

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

C. Ortega Redondo<sup>1</sup>, P. Arévalo-Cid<sup>1\*</sup>, J. Cebollada<sup>1</sup>, R. Sanz<sup>1</sup>, B. Aghabarari<sup>2</sup>, M. V. Martínez-Huerta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, España

<sup>2</sup>Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

pablo.arevalo@csic.es

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

### Introducción

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

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

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

### Experimental

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

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

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

### Resultado y discusión

Los catalizadores obtenidos muestran contenidos de nitrógeno superiores al 8% en peso. En la figura 1 se presentan los principales resultados de la actividad catalítica de los composites preparados para OER y ORR. Se representan también las curvas obtenidas en las mismas condiciones para IrO<sub>2</sub> y Pt/C, utilizados como materiales referencias en la oxidación y reducción respectivamente.

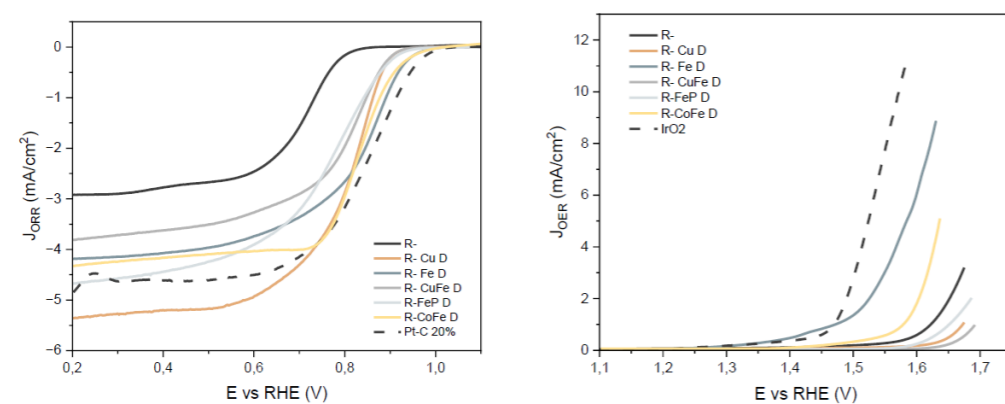


Figura 1. Curvas de polarización para ORR (izquierda) y OER (derecha) para los catalizadores preparados en KOH 0.1M a 1600 rpm.

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

### Conclusiones

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

### Agradecimientos

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

### Referencias

- [1] L. Guardia, L. Suárez, N. Querejeta, C. Pevida, T.A. Centeno, Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications, *J. Clean. Prod.* 193 (2018) 614–624. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.085>.
- [2] Z. Xu, X. Zhang, X. Wang, J. Fang, Y. Zhang, X. Liu, W. Zhu, Y. Yan, Z. Zhuang, Synthesis of Ag-Ni-Fe-P Multielemental Nanoparticles as Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Reaction Electrocatalysts, *ACS Nano*. 15 (2021) 7131–7138. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00305>.
- [3] J. Cebollada, D. Sebastián, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Carbonized Polydopamine-Based Nanocomposites: The Effect of Transition Metals on the Oxygen Electrocatalytic Activity, *Nanomaterials*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13091549>.