el bio-aceite, que puede ser considerado un vector energético de carácter renovable y el bio-char, cuyo uso como fertilizante renovable está captando un alto interés. Industrialmente, la estrategia más utilizada para hacer frente a los altos coeficientes de transferencia de calor (150-350 W/m^{2}K) es el uso de transportadores de calor, principalmente arena, cuyo calentamiento se realiza a partir de la combustión del gas y/o el bio-char obtenido en el propio proceso de pirólisis. Sin embargo, para ser competitivo tanto tecnológicamente como económicamente con los procesos actuales basados en recursos fósiles, el desarrollo de nuevos procesos de alta eficiencia que permitan el aprovechamiento de todos los productos, especialmente el bio-char como sumidero de carbono, va a ser clave.

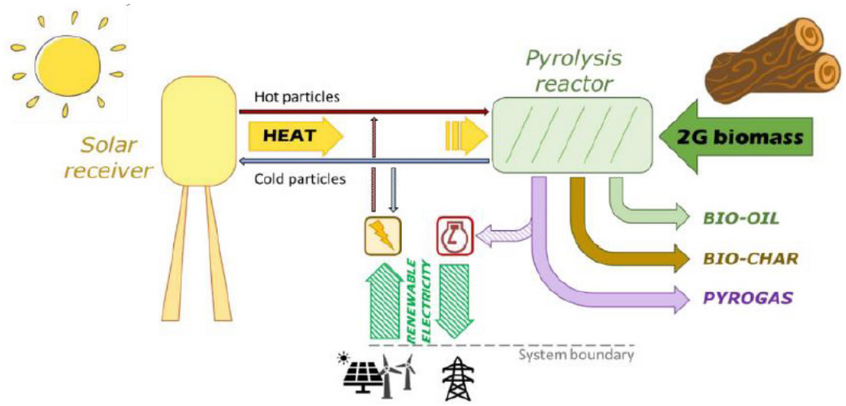


Figura 1. Concepto general del proceso de pirólisis solar PYSOLO.

En este contexto, el desarrollo de nuevos procesos de calentamiento de los transportadores de calor que utilicen fuentes de energía renovable, ya sea de forma directa (concentradores solares) o de forma indirecta (inducción), comienza a postularse como una alternativa prometedora para mejorar la eficiencia y ofrecer una mayor intensificación del proceso. Así, esta alternativa aportaría numerosas ventajas a los procesos de pirólisis de biomasa ya que, además, permitiría un aprovechamiento total de los productos (ver Figura 1). En este trabajo, llevado a cabo en el marco del proyecto europeo PYSOLO (PYrolysis of biomass by concentrated SOLar pOwer), coordinado por el Politecnico di Milano y en colaboración con otros centros de investigación nacionales y europeos, se mostrarán las alternativas que presentan más interés para el calentamiento eficiente de diferentes transportadores de calor a partir de fuentes de energía renovable. En concreto, se prestará especial atención al uso de concentradores solares para precalentar los transportadores de calor, ya que permitiría el uso eficiente de la energía solar para la producción de un vector energético de carácter renovable, como es el bio-oil, así como la obtención de un bio-char que permitiría fijar al suelo parte del carbono de la biomasa.

Experimental

La experimentación a realizar incluye el estudio de la pirólisis a partir de residuos de biomasa lignocelulósica, brindando respuesta al problema ambiental asociado con su gestión y, por otro lado, la integración de concentradores solares en el proceso. Así, el objetivo es llevar a cabo un proceso de reciclaje químico, cuyos requerimientos energéticos vendrán suplidos por una energía renovable solar capaz de precalentar los transportadores de calor necesarios para llevar a cabo la pirólisis de una manera autotérmica.

De acuerdo con la bibliografía, se han seleccionado distintos materiales como transportadores de calor. El más utilizado a nivel industrial, la arena, así como otros alternativos que puedan tener mayor capacidad de absorción, sean más sencillos de separar del char (bolas de acero) o incluso tengan propiedades catalíticas como magnesita, atapulgita o CaO [1], todos ellos minerales abundantes y considerados de bajo coste. En cuanto a la biomasa lignocelulósica a tratar, se plantea el uso de diferentes residuos procedentes tanto de residuos forestales como las astillas de pino, como de la industria agro-alimentaria como la granilla de uva, hueso de aceituna o la paja de cereal.

Una vez seleccionados los potenciales transportadores de calor, el Centro Alemán Aeroespacial (DLR) llevará a cabo el diseño, construcción y puesta en marcha de un receptor de partículas, mientras que el ICB-CSIC, debido a la amplia experiencia en el campo de la pirólisis, será el encargado de diseñar, mediante un software especializado en diseño 3D “AutoCAD Mechanical”, los componentes periféricos como la unidad de alimentación, el transporte de partículas y la separación de partículas/aire para su posterior fabricación e instalación en el reactor de una planta piloto TRL4 basada en la tecnología de lecho fluidizado (ver Figura 2).

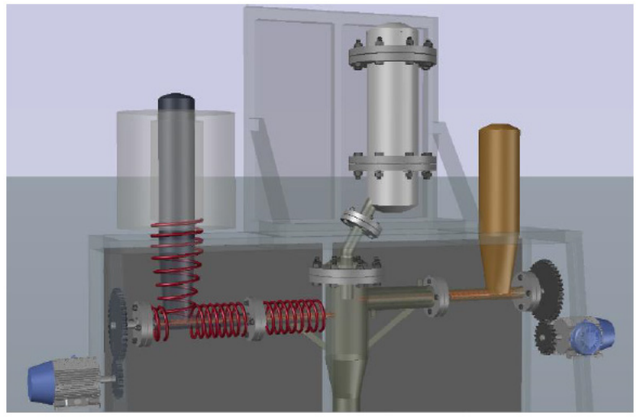


Figura 1. Diseño 3D planta pirólisis lecho fluidizado TRL4.

Con este sistema, una vez calentado el transportador de calor en las condiciones en las que se calentaría con el concentrador solar, se llevarán a cabo los ensayos de pirólisis. Una vez validada dicha experimentación, se prevé la posibilidad de realizar un escalado del proceso en un reactor de lecho fluidizado TRL5 con capacidad para tratar hasta 10 kg/h de biomasa, en el cual se pueda llevar a cabo el proceso de una manera continua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) por el apoyo prestado en el marco del programa de apoyo a grupos de investigación y a la Comisión Europea por financiar el proyecto PYSOLO (número de contrato: 101118270).

Referencias

[1] Veses A, Aznar M, Callén MS, Murillo R, García T. An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties, Fuel, 2016;181:430–7.

Hidrotratamiento de ceras de Fischer-Tropsch mediante catalizadores soportados en nanofibras de carbono

M. Andrades, C. Di Stasi, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves

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

mandrades@icb.csic.es

Palabras clave: hidrocraqueo, hidroisomerización, ceras de Fischer-Tropsch, nanofibras de carbono.

Introducción

Uno de los principales desafíos asociados a la producción de hidrocarburos mediante procesos de Fischer-Tropsch (FT) a partir de gas de síntesis (*syngas*) es la dificultad de controlar la longitud y el grado de ramificación de las cadenas de los hidrocarburos generados. Las ceras FT, hidrocarburos con más de 21 átomos de carbono, representan aproximadamente el 25-45% en peso de los productos [1]. Éstas presentan una alta temperatura de fusión, encontrándose en estado sólido a temperatura ambiente, lo que disminuye la rentabilidad económica del proceso FT. Por tanto, para mejorar el rendimiento de esta reacción y obtener un producto enriquecido en cadenas de hidrocarburo más cortas que las de partida y con un elevado nivel de ramificación, lo que mejora sus propiedades en frío, es necesario someter a estas ceras a procesos de hidrocraqueo (HC) e hidroisomerización (HI) [2]. En este trabajo se sintetizaron catalizadores bifuncionales que combinan sitios activos de naturaleza metálica y sitios ácidos, capaces de hidrocraquear y/o hidroisomerizar ceras de FT, con el fin de obtener un producto apto para uso como combustible de aviación.

Experimental

Las nanofibras de carbono (NFC), que actúan como soporte catalítico, se sintetizaron mediante descomposición catalítica de biogás usando un catalizador de Ni-Co [3]. Estas NFC se impregnaron con H_3PO_4 (relación másica CNF: H_3PO_4= 3) y posteriormente se trataron en atmósfera inerte a 800 ºC con el fin de modificar su acidez superficial. A partir de estos soportes se prepararon catalizadores con cargas de Ni del 10% en peso. La deposición de esta fase activa se llevó a cabo mediante impregnación húmeda incipiente del soporte con una disolución de $Ni(NO_3)_2$. Como referencia, se preparó un catalizador soportado en una silicoalúmina comercial (Siral40, Sasol). Los catalizadores fueron caracterizados mediante XRD, ICP-OES y TPD-NH3.

Las reacciones de HC/HI se realizaron en un reactor batch autoclave a 30 bar de H2 (medidos a temperatura ambiente) y 300 ºC durante 3 h, tras una activación previa del catalizador a 200 ºC y 2 h, usando hexadecano como compuesto modelo de ceras FT. Paralelamente, se evaluó la capacidad de hidrogenación de cada catalizador mediante ensayos de hidrogenación de tolueno. Los productos obtenidos de ambas reacciones fueron identificados y cuantificados por GC-MS y GC-FID, respectivamente.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados del TPD de NH3 de los catalizadores empleados en este trabajo, mientras que en la Tabla 1 se muestran los desempeños catalíticos de los diferentes catalizadores en la reacción de hidrogenación de tolueno e HC/HI de C16. El catalizador soportado en la NFC sin funcionalizar (Ni(10%)/NFC) promovió el hidrocraqueo de C_{16} a hidrocarburos lineales (C_{15} mayoritariamente), lo que resultó en una selectividad a isómeros (S_{iso}) baja (12,8 %). Por otra parte, el catalizador de referencia (Ni(10%)/Siral40) resultó ser más efectivo en la obtención de isómeros (S_{iso}: 34,5%). Si bien ambos soportes permiten la dispersión efectiva de las nanopartículas de Ni sobre su superficie (XRD y TEM, datos no mostrados), los resultados de TPD-NH_3 (Figura 1) muestran una menor acidez superficial del catalizador Ni(10%)/CNF con respecto al Ni(10%)/Siral40. Con el objetivo de incrementar la acidez superficial del catalizador soportado en NFC, éstas se sometieron a un tratamiento con H_3PO_4. Se observa que dicho tratamiento incrementa la acidez superficial del catalizador resultante con respecto al catalizador preparado con la NFC sin funcionalizar (Figura 1). Además, este catalizador presenta una mejora en la capacidad de hidrogenación respecto al catalizador soportado en la NFC sin tratar. La Siso del catalizador Ni(10%)/NFC-P fue considerablemente superior a la S_{iso} del Ni(10%)/NFC (57,1 vs 12,8 %), obteniendo valores incluso superiores a los del catalizador de referencia (34,5 %). Sin embargo, la conversión alcanzada por Ni(10%)/NFC-P fue menor a la del resto de los catalizadores probados.

Conclusiones

Con el fin de aumentar la selectividad en la hidroisomerización de hexadecano es necesario amentar la acidez superficial de las NFC utilizadas como soporte. La funcionalización de las NFC con ácido fosfórico aumenta considerablemente la selectividad a isómeros del catalizador, aunque los valores de conversión obtenidos son menores. Este trabajo pone de manifiesto la importancia de un correcto ajuste del balance entre los sitios ácidos y la capacidad de hidrogenación para obtener altas conversiones de hidrocarburos con una alta selectividad a isómeros.

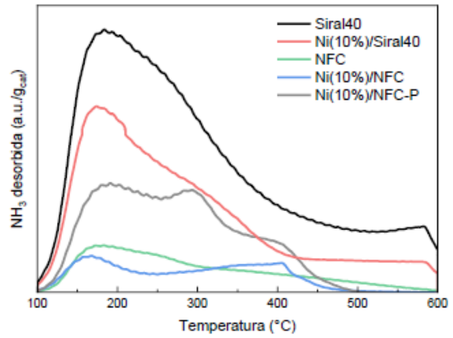


Figura 1. NH_3-TPD de los diferentes catalizadores empleados en este estudio.

Tabla 1. Resultados obtenidos para las reacciones de hidrogenación de tolueno e hidroisomerización de hexadecano

	Hidrogenación tolueno ($mmol/g_{Ni}$)	X_{C16} (%)	S_{iso} (%)
Ni(10%)/Siral40	385	18,2	34,5
Ni(10%)/NFC	313	13,1	12,8
Ni(10%)/NFC-P	356	7,5	57,1

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN)/Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00 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+). Se agradece al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06_23R). D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I).

Referencias

[1] Hodala, J. L., Jung, J. S., Yang, E. H., Hong, G. H., Noh, Y. S., & Moon, D. J. 2016, Fuel, 185, 339-347.

[2] Zanatta, E. R., Reinehr, T. O., Barros, J. L. M., da Silva, E. A., & Arroyo, P. A. 2021. Molecular Catalysis, 512, 111737.

[3] Pinilla, J. L., De Llobet, S., Moliner, R., & Suelves, I. (2017). Ni-Co bimetallic catalysts for the simultaneous production of carbon nanofibers and syngas through biogas decomposition. Applied Catalysis B: Environmental, 200, 255-264.

Estructuración de un catalizador Pd/C_3N_4 para la producción de hidrógeno por descomposición de ácido fórmico

M.A. Centeno[1], V. Ramírez[1], M.I. Domínguez[1], L.M. Martínez[1], S. Ivanova[1], A. Monzón[2], F. Cazaña[2]

[1]Departamento de Química Inorgánica - Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC-Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, España

[2]Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

centeno@icmse.csic.es

Palabras clave: catalizadores estructurados, micromonolitos de AISI 316 L, Pd/C_3N_4, descomposición ácido fórmico, producción de H_2.

Introducción

La producción de hidrógeno ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas debido a la necesidad de obtener energías limpias y renovables que ayuden a frenar el cambio climático y sus efectos. Entre las diferentes posibilidades, el uso de compuestos orgánicos capaces de almacenar y liberar hidrógeno a través de reacciones químicas es una alternativa muy prometedora. En este sentido el ácido fórmico (HCOOH) ha acaparado un amplio interés debido a su alta capacidad volumétrica de hidrógeno (53 g H_2/L) y que permite obtener H_2 mediante un proceso rápido a baja temperatura, lo que lo convierte en un combustible ideal tanto para aplicaciones estáticas como para móviles. Si se busca una producción de hidrógeno en continuo, la reacción de deshidrogenación debería realizarse en fase gas y bajo un suministro de HCOOH a altas velocidades espaciales para lo cual, el uso de reactores de microcanales es aconsejable.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la estructuración de un catalizador de Pd/C_3N_4 en micromonolitos de acero AISI 316L y su respuesta catalítica en la producción de H_2 mediante la descomposición de ácido fórmico. El trabajo implica i) un estudio previo del pretratamiento térmico del acero para conseguir una capa de óxidos rugosa, homogénea y estable que favorezca el anclaje del material catalítico, ii) el estudio de las condiciones óptimas de depósito por washcoating del catalizador sobre el substrato, iii) la caracterización estructural que confirme el depósito exitoso del catalizador en la superficie metálica y iv) la medida de actividad catalítica del catalizador en polvo y estructurado.

Experimental

El soporte g-C_3N_4 (35,38% C, 61,97%N, 1,36% H) se obtuvo por descomposición térmica de melamina comercial a 650ºC durante 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 2ºC/min. El catalizador (0,2% p/p Pd/C3N4) fue sintetizado por impregnación a partir de acetato de paladio en acetona, y reducción a 300ºC durante 4h en un flujo de 50 ml/min N_2/H_2 (1:1).

Los micromonolitos metálicos se prepararon a partir de láminas de 50 micras de espesor de acero 316L (Goodfellow). Se enrollaron alternando una lámina lisa y otra corrugada (30 y 40 cm de longitud respectivamente, y 3 cm de anchura) hasta generar el micromonolito cilíndrico de 3 cm de altura, 1,6 cm de diámetro y con 183 celdas por cm^2. Los micromonolitos fueron sometidos a un tratamiento de oxidación a 850ºC durante 3h para generar una capa de óxidos estable, rugosa y bien adherida que favorezca el posterior anclaje del catalizador en su superficie. El catalizador en polvo preparado fue depositado por washcoating sobre el micromonolito metálico generado, usando una suspensión estabilizada del catalizador al 10% p/p con amoniaco. Se prepararon así micromonolitos con distintas cargas de catalizador.

Los catalizadores se caracterizaron por Análisis elemental, IR, SEM, TEM, UV-Vis, Raman, XPS y análisis textural BET. La actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico se realizó en fase gas. Un flujo de 0,0285 mL/min de una disolución acuosa 4,4 M en HCOOH fue constantemente evaporada y arrastrada con un flujo de 70 mL/min de N_2. Se ensayaron los catalizadores en polvo (100 mg, diluido en cuarzo, reactor de acero 9 mm de diámetro) y los catalizadores estructurados (reactor de acero 1,6 cm de diámetro). Los reactivos y productos gaseosos fueron analizados en un detector de CO, CO_2, H_2-y CH_4 de la marca ABB.

Resultados y discusión

Se prepararon varios micromonolitos con diferentes cargas del catalizador (entre 80 y 210 mg) con espesores de capa catalítica teórica entre 1,2 y 3,2 µm. Se depósito con éxito el catalizador Pd/C_3N_4 sobre el substrato metálico, con una adherencia superior al 90% (Figura 1).

Tanto el catalizador en polvo de partida, el catalizador obtenido secando la suspensión (slurry) y el catalizador estructurado muestran una alta actividad (>75%) y selectividad hacia la deshidrogenación de ácido fórmico (~100%) a temperaturas entre 275-325ºC. A igual cantidad de catalizador, se consiguen mayores conversiones con el catalizador en polvo (~90% frente a 75%), pero probablemente las diferentes dimensiones del reactor y, por tanto, las diferencias en velocidades espaciales y tiempo de contacto son las responsables de este efecto.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Sin embargo, como cabria esperar, el catalizador estructurado presenta menores problemas difusionales tanto de masa como de calor.

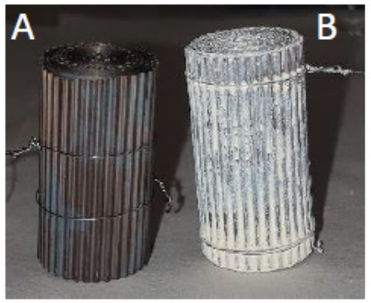


Figura 1. Aspecto del micromonolito sin (A) y con (B) catalizador.

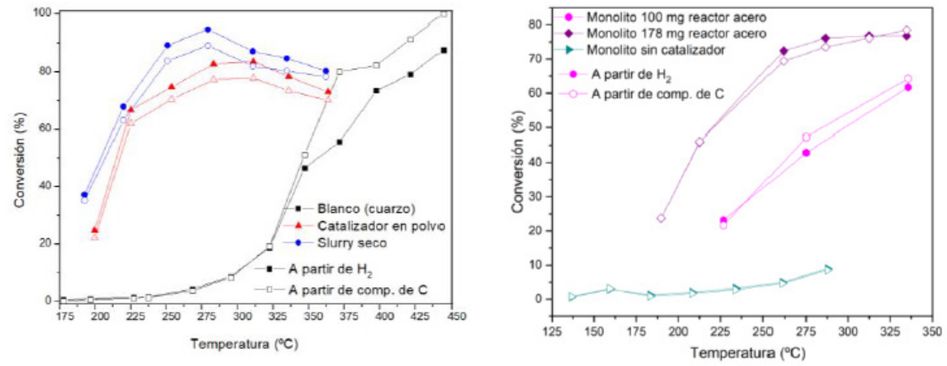


Figura 2. A). Conversión de HCOOH en función de la temperatura de; A) catalizador en polvo original, slurry seco y blanco (cuarzo; B) Catalizadores estructurados y del monolito sin catalizador.

Conclusiones

Es posible generar catalizadores estructurados Pd/C3N4 sobre micromonolitos metálicos tipo AISI 316 L, capaces de descomponer de forma selectiva disoluciones acuosas de ácido fórmico, para producir corrientes de H_2 de forma continua y estable.

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.

Evaluación del potencial de distintos biosorbentes para la eliminación de verde de malaquita

L. Pérez, C. Díaz, E. Muñiz, P. Díaz Baizán, M.G. Plaza, M. Díaz-Somoano

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

luis.perez@incar.csic.es

Palabras clave: verde de malaquita, adsorción, biosorbente.

Introducción

El verde de malaquita (VM) es uno de los colorantes más utilizados en la industria, pese a sus efectos nocivos sobre la salud [1]. En este estudio se ha evaluado el potencial de distintos biosorbentes para la eliminación de VM: cañizo, cáscaras de almendras, cáscaras de lichis, cáscaras de semillas de cáñamo, huesos de aceitunas, frutas del árbol ornamental Ficus Benjamina, huesos de cerezas picotas, huesos de ciruelas, posos de café, residuo sólido de la preparación de horchata, y semillas de lichis. Así mismo, se ha incluido, como referencia, un carbón activado (CA) comercial en polvo, Norit CGP super, utilizado para la decoloración de efluentes altamente coloreados en la industria.

Experimental

Para comparar el potencial decolorante de los distintos materiales, se partió de una concentración inicial de VM de 10 mg/l, una dosis de sorbente de 1 g/l, y un tiempo de ensayo de 1 h. El pH inicial de la disolución acuosa de VM (no tamponada) era 4-5. Una vez finalizado el ensayo, el sorbente fue separado por filtración, y el filtrado analizado mediante espectroscopía VIS-UV (λ_{max} = 615 nm). Todas las biomasas fueron sujetas a molienda para reducir su tamaño de partida por debajo de 500 µm. Los ensayos fueron realizados por triplicado a temperatura ambiente (ca. 20 °C); los valores mostrados en este trabajo corresponden al valor medio de las tres réplicas.

El biosorbente que mostró mayor potencial en la etapa de cribado inicial, junto con el CA utilizado como referencia, fue sometido a un análisis cinético (tiempos de ensayo: 5-120 min; dosis de sorbente: 2 g/l; concentración de colorante: 50 mg/l).

Los sorbentes saturados con 100 mg/l de VM (concentración de sorbente: 1g/l; tiempo de ensayo: 1 h; pH inicial de la disolución de VM no tamponada: 5-6), fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico, usando un caudal de 50 ml/min de N2 y una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 900 °C.

Resultados y discusión

En la Figura 1a se muestran los resultados del cribado inicial. El biosorbente que presenta mayor capacidad de retención de VM en las condiciones evaluadas es el cañizo, que logra una decoloración del 99,1%, y una capacidad de retención de 9,9 mg/g. Estos valores son muy próximos al 99,9% y 9,9 mg/g logrados con el CA. Es importante resaltar que el cañizo es un residuo agrícola, resultante del cultivo de cáñamo industrial, que no ha sido sometido a ningún tipo de tratamiento térmico, a diferencia del CA, lo que reduce tanto su huella de carbono como su coste, de cara a su potencial uso como decolorante industrial.

La Figura 1b muestra la comparación de la capacidad decolorante frente al tiempo del cañizo y del CA para una concentración inicial de VM de 50 mg/l y una concentración de sorbente de 2 g/l. Si bien CA presenta una cinética de decoloración ligeramente más rápida, como era de esperar dado su elevado desarrollo textural, el cañizo es capaz de alcanzar un 93% de decoloración en tan solo 5 min. Esta rápida cinética permitiría su uso como decolorante industrial.

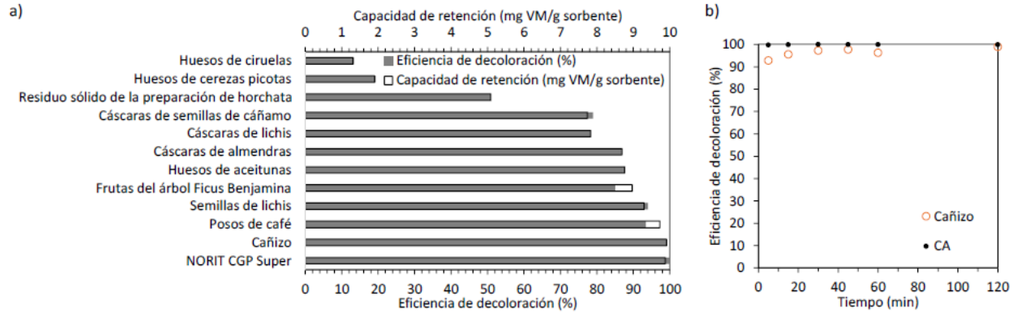


Figura 1. a) Capacidad de retención de VM y eficiencia de decoloración de los distintos sorbentes evaluados; b) Cinética de retención de VM empleando cañizo y CA.

La Figura 2 muestra los resultados del análisis termogravimétrico de los sorbentes, de los sorbentes con VM retenido, de los sorbentes recuperados de un ensayo sin VM (blanco), y del VM, a título comparativo. La pérdida de masa a temperaturas inferiores a 100 °C se atribuye a humedad. El VM descompone entre 150 y 700 °C, con tres etapas principales de pérdida de masa en torno a 240, 360 y 480 °C. El CA recuperado del blanco presenta un comportamiento similar al del CA de partida, salvo por un contenido en humedad ligeramente superior. El VM retenido por el CA descompone en un intervalo de temperatura más estrecho que el VM libre, con una etapa de pérdida de masa principal en torno a 320-380 °C. Por otro lado, el cañizo pierde un 57% de masa entre 200 y 500 °C debido a la descomposición térmica de la celulosa (Figura 2b). Cabe destacar que tanto el cañizo con VM retenido como el cañizo recuperado del blanco, presentan una pérdida de masa entre 200 y 500 °C menor, de 41 y 40%, respectivamente, lo que parece deberse a una hidrólisis parcial de la celulosa. En la Figura 2b es difícil identificar la descomposición del VM retenido por el cañizo, lo que puede deberse tanto a la menor capacidad de retención del cañizo frente al CA en las condiciones evaluadas (99,9 vs. 51,6 mg/g), como al solapamiento con la descomposición térmica de la propia biomasa.

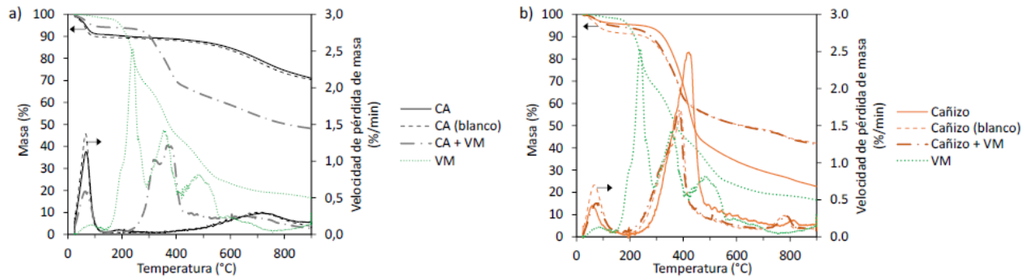


Figura 2. Análisis termogravimétrico: a) CA; b) Cañizo.

Conclusiones

Las biomasas evaluadas en este estudio han mostrado una capacidad decolorante significativa, siendo el cañizo la que presenta mejores resultados, comparables a los de un adsorbente comercial.

Agradecimientos

L.P. y E.M. al Programa investigo, financiado por la Unión Europea (Next Generation EU). A Cañamo Valley y Sr.Valley Hemp Foods (Asturias), por la cesión del cañizo y de las cáscaras de semillas de cáñamo. A FICYT, por la financiación recibida (AYUD/2021/51379 y AYUD/2021/57543).

Referencias

[1] S Saini, J Chawla, R Kumar, Removal of malachite green dye from waste water by using natural and synthetic adsorbents: a review, Int J Adv Technol Eng Sci, 2020; 3(1): 304-309.

High entropy materials dispersed on carbon substrates as water electrolysis catalysts

J. Ruiz Esquius, M. López, M. González-Ingelmo, C. Blanco, V. G. Rocha, R. Santamaría

Carbon Science and Technology Institute, INCAR-CSIC, Calle Fransico Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, Spain.

jonathan.esquius@incar.csic.es

Key words: high entropy oxides, water electrolysis, green hydrogen, oxygen evolution reaction.

Introduction

The hydrogen and the oxygen evolution reactions (HER and OER, respectively) in acid media are particularly challenging and of special interest, this due to being the reactions taking place in proton exchange water electrolysers (PEMWE).[1] At present Pt and Ir are employed as electrocatalysts for the HER and the OER, respectively, which in turn limits the wide implementation of PEMWE technology (key technology for the production of green hydrogen) because of the limited natural reserves of noble metals.[2]

Hence there is the pressing need to seek for catalysts formulations with the lowest concentration of Pt or Ir, or ultimately noble metal free formulations. In this regard, HEMs have gained attention for challenging electrochemical reactions such as the HER and the OER. High entropy materials (HEMs) are made of at least five metal components distributed homogeneously within a single phase. Due to the variety of atomic sizes and the concomitant high lattice strain in HEMs the atomic diffusion is restricted, which results in robust structural stability. Moreover, the multielement nature of HEMs results in a diverse absorption sites leading to synergy effects.

Several works suggest that HEMs are more stable and active than their simpler counterparts for both HER and OER in alkaline media, however, there is not enough evidence to suggest that this is also true in acid media.[3] Hence, the aim of this study is to elucidate the corrosion of C-supported and unsupported HEMs during OER at different pH conditions.

Experimental

MnNiCoFeCu high entropy oxides (HEO) were prepared from the co-precipitation of the corresponding metal chlorides in aqueous alkaline solution (this solution containing carbon black vulcan XC 72R for supported catalysts with a 10wt.% total metal content). After co-precipitation, HEMs were recovered by centrifuge and washed with deionised water. Finally, materials were recovered by freeze-drying, and annealed in N_2 (550 ˚C, 5 C min^{-1}, 3 h). Prior to electrochemical characterisation, catalyst ink (2 mg_{cat}, 740 μL_{H2O}, 250 μL_{isop}, 10 μL_{naf}) were drop casted onto an area of 1 x 1 cm^{-2} of Toray carbon paper, to obtain a catalyst loading of 100 μg_{cat} cm^{-2}. HEMs were assessed towards the OER in different electrolytes: namely 1.0, 0.1, 0.01 M KOH and 0.01, 0.05 and 0.1 M $HClO_4$ and H_2SO_4. Metal dissolution in the electrolyte was determined by ICP after 12 h chronopotentiometry at 10 mA cm^{-2}. Whilst catalyst characterisation (XRD, XPS, SEM) was perform before and after OER.

Results and discussion

As prepared HEMs were amorphous as indicated by X-ray diffraction (XRD), and a small-crystallite size spinel structure (PDF ref 01-071-6336) evolved after annealing in air and N_2 at 550 ˚C (Figure 1a). However, according to XRD characterisation heat treatment at 850 ˚C resulted in CuO (PDF ref. 01-080-1916) segregation from the HEM phase.

As an example of electrochemical characterisation towards OER, activity and stability of HEO-550C-air in 1.0 M KOH are shown in figure 1b and 1c, respectively. As a general trend, for all HEMs activation is observed by linear sweep voltammetry (LSV) after cycling voltammetry (CV, 1-1.6 V_{RHE}, 25 cycles). Based on chronopotentiometry (CP), as well on LSV performed after the CP stress test, no degradation was observed in KOH electrolyte after 12 h at 10 mA cm-2. On the contrary, as-synthesised samples suffer from fast dissolution in acid electrolyte, even without reaction. Nevertheless, after annealing at 550 ˚C the stability against corrosion improved considerably.

Conclusions

HEMs present improved stability towards OER and HER in alkaline media compared to their mono and bi-metallic counterparts. However, based on our work there are no conclusive evidence yet to state that HEMs are more stable in acid media. Supporting HEMs in carbon materials (e.g., Carbon black, graphene) is an efficient route to reduce the metal loading on the electrode without compromising activity nor stability.

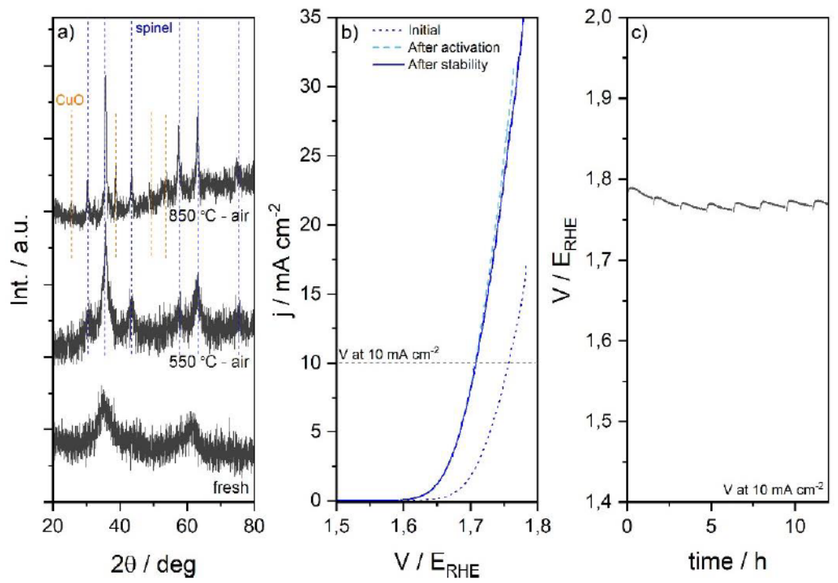


Figura 1. a) XRD patterns for MnNiFeCoCu HEO as prepared, annealed in air at 550 and at 850 ˚C, b) activity towards OER determined by linear sweep voltammetry in 1.0 M KOH for HEO-550C-air and c) stability by chronopotentiometry at 10 mA cm^{-2} for 12 h.

Agradecimientos

Jonathan Ruiz Esquius (of ComFuturo fellow) is supported by a fellowship from the Fundación General CSIC's ComFuturo programme which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Sklodowska-Curie grant agreement Nº. 101034263.

Referencias

[1] Carmo M, Fritz D L, Mergel J and Stolten D, A comprehensive review on PEM water electrolysis Int. J. Hydrog. Energy, 2013; 38: 4901–34.

[2] Kibsgaard J and Chorkendorff I, Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts Nat. Energy, 2019; 4: 430–3.

[3] Ruiz Esquius J and L Lifeng, High entropy materials as emerging electrocatalysts for hydrogen production through low-temperature water electrolysis Mater. Futur., 2023; 2: 022102.

Adsorción de Azure B empleando materiales sostenibles y regenerables

C. Díaz[1], P. Díaz Baizán[1], E. Muñiz[1], M.G. Plaza[2], M. Díaz-Somoano[1]

[1]Grupo de Metales y Medioambiente, Departamento de Procesos Químicos Sostenibles, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo.

[2]Grupo de Procesos Energéticos y Reducción de Emisiones, Departamento de Tecnologías para la Transición Energética, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo.

carolina.diaz@incar.csic.es

Palabras clave: biosorción, Azure B, residuos biomásicos, cáñamo.

Introducción

La industria textil es uno de los sectores con mayor impacto medioambiental como consecuencia del importante consumo de agua y el uso generalizado de colorantes [1]. El Azure B es un colorante de naturaleza catiónica que ocasiona notables problemas medioambientales debido tanto a su toxicidad (carcinogénico) como a que puede aparecer en las aguas de vertido de origen consecuencia de la oxidación parcial del azul de metileno [2,3]. A pesar de ello, el número de trabajos que abordan la problemática derivada de la presencia de Azure B en aguas es escasa.

Atendiendo a estas cuestiones, este trabajo estudia la posibilidad de emplear residuos biomásicos para eliminar Azure B de agua, con objeto de encontrar una alternativa sostenible a otros adsorbentes como los carbones activados o las zeolitas, cuya síntesis supone mayores consumos energéticos [2].

Experimental

Los residuos biomásicos seleccionados para este estudio fueron: cañizo, cáscara de semillas de cáñamo, cáscara de almendra, posos de café, residuo sólido de la preparación de horchata, huesos de aceituna, huesos de ciruela, huesos de cereza picota, semillas de lichi, cáscara de lichi, y frutas del árbol ornamental Ficus benjamina. Los distintos materiales fueron empleados tras lavado con agua y secado (60 oC, 48h) previo a la molienda y tamizado (< 500 µm). Como material de referencia se ha empleado un carbón activado comercial, Norit CGP super, utilizado para la decoloración de efluentes altamente coloreados en la industria farmacéutica.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo empleando una concentración inicial de Azure B de 10 mg/L (pH = 6, disolución no tamponada), una dosis de sorbente de 1 g/L, y un tiempo de ensayo de 1 h. Finalizado el ensayo, el sorbente fue separado por filtración, y se analizó la fase acuosa mediante espectroscopía VIS-UV (λ_{max} = 649 nm). Los resultados obtenidos se emplearon para determinar la eficiencia del proceso, E (%) y la cantidad de Azure B adsorbida, q (mg/g). Los materiales que mejores resultados proporcionaron se emplearon en una nueva serie de ensayos en los que se evaluó el efecto de la concentración de colorante (10 – 100 mg/l), la dosis de material (1-5 g/l) y el tiempo de ensayo (5 – 120 min) en la capacidad de retención de Azure B de los adsorbentes.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos tras la primera serie de ensayos, siendo el cañizo el material que mejores resultados proporciona tras el material de referencia (Norit). Estos dos materiales se emplearon en ensayos posteriores con el objeto de identificar el efecto que los distintos parámetros operacionales tenían en la capacidad de adsorción del material.

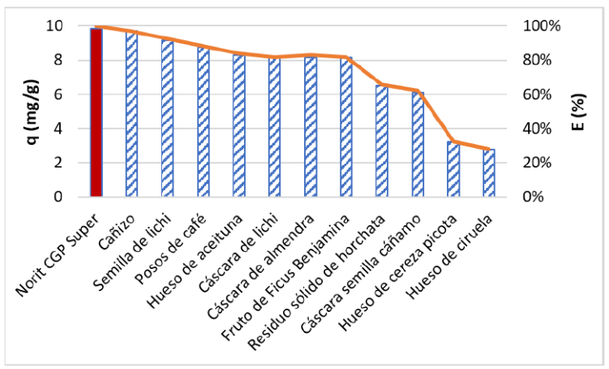


Figura 1. Cantidad de Azure B retenida (q) y eficiencia del proceso (E) determinada para los distintos residuos biomásicos en las condiciones de ensayo inicial.

La Figura 2 muestra como varían los valores de retención en función de la concentración de Azure B (Fig. 2.A), la dosis de material (Fig. 2.B) y el tiempo de ensayo empleado (Fig. 2.C). El ajuste adecuado de los parámetros operacionales permite que los valores de retención obtenidos con el cañizo sean similares a los del material de referencia.

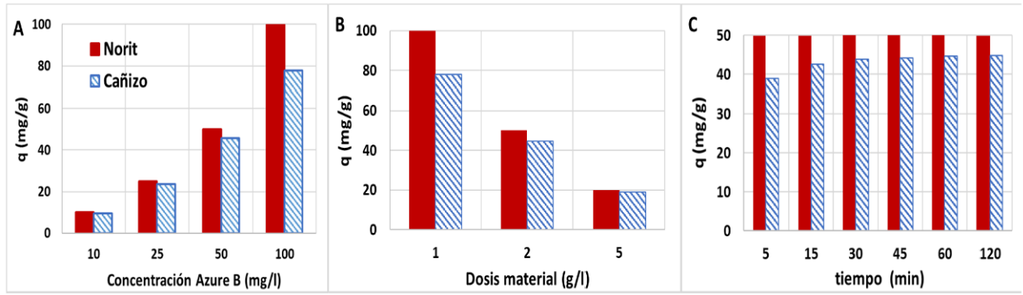


Figura 2. Cantidad de Azure B retenida empleando cañizo y Norit (q) determinada para los distintos residuos biomásicos en función de (A) la concentración de colorante, (B) la dosis de material y (C) el tiempo de ensayo empleado.

Conclusions

Los resultados experimentales obtenidos demuestran la excepcional capacidad del cañizo, residuo derivado del cultivo de cáñamo industrial, para la eliminación de Azure B. Este material, en condiciones de operación adecuadas, presenta eficiencias de eliminación superiores a otros residuos biomásicos incluidos en el estudio, llegando a alcanzar valores similares a los obtenidos con un carbón activado comercializado para este tipo de aplicación.

Agradecimientos

Las autoras agradecen a las empresas Cañamo Valley y Sr.Valley Hemp Foods (Asturias) la cesión de los residuos de cáñamo derivados de su actividad. Las autoras también agradecen a FICYT la financiación recibida (AYUD/2021/51379 y AYUD/2021/57543).

Referencias

[1] Haq I., Raj R., Markandeya, Biodegradation of Azure-B dye by Serratia liquefaciens and its validation by phytotoxicity, genotoxicity and cytotoxicity studies, Chemosphere, 2018; 196:58-68.

[2] Khan T.A., Khan E.A., Shahjahan, Adsorptive uptake of basic dyes from aqueous solution by novel brown linseed deoiled cake activated carbon, J. Environ. Chem. Eng., 2016; 4:3084–3095.

[3] Oladoye, P.O., Ajiboye T.O., Omotola E.O., Oyewola O.J., Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, Res. Eng., 2022; 16:100678.

Remediación simultánea de arsénico e hidrocarburos en un suelo multicontaminado mediante espumas de carbono impregnadas con nanopartículas de goetita

I. Janeiro-Tato[1,2], E. Rodríguez[2], D. Baragaño[1], L. Arrojo[2], A.I. Peláez[1], J.L.R. Gallego[1], M.A. López-Antón[2]

[1]Grupo de Tecnología, Biotecnología y Geoquímica Ambiental, Universidad de Oviedo, Campus de Mieres, C/ Gonzalo Gutiérrez Quirós, 33600 Mieres (Asturias, España)

[2]Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo (Asturias, España).

elena@incar.csic.es

Palabras clave: espumas de carbono, inmovilización, arsénico, hidrocarburos.

Introducción

La remediación de suelos afectados por contaminación múltiple constituye un problema medioambiental muy frecuente y complejo de abordar. Actualmente existen enmiendas que muestran eficiencias de inmovilización bien definidas para metal(oid)es y contaminantes orgánicos por separado [1]. Sin embargo, la capacidad de remediación simultánea de ambos tipos de contaminantes aún no ha sido evaluada en profundidad. La mayoría de los estudios recientes se basan en una combinación de tecnologías de remediación cuyas eficiencias dependen del tipo de material, suelo o contaminantes a tratar. Por lo tanto, todavía se requiere encontrar un método sencillo, eficiente y respetuoso con el medio ambiente para remediar suelos multicontaminados. Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue evaluar la capacidad de las espumas de carbono, preparadas a partir de un precursor sostenible, para inmovilizar simultáneamente arsénico (As) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en un suelo postindustrial.

