

Residuos de biomasa como plataforma para obtener materiales carbonosos porosos mediante carbonización hidrotermal en presencia de H_3PO_4

Biomass wastes as platform to obtain porous carbon materials through a hydrothermal carbonization in presence of H_3PO_4

J. Chaparro-Garnica¹, M. J. Mostazo-López¹, D. Salinas-Torres², E. Morallón², D. Cazorla-Amorós^{1*}

¹Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, España

²Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, España

*corresponding author: cazorla@ua.es

Abstract

Hydrothermal carbonization (HTC) is a useful process to produce carbon materials from biomass wastes. However, the development of high porosity in these materials requires an additional activation treatment. One of the most used activation strategies for biomass residues is the chemical activation using phosphoric acid (H_3PO_4) as the activating agent. Our research group has developed a process based upon a hydrothermal treatment in the presence of a low concentration phosphoric acid solution, thus avoiding the impregnation stage, that may produce highly porous carbon materials. This hydrothermal treatment-based process is a promising approach to obtain low-cost porous carbon materials, since it is an environmentally friendly process by involving renewable resources and the reuse of the phosphoric acid solution. This paper presents the characterization of porous carbon materials obtained by this procedure and their perspectives for future applications in energy storage.

Resumen

La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso útil para la producción de materiales carbonosos a partir de residuos de biomasa. Sin embargo, para desarrollar una porosidad elevada es necesario emplear un tratamiento de activación adicional. Entre los métodos de activación *más utilizados* para los residuos de biomasa está la activación química empleando ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente activante. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un proceso basado en un tratamiento hidrotermal en presencia de una disolución acuosa de ácido fosfórico de baja concentración, evitando así la etapa de impregnación, que puede producir materiales carbonosos con un elevado desarrollo de porosidad. Este proceso basado en un tratamiento hidrotermal es prometedor para obtener materiales carbonosos de bajo coste, ya que es respetuoso con el medio ambiente al involucrar recursos renovables y la posibilidad de reutilizar la disolución de ácido fosfórico. En este trabajo se presenta la caracterización de materiales carbonosos porosos obtenidos mediante este procedimiento

y sus perspectivas para futuras aplicaciones en almacenamiento de energía.

1. Introducción

La producción de carbones activados se ha incrementado debido a sus interesantes propiedades tales como su elevada superficie específica, propiedades químicas superficiales, alta conductividad, estabilidad química y electroquímica^{1,2}, que los hacen principalmente atractivos en diferentes aplicaciones medioambientales y energéticas. Para la producción de carbones activados se debe partir de materiales con un determinado contenido en carbono, por lo que la selección del material de partida supone un aspecto importante ya que influye notablemente en las características del material carbonoso resultante^{3,4}. El uso de residuos de biomasa como precursor de materiales carbonosos ha generado gran interés al lograr reducir los costes de producción de los carbones activados al tratarse de un recurso renovable.

Los procesos estudiados para la preparación de carbones activados a partir de biomasa son la activación química y la activación física⁴. A pesar de que la activación física es la más empleada para la fabricación de los carbones activados comerciales, la activación química presenta ciertas ventajas, tales como que se usan temperaturas más bajas para la activación y tiempos **más cortos** en el tratamiento térmico, se consiguen mayores rendimientos de material carbonoso final y se pueden obtener carbones activados con elevada área superficial y con un mayor control en la distribución de tamaños de poro^{5,6}. Los agentes químicos utilizados para la activación son H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , etc., siendo el ácido fosfórico el más usado para la activación de biomasa ya que este favorece las reacciones de condensación y aromatización⁷. Sin embargo, la activación con ácido fosfórico presenta como desventaja el aumento en los costes de producción, debido a la necesidad de realizar repetidos lavados al carbón activado para eliminar los subproductos inorgánicos generados de la utilización de ácido fosfórico, que da lugar a una disolución de lavado con una concentración baja en ácido fosfórico, que

requiere de un proceso de concentración para su reutilización, con el consiguiente gasto energético.