Experimental

Se elaboraron espumas de carbono empleando sacarosa (SF) como precursor carbonoso y nitrato de hierro como agente espumante y porógeno [2]. Una parte de las espumas obtenidas fue impregnada con distintas proporciones de nanopartículas de óxidos/hidróxidos de hierro (SF5Fe y SF10Fe) empleando sulfato de hierro [2]. Los materiales resultantes se caracterizaron mediante adsorción de N2, DRX y SEM-EDAX. La muestra de suelo (M), proveniente de una antigua fábrica de amoníaco, fue caracterizada en cuanto al contenido total de As y HAPs mediante ICP-MS y GC-MS, respectivamente. Posteriormente fue tratada con las espumas elaboradas manteniendo una dosis del 10%. Tras un tiempo de contacto de 72h en agitación, se evaluó la movilidad de As y disponibilidad de Fe tras los tratamientos siguiendo el método USEPA 1311 [3] y la biodisponibilidad de los HAPs mediante una técnica de extracción no-exhaustiva empleando la hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPCD) [4]. Adicionalmente, los cambios en el pH y la conductividad eléctrica también se analizaron en una proporción suelo/agua de 1:2,5 (peso:volumen), con el fin de evaluar el efecto de las enmiendas desarrolladas sobre las propiedades del suelo . Los datos se analizaron con el programa SPSS (versión 24.0).

Resultados y discusión

Las espumas empleadas como enmiendas presentan una porosidad multimodal (micro, meso y macroporosa). El método de impregnación empleado dio lugar a la formación de nanopartículas de goetita/magnetita con distinta morfología (Figura 1).

Tras el tratamiento del suelo contaminado con las espumas la disponibilidad de As disminuyó entre un 23% y un 28%, mientras que la concentración total de HAPs se redujo entre el 90 y 96%, dependiendo de la espuma utilizada. En la Figura 2 se muestra la reducción significativa de la biodisponibilidad de HAPs, agrupados por el sumatorio de los 16 HAPs prioritarios definidos por la USEPA (Σ16HAPs). A excepción de con la enmienda SF10Fe, no se observaron cambios en la disponibilidad del Fe, pH y conductividad eléctrica tras el tratamiento del suelo.

Conclusiones

Los materiales desarrollados mostraron una disminución significativa de la disponibilidad de As y HAPs en el suelo evaluado. La porosidad multimodal de las espumas de sacarosa, su estructura basada en láminas de anillos aromáticos condensados, y la posibilidad de depositar hidróxidos/óxidos de hierro en su superficie las convierten en enmiendas prometedoras para la remediación sostenible de suelos multicontaminados.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

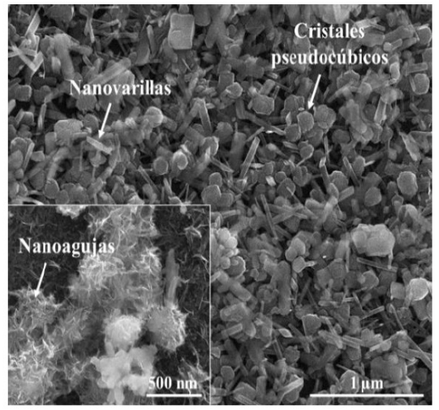


Figura 1. Micrografías de SEM de la superficie de la espuma SF5Fe.

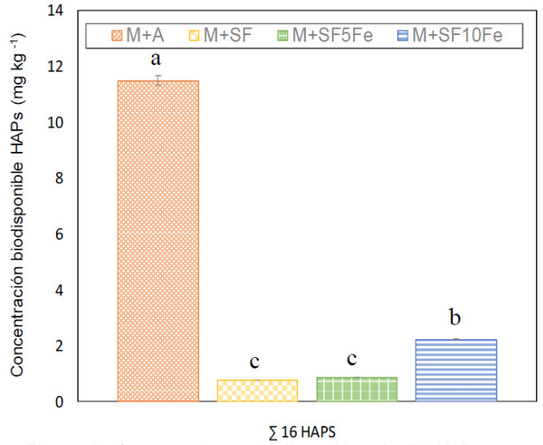


Figura 2. Concentraciones biodisponibles de Σ16HAPs tras el tratamiento con las espumas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos de investigación MCI-20-PID2019-106939GB-I00 (AEI/España, FEDER/UE), I+D+i PID2020-113558RB-C43 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) e IDI/2021/000031. I. Janeiro-Tato agradece al Gobierno del Principado de Asturias la ayuda predoctoral “Severo Ochoa 2021” (Ref: BP21-108) y L.Arrojo al CSIC la beca JAE-Intro ICU concedida (Ref: JAEICU21-INCAR-63).

Referencias

[1] Y. Gong, D. Zhao, Q. Wang, An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade, Water Res. 147 (2018) 440–460. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.10.024.

[2] L. López-Toyos, M.A. López-Antón, E. Rodríguez, R. García, M.R. Martínez-Tarazona, Potential of iron-based composites derived from sucrose foam for mercury removal and safe recovery, Fuel. 345 (2023) 128181. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128181.

[3] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), US EPA Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, (1992). https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf (accessed April 23, 2020).

[4] P. Parra-Benito, Análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en suelos contaminados, TFM, Universidad de Oviedo, 2022.

Fabricación de membranas catalíticas basadas en carbón para la reducción catalítica de nitrato de agua

A. Marí, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

adrian.mari@uam.es

Palabras clave: catálisis, reactores de membrana, reducción de nitrato.

Introducción

La contaminación de agua de consumo por NO_3^- supone un riesgo tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Por ello, surge la necesidad de desarrollar técnicas que permitan una adecuada potabilización. Entre las técnicas que generan un mayor interés, destaca la reducción catalítica con H_2. Sin embargo, en los estudios llevados a cabo en reactores convencionales se obtienen aguas tratadas con un elevado contenido en NH_4^+, debido a la sobrerreducción de NO_3^-, no cumpliendo con los límites establecidos en legislación. Esta situación se debe a que los reactores tipo slurry y de lecho fijo tienen poco control sobre la disponibilidad de H_2 en los centros activos del catalizador. En cambio, los reactores catalíticos de membrana (CMR) permiten fijar el catalizador sobre un soporte inerte y tienen un control más preciso de la transferencia de H_2, generando efluentes con muy bajo contenido amoniacal. Sin embargo, al trabajar en una configuración interfacial, donde el agua circula paralela a la membrana el material catalítico puede desprenderse si la estabilidad de la membrana no es buena.

En el presente trabajo, se han estudiado distintas metodologías para la fabricación de membranas catalíticas de Pd-Cu soportadas sobre materiales carbonosos, y su efecto tanto en la estabilidad como en la reducción catalítica de NO_3^-.

Experimental

Se han elaborado catalizadores de Pd-Cu (2:1) al 5% p/p soportados sobre óxido de grafeno reducido (OGr), nanofibras de carbono (NFC) y carbón activado (CA). Se ha empleado negro de humo (ENS250) como material para conferir estabilidad a las membranas. Se han formado membranas catalíticas estándar, formadas únicamente de catalizador, tipo mezcla, donde la torta catalítica es una mezcla física de catalizador y ENS250, y tipo sándwich, donde la torta de catalizador está situada entre el filtro y la capa de ENS250.

Se ha llevado a cabo la reducción de 50 mg/L de NO_3^-, empleando dos CMR con distinta configuración: flujo a través (FTCMR) e interfacial (ICMR).

Resultados y discusión

Para la evaluación de la actividad catalítica se ha empleado un FTCMR, donde la estabilidad estructural de la membrana es buena porque el material catalítico es empujado contra el filtro por el flujo de agua.

En la Figura 1 se observa que el catalizador de Pd-Cu/CA fue el catalizador más activo, alcanzando una conversión de NO_3^- del 70 % tras 4 h de reacción. La actividad de los catalizadores de Pd-Cu/OGr y Pd-Cu/NFC fue bastante inferior, alcanzando conversiones de NO_3^- cercanas al 25 %. Entre los catalizadores estudiados, el catalizador de Pd-Cu/CA es el que presenta la mayor superficie específica (1.210 m^2/g) y el menor tamaño medio de nanopartícula (1,5 nm). En bibliografía, existen numerosos reportes que han asociado estas dos propiedades del catalizador con una mayor actividad en la reducción catalítica de NO_3^- [2, 3]. Por ello, en los ensayos de estabilidad se han empleado membranas basadas en el catalizador de Pd-Cu/CA.

Para la evaluación de la estabilidad estructural de las membranas se ha empleado un ICMR, donde el agua circula paralela a la membrana. En la Figura 2 puede observarse el aspecto final de las aguas tratadas. De aquí, se puede deducir que las membranas tipo mezcla y sándwich han resultado muy resistentes al flujo continuo de agua, especialmente en comparación con la membrana catalítica estándar. La combinación de distintos materiales de carbón ha dado lugar a un equilibrio hidrófilo/hidrófobo que permite la correcta humectación de los catalizadores y su fijación al soporte de polipropileno. Además, en la Figura 3 se observa que al emplear la membrana tipo mezcla se consigue mejorar ligeramente la conversión de NO_3^- sin verse afectada la selectividad a NH_4^+ respecto a la membrana estándar, comparando al 50 % de conversión.

Conclusiones

El empleo de ENS250 en la formación de membranas catalíticas compuestas ha permitido obtener un balance hidrófilo/hidrófobo óptimo, mejorando la humectabilidad y fijación del material catalítico al filtro, y confiriendo una mejor estabilidad estructural de la membrana al flujo paralelo de agua.

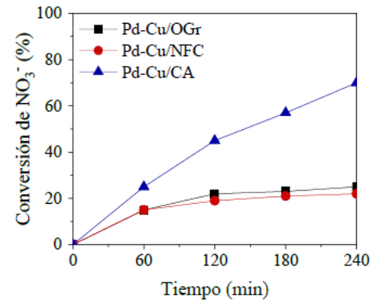


Figura 1. Conversión de NO_3^- vs. tiempo en el FTCMR.

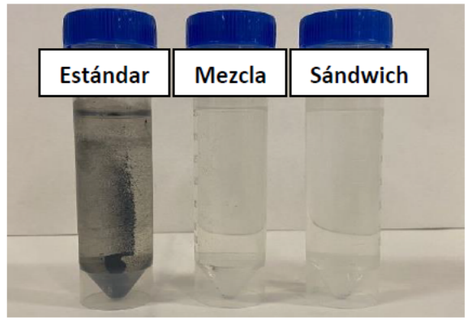


Figura 2. Aguas recogidas tras 4h de reacción en el ICMR.

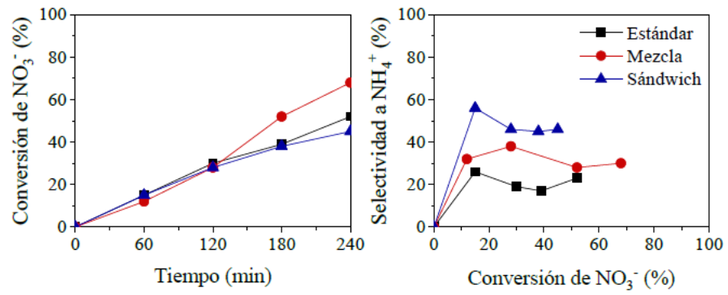


Figura 3. (a) Conversión de NO_3^- vs. tiempo y (b) selectividad a NH_4^+ vs. conversiónde NO_3^- en el ICMR empleando membranas basadas en Pd-Cu/CA.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación (RTI2018-098431-BI00, PRE-2019-088601, PID2021-122248OB-I00).

Referencias

[1] Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I., Okuhara, T., Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon, Journal of Catalysis, 2002; 207(1):37-45.

[2] Papa, F., Balint, I., Negrila, C., Olaru, E. A., Zgura, I., Bradu, C., Supported Pd-Cu nanoparticles for water phase reduction of nitrates. Influence of the support and of the pH conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002; 53(49):19094-19103.

Obtención de óxido de grafeno mediante exfoliación electroquímica y su aplicación en la formación de membranas de filtración

Raúl Pla*[1], Daniel Fernández Carrasco[2], Silvia Villar-Rodil[2], Jose Alberto Baeza[1], Luisa Calvo[1], Noelia Alonso-Morales[1], Miguel Angel Gilarranz[1], Fabian Suarez-García[2], Juan Ignacio Paredes[2]

[1]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid. 28049, Madrid.

[2]Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe. 26, 33011 Oviedo.

raul.pla@uam.es

Palabras clave: membranas, óxido de grafeno, exfoliación electroquímica, filtración.

Introducción

La filtración con membranas de óxido de grafeno (GO) se ha posicionado como una gran alternativa para el tratamiento de contaminantes emergentes en aguas. La metodología empleada en la síntesis del GO influye en sus propiedades, así como en las propiedades de las membradas preparadas con éste [1]. En este trabajo se ha preparado GO con diferentes características (tamaño lateral, porosidad, grupos oxigenados) por medio de exfoliación electroquímica. Se ha estudiado la influencia de estos parámetros en las características de las membranas formadas, así como su comportamiento en la filtración de dos contaminantes emergentes de gran preocupación en la actualidad.

Experimental

En este trabajo se han utilizado tres GO preparados mediante distintas metodologías. Por un lado, se preparó un GO rico en grupos hidroxilo (EOG) mediante exfoliación electroquímica de grafito [2] en dos etapas (3 V, 20 min), empleando disoluciones de H_2SO_4 como electrolito y un cátodo de platino. También se preparó un GO rico en grupos carboxilo (ECO). Todos los materiales se lavaron y se dializaron para eliminar impurezas y restos del tratamiento electrolítico. Además, se aplicaron a algunos de ellos ciclos de sonicación/centrifugación/redispersión para ajustar su tamaño lateral, así como tratamientos hidrotérmicos con H_2O_2 para generar porosidad intralaminar.

Estos materiales, junto a un GO comercial de referencia (Graphenea) producido por exfoliación química (método de Hummers), se utilizaron en la formación de membranas mediante filtración a vacío controlado (100 hPa) [3]. Se prepararon suspensiones de GO en agua miliQ a 10 mg L^{-1} y se sometieron a ultrasonidos (80 W, 10 minutos) para garantizar una dispersión homogénea. Estas suspensiones se filtraron sobre filtro de Nylon, obteniéndose membranas con una carga de GO de 400 mg m^{-2}. Las membranas formadas se secaron a 60 ºC durante 24 horas y se almacenaron en una cámara a 13 ºC.

Resultados y discusión

El tamaño lateral de los distintos GO se pudo determinar mediante dispersión de luz dinámica (DLS). En el caso de la muestra EOG, se pudieron observar dos poblaciones correspondientes a distintos tamaños de lámina (Figura 1a). Para conseguir aislar las láminas de mayor tamaño se centrifugó la muestra a 500 rcf durante 20 minutos y, el depósito resultante, se volvió a centrifugar a 200 rcf otros 20 minutos, quedándose en esta ocasión con el sobrenadante, que resultó tener dos poblaciones con tamaños laterales promedio de 1284 nm y 6608 nm, respectivamente. Por otro lado, la muestra original se sometió a ultrasonidos durante un total de 10 horas y se centrifugó dos veces a 20000 rcf durante 20 minutos, dando un sobrenadante de 74 nm de tamaño lateral.

Para el tratamiento hidrotérmico con H_2O_2, inicialmente se añadieron 25 µL sobre una muestra de 35 mL (0,1 mg mL^{-1}) de ECO, y se trató en autoclave a 100 ºC durante 10 horas. La suspensión resultante se analizó mediante espectrofotometría, lo que permitió estimar la eficacia del tratamiento observando la señal en torno a 200 nm, que se corresponde a los hidrocarburos derivados de la rotura de la estructura del GO. Esta señal aumentó ligeramente respecto a la muestra ECO sin tratar (Figura 1b). Como cabría esperar, una mayor cantidad de H_2O_2 (50 µL) dio lugar a un ataque más extenso de las láminas de ECO, generando una mayor cantidad de hidrocarburos.

Los GO obtenidos con diferente tamaño lateral, diferente composición y porosidad se utilizaron en la formación de membranas y se testearon en la separación de dos contaminantes emergentes: carbamazepina y PFOA. Las diferencias del GO de partida mostraron diferencias en el comportamiento de filtración de las membranas.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

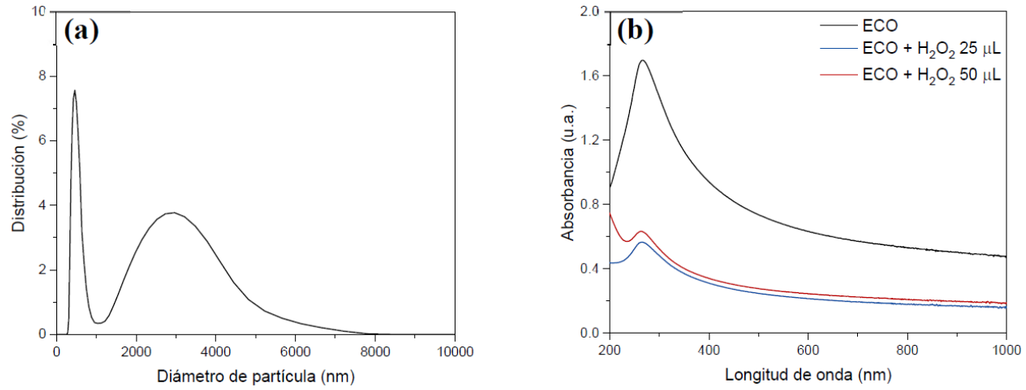


Figura 1. (a) Distribución del tamaño lateral de la muestra EOG de partida y (b) espectro de absorción de las muestras ECO.

Conclusiones

La técnica de exfoliación electroquímica permitió obtener GO con diferentes grados y tipos de oxidación, y su filtración a vacío controlado una adecuada formación de membranas. El tamaño lateral y porosidad de los materiales se han logrado modular adecuadamente, influyendo significativamente en su comportamiento de filtración.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación [RTI2018-098431-B-I00 (MCIU/AEI/FEDER, UE), PID2021-122248OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, UE), PID2021-125246OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER)] y Comunidad de Madrid [PEJ-2020-AI/IND-18302].

Referencias

[1] M. Bodzek, K. Konieczny, A. Kwiecinska-Mydlak, 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.

[2] D. F. Carrasco, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, An electrochemical route to holey graphene nanosheets for charge storage applications, Carbon, 2022; 195:57-68.

[3] 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.

Exploración de las condiciones de operación en el reformado en fase acuosa de plásticos

C. Ruiz-García, J.A. Baeza, A.S. Oliveira, S. Roldán, L. Calvo. M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química, C/Francisco Tomás y Valiente 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España.

josealberto.baeza@uam.es

Palabras clave: residuos plásticos, H_2, reformado en fase acuosa, Pt/C.

Introducción

Los plásticos han jugado un papel crucial en el desarrollo de las sociedades durante las últimas décadas debido, entre otras razones, a su alta empleabilidad, versatilidad, durabilidad y bajo coste. Sin embargo, el uso ampliamente extendido de plásticos a nivel global, junto con su baja degradabilidad está produciendo un enorme impacto ambiental debido a la masiva generación de residuos plásticos [1]. En 2020 en la Unión Europea, un 35% de los residuos plásticos fueron reciclados, un 42% fue valorizado energéticamente, y todavía un 23% almacenado en vertederos [2]. Por este motivo, es necesario desarrollar alternativas a la gestión tradicional de estos residuos plásticos que reduzca su impacto al ambiente. En el presente trabajo, se estudió una estrategia potencial para el tratamiento de residuos plásticos a través de su valorización mediante el reformado en fase acuosa (APR) para producir hidrógeno y otros gases valiosos.

Experimental

Se prepararon diferentes catalizadores mono- (Pt) y bimetálicos (PtPd y PtRh) por impregnación húmeda secuencial (1,5 – 3% p.), empleándose como soportes carbonosos dos negros de humo con diferentes características estructurales (NH250 y NH350) y un carbón activado (CA). La ratio metálica molar fue de 1 en el caso de los catalizadores bimetálicos. Tras la impregnación los catalizadores fueron secados (60 ºC, 12 h), calcinados (200 ºC, 2 h) y reducidos con H_2 (300 ºC, 2 h). Para su caracterización se empleó XPS, TEM y TPD-TPO. Las reacciones de APR se llevaron a cabo en reactores a presión discontinuos a temperaturas en el intervalo de 195 a 235 ºC, presión inicial de 5,5 bar, pH entre 3 y 12, y tiempos de reacción de 4 a 8 h. La carga de catalizador fue de entre 0,05 y 0,15 g, que se introdujo al reactor junto con el plástico y 15 mL de fase acuosa. Se emplearon como sustrato tres plásticos representativos, que fueron molidos en condiciones criogénicas y tamizados a un tamaño de partícula menor de 100 µm: polietileno, poliestireno y polietilentereftalato, empleándose este último para el estudio de la influencia de las condiciones de operación en el comportamiento catalítico como, por ejemplo, la temperatura, el pH y el tipo de fase metálica y de soporte catalítico. Los efluentes gaseosos de reacción se caracterizaron mediante GC/FID-TCD.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestra la superficie específica, así como el volumen de micro y mesoporo de los soportes catalíticos empleados. Entre los plásticos seleccionados, el polietilentereftalato fue el más favorable para ser reformado. En el caso del poliestireno tuvo lugar principalmente carbonización hidrotérmica y con el polietileno se observó competencia entre las reacciones de craqueo y APR. Por este motivo, el estudio de condiciones de operación se centró en el polietilentereftalato. La producción de H_2 mejoró con la temperatura de reacción hasta 235 °C, evidenciándose que el APR de los productos de hidrólisis de PET se ve favorecida a alta temperatura y compite con reacciones secundarias. El aumento del contenido de Pt en el catalizador, de 1,5% a 3% (peso), provocó un aumento de las reacciones de craqueo que redujo ligeramente la producción de H_2. El pH del medio de reacción inicial mostró una influencia menor, aunque un pH de 7 incrementó la producción de H_2, así como el uso como soporte del NH350, que podría deberse a la mayor superficie externa del ENS350 que permitiría una mejor accesibilidad del PET hidrolizado y los productos de degradación a las nanopartículas metálicas del catalizador. Sin embargo, el uso de CA, como soporte con una alta superficie específica, redujo la formación de H_2 de forma drástica, lo que podría atribuirse a su alta microporosidad, que dificultaría el contacto del PET hidrolizado y los productos de degradación con la fase metálica. Los catalizadores de Pt soportados sobre NH250 produjeron a 220 °C 5 mmol de H_2/g de plástico en reacciones de 4 h. La reutilización del catalizador en una segunda reacción de 4 h condujo a una caída del 80 % en la producción de H_2, de 5 a 1 mmol H_2/gPET, pero cuando el catalizador se usó en reacciones de 8 h, la producción de H_2 alcanzó los 10 mmol H_2/gPET. El análisis mediante TPO de mezclas físicas de PET y catalizador, así como del catalizador usado, permitieron observar en este último una pérdida de masa de un 5 % a aprox. 275 °C, indicativo de la deposición de productos de condensación/degradación de PET o coque, cuya deposición estaría asociada al proceso de enfriamiento y secado del catalizador, y que podría ser responsable de la pérdida dramática de producción de H_2 observada tras reutilizar el catalizador. Esta pérdida podría ser evitada mediante el uso del catalizador en reactores en continuo.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Tabla 1. Superficie específica y meso y microporosidad de los soportes empleados

Soporte	SS_{BET} (m^2/g)	Volumen de mesoporo (cm^3/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)
NH250	65	0,09	<0,001
NH350	770	0,74	0,12
CA	930	0,15	0,38

Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman el potencial de esta estrategia para transformar los residuos plásticos, especialmente el polietilentereftalato, en H_2, así como el buen comportamiento catalítico de catalizadores soportados en negros de humo en el proceso de valorización de plásticos. Asimismo, una probable causa de desactivación de los catalizadores en su uso en reactores en discontinuo se encuentra asociada a las etapas de enfriamiento y secado post-reacción, por lo que su uso en reactores en continuo resultaría muy prometedor.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la Comunidad de Madrid, a través del proyecto S2018/EMT-4344. C. Ruiz-García agradece al programa Horizonte 2020 de investigación e innovación de la Unión Europea un contrato Marie Skłodowska-Curie, 101064359. A.S. Oliveira agradece al Ministerio de Universidades, a través del plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia, y a la UAM, un contrato Margarita Salas (CA1/RSUE/2021-00836).

Referencias

[1] A.A. Horton, Plastic pollution: When do we know enough?, J. Hazard. Mater. 422 (2022) 126885.

[2] Plastics, The Facts: 2022. European Association of Plastics Manufacturers. https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/ (acceso el 12 de abril de 2023).

Producción de biohidrógeno mediante reformado en fase acuosa de corrientes residuales de biorrefinería

J. Justicia, J.A. Baeza, L. Calvo, F. Heras, M.A. Gilarranz

Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de Ingeniería Química. Ciudad Universitaria de Cantoblanco. 28040. Madrid.

fran.heras@uam.es

Palabras clave: rnegro de humo, reformado en fase acuosa, biohidrógeno, biorrefinería.

Introducción

El reformado en fase acuosa (APR) puede considerarse como un método interesante para la valorización a hidrógeno de la fracción acuosa de los bio-aceites (FAB) procedentes de la pirólisis de biomasa [1]. En este trabajo se evaluó la influencia de la composición de la FAB a través de diferentes casos que simulan diferentes biomasas y condiciones de operación utilizadas en la pirólisis, considerando levoglucosano (LV), ácido acético (AA), hidroxiacetona (HA) y furfural (FF) como componentes principales, y ácido fórmico (AF) y metanol (MT) como minoritarios [2].

Experimental

Los experimentos de APR se realizaron en un reactor discontinuo a presión (Berhof BR100) a 220oC y presión autógena (15 bar aprox.) durante 4h. El catalizador utilizado fue 3%w Pt soportado en negro de humo (ENSACO250). Los resultados fueron evaluados mediante conversión de materia orgánica (expresado como COT, XCOT), conversión de carbono a gases (CCgas) y composición del gas producido. La influencia de la composición de la FAB se estudió a través de 6 casos, con 1%w de contenido total de materia orgánica en agua (Tabla 1). Finalmente, se estudió la estabilidad del catalizador mediante su reutilización en 5 ciclos de reacción, usando la composición M6 como alimentación. El catalizador fresco y usado fue caracterizado mediante TEM, XPS y TGA.

Tabla 1. Composición de los casos modelo de FAB estudiados (%w)

	LV	AA	HA	FF	FA	MT
M1	0,25	0,25	0,25	0,25	-	-
M2	0,50	0,25	0,20	0,05	-	-
M3	0,36	0,36	0,16	0,11	-	-
M4	0,57	0,39	0,01	0,03	-	-
M5	0,50	0,20	0,20	0,05	0,05	
M6	0,50	0,20	0,20	0,04	0,04	0,02

Resultados y discusión

Para los casos M1 a M4, se obtuvieron valores relativamente similares de XCOT y CCgas, en los intervalos 60-77% y 38-52%, respectivamente, y una producción máxima de hidrógeno de 35 mmol/gTOCo (Figura 1). Sin embargo, este valor aumentó notablemente, hasta 40 mmol/gTOCo, para los casos M5 y, especialmente, M6, lo que sugiere que los componentes minoritarios presentan un efecto coadyuvante en el proceso de reformado en fase acuosa. En todos los casos, los productos secundarios mayoritarios fueron metano y propano, con una producción de 5 a 10 mmol/gTOCo.

Por otro lado (Figura 2), el catalizador demostró gran estabilidad, presentando CCgas constante y una muy leve disminución de X_{TOC}. La producción de H_2 presentó valores incluso superiores al inicial tras las 20h de uso. Sin embargo, se observó un acusado incremento transitorio durante los ciclos 2 y 3. A partir de XPS y TEM, no se observaron cambios ni en la relación Pt^{2+}/Pt^0 ni en el tamaño medio de partícula que pudieran relacionarse con este comportamiento. Por el contrario, las imágenes de TEM muestran una evolución en las partículas del metal desde una morfología poliédrica hacia otra globular, con mayor predominancia de sitios de baja coordinación que se relacionan frecuentemente con mayor actividad catalítica. Finalmente, esta mayor actividad se pierde a partir del ciclo 3 mediante la desactivación parcial del catalizador por deposición y condensación de productos de reacción sobre su superficie, según sugieren los resultados de TPD y TPO realizados.

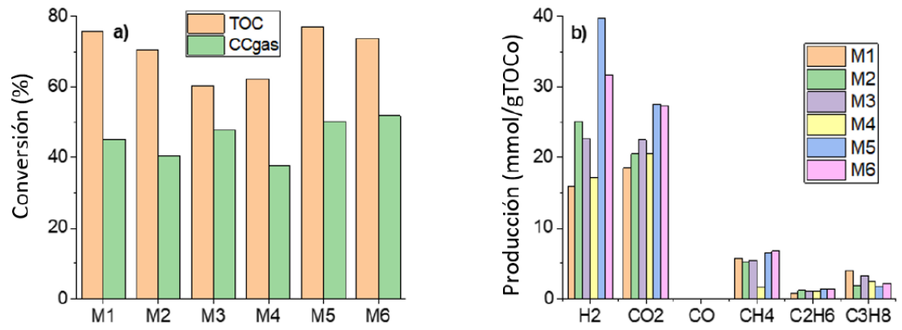


Figura 1. XTOC, CCgas y composición del gas de APR para los distintos casos modelo de FAB estudiados.

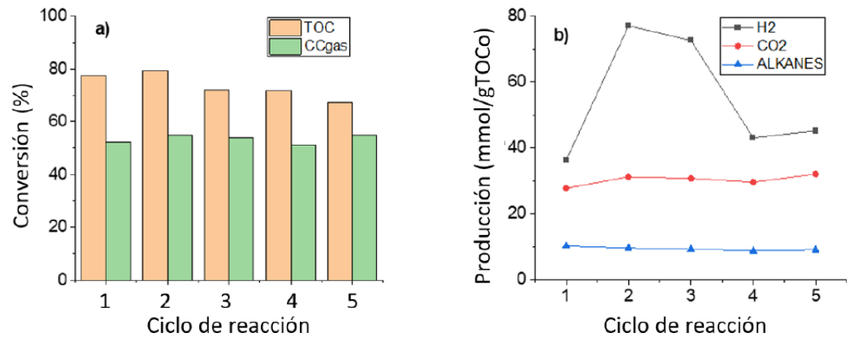


Figura 2. Resultados de APR del caso M5 durante 5 ciclos consecutivos de reacción.

Conclusiones

Los resultados de conversión de sustrato y producción de H_2 muestran el efecto positivo del ácido fórmico y el metanol (comunes en las FAB procedentes de biomasa lignocelulósica). Además, el catalizador estudiado resulta adecuado para el proceso de APR, presentando un buen rendimiento y elevada estabilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la red BIO3 (Comunidad de Madrid, P2018/EMT- 4344) y el proyecto HYDROCIRCLE (Ministerio de Ciencia e Innovación, TED2021-130054B-I00), así como las muestras de negro de humo suministradas por Imersys Graphite & Carbon. Jéssica Justicia agradece la financiación recibida del proyecto WASTEVALOR (Ministerio de Ciencia e Innovación, PID2019-108445RB-I00).

Referencias

[1] Justicia, J., Baeza, J. A., de Oliveira A.S. et al. Renew Energy, 2022; 199:895-907.

[2] Black, B.A., Michener, W.E., Ramirez, K.J. et al. ACS Sustainable Chem Eng, 2016; 4:6815-6827.

Influencia del control de pH mediante el uso de ácido sulfúrico en la reducción catalítica de nitrato

D. T. González, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 28049.

dydia.gonzalez@uam.es

Palabras clave: Reducción de NO_3^-, catalizador Pd-Cu, influencia pH, ácido sulfúrico.

Introducción

La contaminación por NO_3^- en aguas se ha visto incrementada en los últimos años debido al uso excesivo de fertilizantes nitrogenados, ganadería intensiva y vertido de aguas residuales. Su acumulación puede ocasionar problemas medioambientales y en la salud humana, por lo que es importante su eliminación para las aguas de consumo. La reducción catalítica es una técnica de eliminación de NO_3^- que consiste en su eliminación convirtiéndolo principalmente a N_2, mediante el uso de H_2 como agente reductor. El control del pH durante la reacción es uno de los factores más importantes que pueden afectar notablemente a la actividad y a la selectividad del proceso, por ello es necesario el uso de agentes controladores de pH. El CO_2 es el tampón más usado para controlar el pH durante las reacciones, no obstante, en un trabajo anterior se ha comprobado que favorece la aparición de HCO_3^- en el medio de reacción debido a su equilibrio en el agua [1]. Como se ha visto en diversos estudios, este anión influye negativamente en la reducción del NO_3^- debido a la competencia por adsorberse y reducirse en la superficie del catalizador [2]. Por esta razón, en el presente trabajo se propone el uso de H_2SO_4 como alternativa al uso del CO_2 durante las reacciones de reducción catalítica de NO_3^-.

Experimental

Se realizaron ensayos con un catalizador de Pd-Cu (5% p/p) soportado en negro de humo (ENS350) a distintos valores de pH (4,5-7,5). Los ensayos fueron realizados en un reactor batch encamisado a 30 ºC, 1 atm y burbujeando constantemente H2 (50 N mL/min) como agente reductor. La reacción se dio por iniciada cuando se inyectó una disolución concentrada de NO_3^- de modo que la concentración inicial fue de 100 mg/L. Para el control del pH se añadió de forma controlada una disolución 0,05 M de H_2SO_4 usando un titulador (Metrohm 809 Tritando) en el que se establece un valor de pH durante las 4 h de reacción. Durante la reacción se tomaron muestras líquidas que fueron filtradas y analizadas mediante cromatografía iónica para conocer concentraciones de NO_3^-, NO_2^- y NH_4^+. Además, la muestra tomada al final de la reacción se analizó mediante TXRF para analizar la presencia de metales lixiviados.

Resultados y discusión

Los ensayos realizados a distinto pH mostraron conversión completa de NO_3^- al final de la reacción, pero la actividad catalítica se vio afectada cuando se trabajó con los valores extremos de pH (4,5 y 7,5). Se puede observar en la Figura 1a que a los 60 min de reacción los ensayos con valores de pH entre 5,0-6,5 alcanzaron conversión total, mientras que con un pH de 4,5 y 7,5 la conversión de NO_3^- fue del 82 y 68 %, respectivamente. El descenso de actividad a valores de pH bajos puede estar asociado al alto contenido de H^+ en la superficie del catalizador, impidiendo la adsorción y reducción de NO_3^- [3]. Por otro lado, de manera similar a valores de pH altos la actividad se puede ver afectada por la acumulación de iones OH^- en la superficie del catalizador. Estos iones se pueden adsorber sobre los sitios activos de modo que dificulten la adsorción de NO_3^- en los sitios de Cu [4]. Solamente se observó presencia de Pd lixiviado en la muestra de la reacción realizada a pH 4,5 (0,26 mg/L). En el caso del Cu se produjo un incremento desde 0,05 mg/L para pH 4,5 hasta 0,29 mg/L para pH 7,5. El efecto que produce el aumento de las especies H^+ y OH^- en la superficie del catalizador está estrechamente relacionado con la selectividad del proceso, tal como se muestra en la Figura 1b, obteniéndose una mayor concentración de NH_4^+ en las reacciones en las que se vio impedida la adsorción del NO_3^-. La presencia de metales en el medio de reacción puede estar relacionada al uso de H2SO4, sobre todo para la reacción a pH 4,5 debido al mayor volumen de ácido utilizado para controlar el pH, sin embargo, representa una pérdida de carga metálica inferior al 5 %. El intervalo de pH más adecuado para trabajar con H_2SO_4 parece ser el relativo a 5,0-6,5 ya que ha mostrado una formación de NH_4^+ inferior a 10 mg/L. Posteriormente, en ensayos con aguas comerciales usando H_2SO_4 como agente controlador del pH se observaron conversiones cercanas a 100 %. Por lo que incluso en presencias de otros iones, como el propio HCO_3^-, el uso de H_2SO_4 se muestra como una buena alternativa para controlar el pH.

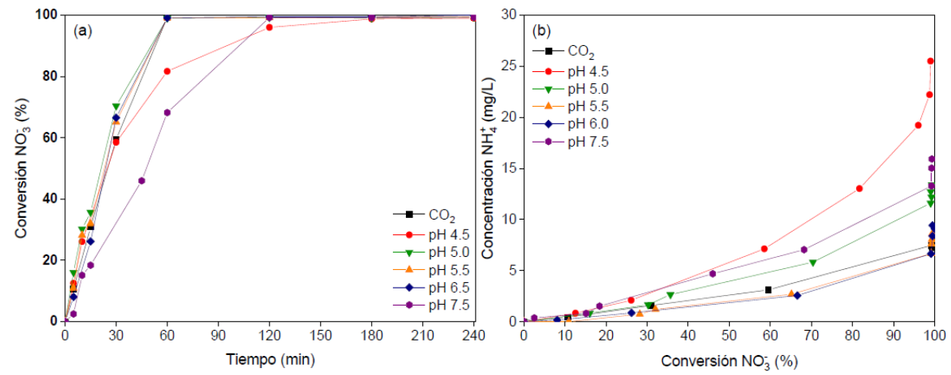


Figura 1. (a) Conversión de NO_3^- vs tiempo de reacción, (b) Concentración de NH_4^+ vs conversión de NO_3^- para diferentes valores de pH usando H_2SO_4 (0,05M) como agente controlador ($[NO_3^-]0$ = 100 mg/L, caudal de H_2: 50 N mL/min, 0.4 g/L de catalizador).

Conclusiones

El uso de H_2SO_4 como agente controlador de pH durante las reacciones de reducción de NO_3^- ha mostrado ser una buena alternativa al uso de CO_2. Se han obtenido conversiones completas de NO_3^- para el intervalo de pH entre 5,0 y 6,5 desde los 60 min de reacción, además de una formación de NH_4^+ por debajo de 10 mg/L. Además, incluso al usar un medio de reacción con alto contenido en HCO_3^- el catalizador mostró un comportamiento óptimo.

Agradecimientos

Los autores agradecen enormemente el apoyo de la Agencia Estatal de Investigación Española (AEI, RTI2018-098431-BI00, PID2021-122248OB-I00 y PRE-2019-088601) y por una beca de investigación a la Comunidad de Madrid por una beca de investigación (PEJ-2020-AI/AMB-17551).

Referencias

[1] D.T. Gonzalez, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, Journal of CO2 utilization, 72; 2023, 102494.

[2] I. Sanchis, E. Diaz, A.H. Pizarro, J.J Rodríguez, A.F. Mohedano, Sep Purif. Technol. 255; 2021, 117766.

[3] G. Tokazhanov, E. Ramazanova, S. Hamid, S. Bae, W. Lee, Chem. Eng. Journal, 384; 2020, 123252.

[4] G. Mendow, N.S. Veizaga, C.A. Querini, B.S. Sánchez, J. Env. Chem. Eng. 7; 2019, 102808.

Reactores catalíticos de membrana basados en carbón para la eliminación de nitrato en agua potable

A. Marí[1], J.A. Baeza[1], M. Pedrosa[2,3], O.S.G.P. Soares[2,3], L. Calvo[1], A.M.T. Silva[2,3], M.R.F Pereira[2,3], M.A. Gilarranz[1]

[1]Dpto. de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

[2]LSRE-LCM. Universidad de Oporto, Oporto, Portugal.

[3]ALiCE. Universidad de Oporto, Oporto, Portugal.

adrian.mari@uam.es

Palabras clave: catálisis, soportes de carbón, reducción de nitrato, reactor de membrana.

Introducción

Con el rápido desarrollo de la economía y la sociedad, el agua de lagos, ríos y acuíferos se ha visto contaminada degradando gravemente su calidad. Por ello, los oxoaniones como el NO_3^- han acaparado cierta atención, al estar presentes en las aguas de consumo. La reducción catalítica con H_2 surge como alternativa al tratamiento del agua potable dirigida a convertir el NO_3^- en N_2 gas inerte sin generar ningún residuo secundario. Sin embargo, la formación de NO_2^- y/o NH_4^+ ha sido hasta ahora su principal limitación evitando su uso práctico. Los reactores catalíticos de membrana (CMR) son una alternativa a los reactores convencionales tales como los de lecho fijo o discontinuo. Los CMR de flujo a través (FTCMR) son un tipo de reactores de permeabilidad no selectiva donde el flujo atraviesa directamente la membrana. En estos, el H_2 se solubiliza en la fase líquida antes de pasar por la membrana, evitando el contacto directo catalizador - H_2 gas.

En el presente trabajo, se ha estudiado el uso de membranas catalíticas basadas en materiales de carbono para la reducción de NO_3^- en un FTCMR, abordando la influencia de las condiciones de operación y la configuración del reactor.

Experimental

Se han elaborado catalizadores de Pd-Cu (2:1) al 5% p/p soportados sobre grafito (G), óxido de grafeno reducido (OGr), nanofibras de carbono (NFC), carbón activado (CA) y negros de humo (ENS250 y ENS350). Se han formado membranas catalíticas a partir de suspensiones por filtración al vacío sobre un filtro de polipropileno. Se ha llevado a cabo la reducción de 30 mg/L de NO_3^- en un reactor FTCMR (Figura 1a) empleando presiones parciales de H_2 de 0.17 a 0.5 controladas mediante la solubilización de mezclas CO_2/H_2 gas en un tanque de saturación previo (Figura 1b).

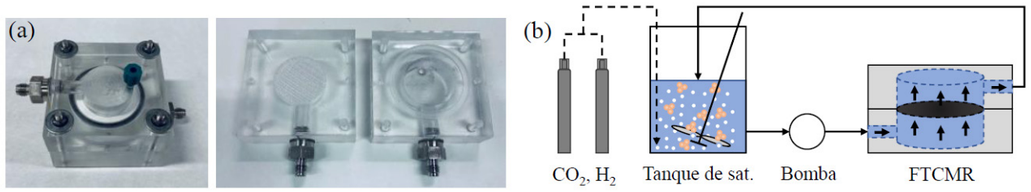


Figura 1. (a) FTCMR ensamblado y sin ensamblar y (b) esquema experimental.

Resultados y discusión

En la Figura 2 se observa que las membranas catalíticas basadas en Pd-Cu preparadas a partir de catalizadores en polvo y ensayadas en un FTCMR son activas en la reducción de NO_3^-, lo que constata el potencial de este enfoque para aplicaciones prácticas. Además, puede observarse que las membranas catalíticas que presentan un tamaño medio de nanopartículas elevado (Pd-Cu/G y Pd-Cu/ENS250) y/o soportados sobre materiales carbonosos con alta conductividad (ENS350), muestran un menor contenido amoniacal en el agua tratada. Este comportamiento puede ser debido a la baja prevalencia de sitios de baja coordinación que favorecen la sobrerreducción de las especies nitrogenadas adsorbidas en la superficie del catalizador [1], y a la mejor transferencia de carga en la interfase metal-soporte [2], limitando la producción de NH_4^+.

En la Figura 3, puede observarse que la configuración del FTCMR permite comprobar el comportamiento de los catalizadores con diferentes disponibilidades de H_2 en el medio de reacción, favoreciendo la optimización de las condiciones de operación para reducir la selectividad a NH_4^+ afectando levemente a la actividad. Este comportamiento también se ha observado con los catalizadores Pd-Cu/G y Pd-Cu/ENS250.