Una alternativa para reducir los costes de producción evitando el uso de ácido fosfórico a elevadas concentraciones, es realizar un tratamiento de carbonización hidrotérmal en presencia de ácido fosfórico empleando bajas concentraciones. Existen pocos estudios en la bibliografía respecto a la preparación de materiales carbonosos mediante carbonización hidrotérmal asistida directamente con ácido fosfórico, con posterior tratamiento térmico de activación^{8,9}. En este trabajo se presenta el estudio de una ruta alternativa de bajo coste y medioambientalmente sostenible para la fabricación de carbones activados, empleando como precursor residuos de cañamo para obtener carbón activado mediante HTC asistida con ácido fosfórico a concentraciones bajas (25% p/p) y posterior tratamiento de activación. Las propiedades del material obtenido se comparan con un carbón activado comercial (WV-A1100, MeadWestvaco Corp.) derivado de madera y mediante activación con ácido fosfórico. Estos materiales carbonosos

han sido caracterizados y comparados mediante diferentes técnicas experimentales, prestando atención a sus propiedades electroquímicas.

2. Experimental

2.1. Preparación del carbón activado mediante carbonización hidrotérmal en presencia de H_3PO_4

Se ha sintetizado un carbón activado a partir de residuos de cañamo (cañamiza) mediante el tratamiento de carbonización hidrotérmal asistido con ácido fosfórico descrito en la Figura 1. En primer lugar, se ha preparado una disolución de ácido fosfórico en agua destilada con una concentración de 25% p/p. A continuación, en un autoclave de teflón revestido con una camisa de acero inoxidable con capacidad de 50 ml se introduce 1 gramo del precursor y 4 gramos de la disolución, obteniendo así una relación de impregnación H_3PO_4 /precursor de 1.0 p/p. Posteriormente, se cierra el autoclave y se lleva a una estufa en la cual se realiza un tratamiento a 200°C durante 24 h.

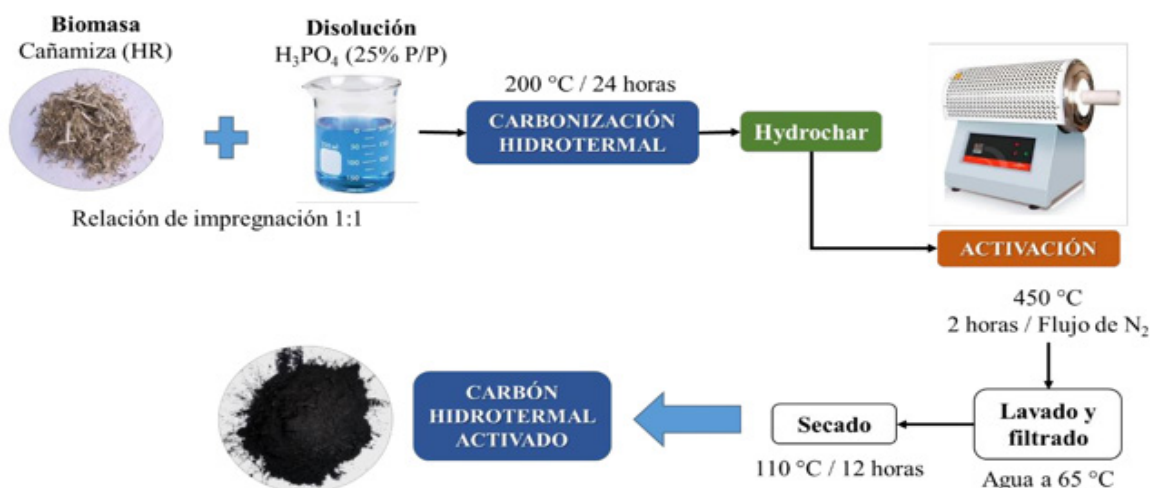


Figura 1. Esquema del procedimiento experimental para obtener carbón hidrotérmal activado

Figure 1. Scheme of the experimental procedure to obtain activated hydrothermal carbon

El carbonizado obtenido se retira del autoclave y se somete a un tratamiento de activación en un horno tubular mediante calentamiento hasta 450°C con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ y flujo constante de N₂ de 50 ml min⁻¹ durante 2 horas. Tras la activación, el carbón activado se lava repetidas veces con agua destilada a 65°C hasta asegurar la eliminación del agente activante utilizado. Por último, se seca a 110 °C durante 12 h. Este carbón activado se nombra utilizando las letras HTC seguidas de las siglas del precursor y la temperatura de activación (HTC_HR_450).

2.2. Caracterización fisicoquímica de los carbones activados

La textura porosa de los carbones activados se caracterizó mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C usando un equipo (Autosorb-6B, Quantachrome). La superficie específica

aparente se determinó empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de microporos se calculó usando la ecuación Dubinin-Radushkevich (DR) y el volumen de mesoporos se determinó por diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos presente en cada muestra¹⁰. La distribución de tamaño de poro se aplicó el modelo de superficie heterogénea 2D-NLFT utilizando el software (SAIEUS)¹¹.

El análisis inmediato de los carbones activados se llevó a cabo en una termobalanza (TA instruments, SDT 2960). El ensayo consiste en tres etapas: i) calentamiento hasta 120 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ en atmósfera inerte de N₂ con flujo constante de 100 ml min⁻¹ durante 30 minutos, para eliminar la humedad de la muestra, ii) calentamiento 20 °C min⁻¹ hasta 800 °C manteniendo la misma atmósfera y con tiempo de sostenimiento de 15 minutos, iii) cambio de atmósfera de N₂ a aire que se mantiene durante 15 minutos antes de la etapa

de enfriamiento. A partir de este análisis obtenemos el contenido de materia volátil, carbono fijo y cenizas para cada muestra¹².

2.3. Caracterización electroquímica de los carbones activados

Se prepararon electrodos en forma de disco mezclando carbón activado, negro de acetileno como promotor de conductividad y teflón sólido (PTFE) como aglomerante, en una proporción 90:5:5% en peso. Estos se prensaron sobre una malla de titanio (colector de corriente) durante 2 minutos a 2 toneladas para garantizar un espesor homogéneo. El peso del electrodo fue de aproximadamente de 6 mg y el diámetro de 10 mm. Finalmente, para garantizar una mojabilidad efectiva de toda la porosidad accesible al electrolito, se introduce el electrodo en la disolución (H₂SO₄ 1M) y se deja durante 12 horas. La caracterización de los electrodos se realizó en

un potenciostato multicanal (VSP Biologic) en una celda convencional de tres electrodos, usando como electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M) y un hilo de platino como contraelectrodo. Se realizaron ensayos de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido y la capacidad se calculó a partir del área del voltamograma.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de la textura porosa y composición química de los carbones activados

Las propiedades texturales de los carbones activados se han caracterizado por medio de isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción de N₂ y la distribución de tamaños de poro tanto para el carbón activado derivado de la cañamiza como para el carbón activado comercial.