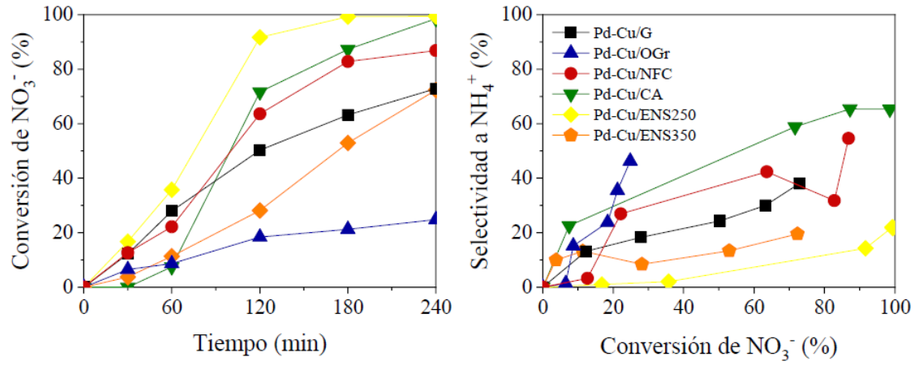


Figura 2. Conversión de NO_3^- vs. tiempo y selectividad a NH_4^+ vs. conversión de NO_3^-.

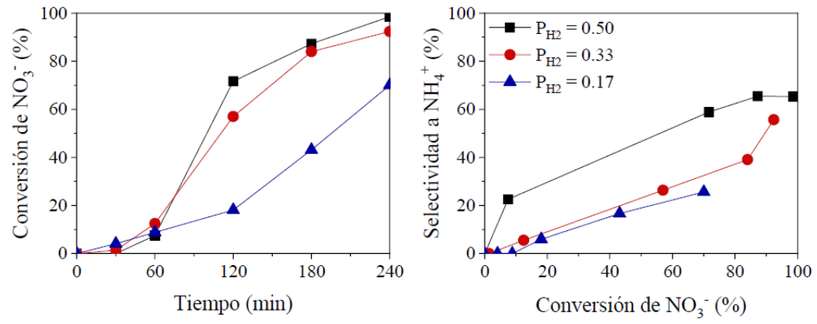


Figura 2. Efecto de la disponibilidad de H_2 en la conversión de NO_3^- y selectividad a NH_4^+ empleando el catalizador Pd-Cu/CA.

Conclusiones

Las membranas basadas en catalizadores en polvo han sido activas en la reducción catalítica de NO_3^- en un FTCMR, constatando el potencial de este tipo de reactores en la potabilización de aguas. Además, los catalizadores con tamaño de nanopartícula elevado y/o soportados sobre materiales de alta conductividad han mostrado un bajo contenido de NH_4^+ en las aguas tratadas. También, ha sido posible reducir la selectividad a NH_4^+ limitando la llegada de H_2 al catalizador, con una leve afección en la actividad catalítica.

Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación (RTI2018-098431-BI00, PRE-2019-088601, PID2021-122248OB-I00), Fundação para a Ciência e a Tecnologia (LA/P/0045/2020, UIDB/50020/2020, UIDP/50020/2020) y el proyecto NORTE-01-0145-FEDER-000069.

Referencias

[1] Chinthaginjala, J. K., & Lefferts, L., Support effect on selectivity of nitrite reduction in water. Applied catalysis B: environmental, 2010; 101(1-2):144-149.

[2] Rao, R. G., Blume, R., Hansen, T. W., Fuentes, E., Dreyer, K., Moldovan, S., Ersen, O., Hibbitts, D. D., Chabal, Y. J., Schlögl, R., Tessonnier, J. P., Interfacial charge distributions in carbon-supported palladium catalysts. Nature Communications, 2017; 8(1):1-10.

Adsorción/desorción de galio e indio empleando materiales carbonosos

N. Conte[1], J.M. Gómez[1], M. Lobete[1], E. Díez[1], A. Rodríguez[1], L. Castro[2], J.A. Muñoz[2]

[1]Grupo Catálisis y Procesos de Separación.

[2]Grupo Preparación y Degradación de Materiales. Departamento de Ingeniería Química y de Materiales. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.

nconte@ucm.es

Palabras clave: LED, galio, indio, adsorción.

Introducción

La Unión Europea, con el objetivo de incentivar su economía y preservar el medio ambiente, ha seleccionado un grupo de materiales, conocidos como Materias Primas Críticas, por su importancia estratégica, bajas tasas de reciclado y propiedades únicas [1]. El galio y el indio pertenecen a esta categoría, debido a sus propiedades como semiconductores en la fabricación de lámparas LEDs (light-emitting-diodes). La tecnología LED permite un mayor ahorro energético por su alta eficiencia, durabilidad, menor tamaño y peso [2]. Se prevé que dicha tecnología alcance un nivel de penetración de mercado del 95% para 2025 [3], lo cual provocará una mayor generación de residuos de este tipo, incluidos dentro de la categoría de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEEs). La recuperación de estos metales estratégicos de los residuos se torna crucial. Entre las diversas técnicas existentes, la adsorción destaca por su eficacia para concentraciones bajas y la purificación de aguas contaminadas por estos metales. Por ello, se emplearán diferentes materiales carbonosos como adsorbentes de Ga^{3+} e In^{3+}.

Experimental

Diversos materiales carbonosos (carbón activado mesoporoso, carbón F-400, bagazo de malta de cebada, posos de café y cáscaras de cacahuete) se emplearon como adsorbentes. Los experimentos de adsorción se han llevado a cabo en discontinuo, empleando una placa agitadora con control de temperatura. La separación de fases se ha llevado a cabo mediante filtración. La concentración de las muestras se ha analizado mediante espectroscopia de absorción atómica. Para la caracterización de los adsorbentes escogidos se ha empleado el análisis FTIR, termogravimetrías y determinación de propiedades texturales mediante isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

Resultados y discusión

Con los adsorbentes disponibles se realizaron pruebas iniciales de adsorción en discontinuo y por separado ($[Ga^{3+}]$ = 20 mg/L, $[In^{3+}]$ = 20 mg/L, dosis = 5 g/L, T = 25ºC, tiempo = 24 h) en las que se apreció que para la adsorción de galio el mejor adsorbente fue el carbón activado mesoporoso (q_{Ga} = 2.4 mg/g, eliminación = 82%). Para el indio, el bagazo precarbonizado logró una eliminación casi total del indio en disolución (99%), con una capacidad de adsorción de 3 mg/g. Por ello, fueron los seleccionados para los estudios posteriores.

El análisis textural determinó el carácter mesoporoso del carbón activado sintetizado, con una S_{BET} de 354 m^2/g con un 82% de superficie mesoporosa (tamaño de poro medio situado en 250 Å). El análisis FTIR mostró la existencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado, como grupos carboxilo, carbonilo y sobre todo fenólicos. Por otro lado en el bagazo de cebada se observaron grupos tipo fenol, anillos aromáticos y alifáticos, que forman parte de su estructura lignocelulósica. Estos grupos, especialmente los oxigenados, proporcionan la densidad de carga negativa esencial para la adsorción de cationes metálicos.

La velocidad de adsorción se analizó mediante la obtención de cinéticas de adsorción. Se observó que el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio fue similar para ambos adsorbentes, en torno a las 24 h. Las isotermas de adsorción en el equilibrio fueron ajustadas a diferentes modelos (Langmuir y Freundlich), siendo el modelo de Langmuir el que mejor ajuste de los datos experimentales mostró (adsorción en monocapa). La isoterma de Ga^{3+} y la de In^{3+} se asemejaron a una isoterma tipo L2 según la clasificación de Giles, el número de centros activos va disminuyendo hasta alcanzar un punto de saturación. Por último, la selectividad de los adsorbentes empleados fue estudiada con disoluciones bimetálicas de Ga – In. Ninguno de los adsorbentes fue especialmente selectivo, pero alcanzaron eliminaciones de entre el 70 y el 100% de los metales en disolución, con capacidades de adsorción conjunta de 13.4 mg/g y 15.8 mg/g para el carbón activado y el bagazo, respectivamente. La desorción se llevó a cabo con el HF residual de la etapa de lavado en la síntesis del carbón mesoporoso. Se logró recuperar entre el 60% de los metales adsorbidos en el carbón activado y entre el 70 – 80% de los metales adsorbidos en el bagazo.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

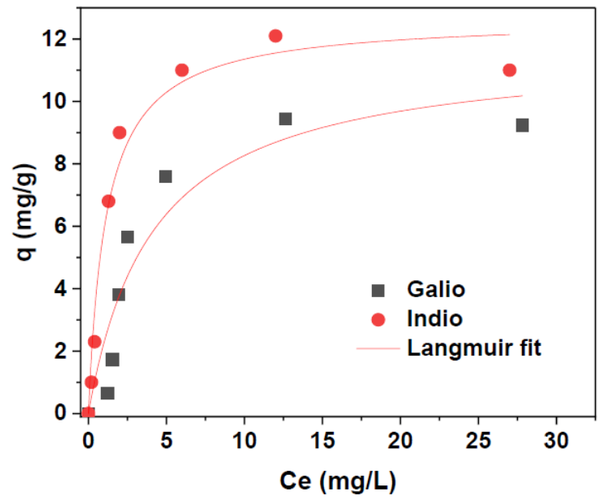


Figura 1. Isotermas de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} en carbón activo y bagazo, respectivamente.

Conclusiones

El carbón mesoporoso activado y el bagazo de malta de cebada han probado ser adsorbentes efectivos de galio e indio, respectivamente, alcanzando elevadas tasas de eliminación (70 – 98%) con dosis bajas (2.5 g/L). Se ha observado escasa selectividad entre dichos metales, pero con altas tasas de eliminación en disoluciones bimetálicas. El HF recuperado de la síntesis del carbón mesoporoso ha servido para conseguir una eficaz desorción y recuperación de los metales adsorbidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Ciencia e Innovación de España por la concesión del proyecto PID2021-125797OB-I00. Agradecimientos a la fábrica de cerveza artesanal Cherry Below Brewery – 90 varas y al CAI de Espectroscopía y Correlación de la UCM por la ayuda en la caracterización de las muestras.

Referencias

[1] G. Blengini, C. Latunussa, U. Eynard, C. Matos, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report, 2020. https://doi.org/10.2873/11619.

[2] T.R. Martins, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, Innovative method for the recycling of end-of-life LED bulbs by mechanical processing, Resources, Conservation and Recycling. 161 (2020) 104875. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104875.

[3] J.S. Nikulski, M. Ritthoff, N. von Gries, The Potential and Limitations of Critical Raw Material Recycling: The Case of LED Lamps, Resources. 10 (2021) 37. https://doi.org/10.3390/resources10040037.

An efficient heterogeneous adsorbent based on highly dispersed $CuFe_2O_4$ nanoparticles on activated carbon for deep oxidative desulfurization in gas stream

M.Abid, M. Martínez Escandell, J. Silvestre-Albero

Inorganic chemistry department, University of Alicante, Alicante, Spain.

abidmeriem095@gmail.com

Palabras clave: $CuFe_2O_4$, H_2S removal, catalytic oxidation, adsorption, activated carbon.

Introduction

Hydrogen sulfide (H_2S) is a pollutant of high toxicity and corrosivity that inevitably is present in an atmosphere as a result of natural and anthropogenic processes. Its sources include anaerobic digestion, geothermal or volcano eruptions, and oil refineries.it is extremely necessary to develop an efficient technology for capturing and reducing their impact on the environment [1].

Room-temperature hydrogen sulfide catalytic oxidation into elemental sulfur based on porous carbon materials is considered as a promising strategy to address H_2S at low concentrations. Activated carbon is an exemplary support that has been used as a catalyst for the desulfurization process, Furthermore, it has proven that the desulfurization performance can be further enhanced by loading metal oxides on the activated carbon matrix. the resulting materials have both active phases with developed porosity, which can combine both physical adsorption and catalytic oxidation phenomena thereby improving the hydrogen sulfide removal by dissociation of H_2S. [2]

Experimental

Adsorbents with different loadings of $CuFe_2O_4$ (5 wt%, 10 wt%, and 20 wt%) were prepared using a wet impregnation method followed by a calcination process under spesific conditions. the adsorbents materials obtained were characterized using N_2 adsorption at 77 K, XRD, XPS, SEM-EDX, and Raman spectroscopy.

The H_2S breakthrough capacity measurements were performed at room temperature using a fixed-bed column by removing H_2S from the mixed gases containing H_2S and N_2.

Results and discussion

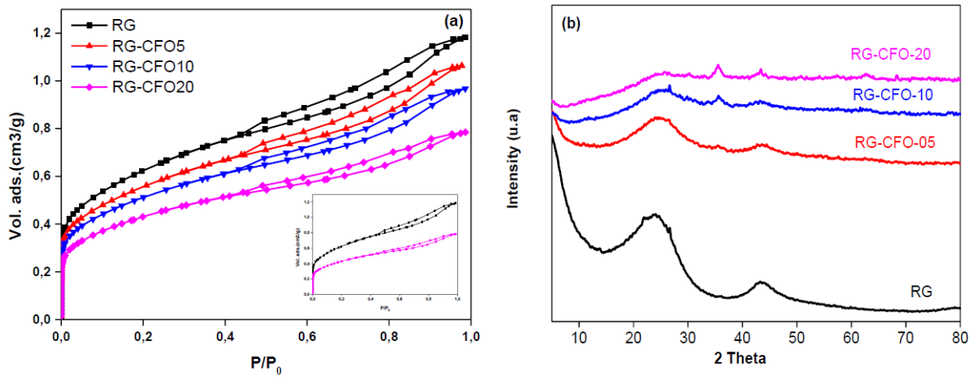


Figure 1. (a) N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 k and (b) XRD pattern of the adsorbents.

Figure 1a show the nitrogen adsorption / desorption isotherms at 77 K for all carbon materials. The virgin carbon (RG) and RG-CFO-X sorbents show a mixed type I and IV isotherm with a hysteresis loop, according to the IUPAC classification. where the dispersion of $CuFe_2O_4$ on RG resulted in a decrease in the surface area and total pore volumes.

Figure 1b shows two obvious diffraction peaks corresponding to the (022) and (100) planes at 23º and 43º were contributed to amorphous AC. After supporting $CuFe_2O_4$, these two broad diffraction peaks become weak, together with some new diffraction peaks corresponding to a spinel-structured $CuFe_2O_4$.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

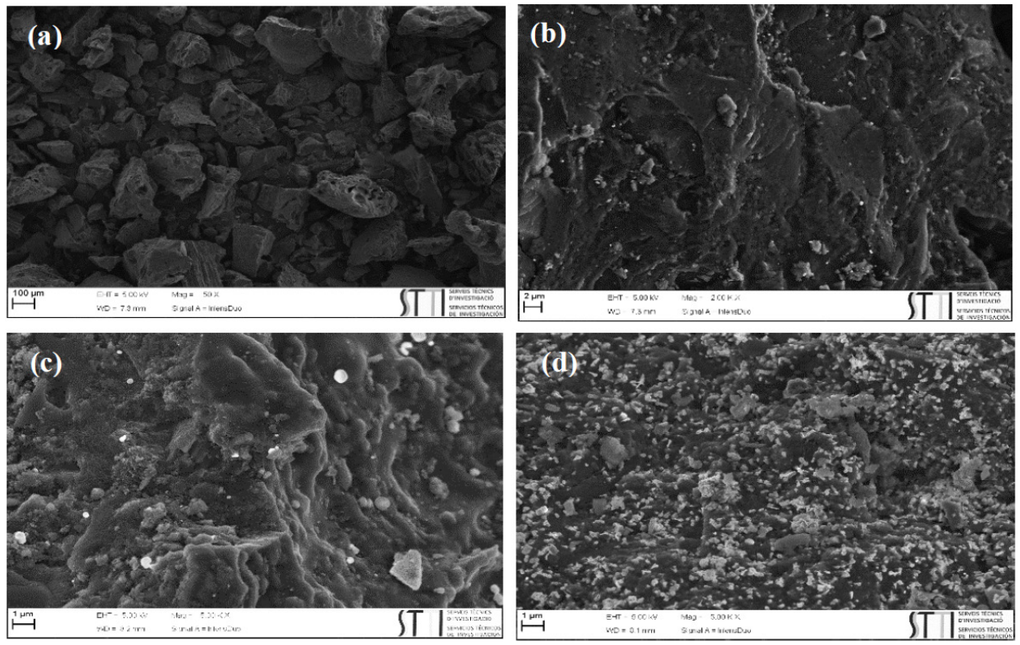


Figure 2. SEM images of (a) RG, and the modified carbons (b) RG-CFO-5, (c) RG-CFO-10, and (d) RG-CFO-20.

Figure 2a shows the image of AC support before $CuFe_2O_4$ modification, the original carbon is bulk material with a 3D-structure and irregular morphology. After loading $CuFe_2O_4$, the morphology of the support remains undistorted, and $CuFe_2O_4$ grains with irregular shapes are well dispersed onto the AC support (shown in Figure 2 (b, d)).

Conclusiones

A new carbon modification procedure based on the deposition of $CuFe_2O_4$ in the carbon pore system resulted in efficient air desulfurization adsorbents capable to remove large quantities of H_2S at ambient conditions.

The highly dispersed $CuFe_2O_4$ phase was deposited in the mesopores of the carbon matrix. Its introduction, besides decreasing the porosity, affected the carbon matrix microstructure.

Referencias

[1] L. Carrera, F. Springer, G. Lipeme-Kouyi, P. Buffiere. A review of sulfide emissions in sewer networks: Overall approach and systemic modelling, Water Sci. Technol. 73, (2015) 1231-1242.

[2] S. Bashkova et al, Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen, Carbon. 45, (2007) 1354-1363.

Valorización de residuos de biomasa lignocelulósica para la preparación de catalizadores para la producción de hidrógeno

P. Riquelme-García, J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Cazorla-Amorós

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado99, Alicante, E-03080, España.

paula.riquelme@ua.es

Palabras clave: valorización de biomasa, producción de hidrógeno, catalizadores heterogéneos, ácido fórmico.

Introducción

La valorización de residuos de biomasa para la preparación de productos de alto valor añadido está alineada con los principios de la economía circular. Muchos de los procesos de valorización de biomasa se centran en la obtención de productos líquidos y gaseosos, pero la preparación de productos sólidos está recibiendo mucha atención en los últimos años. Este trabajo está centrado en la preparación de catalizadores, basados en nanopartículas metálicas y soportes carbonosos obtenidos a partir de residuos de biomasa lignocelulósica, para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición del ácido fórmico (HCOOH). Este se considera actualmente una opción muy prometedora frente a los métodos de almacenamiento de hidrógeno convencionales, tanto por sus propiedades como por su elevado contenido en hidrógeno. La descomposición del ácido fórmico puede tener lugar mediante dos vías de reacción: a) la reacción de deshidrogenación ($HCOOH \leftrightarrow CO_2 + H_2$); b) la reacción de deshidratación ($HCOOH \leftrightarrow CO + H_2O$)[1]. Por tanto, es necesario diseñar catalizadores que sean selectivos hacia la reacción de deshidrogenación, evitando así la producción de CO y maximizando la eficiencia del catalizador hacia la producción de H_2. En este trabajo, se ha estudiado el comportamiento catalítico de catalizadores basados en nanopartículas de Pd modificadas con Ag y Co soportadas en carbones activados preparados a partir de residuos de cáscara de almendra. El efecto de las propiedades del soporte se ha estudiado también incorporando grupos funcionales nitrogenados. Se ha visto que la composición de las fases metálicas y del soporte juega un papel muy importante en el comportamiento catalítico de los materiales estudiados.

Experimental

Los soportes carbonosos preparados a partir de residuos de cáscara de almendra se prepararon mediante carbonización hidrotermal asistida por H_3PO_4. El tratamiento hidrotermal se llevó a cabo a 200 ºC durante 6 h y, tras él, las muestras se activaron térmicamente a 450 ºC durante 2 h. Seguidamente, los carbones activados (AS) se lavaron con agua destilada y se secaron. Además, los carbones activados se modificaron mediante funcionalización con grupos nitrogenados (N-AS). En este trabajo se prepararon catalizadores de Pd, PdAg, PdCo y PdAgCo con un contenido nominal de 1% en peso de Pd soportados en AS y N-AS mediante un método convencional de impregnación en exceso de humedad. Para ello, los precursores metálicos ($Pd(OAc)_2$, $Ag(NO_3)$ y $Co(NO_3)_2$) se mezclaron con los soportes carbonosos dispersos en acetona agitando durante 2 h y, posteriormente, se realizó una reducción de las fases metálicas añadiendo NaBH4. A continuación, los catalizadores se filtraron y se secaron. Las propiedades de los catalizadores se estudiaron mediante técnicas fisicoquímicas y su comportamiento catalítico en la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico en fase líquida a 75 ºC, se evaluó registrando el volumen de gas generado a tiempos fijos de reacción.

Resultados y discusión

Los catalizadores preparados presentan un contenido metálico cercano al contenido nominal. Las micrografías TEM (Figura 1a) ponen de manifiesto que las nanopartículas metálicas poseen un tamaño medio pequeño (2.8-5.0 nm) y una buena dispersión sobre el soporte. Se ha observado que la incorporación de nitrógeno en los catalizadores favorece la formación de nanopartículas más pequeñas para todas las composiciones metálicas estudiadas. Los resultados de las medidas de gas generado a los 30 min de reacción (Figura 1b) muestran la mejor actividad de los catalizadores soportados en N-AS, resaltando así la influencia del soporte en la actividad catalítica. Además, se ha observado que la incorporación de metales como la Ag y el Co mejora significativamente la actividad catalítica frente al catalizador monometálico de Pd, obteniéndose el mejor comportamiento para el catalizador trimetálico de PdAgCo.

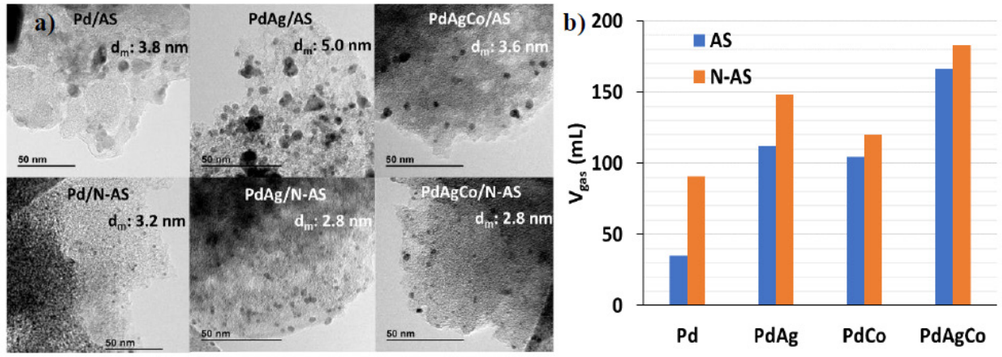


Figura 1. a) Micrografías TEM y tamaño de partícula medio de los catalizadores b) Volúmenes de gas (H_2 + CO_2) a los 30 min de reacción.

Conclusiones

En este trabajo se han preparado catalizadores basados en nanopartículas de Pd y modificados con Ag y Co soportados en materiales carbonosos preparados a partir de residuos de biomasa, los cuales se han empleado en la deshidrogenación de HCOOH en fase líquida. Los resultados de la actividad catalítica registrados a 75 ºC ponen de manifiesto que tanto la composición de las fases metálicas como la presencia de grupos funcionales de nitrógeno juegan un papel muy importante en el comportamiento catalítico de los materiales estudiados. El catalizador trimetálico PdAgCo soportado sobre el carbón N-AS es el que presenta el comportamiento más prometedor entre todos los catalizadores estudiados.

Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto TED2021-131324B-C22, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “NextGenerationEU”/PRTR. Los autores agradecen también al proyecto PID2021-123079OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "FEDER A way of making Europe". MNG agradece el contrato Ramón y Cajal (RYC2021-034199-I) financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea «NextGenerationEU»/PRTR».

Referencias

[1] J. Chaparro-Garnica, M. Navlani-García, D. Salinas-Torres, A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Efficient production of hydrogen from a valuable CO2-derived molecule: Formic acid dehydrogenation boosted by biomass waste-derived catalysts, Fuel, 2022, 320.

Materiales carbonosos híbridos obtenidos por cabonización hidrotermal. Adsorción de torio

M. Adame-Pereira[1], C.J. Durán-Valle[2], C. Fernández-González[1], M.P. Rubio-Montero[3]

[1]Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz (España).

[2]IACYS, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz (España).

[3]Departamento de Física Aplicada. Universidad de Extremadura, Avda. Santa Teresa de Jornet, 38, 06800 Mérida (España).

martaap@unex.es

Palabras clave: torio, adsorción, carbón hidrotermal, descontaminación de aguas.

Introducción

El proceso de carbonización hidrotermal (HTC) ha generado un gran interés en los últimos años [1], debido a que se trata de un método ecológico para obtener materiales carbonosos. HTC presenta una serie de ventajas como la sencillez y las bajas temperaturas de operación en comparación con procesos convencionales como la pirólisis y la gasificación. Los materiales carbonosos obtenidos se caracterizan por un bajo desarrollo de la porosidad, acidez y un gran número de grupos superficiales, y se han utilizado como adsorbentes para la eliminación de contaminantes de todo tipo, pero son especialmente adecuados para eliminar metales pesados [2]. El objetivo de este trabajo es obtener un adsorbente recubriendo un carbón activado de gran superficie con un carbón hidrotermal para ver si es posible obtener una combinación de las propiedades de ambos materiales. Como aplicación, se probaron los materiales carbonosos preparados en la adsorción de torio, que es un metal pesado tóxico cuya liberación al medio ambiente supone un riesgo para la salud humana y de otros organismos vivos [3].

Experimental

Los carbones híbridos han sido preparados por carbonización hidrotermal, mezclando 4, 8 o 12 g de un carbón activado comercial (Norit RX-3 Extra, CA) y 50 mL de una disolución de sacarosa de concentración 0,01, 0,05 o 0,10 g L^{-1} (CT/CAx), calentando a 160-200 ºC durante 10-20 h. Además, se prepararon dos carbones, uno a partir de CA por tratamiento hidrotermal con 50 mL de agua destilada (CAHT) y otro sólo con sacarosa (CHT). Los productos obtenidos se han caracterizado mediante análisis elemental, análisis térmico, SEM, adsorción física de N2 a -196 ºC, FT-IR, pH_{pcc} y grupos ácidos y básicos. La adsorción se ha estudiado desde el punto de vista de la cinética y el equilibrio de adsorción utilizando una disolución de torio de 10 mg L-1 y una cantidad de adsorbente de 200 mg y 40 mg respectivamente.

Resultados y discusión

A partir de las isotermas de adsorción de N2 a -196 ºC se han obtenido los valores de la superficie aparente de BET (S_{BET}) y los volúmenes de poros (V_{DR}, V_{me} y V_{total}). De acuerdo con los datos, la carbonización hidrotermal de CA aumentó la S_{BET} de los adsorbentes preparados, variando según CHT (27 m^2 g^{-1}) < CA (1026 m^2 g^{-1}) < CAHT (1145 m^2 g^{-1}) < CT/CA17 (1298 m^2 g^{-1}). Los valores más elevados de los volúmenes de poro corresponden a CT/CA17 (V_{DR} = 0,617 cm^3 g^{-1}, V_{me} = 0,234 cm^3 g^{-1} y V_{total} = 0,845 cm^3 g^{-1}). El estudio de las propiedades ácidas y básicas indica que los carbones preparados son ligeramente básicos, a excepción de CHT que es fuertemente ácido, variando de menor a mayor basicidad según el orden CAHT < CA < CT/CA17. En cuanto a la estructura química de la superficie, el tratamiento hidrotermal de CA redujo el contenido de oxígeno al obtener CAHT, dejando menos grupos funcionales en la superficie. CHT posee un elevado contenido de oxígeno. En la obtención de CT/CA17 se degradaron más grupos básicos y aumentó la cantidad de grupos ácidos. Las cinéticas de adsorción de torio son rápidas, si bien se observan notables diferencias en la cantidad retenida en el equilibrio. En cuanto a las isotermas de adsorción, la cantidad de torio retenida en el equilibrio es mayor con CT/CA17 que con CA. Además, la cantidad de torio adsorbida en función de la temperatura se mejoró en un amplio rango (Figura 1).

Conclusiones

El tratamiento hidrotermal de CA con sacarosa mejora sus propiedades adsorbentes. La estructura química de la superficie cambia aumentando el número de grupos ácidos y reduciéndose los grupos funcionales básicos. Estas diferencias influyen sobre el proceso de adsorción de torio en disolución.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

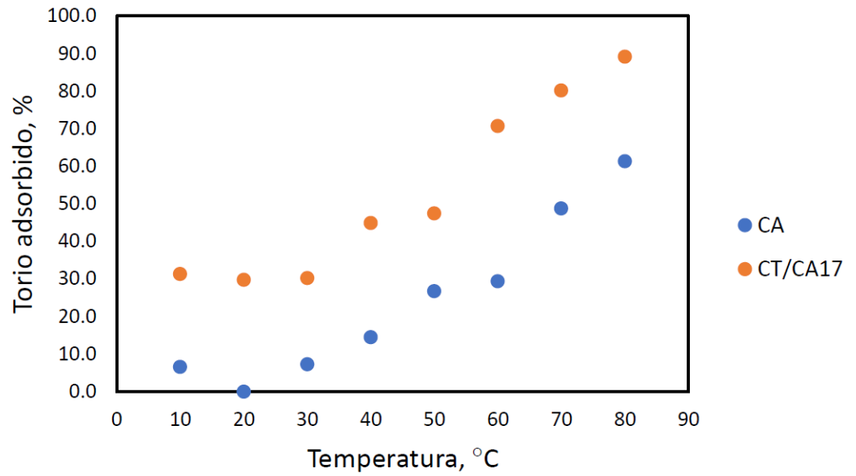


Figura 1. Influencia de la temperatura en la adsorción de torio para las muestras seleccionadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Extremadura la ayuda económica recibida (IB20026, GR21020 y GR21107), cofinanciada con fondos FEDER, a Grupos de Investigación.

Referencias

[1] Titirici MM, White RJ, Falco C, Sevilla M, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, Energy Environ Sci, 2012, 5:6796-6822.

[2] CJ Durán-Valle, AB Botet-Jiménez, D Omenat-Morán, Hydrothermal Carbonisation: An Eco-Friendly Method for the Production of Carbon Adsorbents, En: Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE (Eds.), Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, Cham, 2017, pp. 77-108.

[3] Kütahyalı C, Eral M, Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: Kinetic and thermodynamic aspects, J Nucl Mater, 2010, 396:251-256.

Preparación y caracterización de carbones obtenidos por carbonización hidrotermal. Adsorción de uranio

M. Adame-Pereira[1], C.J. Durán-Valle[2], C. Fernández-González[1], M.P. Rubio-Montero[3]

[1]Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz (España).

[2]IACYS, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz (España).

[3]Departamento de Física Aplicada. Universidad de Extremadura, Avda. Santa Teresa de Jornet, 38, 06800 Mérida (España).

martaap@unex.es

Palabras clave: uranio, adsorción, carbón hidrotermal, descontaminación de aguas.

Introducción

La carbonización hidrotermal, que en los últimos años ha recibido una gran atención, es una técnica de conversión termoquímica a temperaturas moderadas que utiliza materiales ricos en carbono y agua subcrítica para obtener productos carbonosos de forma respetuosa con el medio ambiente. Este proceso confiere al carbón un alto contenido de grupos funcionales oxigenados [1]. El carbón activado es un adsorbente muy estudiado que se caracteriza por tener una estructura porosa bien desarrollada, superficie hidrófoba y carácter generalmente alcalino [2]. El objetivo de este estudio es obtener un adsorbente recubriendo un carbón activado de gran superficie con un carbón hidrotermal para ver si es posible obtener una combinación de las propiedades de ambos materiales. Como una posible aplicación, las muestras seleccionadas se ensayaron en la adsorción de uranio en disolución acuosa. El uranio es el metal más pesado de la naturaleza y es un contaminante radiactivo y tóxico. Además, su presencia como material radiactivo natural produce aumentos locales de su concentración debido a algunas actividades industriales. Concretamente, el uranio se usa principalmente en la obtención de energía nuclear por lo que grandes cantidades de este elemento han entrado en el medio ambiente representando una amenaza para suelos y aguas y por ende para el ser humano [3].

Experimental

La preparación de los carbones (CT/CAx) a partir de un carbón comercial Norit RX-3 Extra (CA) se ha llevado a cabo mediante tratamiento hidrotermal del material utilizando 4, 8 o 12 g de CA y 50 mL de una disolución de sacarosa de concentración conocida (0,01, 0,05 o 0,10 g L^{-1}), calentando a temperaturas comprendidas entre 160 y 200 ºC a tres tiempos distintos (10, 15 y 20 h). Además, con fines comparativos se prepararon dos carbones, un carbón hidrotermal de CA con 50 mL de agua destilada (CAHT) y otro carbón sólo con sacarosa (CHT). Las muestras obtenidas se han caracterizado desde el punto de vista de la composición química, morfología, textura porosa, grupos funcionales superficiales, carácter ácido-base de su superficie, etc. Tras la preparación de las muestras, con algunas de ellas previamente seleccionadas, se han llevado a cabo las experiencias de adsorción de uranio en disolución acuosa.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en este estudio ponen de manifiesto que con el tratamiento hidrotermal de CA se consiguen desarrollar las estructuras micro- y mesoporosas, sobre todo cuando se utiliza una disolución de sacarosa. El desarrollo de la porosidad en CHT es escaso. Así, para CT/CA17 S_{BET} = 1297,5 $m^2\ g^{-1}$, V_{DR} = 0,617 $cm^3\ g^{-1}$, V_{me} = 0,234 $cm^3\ g^{-1}$ y Vtotal = 0,845 $cm^3\ g^{-1}$, mientras que para CA S_{BET} = 1025,5 $m^2\ g^{-1}$, V_{DR} = 0,498 $cm^3\ g^{-1}$, V_{me} = 0,145 $cm^3\ g^{-1}$ y V_{total} = 0,668 $cm^3\ g^{-1}$. En cuanto a la química de la superficie, el tratamiento hidrotermal de CA disminuyó el contenido de oxígeno en CAHT, dejando menos grupos funcionales en la superficie. Sin embargo, en CHT el contenido de oxígeno aumentó, que era el objetivo de la síntesis. Además, tanto en CAHT como en CT/CA17 disminuyeron los grupos básicos y aumentaron los grupos ácidos con respecto a CA.

En la adsorción de uranio en disolución acuosa con las muestras CA y CT/CA17, se ha observado que en la cinética el tiempo de equilibrio se alcanza ≈ 8 h, si bien la cantidad de adsorbato retenida en el equilibrio es del 41,6% para CA y del 94,5% para CT/CA17 de la cantidad inicial. Además, la adsorción mejoró para el pH más elevado del rango de pH estudiado. En el estudio de la influencia de la temperatura sobre la adsorción se observó que para las temperaturas más elevadas la adsorción de torio para CA disminuía, caso contrario ocurría con CT/CA17 donde la adsorción estaba favorecida.

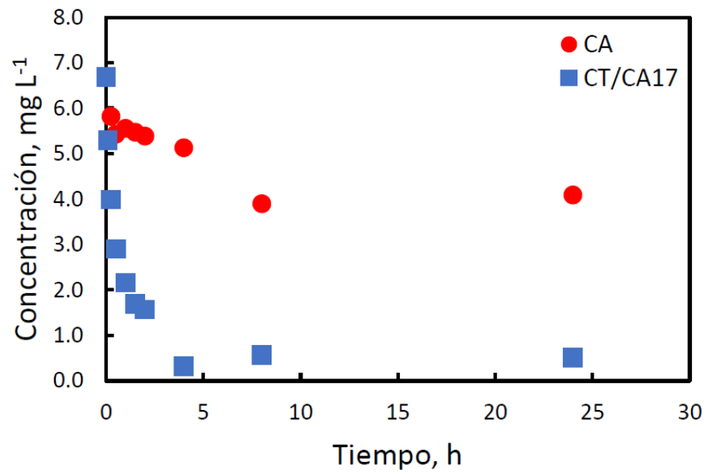


Figura 1. Cinética de adsorción de torio.

Conclusiones

Partiendo de un carbón activado comercial y recubriéndolo con un carbón hidrotermal generado in situ se ha conseguido preparar un adsorbente con las propiedades combinadas de ambos materiales mejorando las propiedades texturales y químico superficiales. En relación con el comportamiento adsorbente de las muestras en el proceso de adsorción de uranio en disolución acuosa, dichas propiedades, ha permitido favorecer la cinética y el equilibrio del proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Extremadura la ayuda económica recibida (IB20026, GR21020 y GR21107), cofinanciada con fondos FEDER, a Grupos de Investigación.

Referencias

[1] Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan MP, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, Chem Eng J, 2016, 283:79-805.

[2] Jeguirim M, Belhachemi M, Limousy L, Bennici S, Adsorption/Reduction of Nitrogen Dioxide on Activated Carbons: Textural Properties versus Surface Chemistry – A Review, Chem Eng J, 2018, 347:493–504.

[3] Caccin M, Giacobbo F, Da Ros M, Besozzi L, Mariani M, Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon, J Radioanal Nucl Chem, 2013, 297:9-18.

Preparación de carbamatos a partir de aminas aromáticas mediante catálisis heterogénea

C. J. Durán-Valle, J. C. Benavente, R. Pardo-Botello, P. Cintas y R. F. Martínez

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias, e Instituto Universitario de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad, (IACYS), Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas s/n, 06006-Badajoz, Spain.

carlosdv@unex.es

Palabras clave: ucatálisis heterogénea, arilaminas, carbón activado, carbamatos.

Introducción

El desarrollo de métodos selectivos para la protección y desprotección de grupos funcionales sigue siendo una herramienta importante en la síntesis de moléculas polifuncionales. Entre estos métodos, la protección del grupo amino en forma de carbamato es ampliamente utilizada en estrategias sintéticas ya que permite recuperar la funcionalidad original en condiciones suaves. La utilización de catalizadores heterogéneos en estas reacciones de protección permite mejorar notablemente la selectividad y el rendimiento, a la vez que reducen el impacto ambiental.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de diferentes catalizadores ácidos y básicos heterogéneos en la reacción de formación de carbamatos de terc-butilo derivados de dos aminas aromáticas. Para dichos catalizadores, basados en carbones activos, fibras de carbono y carbones hidrotermales, se optimizaron parámetros como el tiempo de reacción, la temperatura y la carga de catalizador, explorándose posteriormente su reutilización en varios ciclos catalíticos sin pérdida apreciable de eficiencia, evidenciando de esta forma el potencial de estos materiales carbonosos en catálisis.

Experimental

El estudio de las isotermas de adsorción de N_2 se llevó a cabo en un equipo Quadrasorb Evo (Quantachrome Instruments) a 77 K. Los análisis elementales se realizaron en un equipo LECO CHNS 932. Los espectros FTIR se registraron con un espectrofotómetro IR300 (Thermo Electro Corporation), usando el dispositivo ATR y pastillas de KBr. Los espectros de RMN se registraron en un espectrofotómetro Bruker, Avance III 500 provisto de un imán Ultrashield TM 500 Plus y una sonda triple para líquidos de 5 mm TBI $^{1}H/^{13}C$/D-BB Z-GRD Z8624/0018.

Resultados y discusión

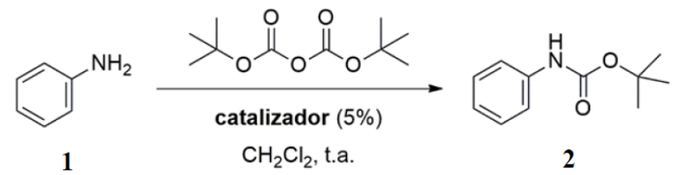
Las isotermas de adsorción de los catalizadores estudiados (Esquema 1) indican que son materiales esencialmente microporosos, siendo la fibra **F** la que presenta un carácter más marcado. Sin embargo, los catalizadores **HT** y **HT-S** no presentan ningún desarrollo poroso, mostrando, a su vez, valores de superficie específica muy bajos. El análisis elemental muestra que estos catalizadores están formados principalmente por carbono y, cuando se tratan con ácido se produce un aumento en la cantidad de oxígeno, exceptuando las fibras y los catalizadores **N-N** y **N-S** donde se degradan los grupos funcionales oxigenados. Las medidas del punto de carga cero (PZC) revelan que los catalizadores **N**, **M** y **N-HT** son ligeramente básicos, mientras que la fibra **F** es ligeramente ácida. Además, el tratamiento con ácidos disminuye los valores de PZC aumentando la acidez, mientras que el tratamiento con sales de calcio eleva la basicidad de los catalizadores.

Las reacciones de formación de carbamatos de *terc*-butilo a partir de anilina y dicarbonato de di-*terc*-butilo, se ensayaron en diclorometano a temperatura ambiente durante 24 horas, utilizando una amplia variedad de catalizadores heterogéneos (Esquema 1).

Los mejores resultados se obtuvieron para los catalizadores **HT**, **N**, **M**, **F-S** y **F-N** con un rendimiento de reacción superior al 90%. Por otro lado, la actividad catalítica del carbón comercial **N** se incrementa al tratarse con ácido sulfúrico (**N-S**), así como al ser sometido al proceso hidrotermal con sacarosa seguido de tratamiento con ácido sulfúrico (**N-HT-S**).

Para minimizar la presencia de anilina en el crudo y mejorar la conversión, se realizó un estudio similar utilizando un 20% en exceso de dicarbonato de di-terc-butilo en aquellas reacciones que permitieron aislar el producto con un rendimiento superior al 90%, alcanzándose entonces rendimientos cuantitativos en muchos casos.

También se estudió la posibilidad de reducir el tiempo de estas reacciones, mostrando que la mayor parte de los catalizadores permiten obtener el carbamato **2** con rendimientos excelentes, sin necesidad de purificación adicional por cromatografía y en solo una hora de reacción.



Catalizadores heterogéneos

Z	Circonia	**N**	Carbón comercial Norit
Z-S	**Z** tratada con ácido sulfúrico	**N-S**	**N** tratado con ácido sulfúrico
HT	Carbón hidrotermal de sacarosa	**N-N**	**N** tratado con ácido nítrico
HT-S	**HT** tratado con ácido sulfúrico	**N-Z**	**N** tratado con Circonia
M	Carbón comercial Merck	**N-Z-S1**	**N-Z** tratado con ácido sulfúrico concentrado
M-S	**M** tratado con ácido sulfúrico	**N-Z-S2**	**N-Z** tratado con ácido sulfúrico diluido
M-N	**M** tratado con ácido nítrico	**N-HT**	**N** con tratamiento hidrotermal con sacarosa
F	Fibra de carbono activada (Kynol)	**N-HT-S**	**N-HT** tratado con ácido sulfúrico
F-S	**F** tratada con ácido sulfúrico	**N-Ca(OH)$_2$**	**N** tratado con $CaCl_2$ y calcinado al aire
F-N	**F** tratada con ácido nítico	**N-CaO**	**N** tratado con $CaCl_2$ y calcinado en presencia de N_2

Esquema 1. Reacción de formación del carbamato **2** mediante catálisis heterogénea.