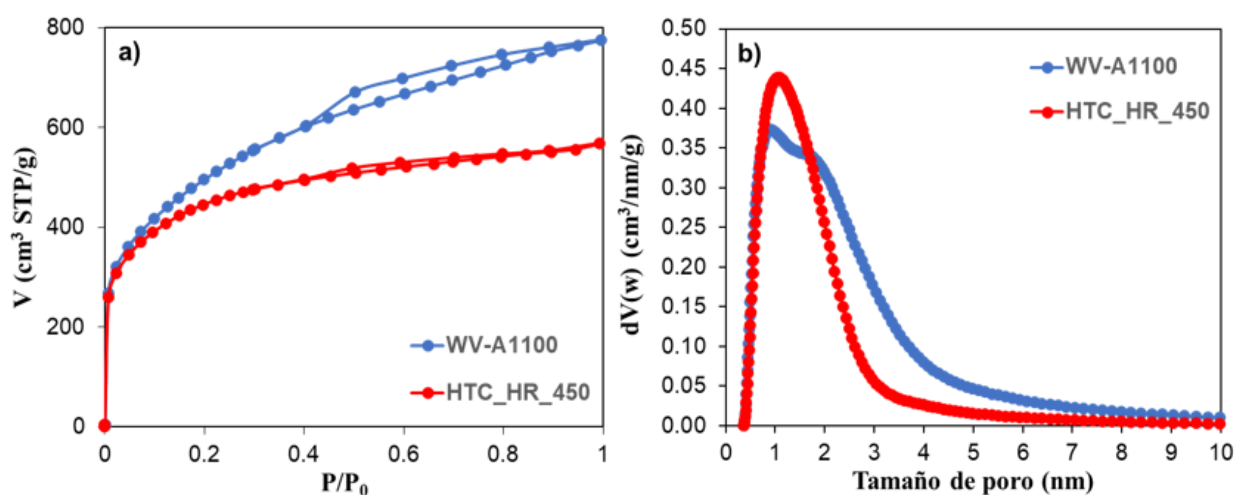


Figura 2. a) Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C y b) Distribución de tamaños de poro de los carbones activados
 Figure 2. a) Adsorption isotherms of N₂ at -196 ° C and b) Pore size distribution of activated carbons.

Ambas isotermas presentan un codo estrecho a bajas presiones relativas característico de sólidos microporosos (isotermas de Tipo I). Sin embargo, en el caso del carbón activado WV-A1100 se aprecia una pendiente significativa a presiones relativas superiores a 0.2 y un ciclo de histéresis, característicos de sólidos mesoporosos, indicando que la isoterma de esta muestra corresponde a la

combinación de isotermas de Tipo I y IV. Respecto a las distribuciones de tamaños de poro, ambos carbones activados presentan un pico centrado aproximadamente en 1nm, siendo la distribución de tamaños de poro más ancha en el caso del carbón activado comercial debido a la presencia de mesoporos.

Muestra	Rendimiento [%]	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	V _{DR} N ₂ [cm ³ g ⁻¹]	V _{meso} N ₂ [cm ³ g ⁻¹]	Materia Volátil [%]	Carbono Fijo [%]	Cenizas [%]
HTC_HR_450	40	1630	0.78	0.08	9.3	88.4	2.3
WV-A1100	-	1800	0.91	0.27	10.0	85.3	4.7
HR-1.0-AC-450*	33	1470	0.62	0.10	11.0	76.0	13.0

*Datos tomados de la referencia 8.

Tabla 1. Propiedades texturales y composición química de los carbones activados
 Table 1. Textural properties and composition of activated carbon

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales y la composición química para los carbones activados derivados de la cañamiza preparados mediante HTC y posterior tratamiento térmico (HTC_HR_450), así como con activación química convencional con H_3PO_4 (HR-1.0-AC-450). El carbón activado comercial WV-A1100 presenta una superficie específica aparente algo más elevada, así como mayores volúmenes de microporos y mesoporos. No obstante, el carbón activado (HTC_HR_450) preparado mediante HTC asistido con ácido fosfórico a una concentración baja y posterior tratamiento de activación, no solo presenta un rendimiento elevado en comparación con otros procesos de activación química sino que también presenta un desarrollo de porosidad muy próximo al mostrado por el carbón activado comercial (cabe señalar que los precursores empleados son diferentes y que no se conocen las condiciones específicas de la síntesis del carbón activado convencional). Por otra parte, al comparar la textura porosa de los carbones activados HTC_HR_450 y HR-1.0-AC-450, se evidencia la ventaja de emplear la carbonización hidrotérmal asistida con ácido fosfórico previa a la activación, observándose que el carbón activado obtenido mediante activación convencional presenta un menor rendimiento y menor desarrollo de porosidad (menor volumen de microporos y menor superficie específica aparente).

La Tabla 1 presenta también las cantidades de materia volátil, carbono fijo y cenizas presentes en los diferentes carbones activados, determinadas mediante análisis termogravimétrico. Se observa que el porcentaje de carbono fijo es mayor en el carbón activado HTC_HR_450. Este aumento se puede atribuir al proceso de carbonización hidrotérmal asistida con ácido fosfórico realizada antes del tratamiento de activación, donde tiene lugar un proceso de deshidratación favorecido por el agente activante, logrando obtener de esta manera *hydrochars* de forma más eficiente. A partir de la activación de estos *hydrochars* se pueden producir carbones activados con rendimientos mayores aprovechando los residuos de biomasa. La fijación del carbono está directamente relacionada con el rendimiento global del proceso de activación, siendo mayor en el carbón activado preparado mediante el procedimiento establecido en este estudio.