Finalmente, al estudiar en profundidad la reacción catalizada por **M**, se comprobó que la reacción se completa en solo 30 min con un rendimiento del 95%. Por otro lado, la carga del catalizador no influye significativamente en el rendimiento obtenido, al menos en el rango del 2,5-10% en peso. En cuanto a su reutilización, la capacidad catalítica de **M** es prácticamente constante tras tres ciclos. Además, el catalizador **M** resultó ser efectivo en la protección de otra amina aromática, *p*-cloroanilina, ampliándose así el alcance de la reacción a otras arilaminas desactivadas y cuya protección, en principio, podría ser más difícil.

Conclusiones

El carbón hidrotermal de sacarosa **HT** ha demostrado ser el catalizador ácido heterogéneo más eficaz para la reacción de protección de arilaminas como carbamatos de *terc*-butilo, mientras que el carbón comercial Merk **M** es el mejor catalizador básico heterogéneo. En este sentido se han conseguido, tras una hora de reacción, rendimientos del 94% y 95%, respectivamente.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido posible gracias al apoyo económico de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyecto IB20026). J. C. B. agradece al Ministerio de Educación y Formación Profesional la concesión de una beca de colaboración.

Recubrimiento hidrotermal de un carbón activado. Un nuevo adsorbente

M. Adame-Pereira[1], C.J. Durán-Valle[2], C, Fernández-González[1]

[1]Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz (España).

[2]IACYS, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz (España).

martaap@unex.es

Palabras clave: acetamiprid, adsorción, carbón hidrotermal, descontaminación de aguas.

Introducción

El carbón hidrotermal es uno de los materiales carbonosos que se han estudiado más recientemente [1] [2], a diferencia del clásico y ampliamente conocido carbón activado. Se obtiene tratando materiales ricos en carbono a una temperatura moderada con agua en un recipiente cerrado, para garantizar que la presión de vapor de agua actúe sobre este material. Se caracteriza por un bajo desarrollo de poros, acidez y una superficie hidrófila, con una gran número de grupos superficiales. Dichas propiedades pueden modificarse mediante tratamientos térmicos o químicos [3]. En este trabajo, se plantea si es posible obtener las propiedades combinadas de ambos materiales para desarrollar un mejor adsorbente. El objetivo es conseguir un adsorbente polar y de alta superficie de forma respetuosa con el medio ambiente. Se decidió seguir la estrategia de recubrir la superficie de un carbón activado con un carbón hidrotermal generado in situ. Como una posible aplicación, los materiales carbonosos híbridos se probaron en la adsorción de acetamiprid, un insecticida neonicotinoide que está sustituyendo al más tóxico imidacloprid en disolución acuosa [4].

Experimental

El carbón activado comercial Norit RX-3 Extra (CA) se utilizó como carbón de partida. Se mezcló una cantidad de 4, 8 o 12 g de CA con 50 mL de una disolución de sacarosa de concentración 0,01, 0,05 o 0,10 g L^{-1} (CT/CAx). La mezcla se llevó a estufa y se sometió a diferentes tiempos (10-20 h) y temperaturas (160-200 ºC). Además, se sintetizó un carbón sólo con sacarosa (CHT) y se trató CA por el método hidrotérmico con 50 mL de agua destilada (CAHT). Los productos obtenidos se han caracterizado mediante análisis elemental, análisis térmico, SEM, adsorción física de N_2 a -196 ºC, FT-IR, pH_{pcc} y grupos ácidos y básicos. La adsorción se ha estudiado desde el punto de vista de la cinética y el equilibrio de adsorción utilizando 200 mg y 40 mg de adsorbente y una disolución de adsorptivo de 400 mg L^{-1} y entre 25-1000 mg L^{-1} respectivamente.

Resultados y discusión

El estudio de las propiedades ácidas y básicas indica que CA es ligeramente básico, CHT fuertemente ácido y CAHT y CT/CA13 redujeron su alcalinidad con respecto a CA. En cuanto a la estructura química de la superficie, el tratamiento hidrotérmico redujo el contenido de oxígeno de CA al obtener CAHT, dejando menos grupos funcionales en la superficie. Sin embargo, CHT posee un alto contenido de oxígeno, que era el objetivo de la síntesis. Además, para CT/CA13 se degradaron más grupos básicos y aumentó la cantidad de grupos ácidos. A partir de las isotermas de adsorción de N_2 a -196 ºC se han obtenido los valores de la superficie BET (S_{BET}) y los volúmenes de poros (V_{DR}, V_{me} y V_{total}) que se encuentran en la Tabla 1. A la vista de los datos se desprende que los procesos hidrotérmicos a los que se sometió CA no redujeron el desarrollo poroso del carbón activado, variando según CAHT > CT/CA13 > CA > CHT. Los valores más elevados de los volúmenes de poros corresponden a CAHT. El desarrollo de la porosidad en CHT es escaso. Las cinéticas del proceso de adsorción de acetamiprid son rápidas. La cantidad adsorbida con respecto a la concentración inicial fue similar con CA y CT/CA13 (79% y 75% respectivamente) y baja para CHT (5%). En cuanto a la cantidad de acetamiprid retenida en el equilibrio (Figura 1), esta fue mayor con CT/CA13 que con CA y, además, la adsorción mejoró al aumentar el pH de la solución de adsorbato.

Tabla 1. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 ºC. Datos texturales

Muestra	S_{BET}, $m^2\ g^{-1}$	V_{DR}, $cm^3\ g^{-1}$	V_{me}, $cm^3\ g^{-1}$	R_{poro}, nm	V_{total}, $cm^3\ g^{-1}$
CA	1025,5	0,498	0,145	0,741	0,668
CAHT	1144,5	0,542	0,182	0,591	0,728
CHT	27,1	0,001	0,025	---	0,027
CT/CA13	1051,9	0,516	0,109	0,591	0,628

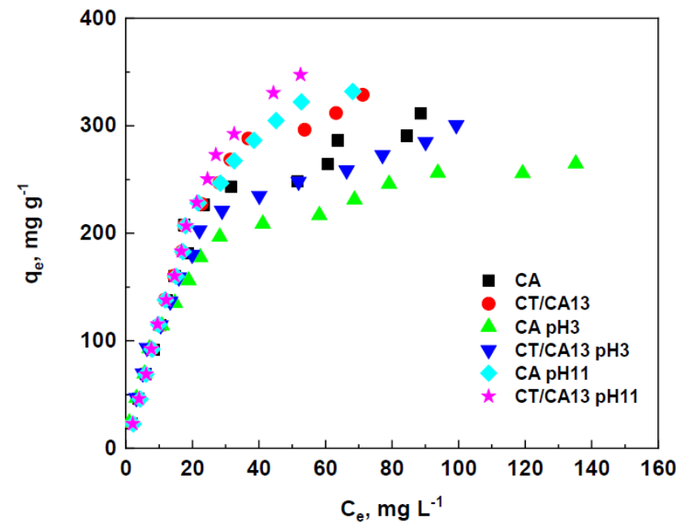


Figura 1. Isotermas de adsorción de acetamiprid a diferentes valores de pH.

Conclusiones

El tratamiento hidrotérmico de CA en presencia de sacarosa mejora sus propiedades adsorbentes. La estructura química de la superficie cambia, reduciéndose el número de grupos funcionales básicos y aumentando el número de grupos ácidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Extremadura la ayuda económica recibida (IB20026, GR21020 y GR21107), cofinanciada con fondos FEDER, a Grupos de Investigación.

Referencias

[1] Zhao L, Baccile N, Gross S, Zhang Y, Wei W, Sun Y, Antonietti M, Titirici MM, Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives, Carbon, 2010, 48:3778-3787.

[2] Titirici MM, White RJ, Falco C, Sevilla M, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, Energy Environ Sci, 2012, 5:6796-6822.

[3] CJ Durán-Valle, AB Botet-Jiménez, D Omenat-Morán, Hydrothermal Carbonisation: An Eco-Friendly Method for the Production of Carbon Adsorbents, En: Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE (Eds.), Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, Cham, 2017, pp. 77-108.

[4] Morrissey CA, Mineau P, Devries JH, Sanchez-Bayo F, Liess M, Cavallaro MC, Liber K, Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review, Environ Int, 2015, 74:291-303.

De residuos a recursos: carbones hidrotermales de calibio de castaña para el tratamiento de agua contaminada con torio

Carlos J. Durán-Valle[1], Silvia Izquierdo[2], Alonso M. Flores-Barroso[1], Marta Adame-Pereira[1], Ignacio M. López-Coca[2]

[1]Environmental and Sustainable Chemistry Research Group, IACYS, Faculty of Sciences, University of Extremadura, Badajoz (06006), Spain.

[2] Environmental and Sustainable Chemistry Research Group, INTERRA, School of Technology, University of Extremadura, Cáceres (10003), Spain.

carlosdv@unex.es

Palabras clave: carbón hidrotermal, Residuo de biomasa, Descontaminación de aguas, Torio.

Introducción

El torio constituye un elemento de especial preocupación que puede llegar a ser un contaminante del agua natural debido a ciertas actividades humanas como combustión, o actividades industriales, mineras o nucleares [1]. Su radiactividad y los impactos potenciales en la salud son una preocupación importante cuando están presentes en niveles elevados; por ello resultan esenciales la monitorización y depuración de aguas pasibles de contaminación por torio. Por su parte, los materiales carbonosos son aplicados exitosamente como adsorbentes en la descontaminación de agua [2].

En este trabajo, hemos estudiado la capacidad de adsorción de torio sobre catorce tipos diferentes de materiales carbonosos. Éstos han sido un carbón comercial (Merck), un carbón hidrotermal obtenido a partir de sacarosa, y doce carbones hidrotermales obtenidos de residuos de calibio de castaña (*Castanea sativa*). Este último es un residuo de biomasa cuya valorización es un paso adelante en términos de economía circular y sostenibilidad.

Experimental

El torio fue adquirido a Fisher Chemical como disolución nítrica de 10000 mg/L. El material de calibio de castaña fue secado, triturado, molido, tamizado y sometido a tratamiento hidrotermal en un reactor cerrado, variando los parámetros de tamaño de partícula (<0,5; 0,5-1; 1-2 mm), temperatura (140-200 ºC), y tiempo (16 a 24 h), para producir los diferentes carbones hidrotermales. El carbón hidrotermal a partir de sacarosa (CHT) se preparó en un reactor calentando durante 20 h a 180 ºC una disolución de sacarosa en agua destilada. El carbón Merck es comercializado por esta marca como “charcoal activated extra pure food grade”.

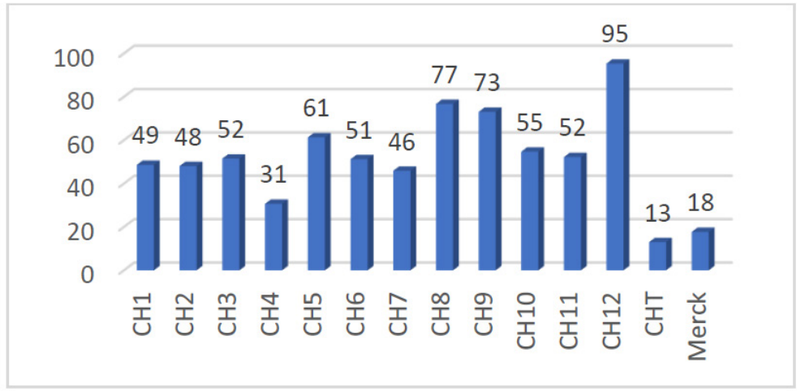
Los adsorbentes obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas, como isoterma de adsorción de nitrógeno, porosimetría, punto de carga cero, infrarrojo por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y análisis de rayos X térmicos, elementales y de energía dispersiva.

Para estudiar la cinética de adsorción se usaron disoluciones de Th (10 mg/L) con una ratio C/Th = 100. P estudiar la isoterma de adsorción de torio, se analizaron disoluciones con cocientes C/Th variados. Los ensayos se realizaron por triplicado a 29 ºC y 400 rpm. Tras filtrar (0,45 µm) se determinó la concentración de torio mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Resultados y discusión

Los resultados preliminares de este estudio, enmarcado en un proyecto mayor sobre descontaminación de aguas, más significativos se muestran en la Gráfica 1.

Se observa que el carbón hidrotermal CH12, obtenido a partir de residuos de castaña de tamaño de partícula grande (1-2 mm) tratados durante 24 h a 200 ºC. Para CH12, la distribución de microporos y mesoporos, estudiada mediante método DFT, muestra un alto volumen de mesoporos estrechos, mientras que no hay microporos presentes. Este carbón presenta un punto de carga cero de 4,8 unidades. Por su parte, el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) muestra numerosas bandas pertenecientes a muchos grupos funcionales que indican que el grado de grafitización no es alto. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de CH12 (Figura 1) muestran una estructura más definida que en el material original (Figura 2), en el que se observaban con mayor claridad las células del material lignocelulósico. El tratamiento, por tanto, elimina la materia del material original, aumentando la porosidad.



Gráfica 1. Adsorción Th sobre carbones (%).

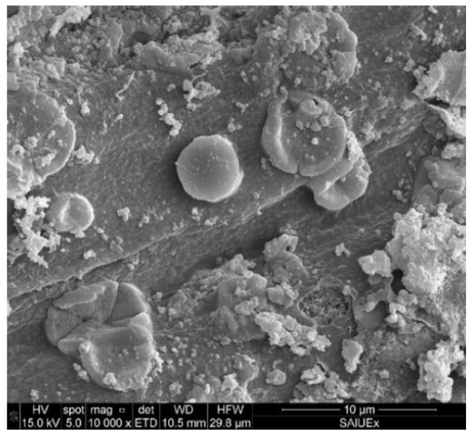


Figura 1. Imagen SEM de CH12.

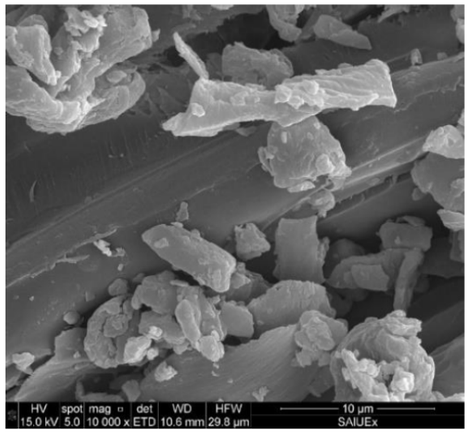


Figura 2. Imagen SEM de calibio.

Conclusiones

Las condiciones de preparación de los carbones hidrotermales influyen mucho en el resultado; esto permite obtener carbones con propiedades afinadas al optimizar el proceso de obtención. El material carbonoso obtenido por carbonización hidrotermal de residuos de cúpula de castaño dulce (*Castanea sativa*) es un adsorbente rentable y ambientalmente benigno, capaz de depurar agua contaminada con torio, lo que efectivamente agrega valor a estos residuos de biomasa.

Agradecimientos

FEDER y Junta de Extremadura (IB20026 y GR21107).

Referencias

[1] Aziman, E.S.; Salehuddin, A.H.J.M.; Ismail, A.F. Sep. Purif. Rev. 2021, 50:177-202. https://doi.org/10.1080/15422119.2019.1639519.

[2] Adegoke, K.A.; Akinnawo, S.O.; Ajala, O.A.; Adebusuyi, T.A.; Maxakato, N.W.; Bello, O.S. Bioresour. Technol. Rep. 2022, 19:101115. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101115.

Síntesis de acetales derivados de 1,2-dioles en presencia de catalizadores ácidos carbonosos

Carlos J. Durán-Valle, L. Moreno, R. Pardo-Botello, P. Cintas y R. F. Martínez

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto Universitario de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad, (IACYS), Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas s/n, 06006, Badajoz, España).

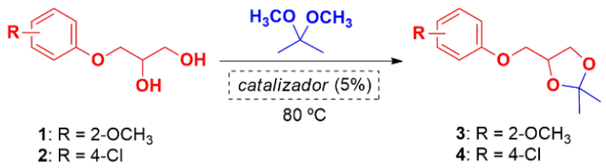
carlosdv@unex.es

Palabras clave: catálisis heterogénea, carbón activado, carbón hidrotermal, acetales.

Introducción

La protección de grupos funcionales constituye una de las estrategias fundamentales de la síntesis orgánica moderna. Uno de los métodos más empleados en la protección de 1,2-dioles consiste en su transformación en acetales. El empleo de catalizadores ácidos es fundamental para que esta protección transcurra de manera eficiente y con rendimientos óptimos. En este sentido, los catalizadores heterogéneos presentan, frente a las condiciones homogéneas, numerosas ventajas en cuanto a separación, reutilización e impacto ambiental.

En este estudio se han examinado dos dioles sustituidos con anillos aromáticos, junto con una amplia variedad de catalizadores ácidos heterogéneos derivados de carbones activos y carbones hidrotermales, con el objetivo de optimizar la reacción de formación de acetales a partir de 1,2-dioles (Esquema 1).



1: R = 2-OCH_3
2: R = 4-Cl

3: R = 2-OCH_3
4: R = 4-Cl

CATALIZADORES

N	Norit comercial
Zr	Circonia (ZrO2)
Zr-S	**Zr** tratado con ácido sulfúrico
N-Zr	**N** con ZrO2
N-Zr-S1	**N-Zr** tratado con ácido sulfúrico concentrado
N-Zr-S2	**N-Zr** tratado con ácido sulfúrico diluido
M	Merck comercial
M-S	**M** tratado con ácido sulfúrico
M-N	**M** tratado con ácido nítrico
N-HT	**N** con tratamiento hidrotermal con sacarosa
N-HT-S	**N-HT** tratado con ácido sulfúrico
HT	Carbón hidrotermal de sacarosa
HT-S	**HT** tratado con ácido sulfúrico

Esquema 1. Formación de los acetales **3** y **4** mediante catálisis ácida heterogénea.

Experimental

Los análisis elementales se realizaron en un equipo LECO CHNS 932. La adsorción de N_2 se llevó a cabo en un equipo Quadrasorb Evo (Quantachrome Instruments) a 77 K. Los espectros FTIR se registraron con un espectrofotómetro IR300 (Thermo Electro Corporation). Los espectros de RMN se registraron a 298 K en un espectrómetro Bruker Avance III 500, dotado de un imán UltrashieldTM 500 Plus y una sonda triple para líquidos de 5 mm TBI 1H/13C/D-BB Z-GRD Z8624/0018. La activación por ultrasonidos se estudió empleando un baño de ultrasonidos JP Selecta con una frecuencia nominal de ~40 kHz.

Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción indican que la mayoría de los catalizadores son fundamentalmente microporosos, con la excepción de los catalizadores **HT** y **HT-S**, que no presentan ningún desarrollo poroso. Además, y exceptuando de nuevo estos dos últimos, los catalizadores presentaron valores de superficie específica elevados (>800 m^2/g). Los análisis elementales muestran que estos catalizadores están constituidos principalmente por carbono. El tratamiento con ácido nítrico y sulfúrico condujo a un aumento en el contenido en nitrógeno y azufre, respectivamente. Las medidas del punto de carga cero revelan que los carbones hidrotermales **HT** y **HT-S** son los que poseen una mayor acidez.

Las reacciones de acetalación de los dioles **1** y **2** se llevaron a cabo a 80 ºC con agitación, en un vial sellado, en presencia de 2,2-dimetoxipropano (5 mL) y el catalizador ácido (5% con respecto a la masa de partida del sustrato). Los catalizadores estudiados en este cribado inicial se recogen en el Esquema 1.

Los mejores catalizadores encontrados fueron los carbones ácidos **N-HT-S** y **HT-S**, con los que las reacciones se completaron en menos de 3 horas y con muy buenos rendimientos (≥86%). Además, los productos se aislaron sin purificación posterior mediante cromatografía. Los datos analíticos (análisis elemental) y espectroscópicos (FTIR y RMN) permitieron confirmar la estructura de los acetales **3** y **4**.

Para descartar que la posible lixiviación del catalizador **HT-S** pudiera ser la responsable de la catálisis, se llevó a cabo un ensayo en el que la mezcla de reacción del diol **1** se filtró tras un minuto de reacción, y la disolución resultante se mantuvo en agitación a 80 ºC durante 24 horas en ausencia de este catalizador.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

El seguimiento de la reacción por RMN evidenció que la reacción no avanzó en ausencia del catalizador, lo que permitió asegurar que el carbón **HT-S** es el responsable de la catálisis en estas reacciones.

El estudio de la influencia de la temperatura en la catálisis confirmó que el catalizador **HT-S** redujo considerable los tiempos de reacción para todas las temperaturas estudiadas (80 ºC, 60 ºC, 40 ºC, 25 ºC), de tal manera que incluso las reacciones catalizadas por **HT-S** a temperatura ambiente se completaron tras un día para los dos dioles estudiados, manteniendo unos rendimientos excelentes (≥ 88%). En cambio, las reacciones catalizadas por **N-HT-S** se completaron en una semana a la misma temperatura.

También se estudió la reutilización de estos dos catalizadores. Con **N-HT-S** la reacción transcurrió con excelentes rendimientos (≥90%) incluso tras 5 ciclos de reutilización, aunque a partir del cuarto ciclo los tiempos de reacción se incrementaron notablemente (>24 horas). Sin embargo, el carbón **HT-S** pudo reutilizarse hasta un total de 10 veces, con rendimientos superiores al 94%, y con tiempos de reacción en torno a una hora incluso después de 10 ciclos.

Finalmente, se examinó la influencia de la activación por ultrasonidos en las reacciones catalizadas por **HT-S** a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos indican que la aplicación de ultrasonidos disminuye considerablemente el tiempo de reacción para ambos dioles (<2 horas) con muy buenos rendimientos (92%).

Conclusiones

El carbón hidrotermal sulfonado **HT-S** ha mostrado ser el más eficaz permitiendo obtener los acetales **2** y **3** a 80 ºC con rendimientos muy buenos (≥86%). Este catalizador pudo reutilizarse hasta 10 veces e incluso permite catalizar la reacción de acetalación mediante ultrasonidos en menos de 2 horas a temperatura ambiente, con rendimientos excelentes (92%).

Agradecimientos

Agradecemos la financiación de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyecto IB20026).

Nitruro de carbono grafítico (g-C_3N_4) inmovilizado sobre substratos inorgánicos para la eliminación de fármacos citostáticos de agua

Á. Pérez-Molina[1], E. Galata[2], M. Barbero-Ramírez[1], L.M. Pastrana-Martínez[1], F.J. Maldonado-Hódar[1], G. Em. Romanos[2], S. Morales-Torres[1*]

[1]NanoTech – Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuente Nueva, s/n, 18071, Granada, España

[2]Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Centre for Scientific Research "Demokritos", Ag. Paraskevi, 15130 Athens, Greece.

semoto@ugr.es

Palabras clave: nitruro de carbono grafítico, fármacos citostáticos, fotocatálisis, filtración.

Introducción

Los fármacos citostáticos son ampliamente utilizados en el tratamiento contra el cáncer y su presencia en aguas se ha incrementado en los últimos años, lo que supone un grave riesgo para los ecosistemas debido a su elevada toxicidad. La fotocatálisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación prometedor, dado su bajo coste energético y ser respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, su implementación industrial está aún limitada por el uso de un fotocatalizador adecuado. El nitruro de carbono grafítico (g-C_3N_4) es un semiconductor polimérico libre de metales con una baja energía de banda prohibida (E_g= 2.7 eV), estable y baja toxicidad. Por otro lado, la inmovilización de fotocatalizadores presenta ciertas ventajas con respecto al formato polvo, ya que facilita la recuperación del catalizador. En el presente trabajo, g-C_3N_4 fue depositado mediante inmersión (*dip-coating*) sobre dos tipos de soportes inorgánicos: anillos cilíndricos de Raschig de borosilicato y membranas planas de α-alúmina.

Experimental

La síntesis del g-C_3N_4 se realizó por policondensación térmica de melamina a 550 ºC durante 4 h bajo atmósfera estática de aire [1]. El catalizador fue soportado sobre anillos cilíndricos de Raschig de borosilicato (5x5 mm) mediante inmersión (*dip-coating*) utilizando una suspensión del 5% m/v en etanol absoluto. Las membranas planas de -alúmina (~2 mm de espesor y 22 mm de diámetro) fueron preparadas por compactación y posterior sinterizaron hasta 1180 ºC. Estas membranas son hidroxiladas con H_2O_2 (30 %) y pretratadas con una disolución de (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (GLYMO) en etanol absoluto (2% v/v), para facilitar la deposición del fotocatalizador por inmersión en una disolución acuosa de g-C_3N_4 (1 g L^{-1}) [2]. Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante adsorción física de N_2, SEM, XRD, XPS, etc., mientras que su comportamiento fue evaluado para la eliminación de metotrexato (MTX) o 5-fluorouracilo (5-FU) en disolución acuosa bajo radiación solar-LED.

Resultados y discusión

La morfología de los substratos recubiertos con g-C_3N_4 fue evaluada mediante SEM, mostrando una distribución bastante homogénea del catalizador sobre la superficie y la sección de los anillos de Raschig (Figuras 1a-b). Sin embargo, la deposición del material sobre las membranas planas fue más heterogénea (Figura 1c), observando ciertas zonas con grandes cantidades de g-C_3N_4. Esta inmovilización irregular podría ser debida por un pretratamiento insuficiente de la membrana con GLYMO, lo que impidió crear las funcionalizaciones necesarias a lo largo de toda la superficie de la membrana. Por otro lado, g-C_3N_4 presentó una baja porosidad con bajos valores de área superficial (SBET), así como una amplia banda de absorción en el rango de visible (~2.7 eV).

Los anillos recubiertos fueron evaluados para la degradación fotocatalítica de los fármacos MTX y 5-FU bajo radiación solar-LED y en modo recirculación, obteniéndose una degradación del 95% y 80% tras 8 h de reacción, respectivamente. En el caso de las membranas cerámicas también se estudió su capacidad de adsorción/filtración, mostrando una eliminación de MTX más eficaz que 5-FU operando en flujo continuo.

Conclusiones

El catalizador g-C_3N_4 preparado a partir de melamina fue depositado sobre dos tipos de substratos inorgánicos por la técnica de inmersión. Los anillos de Raschig permitieron obtener recubrimientos más homogéneos, mientras que la deposición en las membranas cerámicas fue irregular. Los anillos mostraron una elevada fotodegradación de MTX bajo radiación solar-LED, mientras que las membranas mostraron una eliminación de MTX más eficaz que 5-FU mediante filtración operando en flujo continuo.

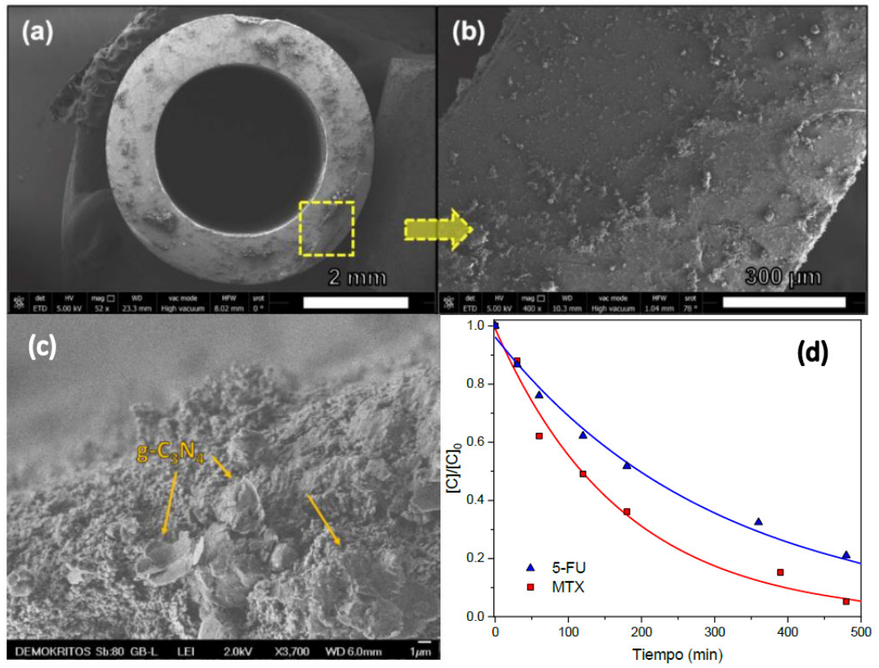


Figura 1. Sección transversal por SEM de g-C_3N_4 sobre (a, b) anillos de Raschig y (c) membranas planas. (d) Fotodegradación de los fármacos usando los anillos recubiertos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos ref. PID2021-126579OB-C31 y ref. RTI2018-099224-B-I00 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER "Una manera de hacer Europa"; y ref. B-RNM-486-UGR20 de la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades – Junta de Andalucía y FEDER. ÁPM (PRE2019-087946) y SMT (RYC-2019-026634-I) agradecen al MCIN/AEI/10.13039 /501100011033 y FSE por su contrato predoctoral y su contrato Ramón y Cajal, respectivamente.

Referencias

[1] Pérez-Molina A, Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Maldonado-Hódar FJ, Photodegradation of cytostatic drugs by g-C3N4: Synthesis, properties and performance fitted by selecting the appropriate precursor, Catalysis Today 2023; 418:114068.

[2] Galata E, Veziri CM, Theodorakopoulos GV, Romanos GE, Pavlatou EA, Composite GO/Ceramic Membranes Prepared via Chemical Attachment: Characterisation and Gas Permeance Properties, Membranes (Basel) 2022; 12:1181.

Fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con azufre y TiO_2 para la eliminación de COVs

L.T. Pérez-Poyatos, 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, 18071, Granada, España

semoto@ugr.es

Palabras clave: xerogeles de carbono, TiO_2, fotocatálisis, etileno.

Introducción

Los productos climatéricos (como aguacates, manzanas o plátanos, entre otros) son frutas y verduras que continúan su maduración aún después de haber sido recolectadas. Este proceso es controlado por una hormona, el etileno (C_2H_4), que es emitido de forma natural por estos productos. Durante su almacenamiento y transporte, el etileno puede acumularse, causando la sobremaduración, senescencia y en última instancia, el deterioro de estos, incluso en bajas concentraciones, lo que implica importantes pérdidas económicas para el sector. Por ello, resulta crítico el control de las condiciones en las que tienen lugar estas etapas. Tradicionalmente, se emplean cámaras a bajas temperaturas y atmósferas controladas para disminuir la emisión de etileno y ralentizar este proceso. Otras medidas se basan en la oxidación química con $KMnO_4$. Sin embargo, su baja eficiencia y posibles riesgos alimentarios hacen necesarias nuevas alternativas, destacando en la actualidad la adsorción y la oxidación fotocatalítica [1]. En este trabajo se han sintetizado una serie de fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con azufre y dióxido de titanio para la eliminación de etileno, como ejemplo de compuesto orgánico volátil (COVs). Se han estudiado dos métodos de síntesis: sol-gel e hidrotermal, y se ha variado el contenido en TiO_2 en los composites carbono-TiO_2.

Experimental

Los xerogeles dopados con azufre se obtuvieron por un método sol-gel empleando resorcinol y tiofeno-2-carboxaldehido como monómeros precursores [2]. La fase TiO_2 fue formada mediante sol-gel tras añadir el correspondiente alcóxido a la mezcla anterior. Finalmente, los composites xerogel de carbono – TiO_2 fueron obtenidos tras ser carbonizados a 800 ºC en atmósfera de N_2. Otra procedimiento para la obtención del fotocatalizador consistió en una síntesis hidrotermal añadiendo el alcóxido a una suspensión etanólica conteniendo el xerogel de carbono. Los materiales sintetizados fueron: S-XG-800-TiO_2-25%, S-XG-800-TiO_2-50%, TiO_2-800, TiO2-HT y S-XG-800-TiO_2-40%-HT, donde se denota el heteroátomo introducido (S) y la temperatura de carbonización, así como el semiconductor incluido y su porcentaje. Los materiales sintetizados hidrotermalmente se indican además por las siglas "HT". La caracterización de los fotocatalizadores se realizó mediante diversas técnicas complementarias (SEM, XRD, XPS, adsorción física de N_2 y CO_2, etc). La adsorción y oxidación fotocatalítica se realizaron en reactores de lecho fijo con una mezcla etileno/aire de 100 ppm y la composición del gas de salida fue analizada mediante cromatografía de gases.

Resultados y discusión

El método sol-gel usado para la preparación de los materiales compuestos permitió obtener microesferas de carbono microporosas con tamaños alrededor de 40 µm, sobre las que se depositó un recubrimiento de TiO_2 (Figura 1a), aunque este también aparece en forma de bastones en el interior de los poros del xerogel cuando el contenido de TiO_2 en el *composite* aumenta (Figura 1b). Por otro lado, la síntesis hidrotermal permite obtener materiales compuestos en los que la fase carbono se encuentra integrado en una red pequeñas esferas de TiO_2. El análisis por XRD indicó la formación principal de la fase anatasa en las muestras, mientras que los resultados por XPS confirmaron el dopado en azufre (2-3 %) de la fase carbono.

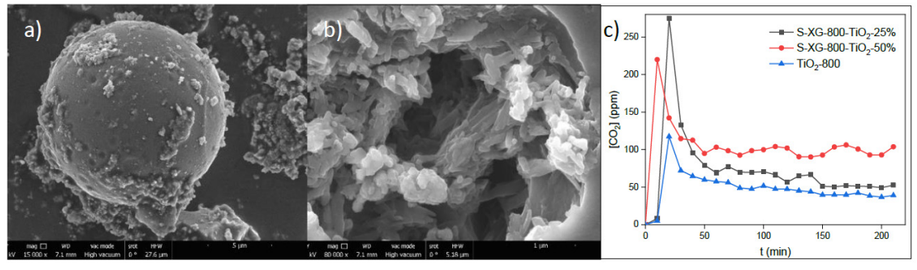


Figura 1. (a, b) Imágenes de SEM para S-XG-800-TiO_2-25%. (c) Fotodegradación de C_2H_4 en base a la formación de CO_2 de los materiales sintetizados mediante sol-gel.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Los materiales sintetizados fueron evaluados posteriormente en la adsorción y degradación del etileno en fase gas. En la Figura 1c, se representa la evolución de la concentración de CO_2 formado a partir de la oxidación del etileno para los materiales sintetizados mediante síntesis sol-gel, en condiciones de humedad relativa al 50% y con radiación UV. Como puede apreciarse, todos los composites carbono-TiO_2 fueron más activos que el TiO_2 puro, generando más CO_2 a partir del etileno fotooxidado. Esta actividad aumenta con el contenido en fase TiO_2, llegando a formar de manera estable 100 ppm de CO_2 para el material con un 50% de TiO_2, lo que corresponde a un 50% de conversión de etileno.

Conclusiones

Diferentes fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con S y distintas proporciones de TiO_2 fueron sintetizados mediante métodos sol-gel e hidrotermal para la eliminación de etileno en fase gas. Estos presentan una morfología basada en microesferas, y áreas superficiales alrededor de 200 m^2/g. En general, la degradación de etileno fue obtenida selectivamente a CO_2 y H_2O para todos los materiales empleados, verificando un efecto sinérgico para aquellos fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopado, con respecto al TiO_2 puro.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos ref. PID2021-126579OBC31 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER "Una manera de hacer Europa", y ref.PCI2020-112045 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "European Union Next Generation EU/PRTR" como parte del Programa Prima (Proyecto Nano4Fresh). SMT agradece al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE "El FSE invierte en tu futuro" su contrato Ramón y Cajal (RYC-2019-026634-I).

Referencias

[1] Pathak N, Caleb OJ, Geyer M, Herppich WB, Rauh C, Mahajan PV, Photocatalytic and photochemical oxidation of ethylene: Potential for storage of fresh produce—a review. Food and Bioprocess Technology 2017; 10:982-1001.

[2] Kiciński W, Norek M, Dziura A, Polański M, Copolycondensation of heterocyclic aldehydes: A general approach to sulfur and nitrogen dually-doped carbon gels. Microporous and Mesoporous Materials 2016; 225:198-209.

Compuestos monolíticos de metal y xerogeles de carbono para la eliminación de crudo de emulsiones de aceite en agua salada

Oscar E. Medina Erazo[1], Agustín F. Pérez-Cadenas*[2], Francisco Carrasco-Marín[2], Camilo A. Franco[1] y Farid B. Cortés[1]

[1]Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie Michael Polanyi, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Kra 80 No. 65-223, 050034 Medellín, Colombia.

[2]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@ugr.es

Palabras clave: compuesto de metal y xerogel de carbono monolítico, Adsorción/eliminación de petróleo crudo, Proceso de regeneración/ oxidación.

Introducción

En la actualidad, la industria petrolera cuenta con diversas tecnologías para el tratamiento del agua basadas en diferentes mecanismos que incluyen flotación, coagulación, filtración, ósmosis inversa y adsorción. Este último es el mecanismo más utilizado por su simplicidad, efectividad y su positiva relación costo-beneficio. La mayoría de los materiales comúnmente estudiados tienen propiedades mecánicas frágiles y métodos de preparación complicados. Como alternativa, se han propuesto materiales a base de carbono con propiedades superhidrófobas [1]. La baja densidad, el área de superficie alta, la buena estabilidad química y térmica, el gran volumen de poros, hacen que los materiales de carbono sean excelentes candidatos para ayudar en los tratamientos de remoción de aceite [2]. Así, este trabajo propone por primera vez el desarrollo de nuevos xerogeles de carbono, con compuestos metálicos preparados en forma de monolito utilizando cerio y níquel como materiales prometedores para la adsorción de crudo y su posterior oxidación como etapa final para la eliminación de la matriz de agua (Figura 1).

Experimental

Se prepararon tres materiales de carbono con y sin contenido metálico (Ni y/o Ce) por un método sol-gel, llamados, XCe (xerogel de carbono con 18% en peso de cerio), XCeNi (xerogel de carbono con 18 y 4% en peso de cerio y níquel, respectivamente) y X (xerogel de carbono libre de metal). La adsorción de petróleo crudo se probó mediante experimentos de adsorción por lotes, variando diferentes condiciones operativas, incluido el pH (2, 7 y 11), la temperatura (25, 35 y 45 °C), la cantidad de compuesto monolítico y su naturaleza. Los estudios de regeneración se realizaron mediante el método de oxidación utilizando aire en un analizador termogravimétrico en condiciones isotérmicas (150, 200 y 250 °C) y no isotérmicas (100-600 °C). Para estimar el cambio en la composición de la superficie de la muestra, se llevó a cabo un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) durante cada ciclo de regeneración.

Resultados y discusión

Los resultados de la adsorción muestran que la remoción de crudo aumentó con el aumento del contenido de metal en el compuesto para todas las configuraciones experimentales. Además, se evaluó con éxito la descomposición del petróleo crudo, obteniendo el pico de descomposición principal a 150 °C durante corridas no isotérmicas.

Los tres xerogeles de carbono monolíticos lograron una conversión del 100% del crudo adsorbido para todas las temperaturas. La actividad catalítica de tres xerogeles de carbono monolíticos se corroboró con cálculos de energía de activación efectiva, que se redujeron en un 24,9, 32,5 y 52,4% desde la descomposición del crudo virgen hasta la descomposición adsorbida en las muestras X, XCe y XCeNi, respectivamente. Se consideró el análisis gaseoso de los productos involucrados en la oxidación del crudo en cada ciclo, encontrando un incremento en la producción de hidrocarburos ligeros, y reduciendo las emisiones de gases como CO_2, NO_x y SO_x en todas las reutilizaciones. Aparentemente, la capacidad del xerogel para descomponer el crudo adsorbido durante todos los ciclos puede estar asociada con el aumento de Ce^{3+} durante el proceso de adsorción, y luego durante el tratamiento de oxidación se transforma en $Ce(OH)_2^{2+}$. Además, se observó la influencia del Ni^{2+}, dónde la relación Ni^{2+}/Ni^{3+} varió durante la regeneración.

Conclusiones

Los monolitos de xerogeles de carbono fueron obtenidos exitosamente por el método de policondensación sol-gel, mostrando altos rendimientos para la remoción de crudo en emulsiones de agua bajo diferentes condiciones de temperatura, pH, y cantidad de adsorbente, así como también la capacidad de transformar el crudo adsorbido en gases con alto poder calorífico, y regenerar su actividad catalítica.

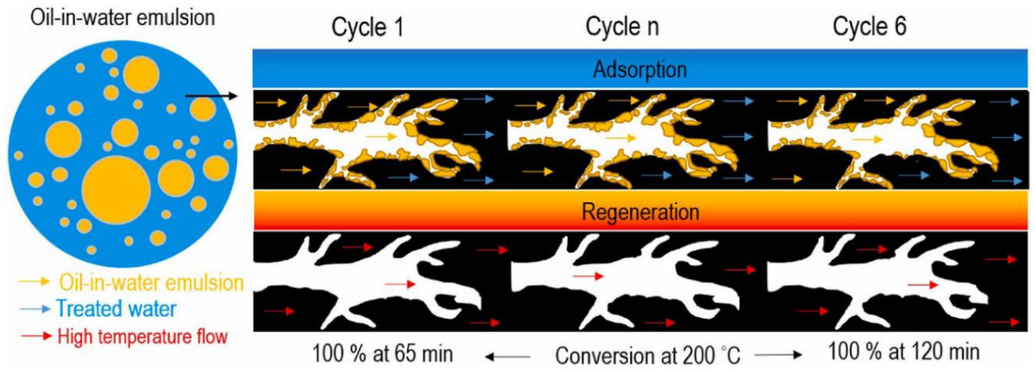


Figura 1. Esquema del funcionamiento del XCeNi durante los ciclos de regeneración adsorción/descomposición del crudo [1].

Referencias

[1] Medina, O. E.; Galeano-Caro, D.; Ocampo-Pérez, R.; Perez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Franco, C. A.; Corteś, F. B., Development of a monolithic carbon xerogel-metal composite for crude oil removal from oil in-saltwater emulsions: Evaluation of reuse cycles. Microporous and Mesoporous Materials 2021, 327, 111424.

[2] Medina, O. E.; Galeano-Caro, D.; Castelo-Quibén, J.; Ocampo-Pérez, R.; Perez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Franco, C. A.; Corteś, F. B., Monolithic carbon xerogels-metal composites for crude oil removal from oil in-saltwater emulsions and subsequent regeneration through oxidation process: Composites synthesis, adsorption studies, and oil decomposition experiments. Microporous and Mesoporous Materials 2021, 319, 111039.

Síntesis y diseño de monolitos de carbono por impresión 3D: efecto de la arquitectura 3D en la adsorción de sulfametoxazol en solución acuosa

U. Ortiz-Ramos[1,2*], E. Bailón-García[1], A.F. Pérez-Cadenas[1], R. Leyva-Ramos[2], F. Carrasco-Marín[1]

[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

uzielortiz@correo.ugr.es

Palabras clave: monolitos de carbono, impresión 3D, polimerización sol-gel, adsorción.