3.2. Caracterización electroquímica de los carbones activados

Las propiedades electroquímicas de los carbones activados se han estudiado mediante voltametría cíclica en una celda de tres electrodos. Los voltagramas cíclicos se realizaron en una ventana de potencial de -0.2 a 0.6 V vs Ag/AgCl en medio ácido H_2SO_4 1M. En la Figura 3 se pueden observar los voltagramas cíclicos expresados en capacidad, de los carbones activados estudiados en este trabajo. La forma rectangular de los voltagramas evidencia la formación de la doble capa eléctrica y que la mayor contribución al almacenamiento de carga es por procesos capacitivos.

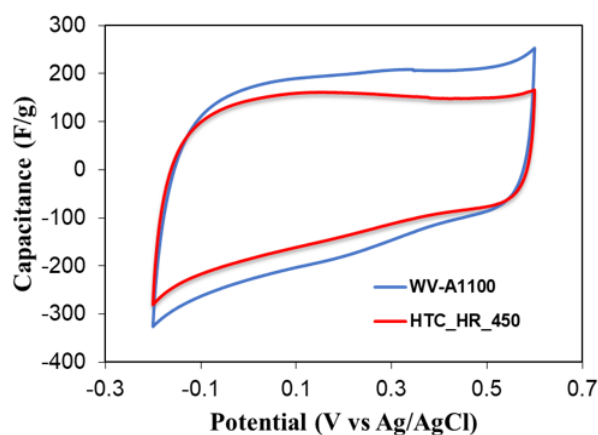


Figura 3. Voltagramas cíclicos estabilizados para los electrodos WA-1100 y HTC_HR_450. H_2SO_4 1M. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Figure 3. Cyclic voltammograms for electrodes WA-1100 and HTC_HR_450. 1M H_2SO_4 . $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Por otra parte, el efecto de la conductividad eléctrica se puede apreciar con la inclinación de los voltagramas y en la disminución de la capacidad con el aumento de la velocidad de barrido (Figura 4). Esto es consecuencia de su bajo orden estructural debido a la baja temperatura de activación utilizada para la obtención de estos carbones activados, que afecta negativamente a su conductividad eléctrica¹³. Este efecto se puede apreciar de manera más clara en el estudio de velocidad de barrido realizado.

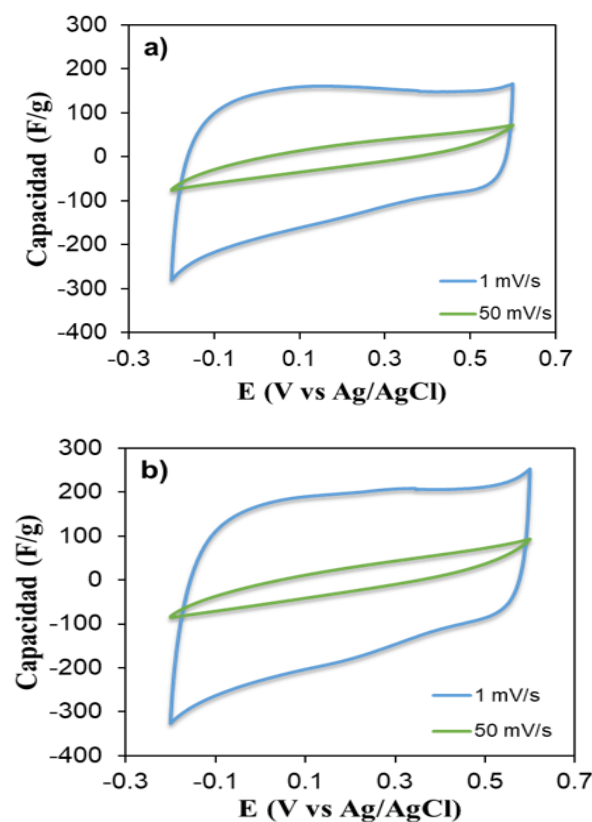


Figura 4. Voltagramas cíclicos de los carbones activados a) WA-1100 y b) HTC_HR_450 en electrolito H_2SO_4 1M a velocidades de barrido de 1 y 50 mV s^{-1} .