Introducción

Los monolitos integrales de xerogeles de carbono son nanoestructuras con morfologías de canales específicas, composición química y estructura porosa controlada que se forman mediante la carbonización de un gel orgánico sintetizado a través del método sol-gel [1]. Estos materiales tienen diversas ventajas, como bajas caídas de presión, mayor área superficial expuesta y alta accesibilidad a los sitios activos, que los hace atractivos para aplicaciones en procesos de adsorción en fase líquida. La tecnología de impresión 3D combinada con la polimerización sol-gel permite la obtención de monolitos de carbono con una configuración de canales compleja, específica y controlada con ventajas significativas en comparación con monolitos convencionales de geometría recta. La oportunidad de diseñar la configuración del canal permite promover un flujo turbulento del fluido dentro de los canales aumentando el contacto entre el fluido y los sitios activos del monolito. En este trabajo, se diseñaron y fabricaron monolitos integrales de xerogeles de carbono (CXMCs) combinando la tecnología de impresión 3D y la polimerización sol-gel para aplicaciones de adsorción en fase líquida, específicamente para la eliminación de sulfametoxazol (SMX).

Experimental

Los CXMCs se fabricaron combinando la tecnología de impresión 3D y la polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído. El proceso implicó la impresión de plantillas 3D con un diseño arquitectónico de canales adecuado, que luego se colocaron en moldes de vidrio. Se prepararon soluciones de resorcinol (R), formaldehído (F), agua (W) y catalizador, Cs_2CO_3 (Cs), en las relaciones molares siguientes: R/F = 1/2, R/W = 1/15 y R/Cs = 100, 500, 1000 y 2000. Una vez que se agregaron estas sustancias al molde con la plantilla 3D, se inició el proceso de gelificación y curado. Después, los geles con la plantilla 3D incorporada se cortaron en cilindros de 10 cm de longitud, se sumergieron en ácido acético 2 M, se lavaron con acetona y se secaron. Los monolitos orgánicos resultantes se carbonizaron y se designaron como CXMCs100, CXMCs500, CXMCs1000 y CXMCs2000, aplicándose en la adsorción de SMX en solución acuosa.

Resultados y discusión

Estos monolitos presentan un diseño de canales tortuosos con una forma romboidal (Figura 1). Tras la carbonización, la plantilla 3D se eliminó permitiendo abrir los canales diseñados en el monolito. Como resultado, se obtuvieron monolitos de carbono con una morfología de canales que se replicaba de manera precisa a partir de la plantilla 3D utilizada en el proceso de fabricación. Además, se encontró que los CXMCs conservaron su química superficial y gran parte de su porosidad inicialmente diseñada. En la Figura 2 se muestra la masa de SMX adsorbida sobre los cuatro CXMCs cuando la concentración de SMX en equilibrio es 40 mg/L. En cuanto a la capacidad de los CXMCs para adsorber SMX en solución acuosa, se encontró una elevada capacidad de adsorción la cual disminuyó a medida que se aumentó la relación R/Cs. Además, se notó que la incorporación de la plantilla 3D en el proceso de polimerización sol-gel afectó ligeramente la capacidad de adsorción hacia el SMX. Aunque este efecto fue leve, es importante que se considere en la optimización del diseño de los CXMCs.

Conclusiones

En este trabajo, se logró desarrollar CXMCs con una configuración de canales compleja y controlada utilizando la tecnología de impresión 3D y la polimerización sol-gel. Estos monolitos presentaron una estructura de carbono con canales perfectamente replicados por la plantilla 3D utilizada en la fabricación. También, la caracterización reveló que los CXMCs poseen química superficial y porosidad adecuadas para la eliminación de SMX de soluciones acuosas. Los experimentos de adsorción de SMX mostraron que los CXMCs tienen una capacidad de adsorción elevada, incluso con la incorporación de las plantillas 3D. Esto demuestra el potencial prometedor de esta tecnología para la eliminación efectiva de contaminantes del agua, como el SMX.

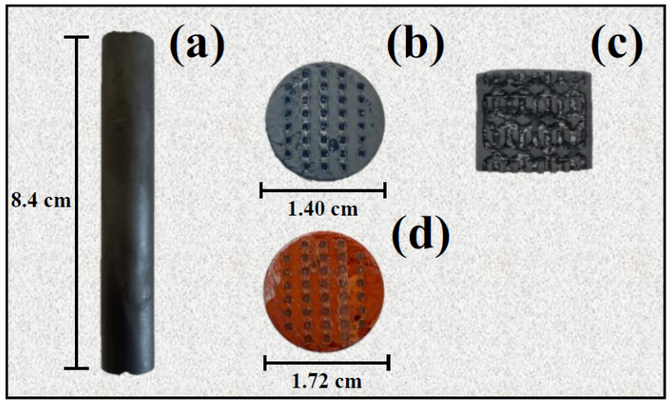


Figura 1. Imagen lateral (a), superior (b) y de corte longitudinal (c) de CXMCs. La imagen inferior representa el xerogel orgánico (d).

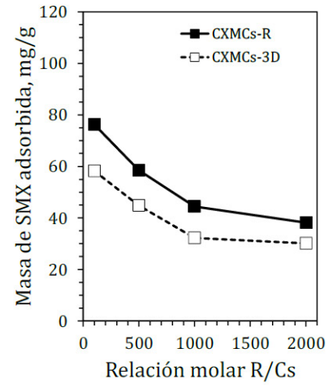


Figura 2. Efecto de la relación molar R/Cs en la capacidad de adsorción.

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. 930155), 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 2022 (Beca No. 123).

Referencias

[1] Pekala R W, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. J. Mater. Sci., 1989; 24:3321-3327.

Efecto de la temperatura de carbonización en magnetita recubierta con xerogel de carbono

Edgar Fajardo-Puerto[1*], Abdelhakim Elmouwahidi[1], Esther Bailón-García[1], María Pérez-Cadenas[2], Francisco Carrasco-Marín[1], Agustín F. Pérez-Cadenas[1]

[1]Grupo 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.

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

edgarf1994@correo.ugr.es

Palabras clave: xerogel, Fenton, Remediación ambiental.

Introducción

El uso generalizado de antibióticos para el tratamiento de diferentes enfermedades ha generado la presencia de estos en aguas residuales, generando una problemática de interés global debido a la formación de bacterias resistentes a los antibióticos. La reacción Fenton ha sido considerada eficiente para la remoción de antibióticos presentes en aguas residuales, debido a la generación in situ de radicales hidroxilo (•OH) [1]. Sin embargo, una de las principales limitantes que tiene por superar la reacción Fenton clásica es la generación de lodos residuales con precipitados de Fe^{+3}, por lo cual se ha planteado el Fenton heterogéneo, donde las sales de Fe^{+2} son remplazados por materiales solidos basados en hierro [2]. Por tanto, en el presente trabajo utilizamos magnetita como catalizador heterogéneo Fenton, el cual se recubrió con xerogel de carbono para evitar la lixiviación del metal y por ende perdida de eficiencia del material, además de evaluar la temperatura de carbonización (400, 600 y 900°C) del catalizador recubierto a fin de obtener carbono como recubrimiento sin llegar a alterar la estructura de la magnetita.

Experimental

La magnetita fue sintetizada mediante co-precipitación química de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. El recubrimiento de carbono se realizó mediante una técnica de emulsión inversa, donde soluciones con diferente polaridad, permitieron que resorcinol y formaldehido polimerizasen en fina capa dejando en su interior las partículas de óxido de hierro. Finalmente, las muestras se carbonizaron a 400, 600 y 900°C (Fe_3O_4-Xero-T, siendo T la temperatura de carbonización. Fe_3O_4, y SC son las muestras de magnetita sin recubrir y recubiertas, respectivamente, ambas sin tratamiento térmico posterior. Los materiales caracterizaron mediante las técnicas de TGA, DRX y RAMAN. La reacción Fenton se llevó a cabo en un vaso de precipitado, haciendo uso de tetraciclina (TC) como contaminante de referencia con una concentración inicial de 50 ppm, a pH de 3, y una concentración de catalizador de 25 ppm.

Resultados y discusión

Mediante DRX se puso de manifiesto que el incremento de la temperatura de carbonización, modificó los estados de valencia del hierro contribuyendo en la formación de hierro metálico en la muestra Fe_3O_4-Xero-900. La Figura 1 muestra los espectros RAMAN de las muestras carbonizadas, donde se observa una mayor relación ID/IG con el aumenta la temperatura de carbonización, lo que indica un mayor desarrollo de la estructura carbonosa lógica con el aumento de la temperatura de carbonización.

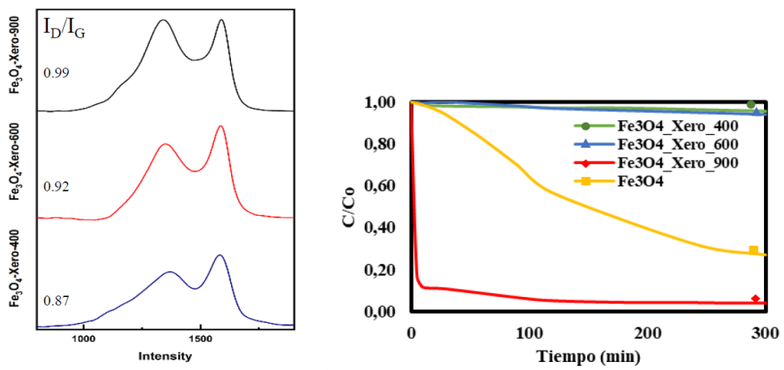


Figura 1. Espectroscopia RAMAN, y degradación de tetraciclina.

De la degradación de tetraciclina catalizada por los materiales sintetizados, se deduce que cuando el recubrimiento de la fase metálica es compacto, y poco poroso, la actividad es prácticamente nula debido a la poca accesibilidad de las fases de hierro al medio de reacción. Sin embargo, a 900ºC dónde la carbonización es completa, junto con un desarrollo adecuado de la porosidad, se observa un espectacular incremento de la capacidad de degradación de tetraciclina, muy superior incluso a la de la muestra Fe_3O_4 no tratada térmicamente.

Conclusiones

En las muestras recubiertas de xerogel de carbono, la temperatura de carbonización afecta directamente a la trasformación de la fase metálica a partir de magnetita, pudiendo formarse hasta hierro metálico. Simultáneamente, se favorece el desarrollo de porosidad en el recubrimiento carbonoso facilitando así la accesibilidad de la fase catalítica a la disolución de tetraciclina. Por tanto, se ha conseguido un catalizador tipo Fenton doblemente mejorado: por un lado incrementando su a capacidad catalítica frente a la tetraciclina, y por otro mejorando el control de la lixiviación de la fase metálica gracias al recubrimiento de carbono desarrollado.

Agradecimientos

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

Referencias

[1] E. Fajardo-Puerto, A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín. From Fenton and ORR 2e−-Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. Catalysts, 2023; 13: 674.

[2] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 2007; 75: 312-323

Interpretación de datos experimentales de velocidad de adsorción por modelos difusionales y cinéticos

G. D. Valdez-García, R. Leyva-Ramos*, D. H. Carrales-Alvarado, D. E. Villela-Martínez, U. Ortiz-Ramos

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Ave. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí S.L.P. México, C.P. 28210.

rlr@uaslp.mx

Palabras clave: adsorción, interpretación, modelamiento, velocidad.

Introducción

La cinética de adsorción analiza la velocidad con la cual un soluto se adsorbe sobre la superficie de un material y evalúa los mecanismos de transporte de masa que controlan la velocidad global de adsorción. La velocidad de adsorción depende de tres etapas, la primera etapa es el transporte externo de masa, en la cual el soluto es transportado desde el seno de la solución hasta la superficie externa del adsorbente, la segunda etapa es la difusión intraparticular dentro de los poros y, por último, la adsorción en un sitio activo [1]. La velocidad de adsorción se puede interpretar por medio de modelos difusionales y modelos cinéticos. Los modelos difusionales incorporan las tres etapas anteriores y emplean los parámetros de transporte de masa como la difusividad molecular, el coeficiente de transporte externo de masa y los coeficientes de difusión en el volumen del poro y difusión superficial. Por otro lado, los modelos cinéticos más comúnmente usados son los de pseudo primer orden (PFO), segundo orden (PSO) y orden n; también, se usan los modelos de Elovich y Bangham. La diferencia principal entre los modelos difusionales y los modelos cinéticos es que los modelos cinéticos consideran que el paso limitante de la velocidad global de adsorción es la reacción en el sitio activo de la superficie del adsorbente. En cambio, los modelos difusionales consideran que el transporte externo de masa y la difusión intraparticular juegan un papel primordial en el proceso de adsorción. El objetivo de este proyecto es interpretar los datos experimentales de la velocidad de adsorción de diferentes sistemas de adsorción en solución acuosa con los modelos difusionales y modelos cinéticos. Además, se evaluaron los parámetros de transporte externo de masa y los coeficientes de difusión superficial y en el volumen del poro. También, se analizó el efecto de la cantidad de datos experimentales empleados para la determinación de las constantes de los modelos cinéticos.

Experimental

Los datos experimentales analizados fueron obtenidos previamente en el grupo de investigación de Ingeniería Química Ambiental de la UASLP. Los sistemas de adsorción estudiados fueron: Cd(II) sobre cuatro diferentes materiales (Fibra de Carbón Activado FCA, Bentonita, Sepiolita y Vermiculita), Tetraciclina sobre Bentonita, Piridina sobre Carbón Activado Granular, Fenol sobre Organoarcilla, Se(IV) sobre Carbón Activado y Ampicilina sobre FCA. La interpretación de dichos sistemas se realizó por el modelo de difusión en el volumen de los poros (MDVP) y los modelos cinéticos de PFO, PSO, Orden n, Elovich y Bangham. El modelamiento de los datos experimentales de cada sistema se llevó a cabo por un método de optimización basado en un método de mínimos cuadrados utilizando los softwares STATISTICA 12 y COMSOL Multiphysics 4.3.

Resultados y discusión

A continuación, se describen solamente los resultados obtenidos para el sistema de Cd(II) sobre FCA. La interpretación de los datos de velocidad de adsorción de este sistema reveló que tanto el modelo difusional (MDVP) como los modelos de PFO, PSO y Orden n, interpretaron satisfactoriamente los datos experimentales de la velocidad de adsorción, debido a que presentaron porcentajes de desviación menores al 8.7 %. A manera de ejemplo, en la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos para el experimento No. 3E de Cd(II) sobre FCA. En general, de los 5 experimentos de este sistema de adsorción, el modelo MDVP presentó los menores porcentajes de desviación en un intervalo de1.2 a 5.6 %. La interpretación de los datos empleando el MDVP reveló que la velocidad de adsorción de Cd(II) en FCA es controlada por difusión intraparticular debido exclusivamente a la difusión del catión metálico en el volumen de los poros de la FCA. Además, los resultados de esta interpretación mostraron que la difusión intrafibra del Cd(II) es restringida considerablemente por efectos de exclusión, fricción y obstrucción. En el caso de la interpretación de este sistema de adsorción por modelos cinéticos, el modelo cinético que interpretó mejor los datos experimentales fue el modelo de orden n al presentar menor porcentaje de desviación 3.9 %, sin embargo, los valores de n variaron en un intervalo de 1.5 a 2.7, por lo que el modelo de PSO también presentó una interpretación adecuada de los datos con un porcentaje de desviación de 6 %. Los modelos de Elovich y Bangham presentaron mayores porcentajes de desviación, 3.8 – 21.6 % y 5.3 – 39 %, respectivamente, lo cual se atribuye a que los modelos de Elovich y Bangham sobreestimaron el equilibrio de adsorción experimental. Por otro lado, al evaluar el efecto de la variación de la cantidad adsorbida sobre las constantes cinéticas de primero y segundo orden, se observó que el valor de las constantes varió significativamente sin tendencia clara y se observó un comportamiento similar al disminuir la cantidad de datos experimentales empleados para la interpretación.

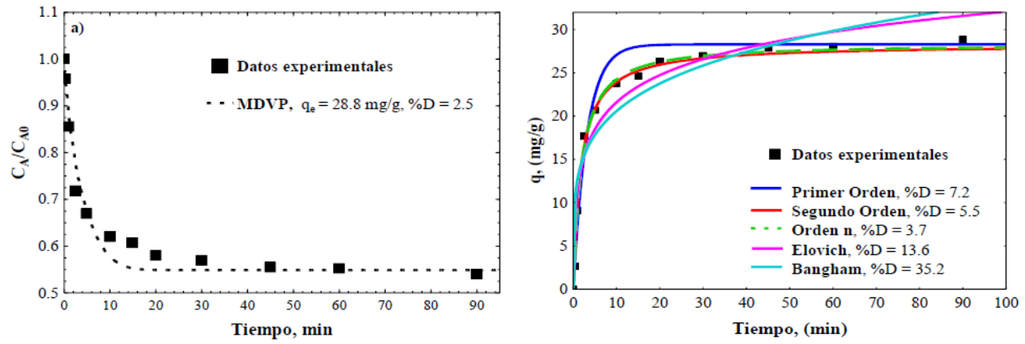


Figura 1. Interpretación de la velocidad de adsorción de Cd(II) sobre FCA por el modelo MDVP (a) y por modelos cinéticos (b).

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que tanto los modelos cinéticos como los modelos difusionales predicen un comportamiento matemático similar de los datos cinéticos experimentales para ciertos intervalos de tiempo y cantidad adsorbida; sin embargo, los modelos cinéticos son modelos empíricos y carecen de significados físicos específicos. Por lo que, es imposible investigar los mecanismos de transferencia de masa mediante estos modelos, debido que las consideraciones son limitadas para comprender la naturaleza del proceso cinético de adsorción. Además, es de gran importancia emplear una cantidad de datos experimentales suficientes, en especial los datos en la zona de decaimiento drástico de concentración, para obtener valores confiables de los diferentes parámetros.

Referencias

[1] Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Flores-Cano, J. V., Padilla-Ortega, E., Comparison between diffusional and first-order kinetic model, and modeling the adsorption kinetics of pyridine onto granular activated carbon. Desalination and Water Treat., 2015; 55: 637-646.

Síntesis verde de nanoestructuras BiVO4/eco-grafeno para la eliminación sulfametoxazol por adsorción y fotodegradación usando luz LED azul

A. I Moral-Rodríguez, L.D. Ramírez-Valencia, E. Bailón-García*, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas

UGR-Carbon - Materiales Polifuncionales Basados en Carbono, Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada, ES18071-Granada, Spain.

estherbg@ugr.es

Palabras clave: eco-grafeno, $BiVO_4$, fotocatálisis, luz LED.

Introducción

En la actualidad la contaminación del agua por compuestos farmacéuticos ha sido un tema de especial preocupación. Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, no son capaces de eliminar completamente compuestos farmacéuticos, por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar tecnologías eficaces para eliminar a este tipo de contaminantes de los efluentes tratados. La fotocatálisis heterogénea representa un método verde, económico y seguro, pues permite el uso de fotocatalizadores económicos, inocuos y reutilizables, los cuales además pueden ser impulsados por la luz visible para utilizar el espectro solar. El $BiVO_4$, con una energía de banda de 2.4 eV, es un excelente candidato impulsado por la luz visible y su actividad está fuertemente asociada a su cristalinidad y morfología. El $BiVO_4$ con una estructura esquelita monoclínica (*m-s*), ofrece un rendimiento fotocatatalítico mejorado en comparación con las otras dos fases cristalinas (*t-z* y *t-s*). Sin embargo, también presenta alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco, lo que limita la eficacia de fotodegradación. Un método alternativo para mejorar la actividad fotocatalítica es la adición de grafeno a las nanoestructuras (NEs) de base $BiVO_4$, pues aumenta las propiedades fotocatalíticas y fisicoquímicas, otorgando a su vez un carácter adsorbente/fotocatalizador. En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras $BiVO_4$/Eco-grafeno (BV/EG), así como su aplicación en la adsorción y fotodegradación de sulfametoxazol (SMX) utilizando luz visible. Las NEs BV/EG fueron sintetizadas con diferentes % en peso de EG por método hidrotermal. Se analizaron la estructura, las propiedades físicoquímicas, la capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica para evaluar el papel del EG en la mejora de su rendimiento fotocatalítico.

Experimental

El $BiVO_4$ y el EG fueron obtenidos a través de una síntesis hidrotermal. Las NEs fueron designadas de acuerdo al % en peso de EG adicionado (2, 3 y 5 %). Las propiedades de textura de las NEs se determinaron en un equipo de fisisorción de N_2, marca Micromeritics, Modelo ASAP 2420. El punto de carga cero (pH_{PZC}) se determinó mediante el método de desplazamiento de pH [1]. Para los análisis de reflectancia difusa, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca VARIAN CARY-5E. La determinación de la energía de banda (E_g) de las η-s se determinó aplicando el método de Kulbelka-Munk. Mientras que la determinación de la actividad fotocatalítica fue realizada utilizando al SMX como molécula modelo. Adicionalmente, las cinéticas de fotodegradación del SMX se realizaron utilizando 100 mg de fotocatalizador previamente saturado en oscuridad en 100 mL de una solución de SMX (C0=5 mg/L) a pH=7.

Resultados y discusión

Las propiedades de textura, ópticas y el porcentaje de degradación de SMX (%XSMX) de las NEs se presentan en la Tabla 1. Como se puede observar, tanto la superficie específica (SBET) como el volumen de poro (Vp) incrementaron ligeramente al adicionar EG. La adición de EG durante la síntesis puede proporcionar sitios activos que favorecen la adsorción y mejoran la actividad fotocatalítica. Por otro lado, los valores de η_{mono} indicaron que la fase *m-s* se encuentra en mayor proporción, con respecto a la fase *t-z*. Estos resultados mostraron que la presencia de EG estabilizó en mayor medida la fase cristalina *m-s* y disminuyó el tamaño de cristal de las NEs. Los valores de E_g de las NEs indicaron que a medida que se incrementó el % en peso de EG, los valores de E_g disminuyeron, este resultado puede estar relacionado a la estructura y cristalinidad de cada NEs. Más aún, la muestra BV/5EG presentó el menor valor de E_g, lo cual podría conducir a una mayor actividad fotocatalítica y una efectiva transferencia de electrones fotogenerados. El $\%X_{SMX}$ del sistema BV/EG fue obtenido a través de las cinéticas de fotodegradación y los resultados se muestran en la Tabla 1. Los resultados demostraron que la incorporación de 2 a 5 % en peso de EG en las NEs de Bi, muestra una mejora de la actividad fotocatalítica en comparación con la muestra de BV. El rendimiento fotocatalítico de las NEs está relacionado con la interacción entre las nanopartículas de BV y las láminas de EG durante la síntesis, que favorece la estabilización de la fase m-s y disminuye el tamaño del cristal y la E_g.

Tabla 1. Propiedades de textura, ópticas y %XSMX de los fotocatalizadores.

NEs	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_p ($cm^3\ g^{-1}$)	D_p (nm)	η_{mono} (%)	d_{XRD} (nm)	E_g (eV)	pH_{PZC}	$\%X_{SMX}$ (t=480 min)
BV	3.5	0.014	15.9	57.2	29.9	2.43	4.2	40
BV/2 EG	4.7	0.019	16.0	93.7	20.3	2.41	4.8	45
BV/3 EG	5.0	0.020	16.2	90.0	19.0	2.41	4.8	52
BV/5 EG	4.9	0.019	15.6	88.0	18.3	2.39	4.9	57
EG	0.6	0.002	14.6	-	-	-	4.5	-

Conclusiones

Se obtuvieron con éxito fotocatalizadores basados en $BiVO_4$ y EG por una ruta hidrotermal, que resultaron en materiales altamente activos bajo luz visible para la degradación de SMX. Las NEs presentaron una mezcla de fases de *m-s* y *t-z*. La presencia de EG en las NEs estabilizó la fase cristalina m-s que es la más activa. La adsorción de SMX en las NEs fue baja. Sin embargo, el sistema de NEs basadas en BV/EG, mostró una elevada eficiencia fotocatalítica en la degradación de SMX, especialmente las que contenían EG.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT-México) por la beca otorgada a la Dra. Adriana Moral a través del Programa de Estancias Posdoctorales en el Extranjero 2020-2022 y a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/, “FEDER Una manera de hacer Europa” por el proyecto PID2021-127803OB-I00.

Referencias

[1] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon, 1999, N. Y.

Catalizadores de carbono con configuración tipo válvula Tesla obtenidos a partir de impresión 3D: alcance del diseño en el comportamiento fluidodinámico y actividad catalítica

A. Parra-Marfil[1,2*], E. Bailón-García[1], R. Ocampo-Pérez[2], F. Carrasco-Marín[1], A.F. Pérez-Cadenas[1], A. Bueno-López[3]

[1]Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES 18071-Granada, España.

[2]Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, MX 78210-San Luis Potosí, México.

[3]Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, ES 03080-Alicante, España

adrianaparra@correo.ugr.es

Palabras clave: impresión 3D, válvula tesla, aerodinámica, metanación de CO_2.

Introducción

Las propiedades fluidodinámicas de los monolitos tipo honeycomb representan una gran ventaja respecto a sistemas empaquetados a nivel industrial, proporcionando mayor eficiencia y menor caída de presión al tratar flujos elevados. No obstante, su fabricación generalmente se realiza mediante extrusión, por lo que su diseño está limitado a canales rectos y paralelos. La impresión 3D como herramienta en la preparación de soportes ha posibilitado obtener catalizadores con diferentes composiciones y conformaciones que no se pueden obtener con técnicas convencionales. El diseño avanzado de catalizadores permite optimizar su desempeño en términos de estabilidad y actividad. Por lo tanto, en este trabajo se aprovechó la impresión 3D junto con el proceso sol-gel para la obtención de monolitos de carbono con canales complejos que generen turbulencia y mejoren la interacción fluido-catalizador. Se estudió el efecto del diseño en el comportamiento fluidodinámico y en la actividad catalítica en la metanación de CO_2 mediante la comparación de materiales con canales tipo válvula tesla y tipo válvula tesla con una modificación para mejorar su eficiencia.

Metodología experimental

Mediante impresión 3D se obtuvieron moldes poliméricos usados como negativo de los canales deseados -canales tipo válvula tesla (T) y válvula tesla modificado (Tm)-. Los moldes se introdujeron en tubos de vidrio, se llenaron con una solución de resorcinol, formaldehído y agua, se sellaron y se realizó un proceso de polimerización controlado, obteniendo así monolitos orgánicos. Dichos monolitos orgánicos se carbonizaron en atmosfera inerte a 850 °C durante 2 horas. Con el incremento de la temperatura, el molde de polímero termofusible se funde dejando libre el canal con la geometría deseada.

Se usó Ni/CeO_2 como fase activa, la cual se depositó en los monolitos mediante inmersión en una suspensión etanólica (10 wt%). La actividad catalítica en la reacción de metanación de CO_2, (10% CO_2, 40% H_2 en Ar) se estudió a presión atmosférica, previa reducción de la fase activa (H_2/Ar a 500 °C) en un reactor cilíndrico horizontal con control de temperatura y flujos entre 100 y 500 mL/min. Se evaluó la actividad de los catalizadores mediante la conversión de CO_2 (CCO_2) y la velocidad de reacción obtenida. Además, se realizó la simulación fluidodinámica de los canales de ambos diseños mediante el software COMSOL Multiphysics.

Resultados y discusión

De acuerdo con resultados previos de la caracterización de la fase activa, tanto en polvo como soportada, se verificó que el proceso de recubrimiento y su interacción con la estructura carbonosa no altera las propiedades del Ni/CeO_2, por tanto, los resultados del desempeño catalítico se han atribuido a los cambios en el diseño del monolito. La difusión de la suspensión de Ni/CeO_2 durante la impregnación se facilitó gracias a la macroporosidad de los materiales, obteniendo una distribución homogénea de la fase activa en la matriz carbonosa. En cuanto a la evaluación catalítica se calcularon las CCO_2 y velocidades de reacción obtenidas para ambos diseños, cuyos resultados se presentan en la Figura 1. La Figura 1a muestra una ligera diferencia en la CCO_2 obtenida tratando un flujo de 400 mL/min con ambos materiales, principalmente entre 260 y 300 °C donde se observa un incremento en la conversión para el diseño Tm. No obstante, el efecto del diseño se hace más evidente al comparar las velocidades de reacción alcanzadas en ambos catalizadores. La Figura 1b muestra que la modificación incrementa hasta 24 % la velocidad de reacción independientemente del caudal tratado. Por otra parte, respecto al estudio fluidodinámico la simulación realizada mediante el programa COMSOL Multiphysics corroboró que la modificación en el diseño incrementó ~80 % la velocidad promedio con la que fluyen los gases a lo largo del canal Tm (0.72 cm/s para Tm vs 0.4 cm/s para T). Además, los perfiles de velocidad del flujo confirmaron que la modificación del diseño generó mayores zonas de máxima velocidad del fluido, lo que ayuda al gas a difundirse a través de la red de carbono mejorando el contacto y la accesibilidad de los reactivos a la fase activa (Figura 1c).

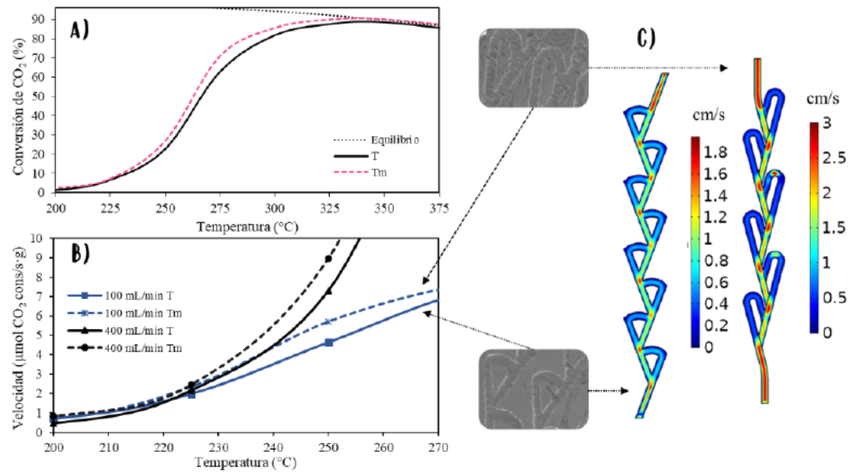


Figura 1. Efecto de la modificación del diseño de canal en la actividad catalítica. a) conversión de CO_2 (400 mL/min); b) velocidad de reacción; y c) análisis aerodinámico.

Conclusiones

La innovación en el desarrollo de materiales con la versatilidad de diseño de la impresión 3D, aunado al proceso sol-gel, permitió la producción de monolitos de carbono con configuración avanzada no realizable con métodos tradicionales. Las pruebas de metanación de CO_2 confirmaron el efecto del diseño en la aerodinámica y, como consecuencia, en la actividad catalítica de los monolitos. Este trabajo demuestra la capacidad de la impresión 3D para superar las limitaciones actuales en la producción de materiales con geometría compleja que ofrezcan mayor eficiencia en procesos catalíticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033/, “FEDER Una manera de hacer Europa” el proyecto PID2021-127803OB-I00, y a CONACyT, México a través de la BECA 818974.

Uso de redes neuronales artificiales para la predicción de las cinéticas de adsorción de toxinas urémicas sobre telas de carbón. La inteligencia artificial aplicada al diseño de membranas para hemodiálisis

M.A. Álvarez[1*], A.F. Pérez-Cadenas[2], E. Bailón-García[2], F. Carrasco-Marín[2], W.M. Warren-Vega[3], L.A. Romero-Cano[3]

[1]Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071, Jaén, Spain.

[2]Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071 Granada, Spain.

[3]Grupo de Investigación en Materiales y Fenómenos de Superficie. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Guadalajara. Av. Patria 1201, C.P. 45129. Zapopan, Jalisco. México.

malvarez@ujaen.es

Palabras clave: toxinas urémicas, mecanismo de adsorción, red neuronal artificial.

Introducción

El tratamiento de los pacientes con enfermedad renal crónica y terminal consiste en utilizar la hemodiálisis para eliminar las toxinas urémicas de la sangre. El sistema de hemodiálisis actual no elimina completamente las toxinas urémicas provocando la acumulación de desechos tóxicos en los cuerpos de los pacientes. En este sentido, una alternativa muy prometedora son las telas de carbón activado (MCCs) que destacan por su biocompatibilidad y alta capacidad de adsorción. El reto actual es diseñar estos materiales a la medida del adsorbato de interés. Por ello, el objetivo de este trabajo es la preparación de MCCs funcionalizadas para obtener información fundamental para entrenar una Red Neuronal Artificial con Regularización Bayesiana (BRANN) capaz de predecir la capacidad de adsorción de las toxinas urémicas, creatinina (CRT), ácido úrico (AU) y p-cresol (p-C), a partir de variables independientes inherentes al proceso.

Experimental

En este trabajo se ha usado una tela carbón activado de Kynol Europe que fue oxidada con $K_2S_2O_8$, H_2O_2 y ácido cítrico. Las muestras oxidadas serán citadas en el texto como S, H o C, respectivamente. Estos adsorbentes se caracterizaron por adsorción de N_2 a -196 °C, análisis elemental, FTIR, valoración potenciométrica y XPS. Las concentraciones iniciales de CRT, AU y p-C fueron de 136 mg/L, 83.5 mg/L y 50 mg/L, respectivamente, que son los niveles medios de estas toxinas en el cuerpo de los pacientes con enfermedad renal crónica [1]. Las cinéticas de adsorción se obtuvieron usando una relación adsorbente/adsorbato de 25 mg/50 mL. Las suspensiones se agitaron mecánicamente (250 rpm) a 37 ºC durante 4 h, tiempo similar al tratamiento de diálisis [1]. La concentración de CRT, AU y p-C en la disolución se determinó mediante espectrofotometría UV a λ= 234 nm, 292 nm y 277 nm, respectivamente. El programa informático utilizado para entrenar y probar la BRANN fue el módulo de redes neuronales de MATLAB.

Resultados y discusión

Todos los adsorbentes empleados presentan una elevada área superficial y porosidad (Tabla 1). Las muestras oxidadas presentan una menor S_{BET} y porosidad que la muestra MCC, lo cual se atribuye a la destrucción de las paredes de parte de los microporos durante la oxidación. La oxidación de la MCC aumenta considerablemente el contenido en oxígeno por la fijación de complejos superficiales de oxígeno de carácter ácido, y disminuye el pH_{PZC}.

Tabla 1. Características texturales y químicas de las telas de carbón activado.

Carbón	S_{BET} $m^2\ g^{-1}$	W_0 cm^3/g	V_{meso} $cm^3\ g$	O %	pH_{PZC}
MCC	2073	0.693	0.172	6.9	7.8
MCC-S	1354	0.514	0.086	29.1	4.1
MCC-H	1959	0.680	0.168	9.4	5.8
MCC-C	1608	0.532	0.155	10.8	5.2

En la Figura 1 se compara los resultados entre los valores predichos por el BRANN y los obtenidos experimentalmente para los tres adsorbatos de interés en solución acuosa. En todos los casos, se observan altos coeficientes de regresión, evidenciando la capacidad de las BRANN's para predecir la cinética de adsorción de los tres adsorbatos de interés.

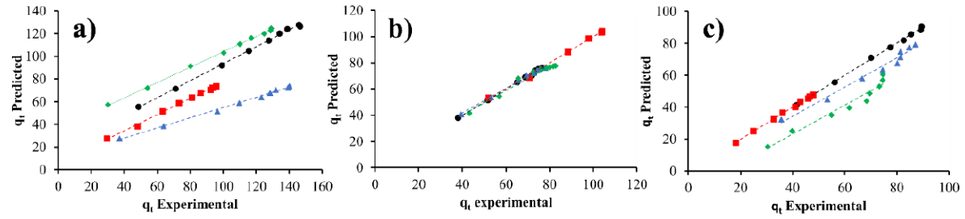


Figura 1. Comparación de los valores de qt experimental frente al simulado (mg/g) de (a) ácido úrico, (b) creatinina y (c) p-cresol sobre las MCCs funcionalizadas en disolución acuosa: ● MCC, ■ MCC-S, ▲ MCC-H, and ♦ MCC-C.

La máxima capacidad de adsorción de CRT, AU y p-C en la muestra MCC fue de 73.2 mg/g, 142.7 mg/g y 86.5 mg/g respectivamente. Estos resultados son mejores que los obtenidos por los sistemas de diálisis convencionales [2]. Los estudios de adsorción, en combinación con la caracterización de los materiales, permitieron establecer el mecanismo de adsorción.

Conclusiones

Se concluye que la eficacia de las MCCs en la adsorción de toxinas urémicas se basa en un mecanismo de adsorción por enlaces π-π entre la toxina y la superficie del material de tal forma que los materiales con mayor área superficial BET presentan mayor tasa de eliminación. Los resultados muestran que las MCCs son materiales prometedores para las membranas de diálisis.

Agradecimientos

Junta de Andalucía (Proyecto FEDER-UJA-1380629 y Proyecto B-RNM-566-UGR20).

Referencias

[1] Vanholder R., De Smet R., Glorieux G., Argilés A., Baurmeister U., Brunet P., Zidek W. Review on uremic toxins: classification, concentration, and interindividual variability. Kidney Int. 2003, 63, 1934-1943.

[2] Fu C.C., Hsiao Y.S., Ke J.W., Syu W. L., Liu T.Y., Liu S. H., Juang, R.S. Adsorptive removal of p-cresol and creatinine from simulated serum using porous polyethersulfone mixed-matrix membranes. Sep. Purif. Technol. 2020, 245, 116884.

Materiales de carbono poroso dopados con nitrógeno activos en la condensación de Friedländer. Valorización de residuos urbanos

M. Godino-Ojer[1], L. M. Pastrana-Martínez[2], A. J. López-Peinado[3*], F. J. Maldonado-Hódar[2], Elena Pérez-Mayoral[3]

[1]Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad Francisco de Vitoria, UFV, Ctra. Pozuelo-Majadahonda km 1.800, 28223 Pozuelo de Alarcón, Madrid, España.

[2]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avenida de Fuente Nueva, 18071 Granada, España.

[3]Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Avenida Esparta s/n, Ctra. de Las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España.

alopez@ccia.uned.es

Palabras clave: materiales carbonosos, residuos plásticos, condensación de Friedländer.

Introducción

Los plásticos son un tipo de residuos urbanos no renovables considerados como uno de los problemas ambientales más preocupantes que afectan a la salud humana, los ecosistemas y la calidad del agua. En los últimos años, durante la pandemia de Covid-19, el uso de plásticos ha aumentado considerablemente debido al uso de equipos de protección individual de un solo uso y envases de plástico desechables [1]. Uno de los grandes desafíos contemplados en Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), en el marco de la Agenda 2030, consiste en reducir, reutilizar y reciclar los desechos plásticos. En este contexto, la valorización de residuos plásticos en materiales carbonosos que se puedan utilizar como catalizadores de procesos de química verde puede considerarse como una oportunidad para dar una segunda vida a estos desechos [2-3]. En esta comunicación se describe, por primera vez, una nueva metodología eficiente para la síntesis de quinolinas sustituidas catalizada por materiales de carbono, libres de metales, dopados con nitrógeno, preparados a partir de residuos plásticos.

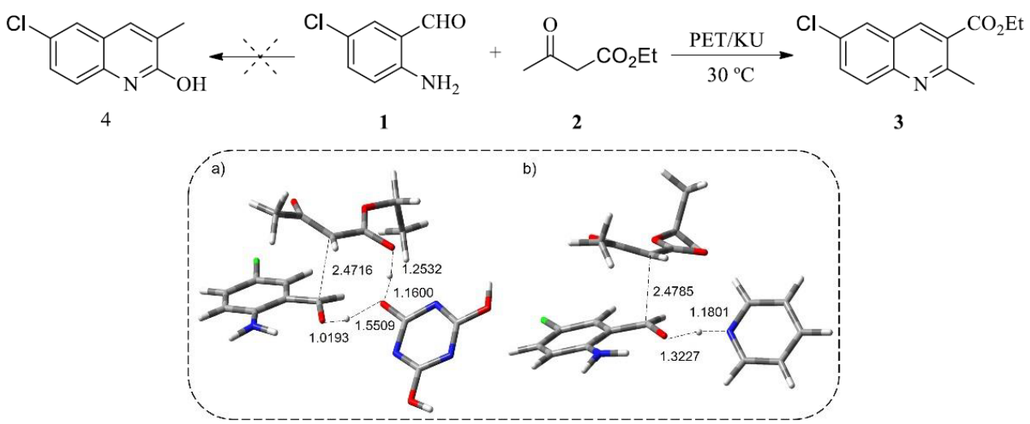
Experimental

Catalizadores. Los materiales se prepararon por pirólisis de una mezcla de tereftalato de polietileno (PET), procedente de botellas de plástico, y carbonato potásico, a 800 °C. El soporte carbonoso se impregnó con disoluciones acuosas de urea, en distintas proporciones, y los sólidos resultantes se calcinaron a distintas temperaturas en atmósfera inerte. Los materiales se caracterizaron mediante adsorción de N2, análisis elemental y termogravimetría, entre otras técnicas.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una disolución de 2-amino-5-clorobenzaldehido **1** (0.5 mmol) y acetilacetato de etilo **2** (5 mmol), a 30°C, se le añadió el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con CH2Cl2 (0,5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de **1** transformada a cada tiempo de reacción determinada por ^{1}H RMN.

Resultados y discusión

Las muestras obtenidas se ensayaron en la síntesis de quinolinas **3**, a partir de 5-cloro-2-aminobenzaldehído **1** y acetilacetato de etilo **2**, a través de la condensación de Friedländer, en ausencia de disolvente, a 30 °C. Mientras que la reacción en presencia de carbonato potásico condujo a la formación de un intermedio de reacción con total conversión, en tan solo 5 min de tiempo de reacción, que evoluciona lentamente hacia la formación de la quinolina con el tiempo, la presencia de K_2CO_3 soportado en el material carbonoso condujo a la correspondiente quinolina con total selectividad aunque con menor conversión (68%, 15 min), lo que demuestra que la superficie carbonosa tiene un impacto directo en la selectividad de la reacción [4]. Por otra parte, los materiales carbonosos dopados con nitrógeno condujeron a la quinolina **3** con total selectividad, con conversiones superiores al 74%, en tan solo 120 min de tiempo de reacción. En este caso, la reactividad observada depende, en gran medida, de las diferentes especies nitrogenadas presentes en los materiales investigados. La combinación de los resultados experimentales y teóricos (DFT) obtenidos parece indicar que la presencia de especies N=C-OH en los materiales investigados favorece la reacción.



Esquema 1. Síntesis de la quinolina **3** catalizada por PET/KU. Estructuras de transición optimizadas para la etapa de condensación aldólica inicial considerando los modelos que simulan los posibles centros activos (RB3LYP 6-31+G(d,p)). Las distancias mostradas están expresadas en Å.

Conclusiones

Los materiales investigados resultaron ser más eficientes que otros catalizadores libres de metales previamente descritos [4]. En general, la reacción en presencia de los catalizadores ensayados transcurre con altos valores de conversión, en tiempos cortos de reacción. Las especies básicas soportadas en los materiales carbonosos descritos parecen tener un gran efecto tanto en los valores de conversión como de selectividad a la quinolina **3**. La reactividad observada depende, en gran medida, de la basicidad de los centros catalíticos activos, y de la concentración y tipo de especies nitrogenadas, dependiente de la temperatura de carbonización.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2021-126579OB-C31 y PID2021-126579OB-C32) y por la Universidad Francisco de Vitoria (FV2023-38).