Figure 4. Cyclic voltammograms for activated carbon a) WA-1100 and b) HTC_HR_450 in 1M H_2SO_4 at scan rates of 1 and 50 mV s^{-1} .

La formación de la doble capa eléctrica se ve dificultada a medida que aumenta la velocidad de barrido, debido a problemas de difusión de los iones en la porosidad. Además, la conductividad eléctrica del material afecta a la velocidad de propagación de la carga durante la formación de la doble capa eléctrica. En consecuencia, los voltagramas cíclicos realizados a velocidades de barrido altas pierden su forma rectangular y, por tanto, muestran una disminución de los valores de capacidad.

En la Figura 5 se presenta la evolución de la capacidad gravimétrica para el HTC_HR_450 y WV-A1100. Esta disminuye de forma drástica en ambos carbones al aumentar la velocidad por los problemas

de difusión de los iones, como ya se ha comentado anteriormente.

En la Tabla 2 se presentan los valores de capacidad gravimétrica determinados a dos velocidades de barrido y la retención de la capacidad para los carbones activados. La capacidad al aumentar la velocidad de barrido evidencia una disminución importante. Se puede observar que ambos carbones activados HTC_HR_450 y WV-A1100 conservan tan solo una cuarta parte de la capacidad a baja velocidad de barrido. La similitud en el comportamiento de los dos electrodos se puede atribuir a la baja conductividad.

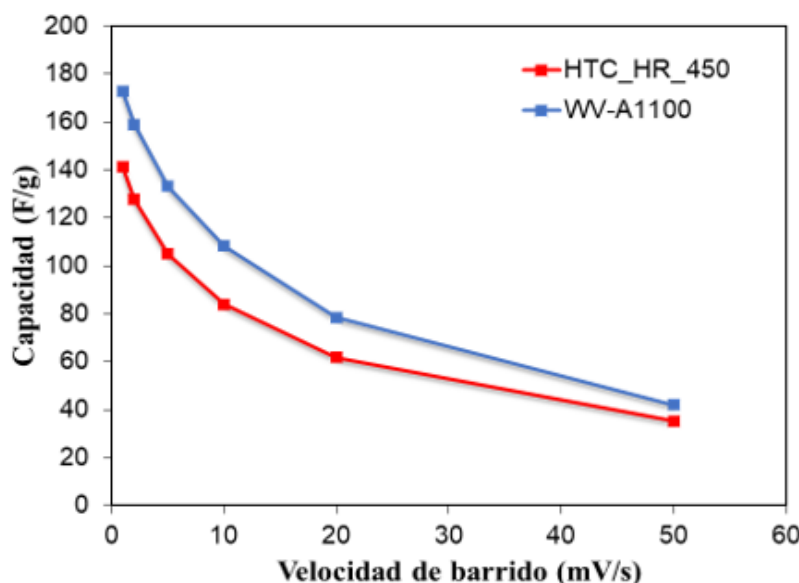


Figura 5. Variación de la capacidad gravimétrica de los carbones activados con la velocidad de barrido.

Figure 5. Evolution of the specific capacitance for the activated carbons with the scan rate.

Muestra	Capacidad [$F g^{-1}$] ($1 mV s^{-1}$)	Capacidad [$F g^{-1}$] ($50 mV s^{-1}$)	Retención de la capacidad (%)
HTC_HR_450	141	35	25
WV-A1100	173	42	24

Tabla 2. Capacidad determinada a 1 y 50 $mV s^{-1}$ y retención de la capacidad de los carbones activados

Table 2. Capacity determined at 1 and 50 $mV s^{-1}$ and retention of the activated carbon capacity

4. Conclusiones

El carbón activado HTC_HR_450 obtenido a partir de residuos de cáñamo (biomasa blanda) mediante carbonización hidrotermal asistida con ácido fosfórico y posterior tratamiento térmico, presenta una superficie específica aparente similar a la del carbón activado comercial WV-A1100 ($1630 m^2 g^{-1}$ y $1800 m^2 g^{-1}$, respectivamente). Además, se observó que con ese método de preparación se obtiene una mejora en el rendimiento de preparación y un mayor desarrollo de la porosidad que los carbones activados preparados en las mismas condiciones y con los mismos precursores mediante el método de activación convencional.

La caracterización electroquímica reveló valores de capacidad gravimétrica elevados para los materiales estudiados. Por tanto, este método resulta adecuado para obtener materiales carbonosos con elevado desarrollo de porosidad con rendimientos adecuados

empleando ácido fosfórico como agente activante que son prometedores para ser empleados en el almacenamiento electroquímico de energía. La optimización de distintas variables, como el empleo de distintos precursores y el estudio del comportamiento electroquímico de estos, y la modificación de sus propiedades superficiales, resulta de gran interés para diseñar materiales avanzados para aplicaciones energéticas y medioambientales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, FEDER (RTI2018-095291-B-I00 y ENE2017-90932-REDT) J. Chaparro-Garnica agradece su beca predoctoral (GRISOLIA/2018/105) financiada por la Generalitat Valenciana. David Salinas-Torres agradece al MICIU por su contrato Juan de la Cierva-Incorporación (IJCI-2016-27636).

Bibliografía

- [1] Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* 2006; 157:11–27.
- [2] Awasthi GP, Bhattarai DP, Maharjan B, Kim KS, Park CH, Kim CS. Synthesis and Characterizations of Activated Carbon from Wisteria Sinensis Seeds Biomass for Energy Storage Applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019; 72:265–272.
- [3] Falco C, Marco-Lozar JP, Salinas-Torres D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Titirici MM, Lozano-Castelló D. Tailoring the Porosity of Chemically Activated Hydrothermal Carbons: Influence of the Precursor and Hydrothermal Carbonization Temperature. *Carbon* 2013; 62:346–355.
- [4] Juan-Juan J, Lozano-Castelló D, Raymundo-Piñero E, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of carbonaceous adsorbents for the abatement of pollutants in gaseous phase. In: D. Cazorla-Amorós and J. Wirling Eds. *Solutions in Dioxin and Mercury Removal*. Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2003 p. 91.
- [5] Linares-Solano A, Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides: Preparation and Reactions, Porosity and Performances. *Chemistry and Physics of carbon* 2008; 30:1–62.
- [6] Lillo-Ródenas MA, Marco-Lozar JP, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Mixtures of Carbon Precursor/Alkaline Hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007; 80 (1):166–174.
- [7] Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H_3PO_4 Activation. *Carbon* 1998; 36:1085–1097.
- [8] Quesada-Plata F, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Activated Carbons Prepared through H_3PO_4 -Assisted Hydrothermal Carbonisation from Biomass Wastes: Porous Texture and Electrochemical Performance. *Chempluschem* 2016; 81:1349–1359.
- [9] Romero-Anaya AJ, Lillo-Ródenas MA, Salinas-Martínez De Lecea C, Linares-Solano A. Hydrothermal and Conventional H_3PO_4 Activation of Two Natural Bio-Fibers. *Carbon* 2012; 50:3158–3169.
- [10] Lozano-Castelló D, Suárez-García F, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Porous Texture of Carbons. In: François Béguin and Elzbieta Frackowiak Eds. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. Taylor and Francis Group, 2010, p. 115-162.
- [11] Jagiello J, Olivier JP. 2D-NLDFT Adsorption Models for Carbon Slit-Shaped Pores with Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation. *Carbon* 2013; 55:70-80.
- [12] Muñoz-Guillena MJ, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C. Determination of Calorific Values of Coals by Differential Thermal Analysis. *Fuel* 1992; 71:579–583.
- [13] Bleda-Martínez MJ, Maciá-Agulló JA, Lozano-Castelló D, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Role of Surface Chemistry on Electric Double Layer Capacitance of Carbon Materials. *Carbon* 2005; 43:2677–2684.