Referencias

[1] Mallick SK, Pramanik M, Maity B, Das P, Sahana M, Sci. Total Environ. 2021; 796:148951.

[2] Godino Ojer M, López Peinado AJ, Martín Aranda RM, Przepiórski J, Pérez Mayoral E, Soriano E, ChemCatChem 2014; 6:3440-34.

[3] González Rodal D, Przepiórski, J López Peinado AJ, Pérez Mayoral E, Chem. Eng. J. 2020; 382:122795.

[4] Godino-Ojer M, Soriano E, Calvino-Casilda V, Maldonado-Hódar FJ, Pérez-Mayoral E, Chem. Eng. J. 2017; 314: 488.

Hidrotalcitas de Zn/Al soportadas: un tipo de catalizadores bifuncionales para la síntesis de quinolinas polisustituidas

M. Godino-Ojer[1], R. Blázquez-García[2], F. D. Velázquez-Herrera[3], G. Fetter[3], E. Pérez-Mayoral[2*]

[1]Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad Francisco de Vitoria, UFV, Ctra. Pozuelo-Majadahonda km 1.800, 28223, Pozuelo de Alarcón, Madrid, España.

[2]Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Paseo Senda del Rey 9, 28040 Madrid, España.

[3]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, 72570 Puebla, PUE, México.

eperez@ccia.uned.es

Palabras clave: hidrotalcitas, química verde, quinolinas.

Introducción

Las hidrotalcitas (HT) son un tipo de hidróxidos dobles de estructura laminar con marcado carácter básico. Se trata de materiales útiles en distintos campos de aplicación de interés tanto académico como industrial, en particular la catálisis [1]. En este contexto, HT se pueden considerar como catalizadores o soportes de catalizadores baratos y fáciles de sintetizar. Muy recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos descrito la síntesis eficiente y sostenible de 2-amino-4*H*-cromenos en presencia de composites HT/SBA-15 [2] y HT/hidroxiapatita [3] que presentan una alta dispersión de nanopartículas de HT y, por lo tanto, una concentración alta de hidroxilos superficiales responsables de la reactividad observada.

En esta comunicación se describe una nueva familia de composites en los que HT de Zn/Al está soportada en diferentes materiales − HT/C, HT/Hall y HT/Mont − como catalizadores bifuncionales activos en la síntesis verde de quinolinas sustituidas, un tipo de heterociclos nitrogenados presentes en muchos productos naturales y sintéticos de interés.

Experimental

Los catalizadores sintetizados son composites de HT Zn/Al (3:1) soportada en diferentes materiales − Carbón activado granular reactivo (Meyer), Halloysita Sigma-Aldrich) y Montmorillonita K10 (Sigma-Aldrich) − en una relación de 30% de HT.

Síntesis de composites. A una suspensión de cada soporte (7 g) en H_2O destilada (50 mL) a temperatura ambiente y con agitación constante, se le añadieron lenta y simultáneamente disoluciones de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y $Al(NO_3)_3{\cdot}9H2O$ (2.5 M) y NaOH (2 M) a pH ≈ 8. Posteriormente, la mezcla se cristalizo en un baño de ultrasonido (Elmasonic P30H, 400 W, 80 kHz) durante 30 min y el sólido obtenido se filtró y se lavó con agua destilada dejándolo precipitar durante 24 h. A continuación, el sólido formado se filtró y se lavó nuevamente con agua destilada hasta pH constante. El sólido se recuperó por decantación y se secó a 70 °C durante 24 h. Las muestras se han caracterizado por adsorción de N_2, XRD, FTIR y TPD.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una mezcla de 2-amino-5-clorobenzaldehído **1** (0.5 mmol) y acetilacetato de etilo **2** (5 mmol), a 30 °C, se le añadió el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 2 h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con CH_2Cl_2 (0,5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de 2-amino-5-clorobenzaldehído **1** transformada a cada tiempo de reacción determinada por ^{1}H RMN.

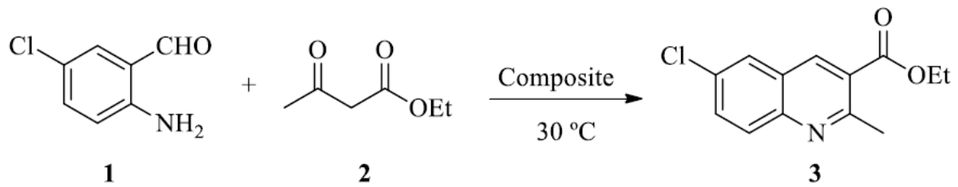
Resultados y discusión

Los soportes seleccionados presentan distintas propiedades ácido-base y texturales. Mientras que el C y la Mont presentan tanto centros ácidos como básicos, la Hall es un material ácido. En este contexto, la presencia de HT en los composites investigados hace que este tipo de catalizadores presenten ambos tipos de centros activos.

Los catalizadores preparados se ensayaron en la condensación de Friedländer, entre 2-aminobenzaldehído **1** y acetilacetato de etilo **2**, en ausencia de disolvente y a 30 °C, obteniéndose, en todos los casos, selectivamente la quinolina **3** (Esquema 1). Los catalizadores HT/C y HT/Hall resultaron de especial interés conduciendo selectivamente a la quinolina **3** con conversiones en torno al 90%, en tan solo 60 min de tiempo de reacción, mientras que los soportes empleados dieron lugar a muy bajas conversiones (4-14%).

El orden de reactividad observado es HT/C > HT/Hall > HT/Mont. La mayor reactividad observada para HT/C podría deberse a su mayor SBET (HT/C = 715 m^2/g vs HT/Hall = 59 m^2/g). Es importante mencionar que el catalizador con mayor concentración de centros ácidos y básicos, HT/Mont, condujo a menores valores de conversión. Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que debe existir un compromiso entre la concentración de centros ácidos y básicos en superficie.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023



1 **2** **3**

Esquema 1. Síntesis de la quinolina **3** a partir de 2-aminobenzaldehído **1** y acetilacetato de etilo **2** por condensación de Friedländer.

Conclusiones

En esta comunicación se describe, por primera vez, una serie de catalizadores bifuncionales para la síntesis de quinolinas. La incorporación HT en los composites investigados incrementa notablemente la conversión a **3**. Las propiedades texturales y naturaleza del soporte utilizado influencian la dispersión de HT y, por tanto, la química superficial de los composites.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2021-126579OB-C31), la Universidad Francisco de Vitoria de Madrid (UFV2023-38) y por CONAHCYT a través del proyecto Estancias Posdoctorales por México 2022.

Referencias

[1] Chen B-Q, Xia H-Y, Mende LK, Lee C-H, Wang S-B, Chen A-Z, Xu Z-P, Kankala RK, Adv. Mater. Interfaces 2022; 9:2200373.

[2] Velázquez-Herrera FD, González-Rodal D, G. Fetter G, Pérez-Mayoral E, Micropor. Mesopor. Mat. 2020; 309:110569.

[3] Velázquez-Herrera FD, González-Rodal D, G. Fetter G, Pérez-Mayoral E, Appl. Clay Sci. 2020; 198:105833.

Materiales de carbono porosos selectivos en la síntesis ecosostenible de 1,5-benzodiacepinas

M. Godino-Ojer[1], V. Morales Ripoll[1], L. M. Pastrana-Martínez[2], F. J. Maldonado-Hódar[2], E. Pérez-Mayoral[3]*

[1]Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad Francisco de Vitoria, UFV, Ctra. Pozuelo-Majadahonda km 1.800, 28223, Pozuelo de Alarcón, Madrid, España.

[2]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avenida de Fuente Nueva, 18071 Granada, España.

[3]Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Avenida Esparta s/n, Ctra de Las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España.

eperez@ccia.uned.es

Palabras clave: materiales de carbono poroso, catalizadores libres de metales, química verde.

Introducción

Los materiales de carbono porosos (MCP) se consideran un tipo de catalizadores muy prometedores en términos de sostenibilidad y eficiencia energética para un futuro más verde. A este respecto, en nuestro grupo de investigación hemos descrito distintas familias de MCP − composites SZr/carbón [1] y MCP libres de metales [2,3] − activos en la síntesis de benzodiacepinas, un tipo de heterociclos nitrogenados que se encuentran entre los fármacos más prescritos a nivel mundial, principalmente, por su actividad psicotrópica. En este contexto, en esta comunicación, se presenta una nueva familia de MCP, de carácter ácido y libres de metales, con distinta química superficial, activos y selectivos en la síntesis de 1,5-benzodiazepinas, incluso más que los catalizadores anteriormente descritos y otros más tradicionales como es el caso de las zeolitas.

Experimental

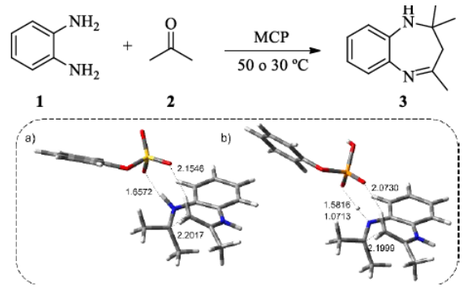
Catalizadores MCP. Los materiales se prepararon a partir de un carbón microporoso con nanopartículas de ZnO soportadas (N3Zn, N = Norit RX3, Zn 3% en peso) [4] sometido a tratamiento ácido con H_3PO_4 (N3ZnP) o H_2SO_4 (N3ZnS) y a un tratamiento térmico adicional o no. MCP se caracterizaron mediante adsorción de N2, XRD, ICP-MS, XPS y HRTEM.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una disolución de o-fenilendiamina **1** (1 mmol) y acetona **2** (10 mmol), a 50 o 30°C, se le añadió el catalizador (50 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con acetona (0,5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de **1** transformada a cada tiempo de reacción determinada por ^{1}H RMN.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos demuestran que el tratamiento ácido de N3Zn hace que los MCP resultantes apenas presenten ZnO en superficie, tal y como era de esperar, permitiendo la funcionalización de la superficie con abundantes grupos oxigenados con distinta fuerza ácida, $-OSO_3H$ o $-OPO_3H_2$, lo que está de acuerdo con el aumento de la microporosidad de los MCP después de los tratamientos ácidos y térmicos.

Los MCP sintetizados se ensayaron en la síntesis de 1,5-benzodiazepina **3**, a partir de o-fenilendiamina **1** y acetona **2**, en ausencia de disolvente, a distintas temperaturas (Esquema 1). El tratamiento ácido de N3Zn mejora tanto los valores de conversión (superior al 90%, 2h) como la selectividad de la reacción (superior al 89%), en comparación con el catalizador sin tratamiento ácido, N3Zn (conversión = 54%; selectividad = 91%, 2h).



Esquema 1. Síntesis de la benzodiacepina **3**, a partir de o-fenilendiamina **1** y acetona **2**, en ausencia de disolvente, catalizada por MCP. Estructuras de transición optimizadas para etapa de ciclación final considerando los modelos que simulan los posibles centros activos en a) N3Zn-S y b) N3Zn-P (RB3LYP 6-31+G(d,p)). Las distancias mostradas están expresadas en Å.

Los resultados experimentales se han racionalizado mediante cálculos computacionales (DFT) para la identificación de los posibles centros activos en el catalizador, concluyendo que los centros ácidos de Brönsted en superficie son muy probablemente los responsables de la reactividad observada.

Conclusiones

Los materiales investigados resultaron ser más eficientes que el MCP precursor, N3Zn, y otros previamente descritos. En general, la reacción en presencia de los MCP preparados transcurre con altos valores de conversión, observándose un aumento progresivo de la selectividad con el tiempo de reacción, comportamiento propio de los procesos multietapa. Mientras que los N3Zn-P, sometidos a tratamiento térmico posterior o no, resultaron ser los catalizadores más activos y selectivos a 50 °C, la reacción en presencia de N3Zn-S, a 30 °C, condujo a **3** con mayor selectividad, aunque menor conversión. En este sentido, los resultados teóricos obtenidos demostraron que la estructura de transición optimizada para la última etapa de ciclación, en presencia del modelo que podría representar los centros activos en N3Zn-S (Esquema 1a), transcurre con menor ΔG (17,27 vs 42,27 kcal/mol para N3Zn-P) lo que justificaría la reactividad observada.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2021-126579OB-C31 y PID2021-126579OB-C32) y por la Universidad Francisco de Vitoria (FV2023-38).

Referencias

[1] Godino-Ojer M, Milla-Diez L, Matos I, Duran-Valle CJ, Bernardo M, Fonseca IM, Pérez-Mayoral, Chemcatchem 2018; 10:5215-5223.

[2] Godino-Ojer M, Matos I, Bernardo M, Carvalho R, Soares O, Duran-Valle C, Fonseca IM, Pérez-Mayoral E, Catal. Today 2020; 357:64-73.

[3] Godino-Ojer M, Ripoll Morales V, López Peinado AJ, Bernardo M, Lapa N, Ferraria AM, Botelho do Rego AM, Fonseca IM, Matos I, Perez-Mayoral E, Catal. Today 2023; 419:114160.

[4] Godino-Ojer M, Morales-Torres S, Pérez-Mayoral E, Maldonado-Hódar FJ, J. Env. Chem. Eng, 2022; 10:106879.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Revalorización de plásticos mediante reformado en fase acuosa

C.Ruiz-Garcia*, J.A. Baeza, L. Garcia, L.Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química, C/Francisco Tomás y Valiente 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España.

Cristina.ruiz@uam.es

Palabras clave: hidrógeno, plástico, reformado en fase acuosa, negro de humo.

Introducción

La contaminación producida por los desechos plásticos es un gran problema global que precisa de forma urgente soluciones que minimicen su impacto en la naturaleza. En 2020 en la UE solo el 35% del plástico desechado fue reciclado, llegando a depositarse en vertederos hasta un 23%. En este contexto, el ácido poliláctico (PLA) es un poliéster termoplástico, biocompatible y biodegradable [1]. A pesar de ello, no está aún claro que su compostaje presente mayores ventajas frente a su reciclado [1]. Por otro lado, el reformado en fase acuosa (APR) es un proceso catalítico que opera en condiciones con bajos requerimientos energéticos, a temperaturas y presiones moderadas, produciendo hidrógeno y/o alcanos a partir de moléculas orgánicas, habiendo sido muy estudiado en la revalorización de biomasa [2]. En el presente trabajo se propone el uso de APR como proceso alternativo para la revalorización mediante una sola etapa de desechos plásticos que no puedan ser reciclados.

Experimental

Se prepararon catalizadores por impregnación a humedad de las correspondientes sales metálicas sobre soportes de carbono, seguida de secado (60 ºC, >12 h), calcinación (200 ºC, 2 h) y reducción con H2 (300 ºC, 2 h). Las fases activas preparadas fueron mono y bimetálicas (en proporción molar 1:1): Pt, Rh PtPd, PtRh,y PtRu al 3 % peso sobre negros de humo NH250 y NH350 (Supelco), y negro de humo grafitizado (NH-g, Sigma-Aldrich). Las propiedades texturales de los soportes se estudiaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2. La dispersión de las fases metálicas fue estudiada por microscopía TEM y sus estados de oxidación por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las reacciones se llevaron a cabo utilizando 100 mg de ácido poliláctico (PLA, Sigma-Aldrich) como sustrato modelo, 15 mL agua, y 200 mg de catalizador, operando en un reactor discontinuo a 220°; 5,5 bar de presión inicial; y durante 4-15 h. Los productos fueron estudiados por GC/FID-TCD y cromatografía de líquidos iónica.

Resultados y discusión

Los soportes NH250 y NH250 oxidado (NH250-ox) presentaron un área superficial muy baja (>70 m^2/g), atribuyéndose prácticamente su totalidad a superficie externa (61 m^2/g). Los carbones NH350 y NH-g llegaron a superficies BET y externas de 798 y 324, y 737 y 302 m^2/g, respectivamente. Las imágenes obtenidas por TEM mostraron catalizadores muy homogéneos, con una buena dispersión y con tamaños medios de nanopartículas metálicas muy similares (3,1-3,6 nm), aunque el XPS reveló que la relación Pt^{n+}/Pt^0 (1,5-5) varió para cada catalizador. A pesar de que el Pt ha sido descrito en bibliografía como uno de los catalizadores más activos en APR, al evaluar el catalizador NH250-Pt en el caso del PLA, se detectó baja conversión a gas (13%), y muy bajo contenido en H2, al igual que el catalizador NH250-PtPd. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores de PtRu y PtRh difirió notablemente, alcanzando incluso en el catalizador NH250-PtRh valores de conversión de C a gas de más del 50%, con producción de H2 de hasta 10 mmol/g PLA (Figura 1) en tan solo 4 h de reacción, aumentando ligeramente tras la intensificación del proceso en reacciones de 8 h, donde además se registró un aumento muy importante en la producción de alcanos y en la conversión de C a gas, llegando incluso a más del 70%.

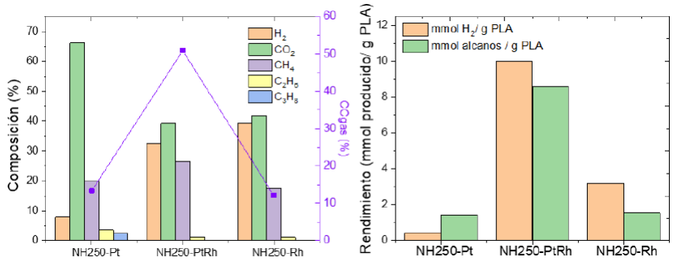


Figura 1. Comparación entre los productos y los rendimientos de APR obtenidos para la serie de catalizadores Pt:Rh (1:0, 1:1 y 0:1) soportados en NH250.

Así mismo, el catalizador PtRh soportado sobre NH250 fue el que mayor conversión a Cgas produjo, así como mayor selectividad a H_2. Además, se estudiaron las especies formadas en la fase acuosa, detectándose principalmente ácido láctico, acético y fórmico en distintas cantidades y dependiendo de las condiciones de APR.

Conclusiones

Se ha conseguido la revalorización de plásticos, concretamente de PLA, mediante procesos de APR utilizando catalizadores metálicos soportados en diversos materiales carbonosos, siendo de especial interés los catalizadores NH250-PtRh, sin detectarse su desactivación tras su uso. Dichos resultados confirman el potencial que este proceso puede tener en la revalorización de residuos plásticos en vectores energéticos, como lo es el H2, o también en la producción de alcanos. Además, se han estudiado los productos de la fase líquida, elucidando así la posible ruta de reformado de dicho plástico y profundizando en el comportamiento de los materiales poliméricos, estableciendo las bases para poder extenderlo a otros desechos plásticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la C. de Madrid por el proyecto Biotres-CM S2018/EMT-4344, y a la Agencia Estatal de Investigación por el proyecto TED2021-130054B-I00. CRG agradece al programa Horizonte por la concesión de la ayuda Marie Skłodowska-Curie Action 101064359.

Referencias

[1] T.P. Haider, C. Volker, J. Kramm, K. Landfester, F.R. Wurm, Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society, Angew Chem Int Ed Engl 58(1) (2019) 50-62.

[2] A.S. Oliveira, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, Aqueous phase reforming of starch wastewater over Pt and Pt-based bimetallic catalysts for green hydrogen production, Chemical Engineering Journal 460 (2023) 141770.

Despolimerización electroquímica de lignina con catalizadores metálicos sobre fibras de carbono preparadas por electrohilado de lignina

M. García-Rollán, M. Toscano-de los Riscos, R. Ruiz-Rosas*, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, Spain.

ramiro@uma.es

Palabras clave: lignina, electrocatalizadores, fibras de carbono, electrooxidación.

Introducción

Debido a su constante crecimiento y al incremento de los precios de los productos derivados de fuentes fósiles, la valorización de lignina mediante la producción de compuestos de interés se ha convertido en un proceso medioambiental y económicamente atractivo. En este trabajo se propone el doble uso de lignina, como materia prima para i) la obtención de vainillina mediante su electrooxidación, y ii) la producción de electrocatalizadores usados en este proceso, los cuales consisten en fibras de carbono con Ni, Co, Pd, NiCo y NiPd, obtenidas mediante su electrohilado en un único paso.

Experimental

Las fibras de lignina se prepararon por electrohilado de una disolución de lignina organosolv y PVP (con relación másica 9:1, Lignina: PVP) disuelta en ácido acético. Se le añadieron los acetatos de Ni, Co y/o Pd para producir las disoluciones precursoras de las fibras de lignina con los distintos metales, que se resumen en la Tabla 1. Las fibras fueron estabilizadas en aire hasta 200 ºC con una velocidad de calentamiento de 0.08 ºC/min, seguido de una carbonización a 900 ºC para obtener las fibras finales de carbono. Se analizó la porosidad y química superficial de los electrocatalizadores y se estudió su comportamiento como electrodo en la electrooxidación de lignina Kraft en un sistema de reacción de filtro prensa. Los productos de reacción se analizaron en un GC-MS.

Resultados y discusión

Las fibras con un 10 % de Ni, con un tamaño de fase metálica cercano a los 20 nm, fueron las que, junto con las fibras bimetálicas de NiPd, presentaron un mejor desempeño en la electrooxidación de lignina en los experimentos de voltametría cíclica, previos a los experimentos de reacción en filtro prensa. Las muestras CFNi10 y CFNiPd fueron empleadas como ánodo en los experimentos de electrooxidación de lignina en atmosfera inerte, a 0.6 V vs SHE, mostrando un rendimiento hacia vainillina superior al de la reacción sin electrocatalizador, próximo al 0.7 % en peso (Figura 1). Por su parte, la fibra de Ni se probó en la electrooxidación de lignina a mayor potencial de trabajo y a 100 mA (Figura 2.A) e incrementando la intensidad hasta 400 mA (Figura 2.B), consiguiendo un importante aumento en el rendimiento hacia monómeros totales (hasta 1.4 %) y no encontrándose diferencias significativas en los rendimientos hacia vainillina a partir de los 100 mA. Al saturar el medio de reacción con O_2, (Figura 2.C), se consiguió un aumento del rendimiento hacia vainillina cercano al 1.2%, donde la reacción de reducción de oxígeno a peróxido producida en el cátodo y las especies reactivas de oxígeno formadas en el ánodo forzaron la escisión de la estructura tridimensional de la lignina, facilitando la electrooxidación de los fragmentos de lignina en el ánodo (CFNi10). La actividad del electrocatalizador CFNi10 se comparó con un electrodo comercial de espuma de Ni y con un contraelectrodo de papel Toray (Figura 2.C).

Tabla 1. Valores de composición másica medido por XRF y de tamaño de partícula de las fases metálicas medido en las imágenes TEM.

Muestras	XRF (wt. %)			Partículas
	Ni	Co	Pd	(nm)
FCNi	3.8	-	-	17.2
FCNi10	9.3	-	-	19.4
FCCo	-	3.9	-	4.8
FCPd	-	-	2.9	7.3
FCNiCo	1.1	4.3	-	6.0
FCNiPd	1.1	-	2.9	7.4

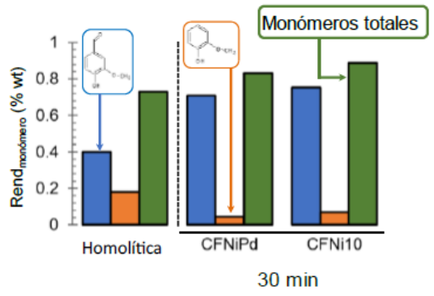


Figura 1. Rendimiento a vainillina, guaiacol y monómeros totales en la despolimerización electrooxidativa sin electrodo de trabajo y con CFNiPd y CFNi10 a 0.6 V vs SHE durante 30 min.

La fibra CFNi10 superó hasta en un 50 % el rendimiento hacia vainillina ofrecido por la configuración completamente comercial. Finalmente, se estudió la reusabilidad del electrocatalizador realizando un segundo ciclo de reacción, refrescando la disolución de lignina, observándose que el catalizador no pierde actividad.

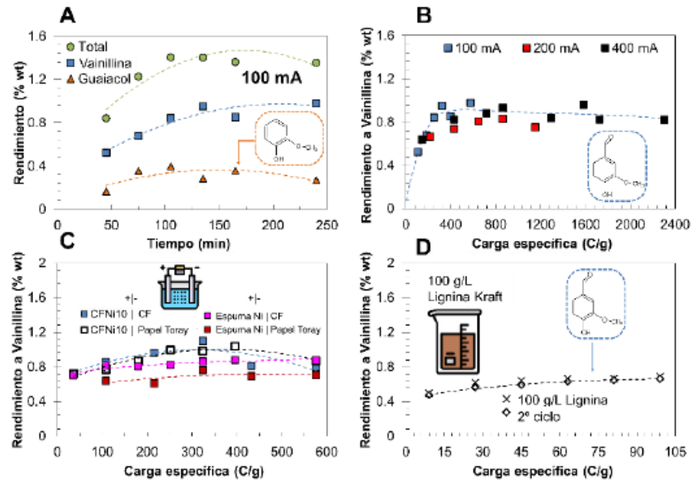


Figura 2. Rendimiento hacia vainillina, guaiacol y monómeros en la electrooxidación de una disolución de 25 g/L de lignina en función del tiempo de reacción a 100 mA (A). Rendimiento hacia vainillina en función de la carga específica a 100, 200 y 400 mA (B), empleando distintas configuraciones para los electrodos y 100 mA (C) y reutilizando el electrocatalizador CFNi10 a 100 mA y con 100 g/L de lignina (D).

Conclusiones

Se han obtenido fibras de carbono a través del electrohilado de disoluciones de lignina/PVP y Ni, Co o Pd en un solo paso, que se han probado como electrodos, sin aditivos, en la despolimerización electrooxidativa de disoluciones de lignina Kraft. Las fibras de carbono con un 10% de Ni mostraron el mayor rendimiento hacia vainillina (Rend≈1.2%).

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Andalucía por el proyecto UMA18-FEDERJA-110, al MCINN y a los fondos NextGenerationEU/PRTR por los proyectos RTI2018- 097555-B-I00 y TED2021-131324B-C21. Particularmente, MGR, le agradece a dicho ministerio la concesión de la beca FPU [FPU 18/01402].

Eliminación de contaminantes emergentes recogidos en las listas de observación mediante procesos CWPO

Pablo Gutiérrez-Sánchez*, Silvia Álvarez-Torrellas, Marcos Larriba, Juan García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España.

pgutie03@ucm.es

Palabras clave: contaminantes emergentes, listas de observación, CWPO, biocarbones.

Introducción

La demanda de agua de calidad aumenta a medida que lo hace la población mundial. A lo largo de los años, uno de los principales problemas que ha limitado su disponibilidad es la contaminación de los recursos hídricos. En este sentido, el ser humano ha tenido una contribución relevante, localizando las fuentes de contaminación tanto en zonas urbanas como industriales, hospitales, clínicas veterinarias, etc. Entre los diversos contaminantes presentes en el medio acuático, merecen especial atención los fármacos, compuestos orgánicos que se clasifican como contaminantes emergentes, y que se caracterizan por su persistencia en los efluentes de las Estaciones Depuradoras convencionales. La ciprofloxacina (CPX), por ejemplo, es uno de los antibióticos recogidos en las listas de observación europeas, debido a su potencial riesgo sobre la salud y el medio ambiente [1].

Entre las principales técnicas de eliminación de contaminantes emergentes se encuentran los procesos de oxidación avanzada, concretamente, la oxidación húmeda promovida por peróxido de hidrógeno (CWPO). Esto es, los procesos CWPO permiten eliminar contaminantes persistentes y refractarios mediante la generación de radicales oxidantes. Sin embargo, el empleo de catalizadores heterogéneos basados en metales de bajo coste, como los metales de transición, posee como principal inconveniente la desactivación del catalizador, es decir, la lixiviación de la fase activa. Así, el objetivo de este trabajo es evaluar la actividad catalítica y la contribución de la adsorción en la eliminación de ciprofloxacina empleando catalizadores de Fe de base carbonosa.

Experimental

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante un proceso de pirólisis en el que se empleó lodo industrial como precursor biomásico y $FeCl_3$ como agente activante, con una proporción 1:1 en masa. Para ello, se utilizó un reactor vertical de cuarzo que operaba a 800 ºC durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 10 ºC/min y un caudal de N_2 de 100 mL/min. El exceso de metal se eliminó del biocarbón mediante un lavado con una disolución de ácido clorhídrico 1 M y, posteriormente, agua ultrapura. Finalmente, tras un secado (105 ºC, 24 horas), el material se tamizó a un tamaño de partícula inferior a 250 µm. Los ensayos de reacción, y los blancos de adsorción, se llevaron a cabo empleando en reactores de vidrio de 250 mL con disoluciones de CPX (C_0 = 50 mg/L), dosis de catalizador de 0,3 g/L, concentración de H_2O_2 de 1,1 mL/L, temperatura de 70 ºC y bajo agitación magnética constante (300 rpm). La concentración de CPX se siguió mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, Varian ProStar). Los test de reacción se realizaron empleando agua ultrapura, y dos matrices reales (superficial, y un efluente de EDAR).

Resultados y discusión

El material sintetizado mostró una capacidad de adsorción (Figura 1a) en el equilibrio cercana a 74 mg/g, que se encuentra dentro del intervalo reportado en la bibliografía para materiales carbonosos sintetizados a partir de otros precursores biomásicos.

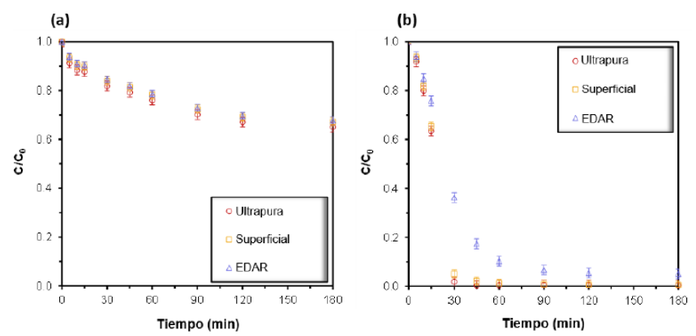


Figura 1. Blancos de adsorción (a) y actividad catalítica (b) del material carbonoso en diferentes matrices acuosas.

La cinética de degradación de CPX (Figura 1b) evidenció el potencial del biocarbón para aplicarse en procesos CWPO, alcanzando una eliminación del 98 % en menos de 30 min. En relación a la lixiviación de Fe, se obtuvieron valores de 0,61 mg/L, lo que indicó la elevada estabilidad del catalizador.

Por último, con respecto a la influencia de la matriz acuosa, tanto la capacidad de adsorción como la actividad catalítica disminuyeron en el siguiente orden: agua ultrapura > agua superficial > efluente de EDAR. Estos resultados están relacionados con la presencia de otros contaminantes (MON) en las matrices acuosas reales, que compiten con el contaminante objetivo, CPX, tanto por los sitios activos del soporte como por el consumo de radicales OH durante la oxidación catalítica.

Conclusiones

El empleo de lodos de depuradora permite la síntesis de catalizadores técnicamente viables para ser aplicados en procesos CWPO. En este sentido, su elevada actividad catalítica permitió alcanzar una eliminación de CPX aprox. del 98 % en 30 min, garantizando una baja lixiviación de Fe. Además, las propiedades adsorbentes del material evidenciaron también la versatilidad de estos materiales para ser aplicados en otros procesos de interés en el tratamiento de aguas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida por la Comunidad de Madrid a través del proyecto de doctorado industrial (IND2019/AMB-17114), Red REMTAVARES S2018/EMT-4341 y el Fondo Social Europeo. Los autores también agradecen el proyecto PID2020-116478RB-I00 financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033.

Referencias

[1] O.J. Ajala, J.O. Tijani, R.B. Salau, A.S. Abdulkareem, O.S. Aremu, A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: Environmental fate and remediation options, Results in Engineering. 16 (2022) 100671.

Influencia del agente activante en las propiedades fisico-químicas de materiales carbonosos procedentes de residuos biomásicos

Pablo Gutiérrez-Sánchez*, Silvia Álvarez-Torrellas, Marcos Larriba, Juan García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España.

pgutie03@ucm.es

Palabras clave: síntesis de carbones, activación química, valorización de residuos, lodos.

Introducción

El principal residuo generado en las EDAR son los lodos, cuya procedencia mayoritaria es el tratamiento biológico. En este sentido, la tasa de producción de lodos a nivel mundial alcanzó 45 millones de toneladas en 2017, y se prevé un aumento del 24 y 51 % en 2030 y 2050, respectivamente [1]. Los lodos de depuradora se caracterizan por su composición heterogénea, pudiendo contener sustancias de carácter tóxico. Este hecho no sólo limita su aplicación, sino que requiere de tratamientos adecuados para su gestión. Además, la presión social, política y económica ha promovido el desarrollo de rutas alternativas enfocadas a la adopción de un cambio de paradigma en el consumo de recursos hacia una economía circular. En los últimos años, se han desarrollado varias tecnologías eficaces para el tratamiento de este residuo, entre las que destaca la pirólisis. El elevado contenido en materia orgánica de los lodos, hasta un 55-70 % en materia seca, les convierte en un recurso altamente eficaz para la síntesis de biocarbones [2]. Así, en base a los principios de la ingeniería verde, se ha propuesto una alternativa prometedora para la valorización de lodos de depuradora, evaluando la influencia de dos haluros metálicos ($FeCl_3$ $6H_2O$ y $NiCl_2$), y su combinación, para la síntesis de catalizadores de naturaleza carbonosa mediante procesos térmicos.

Experimental

Los carbones se sintetizaron haciendo uso de un proceso térmico con activación química. En primer lugar, se llevó a cabo el secado en horno (105 ºC, 24 horas) de lodos de procedencia industrial. A continuación, tras una molienda, se sometió a los materiales a un proceso de impregnación a humedad incipiente empleando $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y $NiCl_2$ como agentes activantes. La proporción utilizada para la activación química fue de 1 g de agente/g de lodo. Tras el secado del sólido, se pirolizó el material en un reactor vertical de cuarzo (800 ºC, 2 horas), a un caudal constante de N_2 (100 mL/min) y una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min. Después, se lavó el carbón empleando una disolución de HCl 1M, para eliminar el exceso de hierro y níquel y, a continuación, con agua ultrapura. El sólido final se secó en horno (105 ºC, 24 horas), se trituró y tamizó a un tamaño de partícula inferior a 250 µm. Los materiales resultantes obtenidos a partir de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y $NiCl_2$ se denominarán *Industrial-Fe* y *Industrial-Ni*, respectivamente, mientras que el sintetizado mediante la mezcla de ambas sales se ha nombrado como *Industrial-FeNi*.

Las propiedades texturales y químicas de los catalizadores se determinaron mediante varias técnicas de caracterización: determinación de isotermas de adsorción-desorción de N_2, fluorescencia de rayos X (FRX), análisis elemental (AE), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TG/DTG).

Resultados y discusión

Los catalizadores sintetizados mostraron isotermas Tipo I-IV, con ciclos de histéresis Tipo H3-H4. En este sentido, la distribución del tamaño de los poros puso de manifiesto la naturaleza micro-mesoporosa de los materiales, alcanzando un valor medio de 4 nm para todos los sólidos. Los valores de superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores sintetizados oscilaron entre 397 y 713 m^2/g. En cuanto a su análisis estructural, en los difractogramas de los materiales basados en Fe (*Industrial-Fe*, *Industrial-FeNi*) se observaron tres picos anchos, característicos de sólidos poco cristalinos, situados en valores de 2θ de 26° y 43°, planos (0 0 2), (1 0 0)-(1 0 1), y que corresponden a la fase grafito. Por otra parte, los difractogramas de los catalizadores basados en Ni (*Industrial-Fe*, *Industrial-FeNi*) mostraron tres importantes señales de reflexión a 44,6 ° (1 1 1), 51,9 ° (2 0 0) y 76,4 ° (2 2 0), características del Ni metálico con estructura CFC.

Asimismo, los análisis de composición química revelaron un mayor contenido en carbono en el catalizador sintetizado con $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (*Industrial-Fe*) en comparación con el obtenido utilizando $NiCl_2$ (*Industrial-Ni*). El catalizador bimetálico (*Industrial-FeNi*) mostró un valor intermedio a los anteriores. Asimismo, en el material *Industrial-Fe* se observó una reducción del contenido en oxígeno a aproximadamente la mitad del presente en los lodos (14,6% en peso), mientras que los catalizadores de Ni y bimetálicos mostraron una variación prácticamente insignificante. En el catalizador basado en Ni se encontró un 26,8 % wt. de Ni, y el material Industrial-Fe únicamente mostró un 5,1 % wt. de Fe. Finalmente, el sólido *Industrial-FeNi* mostró una mayor concentración de Fe que el catalizador *Industrial-Fe*, mientras que el contenido en Ni fue inferior al encontrado en el material *Industrial-Ni*.

El análisis TG reveló una pérdida de masa en torno a 100 °C, atribuida al agua adsorbida en los materiales carbonosos. A temperaturas cercanas a la temperatura de pirólisis, es decir, entre 700 y 900 °C, se observó una pérdida de masa más pronunciada, lo que se debe a la eliminación de compuestos que requieren una temperatura o tiempo de pirólisis superiores a los utilizados en la síntesis.

Conclusiones

En este trabajo se ha abordado la valorización de lodos de depuradora mediante procesos térmicos para producir biocarbones. En este sentido, el uso de este residuo como precursor biomásico generó una gran heterogeneidad en la composición química de los materiales. Asimismo, todos ellos mostraron isotermas de adsorción-desorción de N_2 Tipo I-IV, con un carácter micro-mesoporoso y valores medios-altos de SBET. Estas propiedades evidenciaron el potencial que presentan estos biocarbones para ser empleados en procesos de adsorción y/o catálisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida por la Comunidad de Madrid (IND2019/AMB-17114), Red REMTAVARES S2018/EMT-4341 y el Fondo Social Europeo. Los autores también agradecen al proyecto PID2020-116478RB-I00 financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033.

Referencias

[1] J.C. Jiménez, J.G. Rodríguez, B.H. Mendioroz, V. Ismael Águeda Maté, S. Álvarez-Torrellas, Revision of the Most Harmful Organic Compounds Present in Sewage and Sludge, in: The Handbook of Environmental Chemistry, Springer, 2022: pp. 1–20.

[2] J. Racek, J. Sevcik, T. Chorazy, J. Kucerik, P. Hlavinek, Biochar – recovery material from pyrolysis of sewage sludge: A review, Waste Biomass Valorization. 11 (2020) 3677–3709.

Electrodos de grafito/brea mediante DIW para aplicaciones de conversión de energía

P. R. Lagar*, R. Santamaría, C. Blanco, J. Angel Menéndez, M. A. Montes-Morán, V.G. Rocha

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), C. Francisco Pintado Fe, 26, 3011, Oviedo, Asturias.

pablo.lagar@incar.csic.es

Palabras clave: grafito, brea, Direct Ink Writing.

Introducción

El grafito es un material muy valorado por su estabilidad química y su conductividad eléctrica, siendo esencial en la producción de refractarios y electrodos en las industrias siderúrgica y del aluminio, entre otras. El proceso de fabricación tradicional de elementos con geometrías complejas de grafito consiste en la obtención de un bloque de material mediante técnicas de compactación de polvos que posteriormente se somete a mecanizado para dotarlo de las dimensiones finales. Con la aparición de las tecnologías de fabricación aditivas numerosos autores han explorado la producción de compuestos polímero-grafito mediante FDM, Direct Ink Writing [1] y Binder Jetting. En este trabajo se presenta un enfoque novedoso utilizando DIW para crear estructuras conductoras tipo rejilla químicamente estables, con potencial aplicación como soporte de catalizadores en reacciones electroquímicas.

Experimental

Como paso previo a la formulación de la suspensión acuosa que contendrá grafito y brea de petróleo, se procedió a la preparación del hidrogel, destinado a servir como matriz polimérica. Esta etapa involucró la disolución al 25% en peso del copolímero tribloque Pluronic F-127 en agua, seguida de una refrigeración a 4°C durante 24 horas. A continuación, se añadió gradualmente sobre el hidrogel un 40% p. de grafito sintético (TIMREX KS-75) y un 11% p. de brea de petróleo (P.R: 110°C), ambos previamente tamizados para asegurar una distribución de tamaño de partícula por debajo de 75 µm. Finalmente, los sólidos son incorporados en cinco porciones semejantes, realizando la agitación en un mezclador centrífugo (SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K) a 3000 rpm durante 60 segundos y enfriando la mezcla en agua con hielo entre cada adición. Las piezas de dimensiones 10x15x2,5 mm fueron impresas por medio de la técnica de DIW a través de una boquilla de 0,61 mm empleando una impresora 3D (PRUSA MK3S+) modificada para tal efecto. Finalmente, las estructuras malladas se sometieron a un tratamiento de secado y posterior carbonización (800ºC, 1ºC/min, N_2). Tras esto y como método de prueba del desempeño del material en un proceso electroquímico se depositaron sobre su superficie níquel y hierro, catalizadores conocidos de la reacción de evolución de oxígeno. Inicialmente, se preparó el substrato de carbono realizando un lavado en baño de ultrasonidos con 2M HCl, etanol y agua durante 15 min en cada medio. A continuación, se preparó el baño que consistió en: 53g/L H_3BO_3, 30g/L NH_4Cl, 60 g/L $NiCl_2{\cdot}6H_2O$, 40g/L $FeCl_2{\cdot}4H_2O$. Las condiciones del electrodepósito fueron 60ºC y cronopotenciometría a 5 mA/cm^2 durante 10 min.

Resultados y discusión

En el contexto del estudio, se diseñaron y fabricaron estructuras en forma de rejilla (Figura 1a) con el objetivo de maximizar la superficie activa y proporcionar un adecuado soporte para catalizadores. Durante el proceso de carbonización de estas estructuras, se observó una contracción significativa del 12% en el eje Z, mientras las demás dimensiones permanecieron inalteradas. Este fénomeno de contracción dimensional se atribuye directamente a la pérdida de masa (52%) que registra la pieza durante el tratamiento térmico, tipico de los procesos de carbonización debido a la eliminación de componentes volátiles y no carbonizados. Debido a esta contracción y pérdida de masa, se evidencia una contracción del díametro de los filamentos que conforman la pieza del 24%, siendo el díametro medio tras carbonizar de 460 µm (Figura 1b).

La metodología empleada para evaluar el desempeño de estas estructuras en aplicaciones electroquímicas y catalíticas involucró el electrodepósito de finas capas de níquel y hierro sobre la superficie del material de carbono. Posteriormente, la pieza se empleó como electrodo activo en la reacción de evolución de oxígeno en medio básico (1M KOH) (Figura 1c). Esta reacción electroquímica es de particular relevancia en aplicaciones relacionadas con la generación de hidrógeno en los electrolizadores, por ser la etapa limitante de este proceso. Durante las pruebas el material mostró una correcta estabilidad química junto con una respuesta electroquímica destacada, lo que sugiere un alto potencial para su aplicación en sistemas de generación de oxigeno y otras tecnologías electroquímicas.

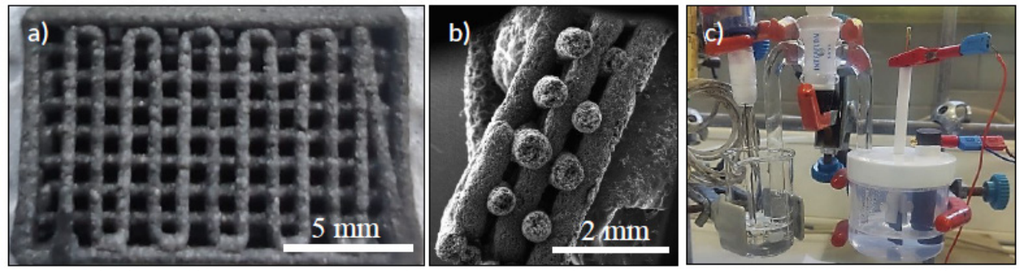


Figura 1. Estructura grafito-brea carbonizada. a) Vista general del un electrodo con una malla rectangular. b) Micrografía SEM de un corte transversal de la pieza. c) Montaje en celda de 3 electrodos empleado en la evaluación del desempeño del electrodo.

Conclusiones

La sinergia entre la formulación de materiales compuestos de carbono y el diseño geométrico adaptado se revela como una ruta clave para el desarrollo de electrodos altamente efectivos y específicos para aplicaciones electroquímicas. Esta metodología no solo permite abordar desafíos inherentes a la estabilidad y reactividad de los materiales en entornos electroquímicos, sino que también abre la puerta a la personalización de electrodos en función de las necesidades de aplicaciones particulares.

Agradecimientos

Al Principado de Asturias a través de los fondos FEDER (IDI/2021/000015). Pablo R. Lagar quiere agradecer a los fondos NextGenerationEU por la concesión de la ayuda a la investigación (ref: 032022004279) a través del programa YO INVESTIGO y V.G. Rocha agradece al Gobierno de España (Contrato Ramón y Cajal, RYC2018–024404-I).

Referencias

[1] Mohammad Sajadi S., Enayat S., Vásárhelyi L., et al. Three-dimensional printing of complex graphite structures, Carbon, 2021, 37, p. 260-269, https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.05.003.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Carbones activados derivados del quitosano como electrodos en supercondensadores de alta durabilidad

Emerson Vega-Ramirez[1*], Jessica Chaparro-Garnica[1], Fatma Lgried[1], Emilia Morallon[2], Diego Cazorla-Amorós[1]

[1]Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, Spain.

[2]Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, Spain.

emersonraul.vega@ua.es

Palabras clave: supercondensadores, carbón activado dopado con N, quitosano, durabilidad.

Introducción

Los condensadores electroquímicos o supercondensadores son dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía con una elevada potencia y vida útil [1], siendo una alternativa interesante para mitigar los problemas energéticos actuales. Uno de los principales retos en su implementación es el desarrollo de los materiales que se utilizan como electrodos. Los carbones activados funcionalizados con grupos nitrogenados han generado gran interés para su uso como electrodos de supercondensadores, ya que algunos de estos grupos funcionales mejoran el comportamiento electroquímico de los carbones activados [2]. En este trabajo se prepararon carbones activados mediante activación química convencional con H_3PO_4 utilizando quitosano como precursor.

Experimental

Mediante activación química convencional con H_3PO_4 [3], se prepararon carbones activados a partir de quitosano con diferentes pesos moleculares. Las muestras se impregnaron con H_3PO_4 , posteriormente fueron sometidas a un tratamiento de activación a elevada temperatura en horno tubular, usando una rampa de calentamiento de 5 ºC/min y un tiempo de sostenimiento de 2 horas, el tratamiento se llevó a cabo en atmósfera inerte con un flujo constante de N_2. Seguidamente, se lavaron y se secaron a 110 ºC durante 12 horas. Para la nomenclatura de estos carbones activados se usaron las siglas LMW, MMW, HMW para bajo, medio y alto peso molecular del quitosano, respectivamente. Además, con el fin de mejorar la conductividad eléctrica y el rendimiento electroquímico [4], estos carbones activados fueron tratados térmicamente en horno tubular. En este caso, se añaden las letras TT a la nomenclatura descrita anteriormente. Todos los carbones activados obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante adsorción física de gases, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), desorción a temperatura programada y microscopía electrónica de barrido. Los carbones activados se usaron como electrodos para ensamblar supercondensadores simétricos en electrolito orgánico, los cuales se caracterizaron mediante voltametría cíclica, y curvas de carga-descarga galvanostáticas. Finalmente, se evaluó la estabilidad de estos dispositivos mediante 10000 ciclos de carga-descarga galvanostáticos.

Resultados y discusión

Se obtuvieron carbones activados con superficies específicas > 1500 m^2/g. A partir de los datos de XPS se encontró que todos los carbones activados tenían aproximadamente un 3 % de contenido de nitrógeno, sin encontrar una diferencia significativa entre los precursores de diferente peso molecular. El N está presente en forma de diferentes grupos funcionales como iminas/piridinas, grupos N cuaternarios y grupos N oxidados. El supercondensador basado en el carbón activado preparado a partir de quitosano de medio peso molecular y posterior tratamiento térmico (MMW_TT), presentó prestaciones ligeramente superiores a las del supercondensador basado en el carbón comercial empleado en esta aplicación (YP05F). La Tabla 1 resume los principales parámetros de los supercondensadores, donde se evidencia que el MMW_TT presenta una excelente durabilidad tras 10000 ciclos de carga-descarga, así como un excelente desempeño en términos de eficiencia coulómbica y energética, siendo ligeramente superior al YP50F.

Tabla 1. Valores de capacidad y retención de capacidad de todas las muestras analizadas y el YP50F.

Capacitor	C ($F\ g^{-1}$)	E ($Wh\ kg^{-1}$)	P ($kW\ kg^{-1}$)	Eficiencia culómbica (%)	Eficiencia energética (%)	C_f/C_0 (%)
MMW	27.5	23.4	0.31	98	91	-
MMW_TT	24.4	20.7	0.31	98	91	98
LMW_TT	20.7	17.6	0.31	99	92	-
YP50F	25	21.7	0.31	98	89	97

Conclusiones

A partir de una metodología de síntesis sostenible, sencilla y de bajo coste, se logró preparar carbones activados dopados con N a partir de quitosano como fuente de nitrógeno, cuyos grupos funcionales nitrogenados han demostrado mejorar el comportamiento electroquímico de los carbones activados, permitiendo validar su uso como material para electrodos de supercondensadores. En definitiva, los resultados demuestran que estos carbones activados pueden ser prometedores para esta aplicación, ya que evidencian un excelente comportamiento electroquímico proporcionado valores de eficiencia energética, eficiencia coulómbica y durabilidades ligeramente superiores al carbón comercial empleado para esta aplicación (YP05F).

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo al proyecto MFA/2022/001 que forma parte del programa de Materiales Avanzados financiado por el MICIN con fondos de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17.I1) y la Generalitat Valenciana.

Referencias

[1] A. Sliwak, N. Diez, E. Miniach and G. Gryglewicz, Journal of Applied Electrochemistry, 2016, 46, 667-677.

[2] María José Mostazo-López, Ramiro Ruiz-Rosas, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós. Nitrogen doped superporous carbon prepared by a mild method. Enhancement of supercapacitor performance. Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 19691-19701.

[3] Tomás Cordero, José Rodríguez-Mirasol, Jorge Bedia, Juan J. Rodríguez. Preparación de materiales de carbono a partir de lignina. Opt. Pura Apl. 2007, 40 (2), 161-168.

[4] Jessica Chaparro-Garnica, David Salinas-Torres, María José Mostazo-López, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós. Biomass waste conversion into low-cost carbon-based materials for supercapacitors: A sustainable approach for the energy scenario. J. Electroanal. Chem., 880 (2021) 114899.

Materiales de carbono tipo esponja derivados de biomasa para su uso en condensadores híbridos de ion-Na

Sara Payá*, Noel Díez, Marta Sevilla

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

sara.p@incar.csic.es

Palabras clave: condensador híbrido de iones, sodio, material de carbono, dopado, azufre.

Introducción

El nanoestructurado y el dopado de materiales de carbono son dos estrategias clave para acelerar los procesos de carga y descarga en los electrodos de condensadores híbridos de ion-sodio, especialmente en los materiales de electrodo tipo batería, que ofrecen una alta resistencia a la difusión de sodio a su través [1,2]. En este trabajo se describe la síntesis de materiales de carbono para electrodos negativo y positivo de NIC con una morfología tipo esponja que favorece la difusión de iones (bien en estado sólido o a través de su estructura porosa), mediante la carbonización de precursores derivados de la biomasa en presencia de sales de baja toxicidad. La capacidad de ambos materiales se optimizó mediante el dopado con heteroátomos de azufre (electrodo negativo) o la activación química con K_2CO_3 (electrodo positivo). Ambos materiales, sintetizados mediante procesos respetuosos con el medioambiente, se utilizaron para la construcción y optimización de un condensador híbrido de iones de sodio.

Experimental

El material de carbono empleado como electrodo negativo se preparó siguiendo una estrategia en dos etapas: i) síntesis de un material carbonoso mediante el tratamiento térmico a 550 ºC (1 h) de una mezcla de ácido glucónico y Na_2CO_3, y posterior eliminación del Na_2CO_3 mediante lavado con agua, seguido de ii) su dopado con S mediante un segundo tratamiento térmico (hasta 600-750 ºC) en presencia de S elemental. Los materiales sintetizados en presencia y ausencia de azufre se denominaron AGS-T y AG-T, respectivamente, siendo T la temperatura del segundo tratamiento térmico. El material de electrodo positivo se sintetizó mediante la activación química (850 ºC, 1 h) de una mezcla de gluten, K_2CO_3 y KCl. El material de carbono poroso se purificó mediante lavado con agua y se trató térmicamente a 850 ºC durante 2 h [3].

Resultados y discusión

Como evidencia la Figura 1a, los materiales de carbono dopados con azufre presentan una estructura 3D tipo esponja compuesta por finas paredes de carbono interconectadas. Estos materiales presentan características favorables para el transporte de cationes Na: i) una microestructura desordenada, rica en defectos estructurales; ii) una dilatada distancia media entre planos (d_{002}) de entre 0.363 y 0.380 nm; iii) y cierta presencia de microporos (S_{BET} = 340-500 $m^2\ g^{-1}$). Además, mostraron altos grados de dopado con átomos de azufre (entre 11.5 y 13.1 %, según su análisis elemental), presentes fundamentalmente en forma de azufre tiofénico (C-S_x-C) electroquímicamente activo (Figura 1b) y, en menor medida (< 10 %), de azufre oxidado (C-SO_x-C), según indica su análisis mediante XPS.

En virtud de sus propiedades químicas y estructurales, estos materiales poseen altas capacidades reversibles de hasta 428-515 mAh g^{-1} (0.1 A g^{-1}), y superiores a 140 mAh g^{-1} a una alta densidad de corriente de 10 A g^{-1} (Figura 1c). El material AGS-650 mostró un comportamiento óptimo en términos de capacidad, retención de capacidad a altas corrientes, estabilidad y eficiencia coulómbica inicial, de modo que se seleccionó como electrodo negativo para la construcción del NIC.

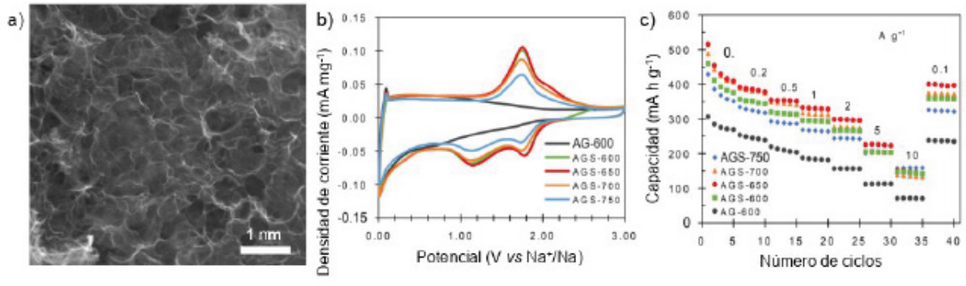


Figura 1. a) Micrografía de SEM de AGS-600, b) CVs a 0.1 mV s^{-1} y c) impacto de la densidad de corriente en la capacidad reversible de almacenamiento de sodio.

Por su parte, el material de electrodo positivo también posee una estructura 3D tipo esponja pero con un elevado desarrollo textural (SBET =2630 $m^2\ g^{-1}$, Vp = 1.25 $cm^3\ g^{-1}$). Este material alcanza una capacitancia máxima de 176 F g-1 (110 mAh g^{-11}) a 0.1 A g^{-1}, y una excelente retención de la misma con el aumento de la densidad de corriente (134 F g^{-1}/67 mAh g^{-1} a 10 A g^{-1} (Figura 2a). El NIC ensamblado con electrodos de la misma masa (NIC-1, con m+/m- = 1) proporciona una energía específica de 120 Wh kg^{-1}, conservando 72 Wh kg^{-1} a una alta potencia específica de 24.4 kW kg^{-1} (Figura 2b), y reteniendo ≈ 80% de su capacidad tras 10000 ciclos de carga/descarga a 2 A g^{-1} (Figura 2c).

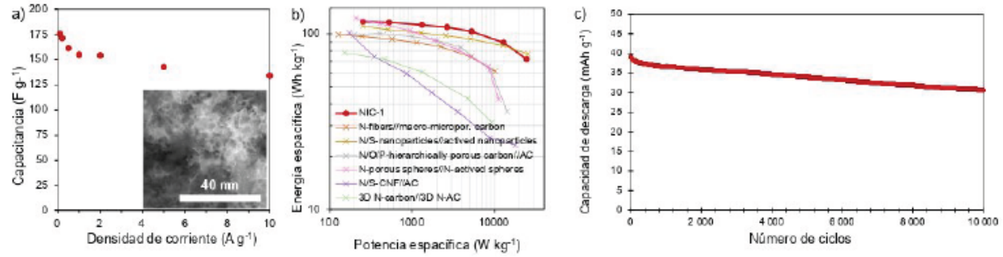


Figura 1. a) Capacitancia del electrodo positivo (interior: micrografía de SEM); b) diagrama de Ragone y c) ciclado galvanostático a 2 A g^{-1} del condensador híbrido.

Conclusiones

Se ha desarrollado un procedimiento respetuoso con el ambiente para la síntesis de materiales de carbono dopados con azufre con una estructura 3D tipo esponja y una alta capacidad de almacenamiento de sodio, así como una buena retención de la capacidad a altas velocidades de carga y descarga. El material con características optimizadas se utilizó como electrodo negativo en un NIC, empleando como electrodo positivo un material de carbono tipo esponja altamente poroso, preparado a partir de gluten. El condensador híbrido mostró un buen comportamiento en términos de densidades de energía/potencia y ciclabilidad.

Referencias

[1] J. Niu, J. Guan, M. Dou, Z. Zhang, J. Kong, F. Wang, Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Carbon Electrodes with Hybrid Energy-Storage Behaviors for Use in High-Performance Na-Ion Capacitors, ACS Appl. Energy Mater. 2020; 3:2478–2489.

[2] G. Zhao, D. Yu, H. Zhang, F. Sun, J. Li, L. Zhu, L. Sun, M. Yu, F. Besenbacher, Y. Sun, Sulphur-doped carbon nanosheets derived from biomass as high-performance anode materials for sodium-ion batteries, Nano Energy. 2020; 67:104219.

[3] S. Payá, N. Díez, M. Sevilla, Biomass-derived carbon sponges for use as sodium-ion capacitor electrodes, Sustain. Energy Fuels. 2023; 2378–2389.

Fibras de carbono activadas y su prometedor uso en condensadores híbridos de ion-zinc

S. González Martínez*, A. Castro Muñiz, J.I. Paredes, F. Suárez García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). C/Francisco Pintado Fe, 26, 3011, Oviedo, España.

Sara.gonzalez@incar.cisc.es

Palabras clave: condensadores híbridos, zinc, FCA, microporos, capacidad.

Introducción

El almacenamiento electroquímico de energía es un componente primordial en el desarrollo de energías renovables, donde la seguridad, el coste y el rendimiento son factores de gran importancia para su correcta implementación. Los condensadores híbridos de iones metálicos son dispositivos muy prometedores al combinar las propiedades de los condensadores y las baterías. En este estudio nos centramos en los condensadores híbridos de ion zinc, dónde un carbón poroso previamente preparado actúa como cátodo. El principal objetivo de este trabajo es la síntesis de carbones activados con el fin de que presenten una estructura porosa favorable para ser utilizados como material activo en cátodos de dichos dispositivos [1].

Experimental

Se ha llevado a cabo la síntesis de varias fibras de carbono activadas (FCA) usando como precursor PMIA (Nomex®) variando las condiciones de síntesis tales como la temperatura de carbonización (750 y 850 ºC) y activación (650, 750 y 850 ºC) o la proporción KOH/carbón (XKOH = 2:1 y 4:1). Posteriormente se forma una pasta con la fibra de carbono activada, carbon black y PTFE, en una proporción en peso 90:5:5 con la que se prepararon electrodos de diámetro 10 mm que se montaron en una pila tipo botón en configuración de dos electrodos, utilizando una lámina de Zn como ánodo y $ZnSO_4$ 2M como electrolito. Finalmente, se ha realizado la caracterización de la textura porosa del carbón mediante adsorción de N_2 a -196 ºC y la caracterización del electrodo de carbono mediante análisis electroquímicos (voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático). Los resultados de las FCA preparadas se compararon con los resultados obtenidos cuando una FCA comercial (FR-20) es utilizada como material activo.

Resultados y discusión

Todas las isotermas obtenidas, tanto para las series de fibras carbonizadas a 750 y 850 ºC como para la FR-20 son, por lo general, de tipo I, indicativo de que nuestras muestras presentan una estructura porosa conformada principalmente por microporos. Sin embargo, se observa que, al aumentar la extensión de la activación (aumento de la temperatura de activación y/o la XKOH), se produce un mayor desarrollo de la porosidad y un ensanchamiento de los poros. Este hecho se observa en distribuciones de tamaños de poro mostradas en la Figura 1.

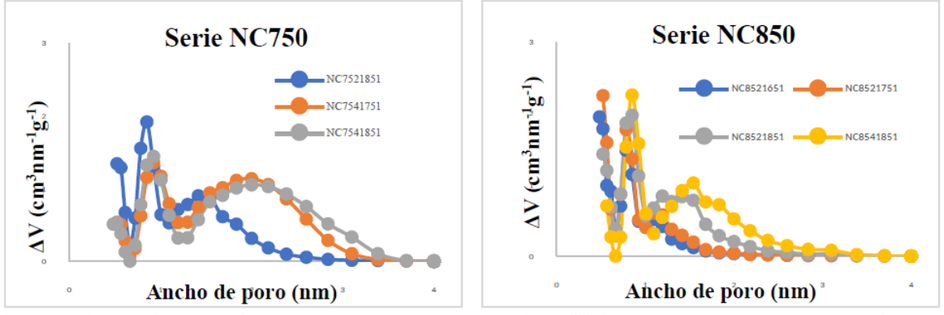


Figura 1. Distribución de tamaño de poro calculadas mediante el método QSDFT a partir de isotermas de adsorción de N_2 a -196 ºC para las FCA obtenidas a partir fibras carbonizadas a 750 ºC y 850 ºC.

Las FCA presentan valores de superficie S_{BET} comprendidos entre 2005 y 3214 m^2g^{-1}, siendo la muestra carbonizada a 750 ºC, con una X_{KOH} de 4:1 y una temperatura de activación de 750 ºC (muestra NC7541751) la que presenta un mayor valor de S_{BET}. En la Figura 2 se representa la retención de la capacidad frente la densidad de corriente para las dos series de muestras.

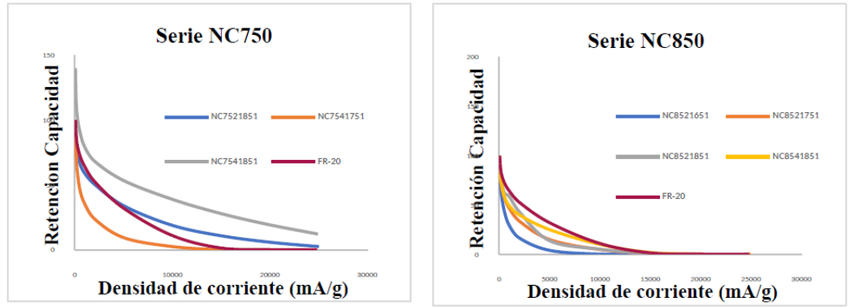


Figura 2. Representación de la retención de la capacidad frente a la densidad de corriente (mA/g) de las FCA obtenidos a partir fibras carbonizadas a 750 ºC y 850 ºC. Se incluyen las curvas de la fibra comercial FR-20.

Observamos que la muestra NC7541851 es la que presenta una mayor retención de la capacidad a mayores densidades de corriente. Este comportamiento se debe a que esta muestra, aparte de presentar una elevada área superficial y un elevado número de microporos, también presenta una contribución importante de supermicroporos y mesoporos estrechos, lo que facilita el transporte de iones cuando trabajamos a altas densidades de corriente, hecho muy favorable desde el punto de vista de almacenamiento de energía.

Además, se ha comprobado que las fibras de carbono activadas que se han tratado en algún momento a 850 0C, ya sea en la etapa de carbonización o activación, se comportan mejor en esta aplicación, posiblemente porque presenten una mayor conductividad eléctrica.

Conclusiones

Se ha logrado sintetizar con éxito FCA a partir de PMIA, utilizando diferentes condiciones de síntesis para la posterior preparación de electrodos de carbono que se estudiaron como cátodo en un condensador híbrido de ion zinc. Además, mediante el uso de técnicas de caracterización convencionales como la adsorción física de gases y electroquímicas tales como voltamperometría cíclica y ensayos galvanostáticos, se ha logrado determinar que, nuestras fibras de carbono activadas, presentan buen comportamiento como electrodos en estos dispositivos de almacenamiento de energía, presentando valores superiores a una FCA comercial. Se ha demostrado que, además del área, la distribución de tamaños de poro es determinante para alcanzar altos valores de capacidad a altas densidades de corriente.

Referencias

[1] B. Zakeri, S.Syri, Electrical energy storage system: A competitive life cycle cost analysis, Renewable Sustainable Energy Rev, 2015; 569-596.

El carbono en la nueva generación de baterias de ion-litio

S.L. Flores-López,* I. Cameán, N. Rey-Raap, A.B. García, A. Arenillas

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

samantha.f@incar.csic.es

Palabras clave: almacenamiento de energía, baterías ion-litio, silicio, materiales de carbono.

Introducción

Las baterías de ion litio (LIBs) son dispositivos de almacenamiento de energía comercialmente establecidos debido a su alta densidad de energía y baja autodescarga [1]. Comúnmente emplean grafito como material activo en el ánodo, sin embargo, su capacidad teórica (372 mAh g^{-1}), que disminuye al aumentar la intensidad de corriente de trabajo, no es suficiente para satisfacer la creciente demanda de energía en determinadas aplicaciones [1]. Entre los materiales de ánodo alternativos está el silicio cristalino (*c*Si), que a pesar de su gran capacidad teórica (3579 mAh g^{-1}), presenta una alta inestabilidad (debida a enormes cambios de volumen durante la inserción/desinserción de los iones Li^+) y baja conductividad eléctrica. Por ello, el desarrollo de materiales compuestos Si/C se estudia como una estrategia que permite combinar la elevada capacidad del *c*Si con la habilidad de la matriz carbonosa de absorber dichos cambios de volumen, aportando estabilidad al electrodo e incrementando, al mismo tiempo, su conductividad eléctrica [2].

En base a ello, en este trabajo se han estudiado como ánodos en LIBs composites Si/C preparados mediante un método rápido y de bajo coste, empleando diferentes xerogeles de carbono grafitizados (como matriz de carbono) y/o cantidades de *c*Si, determinándose la influencia de ambos componentes en sus prestaciones electroquímicas. El objetivo final es obtener ánodos con elevadas capacidades y larga vida útil que, además, puedan ser aplicados a altas intensidades de corriente.

Experimental

Dos materiales de carbono, con y sin grafeno añadido, se sintetizaron mediante la metodología sol-gel a partir de mezclas de resorcinol (Indspec 99%)-formaldehido (Merck 37%), empleando suspensión de óxido de grafeno (GO 5 mg/ml) o agua como disolvente, y NaOH como catalizador. Las relaciones molares entre los reactivos se ajustaron para obtener un tamaño de poro similar (~300 nm), y ambos materiales se trataron en atmósfera inerte a 2800 ºC para promover el ordenamiento estructural, obteniendo los materiales GXGO y GX. A partir de ellos, se prepararon composites *p*Si/GXGO o *p*Si/GX mediante mezclas físicas con cSi comercial (p, contenido porcentual de *c*Si 20-50%), dispersando ambos componentes en 2-propanol a 70ºC mediante agitación mecánica hasta evaporar el disolvente. Las matrices de carbono GXGO y GX se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2, porosimetría de Hg, XRD y conductividad eléctrica. Los composites Si/C se analizaron mediante SEM-EDX para determinar su morfología, composición y la dispersión del cSi. La evaluación electroquímica de los diferentes composites se realizó mediante ciclados galvanostáticos a una densidad de corriente de 1000 mAg^{-1} y un rango de potencial de 0.01-0.9 V. Para ello, se prepararon electrodos de trabajo con un 70% en peso de material activo Si/C, empleando NaCMC como ligante (20%) y CB como agente conductor (10%). Se colocaron en semipilas Swagelok, con una pastilla de Li metálico como contraelectrodo y $LiPF_6$ 1 M en EC:DEC (1:1 p:p) + 1-5 %p/p de VC como electrolito. Como referencia, se utilizó el material compuesto Si/C comercial Xiamen S400.

Resultados y discusión

Los materiales de carbono GXGO y GX presentaron tamaño de poro (~300 nm) y área superficial (62±12 m^2g^{-1}) comparables. No obstante, la incorporación de GO favoreció el ordenamiento estructural de GXGO, generando un mayor número de dominios grafíticos y un incremento en su conductividad eléctrica del 50% con respecto a GX. Al evaluar las prestaciones electroquímicas de los composites con diferente matriz carbonosa la misma cantidad de *c*Si (30 %), se observó que aquellos con GXGO (30Si/GXGO) proporcionaban mayor capacidad (Figura 1a). Además, en comparación con el material comercial Xiamen S400, formado por cSi recubierto con carbono, quedó claro que la adecuada dispersión de cSi en una matriz de carbono interconectada supone una alternativa más apropiada para mejorar la capacidad de los ánodos basados en composites Si/C (ver gráfico y SEM de la Figura 1a). Por tanto, el efecto del contenido de *c*Si se evaluó empleando GXGO como matriz (Figura 1b). Como era de esperar, la capacidad inicial del electrodo aumentó con la cantidad de *c*Si. No obstante, el comportamiento de 40Si/GXGO dejó ver que un alto porcentaje de *c*Si puede exceder la capacidad estabilizante de la matriz carbonosa, resultando en una pérdida continua de la capacidad del electrodo durante el ciclado.

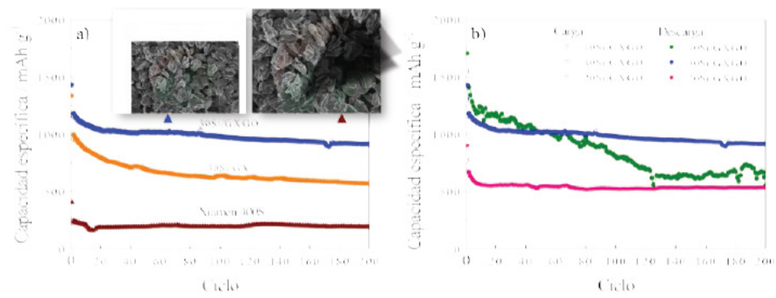


Figura 1. Capacidad específica vs. número de ciclo de electrodos Si/C (a) con diferentes matrices carbonosas y (b) contenidos de *c*Si.

Conclusiones

Los composites Si/C formados por cSi disperso en un xerogel de carbono grafitizado como matriz carbonosa, muestran buenas prestaciones como ánodos en LIBs tanto en términos de capacidad como de estabilidad. Para su óptimo resultado electroquímico, se observó que la presencia de rGO en la matriz carbonosa aporta una estructura capaz de contrarrestar los cambios de volumen e incrementar la conductividad eléctrica, mientras que el contenido porcentual *c*Si debe mantenerse en torno al 30% para obtener altas capacidades sin comprometer la estabilidad del electrodo a lo largo del ciclado.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación de España y de la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI-10.13039/501100011033), así como la otorgada por el Principado de Asturias (mediante IDI/2021/000031 y Programa Severo Ochoa de SFL). NRR agradece la financiación del proyecto MetGel a través del Programa Horizon-MSCA-2021-PF-01-01.

Referencias

[1] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, et. al. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, Journal of Power Sources, 2020; 479:228708.

[2] X. Zhao, V.-P. Lehto, Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries, Nanotechnology, 2021; 32:042002.

Electrocatalizadores basados en $SrMn_{1-x}Co_xO_3$ y negro de carbón. Comportamiento en la batería zinc-aire

P. Riquelme-García[1*], M. García-Rodríguez[1], J. X. Flores-Lasluisa[1,2], D. Cazorla-Amorós[3], E. Morallón[1]

[1]Dept. Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

[2]University of Liège, Department of Chemical Engineering – Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry, B6a, Quartier Agora, Allée du six Août 11, Liège 4000, Belgium.

[3]Dept. Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

paula.riquelme@ua.es

Palabras clave: electrocatalizador bifuncional, óxidos metálicos, estructura perovskita, negro de carbón, batería Zn – aire.

Introducción

Los dispositivos electroquímicos para el almacenamiento y la producción de energía se proponen como una alternativa a las fuentes tradicionales de generación de energía como los combustibles fósiles, para paliar así el cambio climático. Dentro de los dispositivos electroquímicos, destacan las baterías Zn – aire por presentar mayor densidad energética teórica que las baterías ion-Li. En estos dispositivos, durante el proceso de descarga y carga de la batería tienen lugar la reacción reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER), respectivamente. Estas reacciones están impedidas cinéticamente, siendo necesario el uso electrocatalizadores bifuncionales específicos, basados en elementos abundantes y de bajo coste. Los óxidos metálicos con estructura perovskita (ABO_3), resultan prometedores por sus propiedades electrónicas y su alta flexibilidad estructural. Sin embargo, con tal de obtener una buena actividad del electrocatalizador, se precisa del uso de materiales carbonosos para aumentar la conductividad eléctrica y mejorar el comportamiento electroquímico. El objetivo de este trabajo es la síntesis electrocatalizadores de fórmula $SrMn_{1-x}Co_xO_3$ con distinta proporción de Mn y Co y mezclados con negro de carbón para la aplicación en baterías Zn – aire.

Experimental

La síntesis de los compuestos $SrMn_{1-x}Co_xO_3$ se ha llevado a cabo mediante el método sol – gel[1]. Se utilizó una relación 2:3:1:1 molar para EDTA, ácido cítrico, $Sr(NO_3)_2$ y la suma de $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ y $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Se añadieron las cantidades estequiométricas de precursores metálicos y ácido cítrico a la disolución de EDTA junto con NH3 hasta obtener un pH de 9. A continuación, la disolución se agitó a 80 ºC y posteriormente se secó a 150 ºC para obtener el gel. Seguidamente, el gel se calcinó a 500 ºC durante 1 h hasta obtener un producto esponjoso. Finalmente, este producto se molió y se calcinó a diferentes temperaturas para formar los óxidos metálicos de perovskita. Los compuestos $SrMn_{1-x}Co_xO_3$ se mezclaron con negro de carbón (Vulcan) en una proporción 1:1 mediante el molino de bolas. Los compuestos se caracterizaron por diferentes técnicas físico – químicas y electroquímicas, y la mejor muestra se probó en una batería Zn-aire).

Resultados y discusión

Mediante DRX se confirma la presencia de compuestos con estructura perovskita formándose dos fases diferenciadas correspondientes a las perovskitas con contenido en Mn y Co respectivamente. Además, tras la calcinación a 900ºC se observa la eliminación de la fase de impurezas de $SrCO_3$ que se forma a 700ºC. Los resultados de las medidas electrocatalíticas demuestran una excelente electroactividad de la muestra $SrMnO_3$ – Vulcan (VSMO) para la ORR obteniendo un potencial de inicio de reacción de 0.86 V vs RHE y un número de electrones transferidos cercano a 4; para la OER, destaca la muestra SrCoO3 – Vulcan (VSCO) obteniendo un potencial de inicio de 1.57 V a 1 mA cm^{-2}. La muestra VSCO presenta el valor de índice de bifuncionalidad más bajo, indicando una mayor actividad bifuncional para ORR y OER. Esta muestra se estudió en una batería Zn – aire, obteniendo un mejor comportamiento que el catalizador comercial Pt/C con una durabilidad de 12 h tras continuos ciclos carga – descarga a 5 mA cm^{-2}.

Conclusiones

En este trabajo se ha sintetizado mediante el método sol - gel electrocatalizadores basados en óxidos metálicos con estructura perovskita con alta cristalinidad mezclados con Vulcan para mejorar la conductividad eléctrica. Se comprueba que con la calcinación a 900ºC se elimina la fase de impurezas de $SrCO_3$. Los resultados de la actividad electrocatalítica para ORR y OER demuestran una buena actividad bifuncional para la muestra VSCO, por ello se estudió en la batería Zn – aire obteniendo un mejor comportamiento que el catalizador comercial Pt/C.

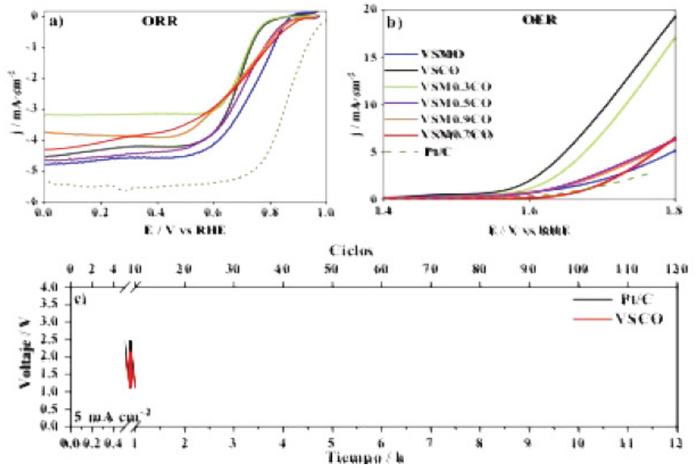


Figura 1. Curvas LSV a 1600 rpm en medio KOH 0.1 M a 5 mV/s para a) ORR y b) OER. C) Experimento de estabilidad en ciclos de carga – descarga en batería Zn-aire para VSCO y Pt/C a 5 mA cm^{-2}.

Agradecimientos

Los autores agradecen al PID2019-105923RB-I00 proyecto financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. J.X. Flores-Lasluisa agradece al MICINN por el contrato FPI (BES-2017-081598) y M. García-Rodríguez agradece al Ministerio de Universidades por la ayuda FPU20-01746.

Referencias

[1] J. X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, and E. Morallón, Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO3 perovskites, Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556, 658-666.

Materiales de carbono co-dopados con nitrógeno y cobre para la conversión electroquímica de CO_2

A. C. Giménez-Rubio*, S. Pérez-Rodríguez, I. Vela, M. Gutiérrez-Roa, M. J. Lázaro

Instituto de Carboquímica.

agimenez@icb.csic.es

Palabras clave: electrocatálisis, valorización de CO_2, electrodo de disco anillo rotatorio, materiales de carbono.

Introducción

El creciente aumento de las emisiones de CO_2 y sus consecuencias ha desembocado en el desarrollo de nuevas tecnologías para paliar esta situación. Una de ellas es la electroreducción de CO_2 (CO_2RR), basada en la valorización del CO_2 en combustibles y productos químicos de interés para la industria. Su conversión contribuye a la descarbonización del sistema energético al conseguir darle una utilidad al exceso de CO_2 mientras facilita el almacenamiento de energía procedente de fuentes renovables.

Para llevar a cabo la CO_2RR es necesario salvar una serie de barreras tanto cinéticas como termodinámicas. El CO_2 es una molécula muy estable que puede reducirse a varios compuestos. A ello hay que añadirle la existencia de una reacción competitiva, la evolución de hidrógeno. Por ende, el diseño de un catalizador activo y selectivo hacia la CO_2RR puede resultar un desafío. Los catalizadores basados en cobre presentan un gran potencial ya que este metal exhibe una actividad única para la formación de hidrocarburos y alcoholes [1]. En los últimos años se han desarrollado nuevas formulaciones catalíticas basadas en dispersar átomos metálicos no nobles en una matriz de carbono dopada con N formando centros activos M-Nx. Mediante esta configuración se logra una elevada afinidad para la reducción de CO_2 a bajos sobrepotenciales [2].

En el presente trabajo se ha desarrollado un conjunto de catalizadores Cu-N-C basados en materiales de carbono obtenidos a partir de diferentes precursores biomásicos codopados con nitrógeno y cobre. El comportamiento electrocatalítico para la CO_2RR se ha evaluado empleando un electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE), una técnica poco explorada para esta reacción.

Experimental

Los catalizadores se prepararon mediante el co-dopado con N y Cu de una serie de matrices carbonosas obtenidas por pirólisis a partir de biomasa. Se probaron diferentes rutas de síntesis variando las condiciones experimentales de carbonización y dopado. Asimismo, cierta cantidad de las muestras dopadas se sometió a un lavado ácido y un tratamiento térmico adicional, con el fin de eliminar las posibles nanopartículas depositadas en la superficie del catalizador.

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se estudiaron empleando distintas técnicas analíticas para conocer la composición (análisis elemental, ICP, XPS), propiedades texturales (fisisorción de N_2) y estructura (XRD, TEM). El comportamiento catalítico de los materiales se investigó empleando una celda convencional con tres electrodos sumergidos en una disolución de $KHCO_3$ 0,1 M. Los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente utilizando un RRDE como electrodo de trabajo, que consiste de un disco de carbón vítreo en el que se deposita una capa fina de tinta catalítica y un anillo de platino. Esta configuración posibilita el desarrollo simultáneo de la CO_2RR en el disco y la oxidación de los productos en el anillo.

Resultados y discusión

Los difractogramas obtenidos por XRD evidencian la presencia de nanopartículas de Cu (y de sus óxidos) para los catalizadores que no se han sometido a la etapa de lavado ácido (Figura 1a). Tras este tratamiento se comprueba que estas desaparecen. Mediante ICP se demostró que la carga de cobre es similar para todas las muestras lavadas, mientras que los análisis de XPS mostraron la formación de enlaces N-Cu, así como la presencia de otros grupos de N que pueden ser activos para la CO_2RR como piridínicos o pirrólicos.

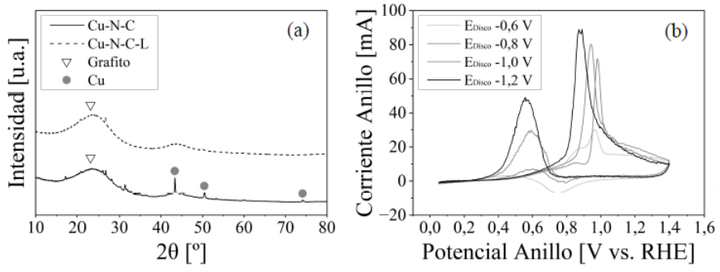


Figura 1. (a) Difractogramas XRD para un material seleccionado antes y después del lavado ácido (L). (b) Voltametrías cíclicas del mismo catalizador realizadas en el anillo a distintos potenciales fijos en el disco en $KHCO_3$ 0,1 M saturado con CO_2.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

La actividad electrocatalítica para la CO_2RR se analizó mediante RRDE a 1600 rpm aplicando un potencial constante en el disco y, simultáneamente, barriendo en el anillo el potencial con el fin de oxidar las especies producidas. La Figura 1b muestra un ejemplo para un material seleccionado a diferentes potenciales en el disco, donde se aprecia la oxidación de CO (y mezclas CO/H_2) de acuerdo a estudios previos de calibración. Los resultados electroquímicos también evidenciaron la influencia del precursor biomásico y del método de síntesis sobre el comportamiento catalítico y la selectividad de la reacción.

Conclusiones

En este trabajo se han desarrollado diferentes rutas de síntesis de catalizadores para la CO_2RR basados en materiales de carbono derivados de biomasa co-dopados con N y Cu. Los resultados mediante RRDE demostraron la eficiencia de los catalizadores para la producción de CO, así como la influencia de los parámetros de síntesis y del precursor biomásico en la actividad de la reacción y la distribución de productos.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Gobierno de Aragón por la financiación recibida con el proyecto de investigación LMP253_21 y con Grupo de Conversión de Combustibles (T06-20R). A.C. Giménez-Rubio desea agradecer al CSIC la concesión de su beca JAE Intro ICU 2021-ICB-04. S. Pérez agradece también al MCIN/AEI /10.13039/501100011033 la concesión de su contrato Juan de la Cierva-Incorporación IJC2019-041874-I.

Referencias

[1] S. Nitopi, E. Bertheussen, S. Scott, X. Liu, A. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. Nørskov, T. Jaramillo, I. Chorkendorff, Progress and Perspectives of Electrochemical CO2 Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte, Chemical Reviews. 119 (2019) 7610- 7672.

[2] A. S. Varela, W. Ju, A. Bagger, P. Franco, J. Rossmeis, P. Strasser, Electrochemical Reduction of CO_2 on Metal-Nitrogen-Doped Carbon Catalysts, ACS Catalysis. 9 (2019) 7270 - 7284.

Estudio del comportamiento de fieltros de carbono con nanoestructuras carbonosas en batería de flujo redox

I. Vela[1*], A.J. Molina Serrano[1], J.M. Luque Centeno[1], P. Napal[1], C. Alegre[1], D. Sebastián[1], F. Carrasco[2], M.J. Lázaro[1]

[1]*Instituto de Carboquímica, C/Miguel Luesma Castán, 4, Zaragoza, 50018.*

[2]*Facultad de Ciencias, Universidad de Granada-UGR. Avenida de Fuente Nueva, sn, 18071, Granada.*

ivela@icb.csic.es

Palabras clave: batería de flujo redox, fieltros modificados.

Introducción

El desarrollo de la tecnología de producción de energía eléctrica a partir de fuentes renovables para reducir la emisión de gases de efecto invernadero, implica un sistema de almacenamiento acorde a sus prestaciones que evite problemas de estabilidad en la red eléctrica. Las baterías de flujo redox de vanadio (BFRV) son muy prometedoras en almacenamiento de energía debido a la rapidez de carga, gran capacidad y seguridad en la operación. Los electrodos de la BFRV, donde ocurren las reacciones químicas, juegan un papel crucial para aumentar el rendimiento del sistema y disminuir costes. Los materiales que se utilizan comercialmente como electrodos son fieltros de carbono, que se pueden modificar con diferentes estructuras metálicas, carbonosas u orgánicas para optimizar su comportamiento [1]. Diversos estudios en literatura han demostrado una mayor actividad y eficiencia de fieltros modificados con estructuras carbonosas. No obstante, los estudios en batería de flujo completa no son tantos. Por ello, en este trabajo se han investigado fieltros de carbono modificados con nanofibras de carbono y con óxido de grafeno, como electrodos de una batería de flujo redox de vanadio de 25 cm^2.

Experimental

Los fieltros de carbono ensayados fueron fieltros comerciales de la marca Sigracell (GFD 4.6 IW1) previamente modificados en el grupo con nanofibras de carbono (CNF) obtenidas a distintos tiempos de crecimiento (1, 2, 3 y 4h), y con óxido de grafeno (GO) combinado con polietilenglicol (PEG). Los electrodos se probaron en una celda completa de batería diseñada por el Grupo de Pilas de Combustible del Instituto de Carboquímica con un área de electrodo de 25 cm^2.

En la Figura 1 se muestra el montaje del sistema y sus componentes. La determinación de la variación del voltaje de celda frente a tiempo se llevó a cabo con una fuente de alimentación bipolar KEPCO (BOP 100-4D). El electrolito del sistema consta de una disolución de vanadio de concentración 0,4 M, en una proporción 50:50% de V^{3+}/VO^{2+}, contiene H_2SO_4 2 M y H_3PO_4 50 mM.

La BFRV opera a temperatura ambiente, con un caudal de 50 mL/min en cada canal usando 100 mL de disolución de vanadio en catolito y anolito. La compresión del electrodo es del 50% y la membrana utilizada es Nafion® (N-117) para el intercambio de iones. Inicialmente se carga la batería a voltaje constante de 1,6 V, y seguidamente se hacen 50 ciclos de carga/descarga para cada valor de densidad de corriente (100, 150 y 200 mA/cm^2).

Los fieltros modificados se ensayaron en el electrodo positivo. En concreto se evaluó el comportamiento en celda de los fieltros modificados con nanofibras denominados como *CNF1, CNF2, CNF3* y *CNF4* en función de si el tiempo de crecimiento era de una, dos, tres o cuatro horas, respectivamente. En el electrodo negativo se usó el fieltro de carbono comercial GFD 4.6 IW1. Por otro lado, el fieltro modificado con GO y PEG, denominado *GO*, se empleó en ambos electrodos de la batería. Para evaluar el rendimiento de los fieltros, se estudió la correspondiente eficiencia en voltaje para cada densidad de corriente frente a la capacidad por unidad de volumen de electrolito.

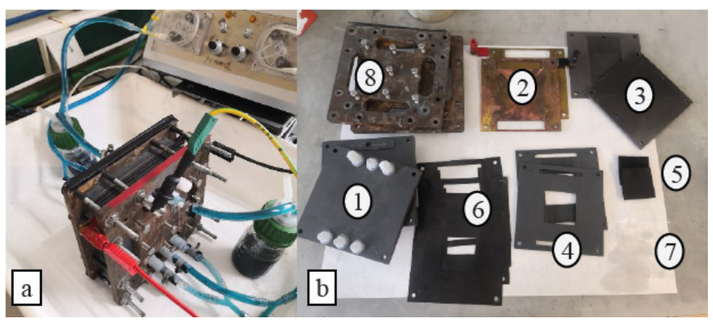


Figura 1. a) Prototipo VRFB escala laboratorio; b) Componentes: 1. monturas de PVC, 2. colectores de corriente, 3. placas de flujo de grafito y bipolares, 4. placas para electrodo, 5 electrodos, 6. juntas de viton 7. membranas Nafion® N-117, 8. placas terminales.

Resultados y discusión

En la Figura 2, se representa la eficiencia voltaica para aquellos fieltros que presentan similar o mejor comportamiento que el comercial GFD. En el caso de CNF3 y CNF4 los resultados de eficiencia han sido inferiores.

El fieltro que mejor resultado ha ofrecido en las tres densidades de corriente ha sido el CNF2, con una mejora de hasta un 7% respecto al fieltro comercial.

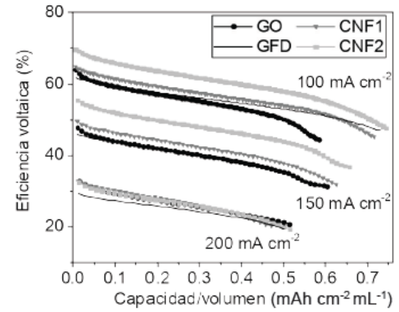


Figura 2.

Conclusiones

Se ha llevado a cabo el montaje y puesta en marcha de una batería de flujo redox de vanadio de 5 W utilizando fieltros modificados con nanofibras y óxido de grafeno. El mejor resultado en términos de eficiencia voltaica se consigue con el fieltro modificado con nanofibras crecidas durante 2h para el electrodo positivo.

Agradecimientos

Esta investigación se ha desarrollado dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC (PTI+) Transición Energética Sostenible+ (PTITRANSENER+) como parte del programa del CSIC para el Plan de Recuperación Transformación y Resiliencia, financiado por el Mecanismo de Recuperación y Resiliencia de la Unión Europea, establecido por el Reglamento (UE) 2020/2094. Los autores agradecen además la financiación del Gobierno de Aragón al grupo de investigación T06_23R.

Referencias

[1] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, “Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review”, J. Energy Storage, 2019; 25:100844.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Procesos sostenibles para la preparación de carbones activados dopados con nitrógeno con alta estabilidad

Jessica Chaparro-Garnica[1*], Jorge Sánchez-Carrasco[1], Emilia Morallón[2], Diego Cazorla-Amorós[1]

[1]Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, España.

[2]Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, España.

jessica.chaparro@ua.es

Palabras clave: supercondensadores, residuos de biomasa, grupos funcionales nitrogenados, carbón activado, alta estabilidad.

Introducción

El desarrollo de condensadores de doble capa eléctrica (EDLC) mejorando su densidad de energía presenta desafíos importantes. La durabilidad del EDLC está determinada principalmente por la estabilidad del electrolito. Sin embargo, la estabilidad del material del electrodo también es importante para la carga de alto voltaje [1], por lo que es necesario aplicar postratamientos costosos para acondicionar los materiales carbonosos a esta aplicación. Por lo tanto, es necesario implementar metodologías para la síntesis de materiales con alta estabilidad para su uso como electrodos de supercondensadores, con menores costos y mayor sostenibilidad. En cuanto a los costos, es importante modificar los procesos de postratamiento actuales, que generalmente aumentan el costo de estos materiales y tienen un alto impacto ambiental y utilizar otros métodos de estabilización en condiciones más suaves, como la funcionalización con nitrógeno de los materiales carbonosos [1,2]. Un estudio previo aplicó la metodología LCA para determinar los impactos ambientales de las diferentes etapas de un proceso para obtener carbones activados funcionalizados con nitrógeno utilizando residuos de biomasa como precursor [3]. Este estudio reveló que las principales fuentes de impactos ambientales a lo largo de la cadena de proceso provienen de las etapas de funcionalización y lavado, causados principalmente por el uso de compuestos orgánicos [2]. En este trabajo hemos estudiado la funcionalización de carbones activados preparados a partir de residuos de biomasa con grupos funcionales nitrogenados mediante una metodología en base acuosa que reduce los impactos ambientales del proceso.

Experimental

El carbón activado se sintetizó por activación química con H_3PO_4 utilizando residuos de cáscara de almendra (AS) como precursor. El tratamiento de activación se realizó a 550 ºC en atmósfera de N_2 (AS). Posteriormente, AS fue funcionalizado mediante una reacción orgánica en condiciones suaves para introducir grupos funcionales nitrogenados (N-AS DMF/PIRIDINA) [4]. Además, se realizaron modificaciones del proceso para evitar el uso de DMF, piridina y etanol y minimizar los impactos ambientales generados en la preparación de estos carbones activados (N-AS H_2O/KOH). También se estudió la funcionalización de un carbón activado comercial que se emplea para fabricar electrodos de supercondensadores (YP50F). Los carbones activados se utilizaron como electrodos de EDLC en electrolito orgánico. La estabilidad de los supercondensadores se evaluó mediante 10000 ciclos galvanostáticos de carga-descarga a 1 A/g.

Resultados y discusión

El carbón activado preparado tiene un área BET alta (>1800 m^2g^{-1}) y una distribución de tamaños de poro con presencia de microporos y mesoporos. Después de la reacción de funcionalización, se alcanzan contenidos de nitrógeno entre ~2,0 % at. y ~1,0 % at., según el carbón activado y la ruta química empleada. La incorporación de N se produce en diferentes grupos funcionales y no modifica significativamente la porosidad de los carbones activados. Los carbones activados mostraron un buen comportamiento electroquímico como electrodos supercondensadores, mostrando los carbones activados funcionalizados mayor retención de capacidad. Es importante mencionar que la densidad de potencia y energía suministrada por el supercondensador basado en el carbón activado (N-AS H_2O/KOH) son comparables con las del supercondensador basado en YP50F, aunque la temperatura de activación para N-AS H2O/KOH fue 550ºC.

Conclusiones

Se ha desarrollado con éxito un proceso de funcionalización con grupos nitrogenados de carbones activados que evita el uso de compuestos orgánicos, permitiendo reducir los problemas ambientales generados en la preparación de estos materiales. La incorporación de nitrógeno por este método de funcionalización mejora la estabilidad electroquímica de los carbones activados derivados de residuos de biomasa. Es importante resaltar que la metodología de síntesis utilizada en este trabajo permite la conversión de residuos de biomasa en materiales carbonosos con gran potencial para su uso como electrodos en supercondensadores y utilizando un proceso con impacto ambiental reducido. Esta metodología se puede aplicar a cualquier material carbonoso útil para aplicaciones en supercondensadores, lo que puede ser de gran relevancia desde un punto de vista tecnológico.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto MFA/2022/001 ("Este estudio forma parte del programa Materiales Avanzados y fue apoyado por MCIN con financiación de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17. I1) y de la Generalitat Valenciana").

Referencias

[1] Tagaya, T.; Hatakeyama,Y; Shiraishi, S.; Tsukada, H.; Mostazo-López, M.J.; Morallón, E.; Cazorla-Amoros, D., Nitrogen-Doped Seamless Activated Carbon Electrode with Excellent Durability for Electric Double Layer Capacitor. Journal of The Electrochemical Society, 2020 167 060523

[2] Chaparro-Garnica, J.; Salinas-Torres, D.; Mostazo-López, M. J.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Biomass waste conversión into low-cost carbon-based materials for supercapacitors: A sustainable approach for the energy scenario. Journal of Electroanalytical Chemistry 2021, 880, 114899.

[3] Chaparro-Garnica, J.; Guiton, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Benetto, E.; Cazorla-Amorós, D. Life Cycle assessment of biorefinery technology producing activated carbon and levulinic acid. Journal of Cleaner Production 2022, 380, 135098.

[4] Mostazo-López, M. J.; Ruiz-Rosas, R.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Nitrogen Doped Superporous Carbon Prepared by a Mild Method. Enhancement of Supercapacitor Performance. Int. J. Hydrogen Energy 2016, 41 (43), 19691–19701.

Ánodos de zinc recubiertos con grafeno para dispositivos de almacenamiento de energía acuosos

E. Álvarez-Rubiera*, D.F. Carrasco, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes

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

enrique.alvarez@incar.csic.es

Palabras clave: grafeno, exfoliación electroquímica, ánodo de Zn.

Introducción

Los dispositivos de almacenamiento de energía basados en Zn tienen un gran interés en el contexto de la transición actual de combustibles fósiles a fuentes de energía renovables. Estos dispositivos destacan por permitir el uso de electrolitos acuosos, más seguros y baratos, y la capacidad del ion Zn^{2+} para transferir varios electrones, permitiendo, en principio, mayores capacidades. Sin embargo, uno de los principales problemas de estos dispositivos es la corta vida útil del ánodo de Zn metálico, debido a la tendencia a formar dendritas en la superficie del electrodo y a la existencia de reacciones secundarias (por ejemplo, evolución de hidrógeno).

Experimental

Para los estudios llevados a cabo se utilizan como electrodos discos metálicos de Zn de alta pureza. Para su recubrimiento se utiliza una dispersión acuosa de un grafeno rico en grupos carboxilados generado por exfoliación electroquímica de grafito, la cual se deposita sobre la superficie metálica pulida y se calienta hasta formar un recubrimiento. Los estudios electroquímicos se realizan en celdas tipo T o Swagelok, en configuración de 2 o 3 electrodos, utilizando membranas de nylon como separador y una disolución acuosa de $ZnSO_4$ 2M como electrolito. En el caso de la configuración de 3 electrodos se utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Resultados y discusión

La vida útil del electrodo se ha estudiado mediante ciclos de carga y descarga, a distintas densidades de corriente y cargas totales determinadas. Comparando los valores obtenidos para los experimentos realizados a una corriente de 2 mA cm^{-2} y una carga de 2 mA h cm^{-2} (Figura 1), con celdas simétricas de Zn sin recubrir y Zn recubierto con el grafeno, se observa un aumento de la duración del dispositivo, pasando de 30 h para los electrodos de Zn sin recubrir a unas 1300 h para electrodos recubiertos con el grafeno. Además, el potencial de funcionamiento del dispositivo disminuye al utilizar los electrodos de Zn modificados. Esta disminución implica una resistencia menor a la nucleación del Zn, lo cual se relaciona con una mejor mojabilidad de la superficie y una mayor afinidad por el Zn. [1]

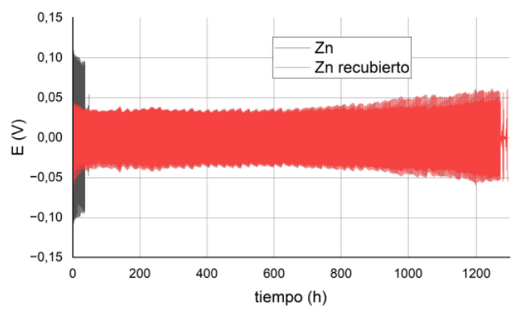


Figura 1. Ciclos de carga y descarga de las celdas simétricas de Zn y Zn modificado con grafeno a 2 mA cm^{-2} y 2 mA h cm^{-2}

El aumento de la vida útil del dispositivo está determinado por la mejora de la estabilidad química del electrodo y la capacidad del recubrimiento de inhibir reacciones secundarias que puedan tener lugar. Para estudiar estos efectos en más detalle, se utilizan experimentos de polarización lineal (LP). Estos permiten determinar la intensidad de corriente y el potencial de corrosión de los electrodos. En el caso de los electrodos modificados se obtiene un potencial de corrosión de -0.93 V y una densidad de corriente de 7.47 mA cm^{-2}. Para los electrodos no modificados se obtienen valores de -1.01 V y 13.46 mA cm^{-2} (Figura 2). Un potencial e corrosión más positivo se asocia con una posibilidad menor de reacciones secundarias no deseadas, como la evolución de hidrógeno y la pasivación del electrodo, mientras que una densidad de corriente menor se relaciona con una velocidad de corrosión menor. [2] Por lo tanto, el recubrimiento del electrodo con el grafeno permite reducir el efecto de la corrosión.

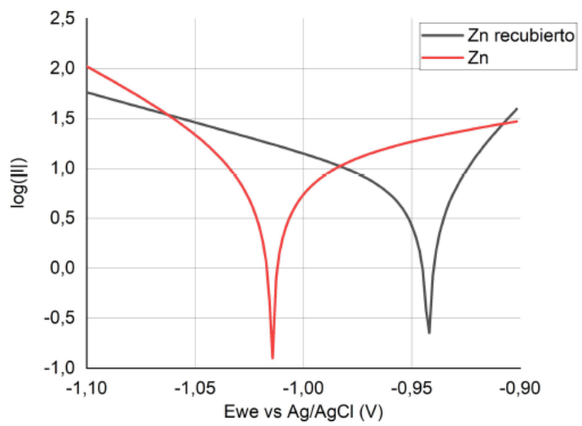


Figura 2. Curvas de LP de los electrodos de Zn con y sin recubrimiento de grafeno.

Conclusiones

Se han modificado satisfactoriamente electrodos de Zn metálico con un grafeno rico en grupos carboxílicos. El recubrimiento permite aumentar la vida útil de los electrodos más de 40 veces respecto a los electrodos no modificados. Se ha realizado un estudio detallado de la cinética de las reacciones de corrosión del electrodo, que permite entender los procesos asociados al funcionamiento del electrodo y su desgaste.

Agradecimientos

Se agradece a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ Unión Europea NextGenerationEU/PRTR (proyecto TED2021-131517B-C22), MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ FEDER (proyecto PID2021-125246OB-I00) y PCTI 2018-2022 del Principado de Asturias/ FEDER (proyecto IDI/2021/000037).

Referencias

[1] Hoang X. Dang, Andrew J. Sellathurai, Dominik P.J. Barz, An ion exchange membranefree, ultrastable zinc-iodine battery enabled by functionalized graphene electrodes, Energy Storage Materials, 2023; 55, 680-690.

[2] Lei Hu, Kai Yang, Yunpeng Zhang, Nengze Wang, Mengxuan Sun, Zhijie Li, Xiaojun Yao, Chunyang Jia, Interface engineering with porous graphene as deposition regulator of stable Zn metal anode for long-life Zn-ion capacitor, Journal of Colloid and Interface Science, 2023; 631B, 135-146.

Xerogeles de carbono grafitizados como cátodos para baterías de doble ion Na^+/anión de elevada potencia

I. Cameán*, B. Lobato, N. Cuesta, S.L. Flores-López, N. Rey-Raap, A. Arenillas, A.B. García

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

icamean@incar.csic.es

Palabras clave: almacenamiento de energía renovable, baterías de doble-ion, sodio, cátodos, xerogeles de carbono.

Introducción

El funcionamiento de las baterías de doble ion Na^+/anión (Na-DIBs) se basa en la inserción/intercalación reversible del catión y el anión de la sal de sodio del electrolito en el ánodo y el cátodo, respectivamente, pudiendo, además, emplear materiales de carbono en ambos electrodos. Todo ello incide positivamente sobre el coste de la energía y las convierte en una interesante alternativa a las baterías de ion-litio para el almacenamiento de energía renovable [1]. Los xerogeles de carbono (CXs) son materiales sintéticos de gran pureza que pueden ser producidos con estructura, composición química y porosidad controladas lo que los hace excelentes candidatos para aplicaciones electroquímicas [2]. Además, mediante tratamientos térmicos a alta temperatura se pueden obtener CX grafitizados (GXs). Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de utilizar GXs como materiales activos en los cátodos de las Na-DIBs.

Experimental

Un CX dopado con grafeno con un tamaño de poro de 1000 nm, obtenido mediante un proceso sol-gel asistido por microondas a partir de resorcinol, formaldehido y óxido de grafeno, fue carbonizado y posteriormente grafitizado a 2800 ºC en Ar (GXGO1000). El material fue caracterizado mediante DRX y adsorción de N_2. La composición de los electrodos de trabajo fue 70 % de GXGO1000, 20 % de NaCMC y 10 % de carbon black. Para los ensayos electroquímicos se empleó una semicelda de 2 electrodos, usando el electrodo de trabajo y Na como contraelectrodo. Como electrolito se utilizó una disolución 2M de NaPF6 en una mezcla EC:EMC (1:1 en peso). La semicelda fue sometida a ciclados galvanostáticos sucesivos a 50, 100, 250, 500, 1000 mA g^{-1} y, nuevamente, 100 mA g^{-1}, en el intervalo de potencial 2,9-5,0 V vs. Na/Na^+, completando 20 ciclos a cada intensidad, y posteriormente ciclada durante 2000 ciclos a 500 mA g^{-1}.

Resultados y discusión

El xerogel GXGO1000 tiene un notable desarrollo de la estructura tipo grafito tal y como indican los parámetros cristalinos y texturales mostrados en la Tabla 1. Su densidad real, menor a la densidad característica de materiales grafíticos (> 2 g cm^{-3}), es atribuida a su porosidad.

Tabla 1. Parámetros cristalinos y textural del material GXGO1000.

d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	S_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{micro} (cm^3 g^{-1})	V_{meso} (cm^3 g^{-1})	V_p (cm^3 g^{-1})	r_{real} (g cm^{-3})
0,3396	10,8	55,6	18	0,01	0,06	0,06	1,769

En la Figura 1 se representan la capacidad específica (C) y la eficiencia culómbica (Ef) frente al número de ciclos de GXGO1000 a las densidades de corriente estudiadas. Al aumentar la densidad de corriente la capacidad de carga (C_c, intercalación de PF_6^-) disminuye, mientras que la capacidad de descarga (C_d, desintercalación de PF_6^-) se mantiene prácticamente constante, con un valor ~ 60 mAh g^{-1}. En consecuencia, la Ef (Cd/Cc) aumenta hasta alcanzar ~ 100 % a 1000 mA g^{-1}. Para < 1000 mA g-1 la $C_c > C_d$, siendo esta diferencia mayor cuanto menor es la densidad de corriente. Esto ocurre porque al disminuir la densidad de corriente, mayor es el tiempo de contacto electrodo/electrolito a elevados potenciales, a los cuales el electrolito se descompone, y esta descomposición se traduce en capacidad que se suma a la ya procedente de la intercalación de los PF_6^-. Al volver a 100 mA g^{-1} tanto la C como la Ef son comparables a los valores iniciales de lo que se deduce que GXGO1000 mantiene intacta su estructura.

Posteriormente, la semicelda fue sometida a un ciclado prolongado a elevada densidad de corriente (500 mA g^{-1}) para estudiar la estabilidad del material GXGO1000. Como se ve en la Fig. 2, el material continúa proporcionando una C de ~ 60 mAh g^{-1} con una excelente retención después de 2000 ciclos (82 % de la capacidad inicial) y una Ef próxima al 100 %.

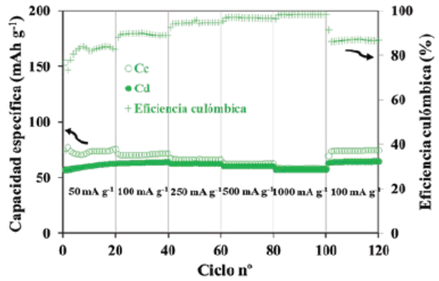


Figura 1. C y Ef vs. número de ciclo a diferentes densidades de corriente.

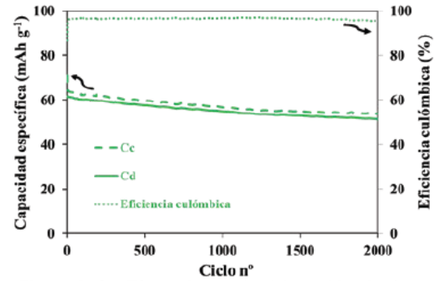


Figura 2. C y Ef vs. número de ciclo a 500 mA g^{-1}.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman la posibilidad de utilizar xerogeles de carbono grafitizados como cátodos en Na-DIBs de elevada potencia. Así, el material GXGO1000 tiene una C comparable a otros materiales de carbono no sintéticos que han sido estudiados para dicha aplicación pero a menores densidades de corriente, una excelente Ef y una gran estabilidad durante el ciclado prolongado (larga vida útil). Por tanto, todo parece indicar que GXGO1000 mantiene sus propiedades estructurales/texturales intactas a pesar del elevado estrés sufrido por el continuo cambio de volumen que provocan la intercalación/desintercalación de los PF_6^-, un comportamiento que puede ser debido, en gran medida, a su elevado tamaño de poro.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033), y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/50921).

Referencias

[1] T. Placke, A. Heckman, R. Schmuch, P. Meister, K. Beltrop, M. Winter, Perspective on performance, cost, and technical challenges for practical dual-ion batteries, Joule, 2018; 2:2528-2550.

[2] N. Rey-Raap, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogel, Carbon, 2014; 78:490-499.

Mecanismos de inserción/desinserción de los iones Na^+ en ánodos de xerogeles de carbono

N. Cuesta*, B. Lobato, S. Flores, I. Cameán, A. B. García, A. Arenillas

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

n.cuesta@incar.csic.es

Palabras clave: baterías ion-sodio, ánodos, xerogeles de carbono, mecanismos de inserción.

Introducción

Las baterías de ion-sodio (SIBs) son una alternativa a las baterías de ion-litio (LIBs), particularmente, para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala, debido a la abundancia del sodio y su bajo coste en comparación con el litio. La investigación en SIBs se ha centrado en la búsqueda de nuevos materiales anódicos, principalmente de carbono tipo *hard carbon*, que puedan insertar de forma reversible gran cantidad de iones Na^+ en su estructura durante el proceso electroquímico. Sin embargo, aún no hay consenso sobre el mecanismo de inserción de los iones Na^+ en estos materiales debido, entre otras cosas, al amplio rango de propiedades estructurales, texturales y químicas que abarcan. Conocer si dicho mecanismo está controlado por difusión o por fenómenos pseudocapacitivos y relacionarlo de forma directa con las propiedades del material y, en consecuencia, con su comportamiento electroquímico, permitiría producir materiales a la carta para esta aplicación. El objetivo de este trabajo es estudiar, por tanto, el mecanismo de almacenamiento de los iones Na^+ en ánodos de xerogeles de carbono (CXs) de elevada conductividad eléctrica y pureza producidos en nuestro grupo de investigación con composición química, estructura y porosidad controladas [1].

Experimental

Se preparó un CX con tamaño de poro 100 nm (valor optimizado [2]) a partir de resorcinol y formaldehído mediante un proceso asistido por microondas y posterior carbonización (CX-100), que fue a continuación activado con CO_2 (AX-100) y con KOH (AOX-100) modificando así sus propiedades texturales y manteniendo el tamaño de poro. Se prepararon electrodos de trabajo con 82-70 % en peso de material activo, 8-20 % de carboximetilcelulosa de sodio y 10 % de *carbon black*. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en semiceldas tipo Swagelok de dos electrodos, colocando el electrodo de trabajo y el contra-electrodo (sodio metal), separados por fibra de vidrio impregnada en electrolito (1,2 M $NaPF_6$ en EC:EMC 1:1 p:p). Las semiceldas fueron sometidas a ciclados galvanostáticos a 37,2 mA g^{-1} en el intervalo de potencial 0,01-2,1 V vs. Na/Na^+ durante 500 ciclos y a voltametrías cíclicas (CVs) en el mismo intervalo de potencial a velocidades de barrido crecientes en el rango 0,05 - 50 mV s^{-1}.

Resultados y discusión

En la Figura 1, en la cual se muestran los perfiles de potencial de los materiales en el ciclo 5, se observa que la activación, no solamente aumenta la superficie BET (S_{BET}) y la microporosidad (V_{micro}) del material como era de esperar (Tabla 1), sino también la capacidad de descarga (C_d = inserción de iones Na^+) del electrodo. Así, para dicho ciclo 5, las C_d de AX-100 y AOX-100 son un 10 % y un 22 % mayores que la de CX-100. Además, en la Figura 1 se puede intuir que el mecanismo de inserción de los iones Na^+ en los tres materiales es mayoritariamente pseudocapacitivo (la capacidad depende de los cambios de potencial) frente al difusivo (el potencial permanece constante y, por tanto,

se observarían mesetas). Sin embargo, a potenciales < 0,1 V sí se observa una disminución de la pendiente, pudiendo ser indicativo de cierta contribución a la capacidad del electrodo de fenómenos difusivos que, en cualquier caso, es similar para todos los materiales (~ 26 mAh g^{-1}). Por tanto, las diferencias de capacidad observadas entre ellos se concentran a potenciales > 0,1 V, de lo que se puede concluir que los cambios introducidos en el material CX-100 durante la activación, anteriormente mencionados, únicamente contribuyen a aumentar los fenómenos pseudocapacitivos.

La ecuación $i = a\mathbf{n}^b$, relaciona la intensidad (i) con la velocidad de barrido ($\mathbf{n}$) obtenidas de las CVs, de manera que si b ~ 0,5, i será linealmente proporcional a $n^{1/2}$, lo que se corresponde con fenómenos difusivos;

y de igual forma, si b ~ 1, i será proporcional a $\mathbf{n}$, lo cual indica fenómenos pseudocapacitivos [3]. Los valores de b a 1,35, 0,55, y 0,01 V, a los que tiene lugar la inserción de iones Na^+ en los materiales (Tabla 2), junto con la de distribución de la C_d a > 0,1 V y < 0,1 V confirman el predominio del mecanismo pseudocapacitivo frente al difusivo que únicamente presenta una cierta contribución a ~ 0,01 V.

Tabla 1. Parámetros texturales de los materiales.

	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3\ g^{-1}$)
CX-100	611	0,24
AX-100	1228	0,47
AOX-100	2018	0,75

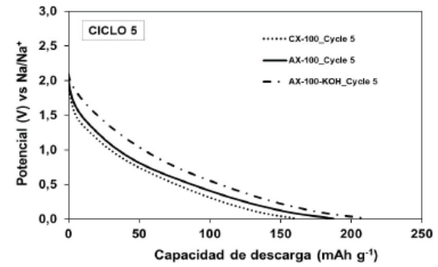


Figura 1. Potencial vs. capacidad.

Tabla 1. Distribución de la C_d y valores del parámetro b en el ciclo 5

	$C_d > 0,1$ V (mAh g^{-1})	$C_d < 0,1$ V (mAh g^{-1})	b (1,35 V)	b (0,55 V)	b (0,01 V)
CX-100	130	25	0.96	0.85	0.68
AX-100	143	26	0.95	0.77	0.74
AOX-100	159	26	0.93	0.80	0.65

Conclusiones

El mecanismo de inserción de los iones Na^+ en xerogeles de carbono con el mismo tamaño de poro está dominado, principalmente, por fenómenos pseudocapacitivos, los cuales parecen estar favorecidos por el incremento del área BET y la microporosidad del material.

Agradecimientos

MICIN y UE NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RBI00MCIN/AEI-10.13039/501100011033) y Principado de Asturias (AYUD/2021/50921, Beca Pre-doctoral Severo Ochoa de SFL).

Referencias

[1] N. Rey-Raap, J.A. Menendez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels, Carbon, 2014, 78: 490-499.

[2] N. Cuesta, I. Cameán, A. Arenillas, A.B. García, Exploring the application of carbon xerogels as anodes for sodium-ion batteries, Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 308: 110542.

[3] Sheng Li, Jingxia Qiu, Chao Lai et al., Surface capacitive contributions: towards high rate anode materials for sodium ion batteries, Nano Energy, 2015,12: 224-230.

Xerogeles de carbono grafitizados como materiales anódicos en baterías de ion-sodio

B. Lobato*, N. Cuesta, S. Flores, I. Cameán, A. B. García, A. Arenillas

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

belen@incar.csic.es

Palabras clave: xerogeles de carbono, ánodos, baterías de ion-sodio, glimas.

Introducción

Actualmente, las baterías de ion-sodio (SIBs) se presentan como la alternativa comercial a las baterías de ion-litio (LIBs) debido a la abundancia, menor coste y baja toxicidad del sodio comparado con el litio, particularmente, para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, en las cuales el coste es un factor determinante. El fundamento de las SIBs, al igual que el correspondiente a las LIBs, se basa en la inserción/desinserción de los cationes de la sal del electrolito, en este caso, iones Na^+, en la estructura de los materiales activos de los electrodos. El desarrollo de estas baterías se ha visto limitado debido a que el grafito, material anódico por excelencia en las LIBs, no es capaz de insertar estos cationes, por ser éste un proceso termodinámicamente desfavorable. Sin embargo, estudios realizados en los últimos años [1] han demostrado que el uso de poliéteres (tipo *glima*) como disolventes del electrolito permite la intercalación del sodio solvatado entre las láminas aromáticas del grafito para formar un compuesto de intercalación terciario. Los xerogeles de carbono (CXs) son materiales sintéticos que pueden ser producidos con una química y porosidad muy controlada, lo que, unido a su elevada conductividad eléctrica y ausencia de impurezas, los convierten en excelentes candidatos para aplicaciones electroquímicas [2]. Además, mediante tratamientos térmicos a alta temperatura se pueden obtener CXs grafitizados (GXs). Por lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de utilizar xerogeles de carbono grafitizados como materiales activos en los ánodos de SIBs.

Experimental

Se prepararon cuatro GXs con propiedades texturales similares, pero con distinto tamaño de poro (nm), denominados GX-500, GX-100, GX-50 y GX-10, a partir de resorcinol y formaldehido mediante un proceso asistido por microondas, seguido de carbonización (1000 °C, 2 h, atmósfera de nitrógeno) y posterior tratamiento a alta temperatura en Ar (2000 °C, 1h). La composición de los electrodos de trabajo fue 75 % GX, 15 % de carboximetilcelulosa de sodio (NaCMC) y 10 % de negro de carbono. Para el estudio electroquímico se utilizaron celdas Swagelok de dos electrodos, electrodo de trabajo y contraelectrodo de sodio metal, y como electrolito, una disolución 1,0 M de NaOTf en diglima. Las prestaciones electroquímicas de los materiales se evaluaron en función de su capacidad irreversible, capacidad reversible, eficiencia culómbica y ciclabilidad calculadas mediante ciclados galvanostáticos prolongados (150 ciclos) a 37,2 mA g^{-1} en una ventana de potencial 2,1-0,01 V vs. Na/Na^+.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la variación de la capacidad de descarga ($C_{descarga}$) y eficiencia culómbica (Ef) de los materiales estudiados durante el ciclado. Al final del ciclado (150 ciclos), la $C_{descarga}$ sigue la secuencia: GX-500 (217 mAh g^{-1}) ≈ GX-100 (210 mAh g^{-1}) >> GX-50 (133 mAh g^{-1}) > GX-10 (95 mAh g^{-1}), siendo las orrespondientes Efs 98 %, 95 %, 95 %, 98 %, respectivamente. En cuanto a las retenciones de la capacidad (entre los ciclos 25 y 150), los GXs muestran excelentes resultados con valores superiores al 82 %, excepto para el material GX-10 (70 %). Además, hay que destacar que la pérdida de capacidad durante el primer ciclo (C_{irr}) de estos materiales, relacionada con la descomposición del electrolito y la formación de la capa pasivante (SEI), es, salvo en el caso de GX-10, pequeña (26-32 %).

Los perfiles de potencial (potencial vs. Na/Na+ frente a capacidad específica) de los materiales GXs (ciclo 25, Figura 2) son muy similares con un *plateau* a < 0,1 V que, de acuerdo con el modelo de almacenamiento *adsorción-inserción* de iones Na^+ en materiales de carbono, corresponde al proceso de co-intercalación reversible de Na^+/glima lo que confirma el mecanismo propuesto. Asimismo, se observa que la capacidad correspondiente a este **plateau** se incrementa gradualmente al aumentar el tamaño de poro del material GX.

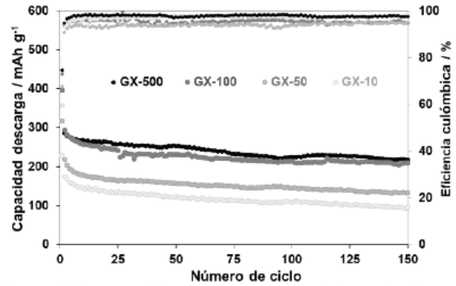


Figura 1. $C_{descarga}$ y Ef vs. número de ciclo de los materiales GXs.

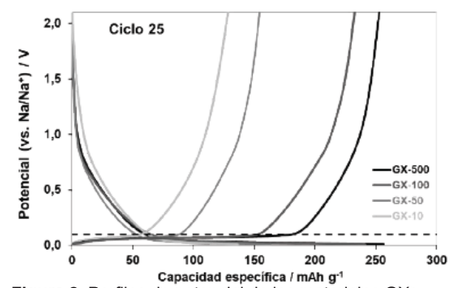


Figura 2. Perfiles de potencial de los materiales GXs.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman la posibilidad de utilizar xerogeles de carbono grafitizados como ánodos en SIBs cuando se usan disolventes tipo *glima* en el electrolito. El tamaño de poro de los GXs es esencial para su diseño con vistas a esta aplicación. En concreto, y teniendo en cuenta en su conjunto todos los parámetros electroquímicos calculados, se puede afirmar que un tamaño de poro igual o superior a 100 nm resulta óptimo. Así, el material GX-500 proporciona una capacidad específica de 217 mAh g^{-1} después de 150 ciclos de descarga/carga, con una eficiencia del 98 %, una retención de la capacidad inicial 85 % y una pérdida de capacidad durante el primer ciclo de solamente 26 %. Estos valores mejoran considerablemente a otros previamente obtenidos con materiales grafíticos no sintéticos y no porosos [1].

Agradecimientos

MICIN y UE NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RBI00MCIN/AEI-10.13039/501100011033) y Principado de Asturias (AYUD/2021/50921, Beca Pre-doctoral Severo Ochoa de SFL).

Referencias

[1] J. Rodríguez-García, I. Cameán, A. Ramos, E. Rodríguez, A. B. García, Graphitic carbon foams as anodes for sodium-ion batteries in glyme-based electrolytes, Electrochimica Acta, 2018; 270: 236-244.

[2] N. Rey-Raap, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels, Carbon, 2014; 78: 490-499.

Análisis del envejecimiento de ánodos de xerogeles de carbono en baterías de ion-sodio

Yoana Fernández Pulido[1,2*], I. Cameán[1], B. Lobato[1], A. B. García[1], A. Arenillas[1]

[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.

[2]Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo. C/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo.

fernandezyoana@uniovi.es

Palabras clave: EIS, baterías ion-sodio, ánodos, xerogeles de carbono.

Introducción

Las baterías de ion-sodio (SIBs) son una alternativa a las baterías de ion-litio (LIBs), específicamente, para el almacenamiento de energía renovable debido a la gran abundancia del sodio y su menor coste en comparación con el litio. La investigación en SIBs se ha centrado, principalmente, en la búsqueda de materiales anódicos con altas capacidades para sustituir el grafito de las LIBs ya que este material no puede intercalar iones Na^+. Los xerogeles de carbono (CXs) que pueden sintetizarse con una química, porosidad y estructura controladas están siendo investigados como materiales activos para ánodos de SIBs [1]. Las prestaciones electroquímicas de estos ánodos dependen de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los CXs que, a su vez, influyen en las resistencias eléctricas internas generadas en la celda durante el ciclado. El objetivo de este trabajo es estudiar de forma paralela la evolución de la capacidad proporcionada por ánodos de xerogeles de carbono de diferentes características y de las resistencias eléctricas internas de la celda, calculadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), durante un ciclado prolongado con la finalidad de explicar tanto las diferencias entre ellos como las posibles causas de degradación.

Experimental

Para el estudio se seleccionaron: un xerogel carbonizado (CX-500) y su correspondiente activado con CO_2 (AX-500). Se utilizaron celdas del tipo Swagelok de dos electrodos, el electrodo de trabajo (82-70 % xerogel, 8-20 % aglutinante NaCMC, 10 % carbon black) y el contra-electrodo (sodio metal), y como electrolito una disolución 1,2 M de NaPF6 en una mezcla 1:1 en peso de EC:EMC. Las celdas se ciclaron entre 2,1 y 0,01 V vs. Na/Na^+, a una densidad de corriente de 37,2 mA g^{-1}, durante 500 ciclos. Las medidas de EIS se realizaron cada 25 ciclos con DC offset 0, amplitud de corriente de 20 !A, rango de frecuencias de 10^4 a 0,1 Hz, y 10 puntos/década [2].

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se dan los valores de capacidad de descarga de los ánodos de CX-500 y AX-500, y las resistencias eléctricas del electrolito (R_s), de la capa pasivante (SEI, del inglés *Solid Electrolyte Interface*) en la superficie del electrodo (R_{SEI}), y a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito (R_{CT}), el coeficiente de Warburg (**?**) y a partir de este último, el coeficiente de difusión D para los ciclos 50, 100, 200, 300, 400 y 500. Como se observa en los datos de la tabla, no hay diferencias significativas entre las capacidades de descarga (inserción de iones Na^+) proporcionadas por ambos materiales, si bien AX-500 presenta una pérdida de capacidad durante el ciclado (entre los ciclos 50 y 500) ligeramente mayor que CX-500 con valores de ~ 40 % y ~ 33 %, respectivamente. Las resistencias eléctricas internas de la celda, tanto las ORI (R_s) como las faradaicas (R_{SEI}, R_{CT}, **S**), aumentan con el ciclado lo que está relacionado con la pérdida de contactos entre las partículas, corrosión del colector y/o disminución de la porosidad del separador que impide el acceso al electrolito, y la pérdida de material activo accesible al electrolito, respectivamente. Sin embargo, la magnitud de dicho aumento depende del material anódico y del tipo de resistencia. Así, mientras que el incremento de R_{SEI} es poco significativo y comparable, las principales diferencias entre AX-500 y CX-500 se centran en la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodoelectrolito (R_{CT}) y en **S**. En concreto, después de 500 ciclos, el valor de R_{CT} es aproximadamente es el doble con el material AX-500 (445 W) que con CX-500 (226 W). Además, su incremento porcentual entre los ciclos 50 y 500 es ligeramente mayor cuando se utiliza el material AX-500 (62 % vs. 50 % para CX-500). Por lo que se refiere a **S**, los valores calculados para el material CX-500 son mucho menores que para AX-500 lo que se traduce en mayores coeficientes de difusión (mayor capacidad de difusión de los iones Na+ en el material CX-500 que en AX-500). Además, el valor de s se multiplica por 1.5 entre los ciclos 50 y 100 cuando se utiliza AX-500 en el ánodo, mientras que, por el contrario, prácticamente no varía en el caso del material CX-500.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

Tabla 1. Capacidad de descarga, resistencias eléctricas internas y coeficiente de difusión.

Material anódico/ciclo	Capacidad (mAh g^{-1})	Rs (W)	s ($cm^2\ s^{-1/2}$)	D ($cm^2\ s^{-1}$)	R_{CT} (W)	R_{SEI} (W)
CX-500/50	132	25	79	7×10^{-14}	112	2
CX-500/100	129	37	59	1×10^{-13}	67	9
CX-500/200	111	46	65	1×10^{-13}	67	14
CX-500/300	104	65	52	2×10^{-13}	112	17
CX-500/400	94	87	50	2×10^{-13}	151	21
CX-500/500	88	133	49	2×10^{-13}	226	37
AX-500/50	134	35	180	1×10^{-14}	169	16
AX-500/100	122	33	219	9×10^{-15}	219	29
AX-500/200	107	47	273	6×10^{-15}	231	13
AX-500/300	98	54	266	6×10^{-15}	275	19
AX-500/400	91	60	254	6×10^{-15}	274	21
AX-500/500	80	69	272	6×10^{-15}	445	22

Conclusiones

Los resultados de este trabajo ponen de manifiesto que la pérdida de área activa accesible al electrolito, i. e. degradación del material activo, asociada al aumento de las resistencias faradaicas durante el ciclado de la celda es el factor que más afecta al funcionamiento de la misma, en concreto a la retención de la capacidad durante el ciclado.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/ 501100011033), y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/50921) y recualificación del sistema universitario español- Margarita Salas [MU-21-UP2021-030 71886685].

Referencias

[1] N. Cuesta, I. Cameán, A. Arenillas, A.B. García, Exploring the application of carbon xerogels as anodes for sodium-ion batteries, Microporous and Mesoporous Materials, 2020; 308:110542.

[2] Y. Fernández Pulido, C. Blanco, D. Anseán, V.M. García, F. Ferrero, M. Valledor, Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Measurement, 2017; 106: 1–11.

Socios protectores del Grupo Español del carbón

Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem