



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Optimización del tratamiento térmico de hydrochar para
producir ánodos de baterías de sodio

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Garzón Martín, Fernando

Tutor/a: Palomares Gimeno, Antonio Eduardo

Cotutor/a externo: RENZ, MICHAEL

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

RESUMEN

La Unión Europea apuesta por las energías renovables para la mitigación del cambio climático. Estas no están siempre disponibles y por ello se requieren métodos que permitan el almacenamiento de energía. Para ello se podría emplear baterías recargables como las baterías de litio con ánodos de grafeno que ya se usan en muchos productos industriales, como por ejemplo en coches eléctricos, ordenadores, teléfonos móviles, etc. Sin embargo, debido a la escasez de minerales de litio, es necesario la búsqueda de otros métodos de almacenamiento de energía. Entre las numerosas propuestas actuales encontramos las baterías de sodio, con un funcionamiento muy similar a las baterías de litio y que, además, no presentan el problema asociado a las reservas de materia prima. Sin embargo, la diferencia de tamaño que presenta el átomo de sodio frente al del litio hace que no sea posible utilizar grafeno como material para los ánodos en estas baterías, lo que hace necesaria la búsqueda de otros materiales que puedan utilizarse como ánodos en estas baterías de sodio. Se ha visto que en esto los carbones duros pueden jugar un rol importante. Estos carbones se obtienen mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas aplicados sobre diversos materiales orgánicos. En este Trabajo de Fin de Máster se van a analizar y caracterizar los procesos necesarios para la obtención de estos carbones duros a partir de biomasa. Por un lado, se estudiará el proceso de carbonización hidrotérmica de la biomasa, que permite obtener lo que se conoce como hidrochar. Este material tiene unas propiedades muy interesantes que permiten su uso en diferentes procesos y además puede ser un precursor de los carbones duros deseados. Para este primer tratamiento se contará con la ayuda de INGELIA, una empresa que nos suministrará parte del material de partida. Tras esto, se estudiarán dos tratamientos, una pirólisis y un tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas, aplicados sobre el hidrochar generado para ver como afectan las diversas variables estudiadas a las características del carbón duro final, que es el producto deseado. Para caracterizar los diferentes materiales preparados se utilizarán una gran variedad de técnicas, como son la espectroscopía Raman e infrarrojos, el análisis elemental, el área superficial, etc.

Palabras clave: batería, sodio, hidrochar, biomasa, tratamiento hidrotermal, pirólisis.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mis tutores, Michael y Eduardo por toda la ayuda con que me han brindado a lo largo de este trabajo haciéndolo lo más sencillo posible.

A mis compañeros del máster por hacerme todo el proceso más ameno y por la compañía durante este año.

Por último, agradecer a el Aula CIMSA Sostenibilidad la ayuda recibida.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1. Composición química y procesos de transformación de la biomasa
- 1.2. Tratamiento de carbonización hidrotérmica de la biomasa
- 1.3. Tratamientos termoquímicos aplicados al hidrochar

CAPITULO 2. OBJETIVOS

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 3.1. Tratamiento de carbonización hidrotérmica en autoclave aplicado a la biomasa
- 3.2. Tratamiento hidrotérmico en reactor abierto a bajas temperaturas y presión atmosférica
- 3.3. Tratamiento termoquímico de pirólisis aplicado al hidrochar para obtener carbón duro
- 3.4. Tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas en aplicado al hidrochar para obtener carbón duro
- 3.5. Técnicas de caracterización utilizadas
 - 3.5.1. Difracción de Rayos X
 - 3.5.2. Análisis químico elemental
 - 3.5.3. Espectroscopía UV-VIS
 - 3.5.4. Espectroscopía Infrarroja
 - 3.5.5. Espectroscopía RAMAN
 - 3.5.6. ICP-OES

3.5.7 Conductividad

3.5.8. Área superficial

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Hidrochar sintetizado mediante un tratamiento de carbonización hidrotérmico en autoclave

4.1.1. Análisis elemental de los hidrochar

4.1.2. Rendimiento másico del proceso

4.1.3. Caracterización por espectroscopía UV-VIS

4.1.4. Caracterización por espectroscopía FT-IR

4.2. Tratamientos hidrotérmicos en reactor abierto y en condiciones de bajas temperaturas y presión atmosférica

4.3. Tratamientos termoquímicos de pirólisis aplicados al hidrochar para obtener carbón duro

4.3.1. Análisis elemental de los carbones duros

4.3.2. Rendimiento másico del proceso

4.3.3. Caracterización por espectroscopía Raman

4.3.4. Caracterización por DRX

4.3.5. Caracterización del área superficial

4.3.6. Caracterización por espectroscopía FT-IR

4.4. Tratamientos hidrotérmicos a altas temperaturas en reactor abierto aplicados al hidrochar para la obtención de carbones duros

4.4.1. Análisis elemental de los carbones duros

4.4.2. Rendimiento másico del proceso

4.4.3. Caracterización del área superficial

4.5. Análisis de las medidas de conductividad para los diversos materiales sintetizados

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA

1. INTRODUCCIÓN

El uso abusivo y la explotación sin control de combustibles fósiles como el petróleo y el carbón ha supuesto un aumento cada vez más elevado de las emisiones de CO₂ hasta alcanzar un ritmo 2 veces superior al de su absorción por la superficie terrestre y los océanos^[1]. El principal problema es que estos combustibles siguen teniendo un papel clave en la sociedad y no es posible prescindir de ellos, por lo que es prioritario encontrar sistemas renovables y sostenibles que puedan generar y almacenar energía de forma eficiente. En este grupo se encuentran la energía eólica, energía solar, geotérmica o hidroeléctrica. Estas son fuentes de energía naturales que no dependen de la acción humana, pero presentan el problema de que no son aprovechables en la misma escala que las fuentes de energía convencionales, ni pueden ser usadas en cualquier lugar o en cualquier momento.

Aparte de estas fuentes de energía renovables, en la actualidad es también de gran importancia considerar el papel la biomasa, indispensable si se habla de sostenibilidad y economía circular. De hecho, esta podría ser una fuente de energía renovable, con un enorme potencial en la producción de biocombustibles para el transporte y para la generación de electricidad y calor^[2]. Cabe señalar que la biomasa es un recurso energético que se considera completamente renovable, ya que el CO₂ liberado, al ser de origen biogénico, no cuenta como fuente de emisión de CO₂. Esto se debe a que las plantas que generan la biomasa utilizan el CO₂ liberado al medio ambiente para su crecimiento y para sus procesos metabólicos. Por tanto, la explotación de la biomasa se puede considerar como una transferencia de CO₂ desde la atmósfera a las plantas, las cuales volverán a producir biomasa, no contribuyendo así al aumento global de las emisiones de CO₂.

La biomasa puede tener diferentes orígenes (Figura 1), los más destacados son los residuos que provienen de la industria agrícola y forestal (virutas, serrín), los residuos animales o las plantas de tratamiento de basura, entre otros.

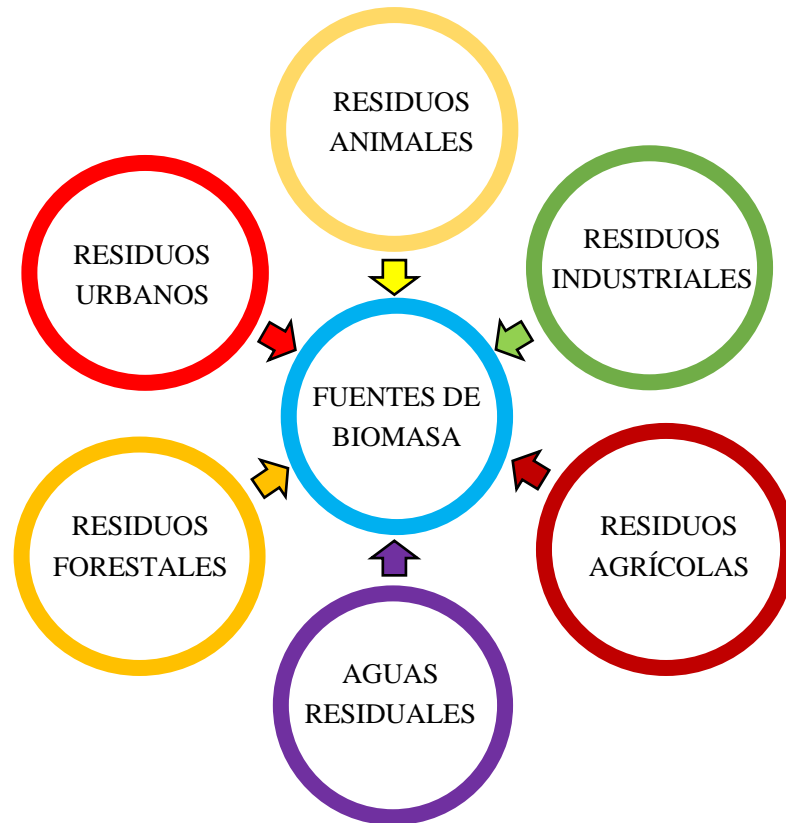


Figura 1: Fuentes de biomasa actuales.

1.1. COMPOSICION QUÍMICA Y PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE LA BIOMASA

La composición de la biomasa es muy diversa. Los residuos de origen vegetal se componen principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina con porcentajes variables de estas moléculas, mientras que el estiércol bovino es rico en proteínas y los cereales se componen principalmente de almidón. Las diferentes estructuras químicas se traducen en diferentes propiedades químicas. En este Trabajo de Fin de Máster se va a utilizar como biomasa un residuo de origen vegetal, el algodón (formado por celulosa, lignina y hemicelulosa).

La celulosa (Figura 2) es el compuesto orgánico más abundante que se puede encontrar en la naturaleza (por ejemplo, el 90% y el 50% de la estructura del algodón y de la madera están formados por celulosa, respectivamente) y tiene una función estructural en las paredes celulares de las plantas.

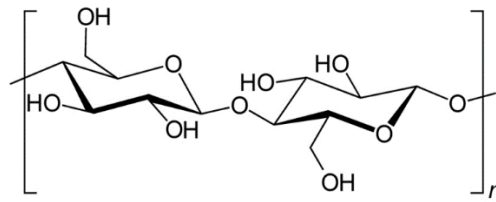


Figura 2: Estructura de la celulosa.

Los otros componentes que forman la estructura del algodón son, como se ha mencionado ya, la lignina y la hemicelulosa (Figuras 3 y 4).

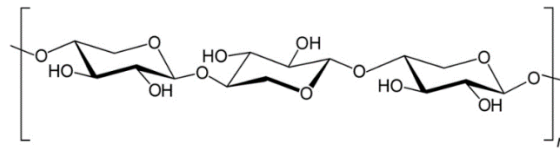


Figura 3: Estructura de la hemicelulosa

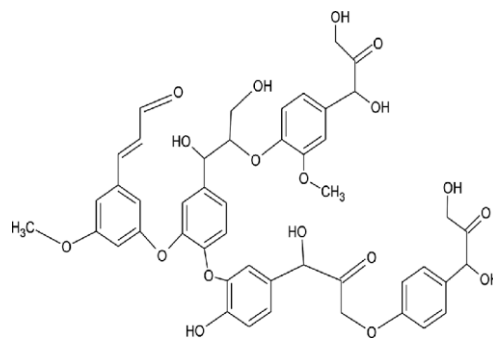


Figura 4: Estructura de la lignina

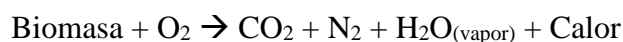
La biomasa puede ser aprovechada para distintos fines industriales tras someterse a procesos de conversión termoquímica. En estos procesos la energía se produce aplicando calor, lo que induce diferentes reacciones y transformaciones químicas.

Existen varios procesos de conversión termoquímica de la biomasa: combustión, pirólisis, gasificación, licuefacción y tratamiento de carbonización hidrotérmica.

Combustión

La combustión es la reacción de un combustible con el oxígeno del aire para liberar calor. La mayor parte de los combustibles utilizados para la combustión suelen ser materiales ricos en hidrógeno y carbono, como los hidrocarburos líquidos o gaseosos, aunque la biomasa sólida también puede servir como combustible para la obtención de energía mediante combustión.

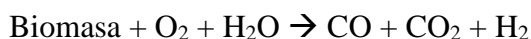
El proceso de combustión de la biomasa se puede dividir en tres etapas, un secado inicial, un proceso de eliminación de volátiles a 250-350°C y una oxidación final que ocurre a partir de los 800°C, siendo esta reacción final:



Gasificación

La gasificación es un proceso que trata materiales carbonosos a altas temperaturas (>700°C), sin combustión y con una cantidad controlada de oxígeno y/o vapor para transformarlo en monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono.

La gasificación puede ir seguida por una reacción conocida como “Water gas shift reaction”, mediante la cual el monóxido de carbono reacciona con el agua para formar dióxido de carbono y más hidrógeno.



Licuefacción

La licuefacción de la biomasa es un proceso que convierte la biomasa sólida en biocombustible de alto valor. Los métodos más comunes para la licuefacción de biomasa son la licuefacción indirecta y la licuefacción directa. La licuefacción indirecta se basa en el proceso Fischer-Tropsch (F-T) que utiliza el gas de síntesis obtenido de la biomasa como materia prima para producir combustible líquido, incluyendo alcohol metílico, alcohol etílico y éter dimetílico. La licuefacción directa de biomasa se refiere a la conversión de biomasa en bio-oil, y los principales métodos son la fermentación por hidrólisis y la licuefacción termodinámica.

Tratamiento de carbonización hidrotérmica

La carbonización hidrotérmica es un proceso de conversión termoquímica que utiliza el calor para convertir la biomasa húmeda en hidrocarbón (hidrochar). Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor cerrado con temperaturas y tiempos de residencia variables y con presión autógena. Los productos generados mediante este tratamiento son gases (CO₂ principalmente) y un lodo que contiene agua y una fracción de componentes orgánicos y sólidos. Estos lodos se filtran o centrifugan para separar el sólido, que es finalmente secado para obtener el hidrochar.

En este Trabajo de Fin de Máster el proceso termoquímico que se va a aplicar sobre la biomasa es el tratamiento de carbonización hidrotérmica (HTC), y por ello el siguiente apartado se centrará en el mismo.

Pirólisis

La pirólisis es un tratamiento térmico aplicado a compuestos orgánicos, como la biomasa, en ausencia de oxígeno. La pirólisis de la biomasa suele realizarse a más de 500 °C, lo que proporciona calor suficiente para descomponer el material. Al no haber oxígeno, no se produce combustión, sino que la biomasa se descompone térmicamente en tres productos: uno líquido (bio-oil), uno sólido (biochar o biocarbón), y uno gaseoso. El biochar obtenido mediante este proceso presenta ciertas diferencias estructurales con el hidrochar obtenido mediante el tratamiento de carbonización hidrotérmica^[3].

La proporción de estos productos depende de varios factores, como la composición de la materia prima y los diferentes parámetros del proceso como la temperatura o la velocidad de calefacción. Por ejemplo, el rendimiento de bio-oil se optimiza cuando la temperatura de pirólisis ronda los 500 °C y la velocidad de calentamiento es alta. Por el contrario, los procesos que utilizan velocidades de calentamiento más lentas se denominan pirólisis lenta y el biocarbón suele ser el principal producto de estos procesos.

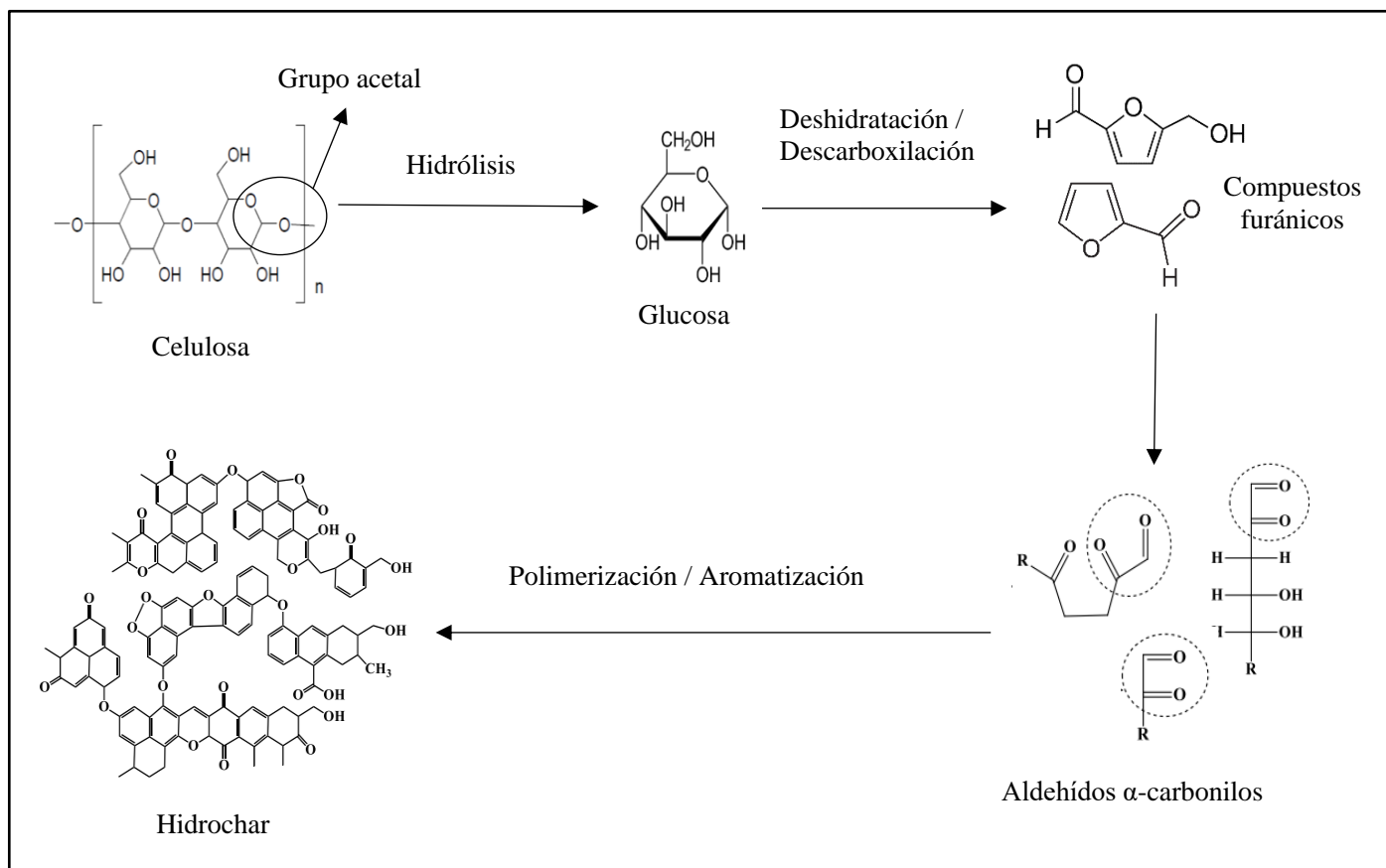
1.2. TRATAMIENTO DE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DE LA BIOMASA

En los últimos años, la carbonización hidrotérmica (HTC) se ha considerado un método alternativo de procesamiento de la biomasa para obtener productos de valor añadido^[4, 5]. Estos productos se obtienen en varias fases, líquida, gas y sólida, siendo los productos sólidos, conocidos como hidrochar, los productos deseados.

Durante la HTC, la biomasa se calienta en un rango de temperaturas entre los 180°C y los 300°C en un ambiente libre de oxígeno (anaerobio), presencia de agua y presión autogenerada. El proceso HTC tiene varias ventajas frente a la pirólisis, como un menor consumo de energía y menos emisiones de gases, permitiendo además el tratamiento de muestras con alto contenido de humedad, las cuales en la pirólisis dan un rendimiento muy pequeño. Por ello en el tratamiento HTC se pueden usar una mayor cantidad de materias primas. Otra ventaja es que el tratamiento HTC requiere menor cantidad de energía que el proceso de pirólisis pues las temperaturas de reacción son menores.

Durante la carbonización hidrotérmica, la biomasa sufre una reorganización estructural, degradándose y formando diferentes productos sólidos, líquidos y gaseosos. El producto sólido (hidrochar) tiene una composición química y un aspecto físico diferentes a los de la materia prima original debido a las reacciones que ocurren durante el proceso (Esquema 1) y que incluyen hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, condensación, polimerización y aromatización, siguiendo generalmente este orden

El algodón utilizado como biomasa en este TFM proviene de la industria textil, siendo su componente mayoritario la celulosa (90% de la composición) y por ello para explicar el proceso de carbonización hidrotérmico nos centraremos en este componente (Esquema 1).



Esquema 1: Resumen de las reacciones que ocurren durante el tratamiento HTC de la celulosa.

Lo primero que ocurre en este proceso es la hidrólisis de los grupos acetales, ya que son los enlaces más fácilmente hidrolizables de su estructura, generando compuestos como la glucosa o la xilosa, principalmente el primero. A continuación, los carbohidratos formados pasan a formar compuestos furánicos, como el hidroximetilfurfural o el furfural, mediante deshidrataciones y descarboxilaciones y estos compuestos pueden polimerizar y condensar en compuestos polifuránicos de diferentes formas. Esto puede ocurrir por la apertura inicial del anillo furánico para que se produzca la condensación^[6], o bien por una condensación aldólica con carbohidratos^[7] siendo estos los pasos claves para la formación del hidrochar. También se ha sugerido la idea de que otros precursores clave para la polimerización y aromatización son los aldehídos α-carbonilos^[8]. Finalmente, los polímeros generados se transforman en el hidrochar mediante reacciones de aromatización y reestructuraciones.

En comparación con la biomasa bruta, el hidrochar tiene una mayor proporción de carbono y una menor proporción de oxígeno. Esto se debe a los procesos de deshidratación y descarboxilación, que eliminan el hidrógeno y el oxígeno del sólido en forma de H₂O y CO₂. Además, el hidrochar contiene un mayor número de componentes aromáticos que la biomasa bruta. El hidrochar también presenta un menor contenido en cenizas ya que gran parte de los elementos inorgánicos se liberan durante la degradación de la biomasa y se disuelven en el líquido de procesado durante el HTC. Los contenidos de azufre y nitrógeno también son menores porque los compuestos de nitrógeno y azufre formados durante la HTC se disuelven en el líquido de procesado o se volatilizan.

El hidrochar es un material que posee unas características físicas, químicas y biológicas especiales relacionadas con una mayor superficie específica, un gran número de poros y con la presencia de grupos funcionales^[9]. Las aplicaciones potenciales del hidrochar incluyen su uso como adsorbente de bajo coste para remediación de suelos o adsorción de gases contaminantes^[10], su uso como combustible de bajo coste^[11], su uso como catalizador, en la producción y almacenamiento de energía^[12, 13, 14], tratamiento de aguas residuales (eliminación de metales pesados^[15], contaminantes orgánicos^[16]), eliminación de patógenos^[17] y aplicaciones medicinales^[18].

1.3. TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS APLICADOS AL HIDROCHAR

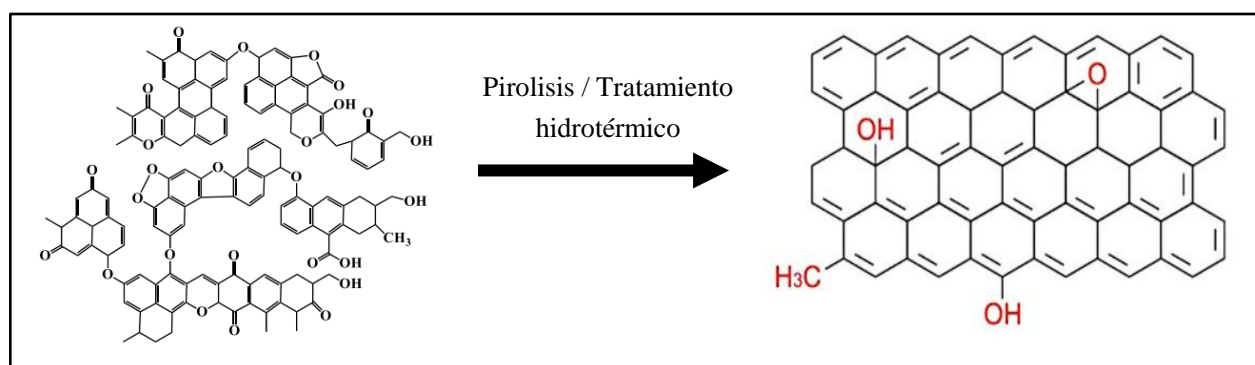
Partiendo del hidrochar como materia prima y sometiéndolo a un nuevo tratamiento térmico es posible obtener un nuevo material muy poroso y activo con un contenido en carbono aún más elevado y con propiedades mejoradas. El material final obtenido tras estos tratamientos, independientemente del proceso termoquímico utilizado (Esquema 2), es conocido como carbón duro o “hard carbon” y su característica principal es que es un material carbonoso no grafitizable (no es posible su transformación en grafito a ninguna temperatura). La obtención de este material es uno de los principales objetivos en este Trabajo de Fin de Máster.

Uno de los tratamientos es un tratamiento termoquímico de pirólisis, es decir, un tratamiento térmico a temperaturas próximas a 900°C en ausencia de oxígeno. Otro tratamiento es un tratamiento hidrotérmico a temperaturas cercanas a 900°C, en presencia de agua.

En el proceso de pirólisis, lo que ocurre es una degradación térmica que depende de la temperatura de la velocidad de calentamiento y de la fuerza de los enlaces de los polímeros. Es un proceso muy complejo en el que intervienen varias reacciones y vías como la despolimerización, la condensación intramolecular, o la aromatización^[19]. Se obtiene un producto sólido final con una estructura similar a la mostrada en el Esquema 2, junto con la formación de varios gases y productos líquidos.

El hidrochar de partida es un material con una componente aromática elevada y dada la estabilidad de estos compuestos aromáticos no va a degradarse totalmente, si no que va a sufrir una degradación parcial (centrada sobre todo en la ruptura de los grupos funcionales presentes y las cadenas alifáticas) y una reorganización. De esta forma se obtiene el producto final deseado de la pirólisis, el carbón duro, un material con una estructura grafenosa pero con presencia de defectos y grupos funcionales como alcoholes o carbonilos.

El tratamiento hidrotérmico también forma carbones duros con estructuras similares, aunque la presencia de agua va a favorecer la presencia de un mayor número de átomos de oxígeno e hidrógeno en el producto final.



Esquema 2: Pirólisis o tratamiento hidrotérmico del hidrochar.

En comparación con el hidrochar, el carbón duro tiene una mayor proporción de carbono y una menor proporción de oxígeno. Esto se debe principalmente a procesos de deshidratación y descarboxilación que se produce durante el tratamiento. El tipo de carbono que predomina en el carbón duro también es aromático, pero tiene mucha más similitud con la estructura propia de materiales grafenosos, aunque presenta una mayor cantidad de defectos estructurales. El contenido en cenizas e inorgánicos también es menor en comparación con el hidrochar y lo mismo ocurre con el contenido en nitrógeno y azufre.

Así pues, los carbones duros son materiales basados casi en su totalidad en carbono y presentan unas estructuras muy porosas con una gran superficie interna, baja densidad y una excelente conductividad eléctrica. Estas características le confieren la posibilidad de numerosos usos, siendo los más relevantes su uso como adsorbentes de metales y diferentes compuestos químicos^[20], su uso para el almacenamiento de energía^[21], su uso como filtro para la retención de gases^[22] y su uso como soporte para catalizadores^[23].

El uso que se le quiere dar a este material en este Trabajo de Fin de Máster es la preparación de carbones duros para su aplicación como ánodos en baterías de sodio, pues aunque las baterías de iones de litio han sido las más utilizadas en las últimas décadas debido a su gran eficacia y durabilidad frente a otras baterías, la escasez de recursos basados en litio, con una distribución desigual de los mismos supone un grave problema de cara al futuro. Debido a ello se han buscado alternativas siendo una de las más prometedoras las baterías de sodio^[24] que tienen un menor coste y una distribución de recursos más homogénea en el planeta. Los carbones duros, gracias a su elevada microporosidad y a su riqueza en defectos se han convertido en uno de los candidatos más prometedores como ánodos para las baterías de sodio^[25] frente a otros materiales como el grafeno, usado en las baterías de litio.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este TFM es el aprovechamiento de un tipo de biomasa para su transformación en hidrochar y carbones duros que puedan ser usados como ánodos en baterías de sodio.

La biomasa utilizada proviene de residuos del sector textil y está compuesta básicamente por algodón. Estos residuos han sido sometidos a diversos procesos termoquímicos para su transformación en hidrochars y carbones duros.

En concreto en este TFM se ha estudiado la influencia de distintas variables en las características del material obtenido. Así se ha estudiado:

- La influencia de la temperatura, la presión y el contenido en humedad en el tratamiento de carbonización hidrotérmica de la biomasa.
- La influencia de los posteriores tratamientos térmicos aplicados al hidrochar en las propiedades del carbón duro obtenido. Estos tratamientos se realizaron a distintas temperaturas y en presencia o ausencia de agua para optimizar el método de preparación del carbón duro.
- Todos los materiales preparados fueron caracterizados por distintos métodos para intentar correlacionar sus propiedades físico-químicas con los tratamientos efectuados a la biomasa y el hidrochar.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental seguido en este Trabajo de Fin de Máster se puede dividir en 4 partes:

- Un tratamiento de carbonización hidrotérmica en autoclave aplicado sobre la biomasa virgen.
- Una serie de tratamientos hidrotérmicos en reactor abierto a presión atmosférica y con temperaturas entre 250°C-350°C.
- Tratamientos termoquímicos aplicados sobre el hidrochar a temperaturas entre 700°C-900°C, en presencia (tratamiento hidrotérmico) y en ausencia (tratamiento termoquímico de pirólisis) de agua.
- Caracterización de los materiales.

3.1. TRATAMIENTO DE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA EN AUTOCLAVE APLICADO A LA BIOMASA

Este tratamiento se realiza sobre algodón, un residuo biomásico procedente de la industria textil. Esto significa que la biomasa que se va a tratar es biomasa vegetal en su totalidad, con una componente celulósica mayoritaria.

Los tratamientos que se han aplicado sobre el algodón se han realizado en diferentes condiciones para ver cómo afectan estas variables a las propiedades del hidrochar generado. Las variables estudiadas son la temperatura a la que se realiza el tratamiento y la cantidad de agua presente en el reactor.

Las reacciones se han llevado a cabo en un autoclave (Ilustración 1) con capacidad de 1 litro, trabajando a temperaturas y presión elevadas (esta va a ser autógena, es decir generada automáticamente al calentarse el agua).



Ilustración 1: Autoclave utilizado para el tratamiento de carbonización hidrotérmica.

El procedimiento seguido consiste en la introducción en el reactor de 100 gramos de algodón y una cantidad variable de agua, tras lo cual se inicia la rampa de calentamiento hasta la temperatura deseada, en la cual se mantiene durante 4 horas.

Las condiciones y variables de los tratamientos se muestran en la Tabla 1.

Precursor	Temp. (°C)	$m_{\text{agua}}/m_{\text{total}}$ en el autoclave (%)	Tiempo (h)	Hidrochar
Algodón	230	75	4	HC-01
	230	80	4	HC-02
	250	80	4	HC-03
	210	80	4	HC-04 ⁺

Tabla 1: Características de los procesos de carbonización hidrotérmica realizados. ⁺ La muestra HC-04 fue obtenida por la empresa INGELIA, al realizar un tratamiento de carbonización hidrotérmica sobre algodón en su planta piloto.

Se prepararon además dos muestras (HC-05 y HC-06) aplicando un segundo tratamiento de carbonización hidrotérmico al hidrochar HC-04. En este caso se introdujeron aproximadamente 500 gramos del hidrochar HC-04 húmedo en el autoclave directamente. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 2.

Precursor	HC	$m_{\text{agua}}/m_{\text{total}}$ en reactor (%)	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Observaciones
HC-04	HC-05	63	4	250	Durante la rampa de calefacción, la temperatura de reacción alcanzó los 300°C y la presión se disparó.
	HC-06	63	4	250	Calentó hasta 210°C para mayor control. Al alcanzar los 210°C se subió poco a poco hasta los 250°C.

Tabla 2: Condiciones de reacción para los hidrochars HC-05 y HC-06.

3.2. TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS EN REACTOR ABIERTO A BAJAS TEMPERATURAS Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Estos tratamientos se aplicaron sobre la muestra HC-04. Son tratamientos hidrotérmicos a temperaturas entre los 250°C-350°C con tiempo de residencia variable (Tabla 3).

La reacción tiene lugar en un reactor tubular (Ilustración 2A) introducido en un horno sobre el que se pasa una corriente de agua (Ilustración 2B), el caudal de agua se estableció para todas las reacciones en 10 ml / hora. La rampa de temperatura se estableció en 15°C / min para todas las reacciones.

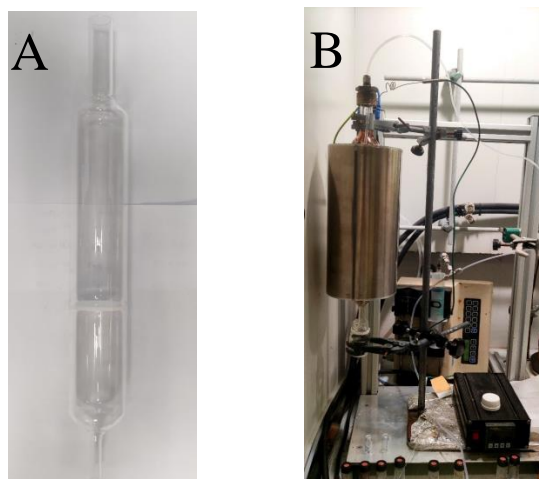


Ilustración 2: A) Reactor tubular para el tratamiento hidrotérmico del hidrochar. B) Sistema montado completo con un horno, un termopar y una perfusora para la circulación del agua a través del reactor.

El procedimiento consiste en introducir 10 gramos de muestra en el reactor tubular. En el momento en que el caudal de agua empieza a pasar a través del reactor se comienza a calentar. Al alcanzar la temperatura deseada, esta se mantiene estable durante el tiempo de reacción deseado, tras lo que se detiene el calentamiento y el caudal de agua.

Las variables modificadas son la temperatura y el tiempo de reacción (Tabla 3).

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Corriente	Nombre del producto
HC-04	250	1	H ₂ O	HT-01
HC-04	250	4	H ₂ O	HT-02
HC-04	350	4	H ₂ O	HT-03
HC-04	350	2	H ₂ O	HT-04
HC-04	350	1	H ₂ O	HT-05

Tabla 3: Condiciones para los tratamientos hidrotérmicos aplicados sobre la muestra HC-04.

3.3. TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE PIRÓLISIS APLICADO AL HIDROCHAR PARA OBTENER CARBÓN DURO

El tratamiento termoquímico de pirólisis se realizó tanto sobre hidrochars, como sobre algodón puro.

Para estos tratamientos de pirólisis se va a utilizar el mismo reactor utilizado para las reacciones descritas en el punto 3.2.

Se introducen 10 gramos de hidrochar en el reactor tubular y para que la reacción se lleve a cabo en ausencia de oxígeno se hace pasar a través del reactor una corriente de N_2 (20 ml/min) utilizando un caudalímetro. La rampa de calefacción se establece en $15^{\circ}C$ / minuto y el tiempo de reacción es de 1 hora. La corriente de N_2 esta activa durante la rampa de temperatura, durante la reacción y durante el enfriamiento.

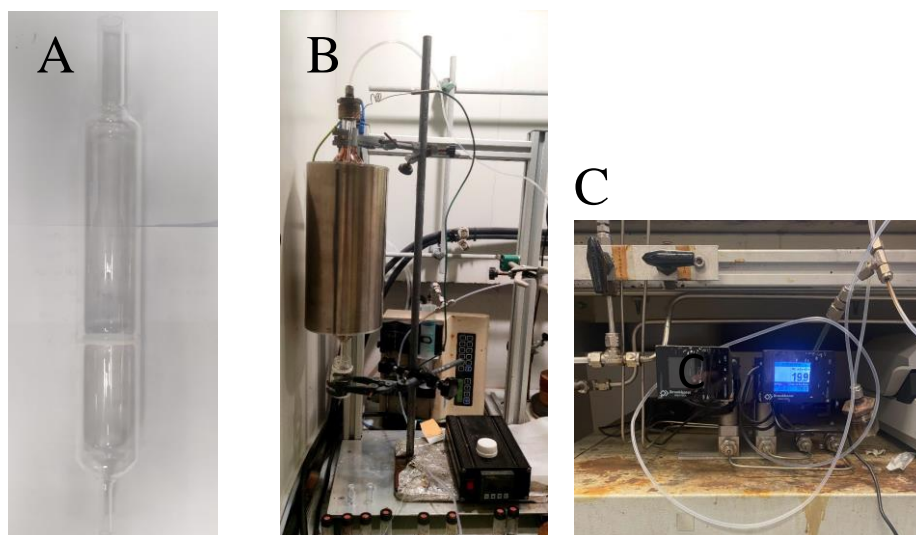


Ilustración 3: A) Reactor tubular. B) Sistema montado con el horno, el termopar conectado y la corriente de N_2 . C) Caudalímetro de N_2 .

En estos tratamientos se varían el material de partida y la temperatura de reacción tal como se muestra en la Tabla 4.

Materia prima	Temp. (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (h)	Corriente	Carbón
HC-XX*	900	15	1	N ₂	CDN900-XX*
	800	15	1	N ₂	CDN800-XX*
	700	15	1	N ₂	CDN700-XX*
Algodón	900	15	1	N ₂	CDN900-AL

Tabla 4: Condiciones de reacción para el tratamiento de pirólisis. * XX se refiere al hidrochar de partida, pudiendo ser el 01, 02, 03, etc.

3.4. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO A ALTAS TEMPERATURAS APLICADOS AL HIDROCHAR PARA OBTENER CARBÓN DURO

Este tratamiento se realizó de forma similar a los tratamientos de pirólisis, se utiliza el mismo rango de temperaturas, el mismo tiempo de reacción y los mismo precursores. En cuanto al montaje, es el mismo utilizado para el punto 3.2, mostrado en la Ilustración 2.

Estos tratamientos se van a hacer con una corriente de agua, estableciéndose el caudal de agua a través del reactor en 10 ml / hora. El caudal de agua se mantiene durante la rampa de temperatura y se detiene durante el enfriamiento.

Las variables modificadas van a ser los precursores utilizados y la temperatura de tratamiento (Tabla 5).

Materia prima	Temp. (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (h)	Corriente	Carbón
HC-XX*	900	15	1	H ₂ O	PIRW900-XX*
	800	15	1	H ₂ O	PIRW800-XX*
	700	15	1	H ₂ O	PIRW700-XX*

Tabla 5: Condiciones de reacción para el tratamiento hidrotérmico a alta temperatura. * XX se refiere al hidrochar de partida, pudiendo ser el 01, 02, 03, etc.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

En este apartado se describen las técnicas usadas para la caracterización de todos los materiales sintetizados en este trabajo de fin de máster.

3.5.1. DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica muy versátil que permite obtener información sobre tipos de fases cristalinas, estructura de las mismas, grado de cristalinidad, cantidad de contenido amorfo, tamaño y orientación de cristales, etc. Esta técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X. Cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ , parte del haz es dispersado por la primera capa de átomos, y la otra parte penetra hasta la segunda capa de átomos, donde parte del haz es dispersado por los átomos de esta capa, y parte vuelve a penetrar, y así sucesivamente con el resto de planos cristalográficos. Si los haces dispersados no están en fase, ocurre una interferencia destructiva y se anulan los unos a los otros; pero si los haces salen en fase, se genera una interferencia constructiva, dando lugar a la difracción y entonces el haz es detectable. La difracción de rayos X tiene lugar cuando se satisface la Ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Los términos de la ecuación corresponden a:

n: número entero que representa el orden de difracción

λ : longitud de onda de los rayos X

d: distancia interplanar

θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Para las medidas se ha utilizado un equipo llamado CUBIX XRD de Pananalytical, situado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química.



Ilustración 4: Equipo utilizado para las medidas de DRX.

3.5.2. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

La técnica de microanálisis elemental por combustión permite cuantificar en un solo experimento el contenido en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Esta determinación se puede llevar a cabo en casi todos los tipos de muestras, sólidas, líquidas y viscosas. Tiene la ventaja de ser una técnica muy rápida y económica. Esta determinación está basada en un método llamado “*dynamic flash combustion*”, que implica la combustión de la muestra a alta temperatura en una atmósfera de oxígeno y la cuantificación de los gases resultantes. Así el carbono se mide a partir del dióxido de carbono generado, el hidrogeno se mide a partir del agua generado, el nitrógeno se mide como N_2 tras la reducción de la mezcla de óxidos de nitrógeno formados inicialmente y el azufre se mide a partir del dióxido de azufre generado.

Para estas medidas se ha utilizado el equipo Flash 2000 CHNS-O Analyzer de Thermo Scientific, situado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química.



Ilustración 5: Equipo utilizado para las medidas de análisis elemental.

3.5.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) se utiliza para obtener los espectros de absorbancia de un compuesto sólido o en solución. Lo que se observa es la absorbancia de la energía luminosa o radiación electromagnética, que excita a los electrones desde el estado básico hasta el primer estado de excitación. La región de energía UV-vis del espectro electromagnético comprende un rango de longitudes de onda de 800 a 200 nm. El principio en el que se basa la espectroscopía de absorbancia es la ley de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Para una longitud de onda, A es la absorbancia, ε es la absorbancia molar del compuesto o molécula en solución ($M^{-1}cm^{-1}$), b es la longitud de recorrido de la cubeta o soporte de la muestra (normalmente 1 cm), y c es la concentración de la solución (M).

La espectroscopía UV-VIS puede dar información cualitativa y cuantitativa sobre la presencia de determinados compuestos o moléculas.

Para estas medidas se ha utilizado el equipo Cary 7000 de Agilent, situado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química.

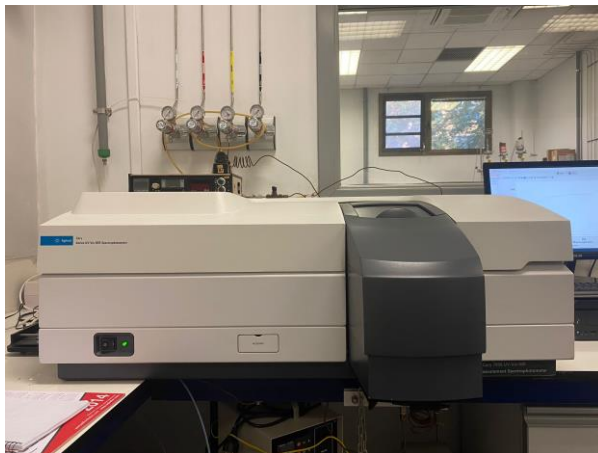


Ilustración 6: Equipo utilizado para las medidas de UV-VIS.

3.5.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica de análisis que mide el espectro vibracional de una muestra haciendo pasar la radiación IR a través de ella y registrando qué frecuencias han sido absorbidas y en qué medida. Dado que la cantidad de energía absorbida es una función del número de moléculas presentes, la espectroscopia IR puede proporcionar información tanto cualitativa como cuantitativa.

Los enlaces moleculares vibran a frecuencias características. Si una determinada vibración molecular provoca un cambio en el momento dipolar del enlace, la molécula puede absorber la radiación infrarroja de esa frecuencia característica, excitando esa vibración.

En el IR, la muestra es irradiada con una amplia banda de frecuencias, y la intensidad de la radiación infrarroja reflejada o transmitida se mide en función de la frecuencia. La absorción en frecuencias específicas es característica de determinados enlaces. Así, el espectro IR permite identificar distintos enlaces y grupos funcionales dentro de una molécula

Para realizar estas medidas se ha utilizado el equipo FT-IR 4700 de Jasco, situado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química.



Ilustración 7: Equipo utilizado para las medidas de FT-IR.

3.5.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis químico no destructiva que proporciona información detallada sobre la estructura química, la fase y la polimorfía, la cristalinidad y las interacciones moleculares. Se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos de un material.

La espectroscopía Raman es una técnica de dispersión de la luz, mediante la cual una molécula dispersa la luz incidente procedente de una fuente de luz láser de alta intensidad. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que la fuente láser y no proporciona información útil, es lo que se denomina dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña cantidad de luz (normalmente el 0,0000001%) se dispersa a diferentes longitudes de onda, que dependen de la estructura química del analito, esta se denomina dispersión Raman.

Un espectro Raman presenta una serie de picos, que muestran la intensidad y la posición de la longitud de onda de la luz Raman dispersada. Cada pico corresponde a una vibración de enlace molecular específica, incluidos enlaces individuales como C-C, C=C, N-O, C-H, etc., y grupos de enlaces como el anillo benzóico, las vibraciones de la cadena polimérica, etc.

Para las medidas realizadas se ha utilizado el equipo REINSHAW inVia Raman Microscope de Reinshaw, ubicado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química.



Ilustración 8: Equipo utilizado para hacer la espectroscopía RAMAN.

3.5.6. ICP-OES

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles, algunas tierras raras y otros elementos poco frecuentes, en concentraciones que van desde % hasta ppb. Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador combinado con detectores CCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

La espectroscopía de emisión atómica es una técnica versátil, que permite el análisis de una amplia gama de muestras como por ejemplo catalizadores, alimentos, aguas, muestras geológicas, biológicas, clínicas, etc

Para las medidas realizadas se ha utilizado el equipo iCAP PRO de Thermo Scientific, ubicado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química.

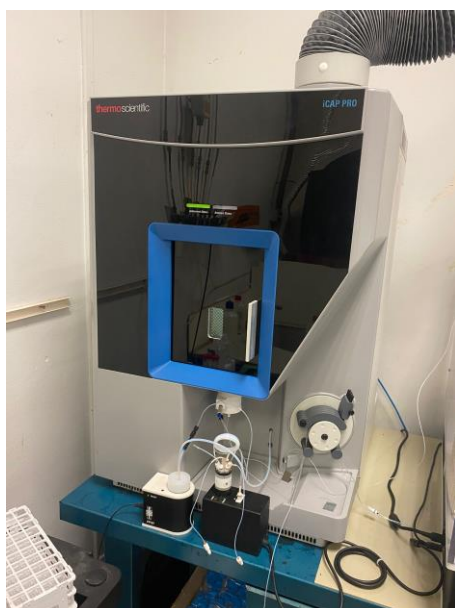


Ilustración 9: Equipo utilizado para las medidas de ICP-OES.

3.5.7. CONDUCTIVIDAD

La conductividad es una propiedad intrínseca de los materiales y se refiere a la facilidad con la que los materiales permiten el paso de corriente eléctrica.

Para las medidas de conductividad de los carbones se ha desarrollado un sistema en el ITQ que está formado por una prensa, un multímetro, un soporte para la muestra y un software desarrollado por investigadores del centro (Ilustración 10).

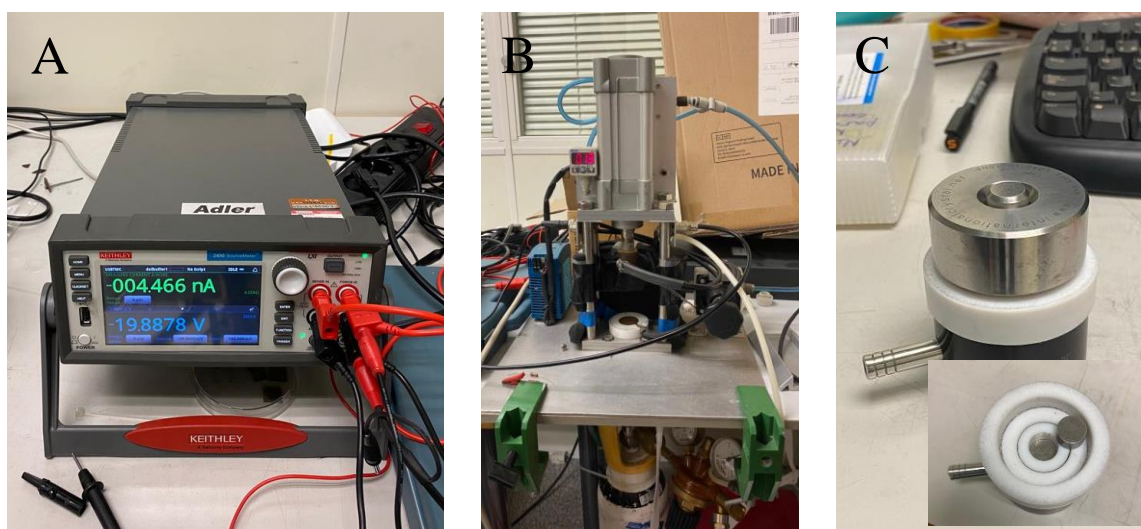


Ilustración 10: Diferentes equipos para las medidas de conductividad: A) multímetro. B) prensa hidráulica. C) Soporte para la muestra.

La metodología de este sistema se basa en obtener curvas I-V haciendo pasar un voltaje conocido a través del material durante el prensado, obteniéndose la intensidad de corriente. El material se introduce en el soporte y es prensado (Ilustración 11) de forma que queda compactado en forma de pastilla con un área y grosor conocidos.



Ilustración 11: Prensado del material en el soporte.

El multímetro conectado a la prensa establece un voltaje conocido y que se puede variar manualmente, midiéndose la intensidad de corriente que circula a través del carbón y generando una gráfica I-V del material.

A partir de esta gráfica y conociendo el área y el grosor de la pastilla prensada es posible obtener la resistividad:

$$R = \frac{V}{I} \quad \rho = R * \frac{A}{E}$$

Donde R es resistencia, V es voltaje e I es corriente. ρ es resistividad, A y E son el área y espesor del pellet, respectivamente.

La conductividad es el inverso de la resistividad y por tanto se puede obtener directamente su valor.

3.5.8. ÁREA SUPERFICIAL

Mediante la teoría BET es posible medir la superficie real o específica, incluidas las irregularidades de la superficie y de las paredes de los poros de una partícula, a nivel atómico, por adsorción de un gas no reactivo. La temperatura de la muestra sólida se mantiene constante, mientras se aumenta la presión o la concentración del gas adsorbente. A medida que aumenta la presión relativa, más y más moléculas se adsorben en la superficie. Una fina capa acabará cubriendo toda la superficie formando una monocapa. El número de moléculas de gas en la monocapa se registra a partir del volumen adsorbido. Dado que se conoce el área de la sección transversal del adsorbato, puede calcularse el área de la superficie accesible. Sin embargo, la adsorción de gas en función de la presión no sigue una relación lineal simple, es por ello por lo que para calcular el área superficial debe utilizarse un modelo matemático adecuado: la ecuación BET.

Para las medidas realizadas se ha utilizado el equipo ASAP 2420 de Micrometrics, ubicado en las instalaciones del Instituto de Tecnología Química (Ilustración 12).



Ilustración 12: Equipo utilizado para las medidas de área superficial.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este Trabajo de Fin de Máster se han preparado distintos tipos de hidrochar y carbones duros utilizando diversos tratamientos termoquímicos. Analizando las características de estos materiales se va a tratar de optimizar el proceso de su preparación.

Este apartado se va a estructurar de la misma forma que la parte experimental, analizando los resultados por separado en función del método de síntesis y del material obtenido:

- Un tratamiento de carbonización hidrotérmico en autoclave aplicado sobre la biomasa virgen.
- Una serie de tratamientos hidrotérmicos en reactor abierto (P atm) a temperaturas entre 250°C-350°C.
- Dos tratamientos termoquímicos aplicados sobre el hidrochar, ambos a temperaturas entre 700°C-900°C en ausencia (pirólisis) o presencia (tratamiento hidrotérmico) de agua

4.1. HIDROCHAR SINTETIZADO MEDIANTE UN TRATAMIENTO DE CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA EN AUTOCLAVE

Mediante este método se han preparado 6 muestras de hidrochar, tal como ya se ha explicado en la parte experimental (apartado 3.1). Un resumen de las mismas se muestra en la Tabla 6.

Hidrochar	$m_{\text{agua}}/m_{\text{total}}$ en el autoclave (%)	Temperatura (°C)
HC-01	75	230
HC-02	80	230
HC-03	80	250
HC-04	80	210
HC-05	63	250
HC-06	63	250

Tabla 6: Hidrochars sintetizados experimentalmente mediante un tratamiento HTC.

4.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS HIDROCHAR

El análisis elemental será una de las principales herramientas para comprobar si se ha formado correctamente el hidrochar. En concreto, al formarse el hidrochar tiene que haber un aumento en el porcentaje de carbono de la muestra llegando a alcanzar un 60% o más, mientras que se observará también una disminución del porcentaje másico de oxígeno en comparación con el material inicial.

Los resultados de los análisis elementales para los diferentes Hydrochars se muestran en la Tabla 7.

Hidrochar	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
HC-01	60,5	5,04	0,27	34,2	-
HC-02	55,7	5,26	0,28	38,8	-
HC-03	70,3	4,91	0,00	24,8	-
HC-04	44,6	5,75	0,00	49,7	-
HC-05	74,6	5,04	0,96	19,1	0,35
HC-06	70,3	3,64	0,71	25,0	0,42

Tabla 7: Análisis elemental (% masa) de los diferentes hidrochars sintetizados.

Tal como se observa, los mejores resultados se obtienen para las muestras HC-03, HC-05 y HC-06, obteniéndose porcentajes másicos de carbono superiores al 70% y porcentajes de oxígeno cercanos al 20-25%. Estos resultados son indicadores de la correcta y completa transformación de la biomasa en hidrochar, aunque esto se desarrollará más en el apartado de FT-IR.

Las muestras HC-01 y HC-02 presentan porcentajes másicos de carbono que rondan el 60%, encontrándose al límite de lo que se ha considerado como hidrochar, esto es indicativo de una transformación eficaz pero incompleta del algodón de partida.

Se observa que los porcentajes para la muestra HC-04 son muy diferentes en comparación con el resto de hidrochars mostrados, presenta un mucho menor porcentaje másico de carbono y un mayor porcentaje másico de oxígeno.

Si se comparan estos valores con los porcentajes máxicos que presenta el algodón se ve una gran similitud en los valores (Tabla 8), indicando que no se ha formado el hidrochar.

Material	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Algodón	45,0	5,3	1,0	48,5	-
HC-04	44,6	5,75	0,00	49,7	-

Tabla 8: Análisis elemental para el algodón y el hidrochar HC-04

Hay que tener en cuenta que el tratamiento de carbonización hidrotérmico a partir del cual se obtuvo la muestra HC-04 es diferente al de las otras muestras pues lo realizó la empresa INGELIA en su planta piloto, utilizando para ello un autoclave más grande y una temperatura menor en comparación a la que se ha utilizado para el resto de las reacciones.

Este resultado muestra que la temperatura de tratamiento utilizada para este material (210°C) no es suficiente para conseguir la transformación de la celulosa que compone el algodón, obteniéndose un material muy similar en su composición química a la biomasa de partida. Sobre este material (HC-04) se realizó un segundo tratamiento de carbonización hidrotérmico a mayor temperatura, obteniéndose las muestras HC-05 y HC-06 (Tabla 9).

Material	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
HC-04	44,6	5,75	0,00	49,7	-
HC-05	74,6	5,04	0,96	19,1	0,35
HC-06	70,3	3,64	0,71	25,0	0,42

Tabla 9: Análisis elemental para las muestras HC-04, HC-05 y HC-06.

Analizando estos resultados es posible afirmar que con un aumento de la temperatura del tratamiento de carbonización hidrotérmico se produce la transformación de la celulosa y la formación del hidrochar.

La otra variable que se ha modificado en estos tratamientos de carbonización hidrotérmica es la cantidad de agua presente en el autoclave (Tabla 10).

Hidrochar	$m_{\text{agua}}/m_{\text{total}}$ en el autoclave (%)	Temp. (°C)	C (%)
HC-01	75	230	60,5
HC-02	80	230	55,7
HC-03	80	250	70,3
HC-05	63	250	74,6
HC-06	63	250	70,3

Tabla 10: Cantidad de agua presente en el autoclave y porcentaje de carbono para los diversos hidrochar sintetizados.

Viendo los resultados, no es posible observar una relación directa pues, aunque a 230°C la muestra con más agua es la que presenta menor porcentaje de carbono (HC-02), a 250°C los resultados indican lo contrario, y en todos los casos las diferencias son mínimas en comparación con las diferencias observadas al variar la temperatura. Por ello es posible afirmar que la cantidad de agua es una variable con poca relevancia en los resultados.

Por el contrario, la temperatura de tratamiento si es una variable determinante y es posible hacer una relación directa entre esta y el porcentaje másico de carbono presente en los hidrochars (Tabla 11).

Hidrochar	Temperatura (°C)	C (%)
HC-05	250*	74,6
HC-06	250	70,3
HC-03	250	70,3
HC-01	230	60,5
HC-02	230	55,7
HC-04	210	44,6

Tabla 11: Temperatura y porcentaje masico de carbón para los hidrochars sintetizados. *Durante este tratamiento la temperatura se disparó alcanzando durante cierto tiempo los 300°C.

Analizando estos resultados se puede afirmar que la temperatura de tratamiento tiene un impacto relevante en el porcentaje masico de carbono final del hidrochar, siendo este mayor cuanto mayor sea la temperatura del tratamiento. Además, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el hidrochar HC-04 es posible establecer una temperatura mínima necesaria para que ocurra el proceso de transformación de la celulosa, siendo esta 230°C, siendo necesario alcanzar los 250°C para conseguir una transformación completa de la biomasa.

4.1.2. RENDIMIENTO MÁSIICO DEL PROCESO

Otro parámetro a considerar en esta reacción es el rendimiento másico, es decir, la masa de hidrochar obtenida en función de la masa de algodón introducida en el autoclave.

Durante el tratamiento HTC, el algodón sufre una reestructuración y una pérdida de grupos funcionales y elementos químicos diferentes. Principalmente se eliminan átomos de O y H, junto con el N y los compuestos inorgánicos que pudiesen estar presentes en la materia prima y que se disuelven en el agua, dejando un hidrochar compuesto casi en su totalidad por átomos de carbono y oxígeno. Algunos de los rendimientos obtenidos se muestran en la Tabla 12.

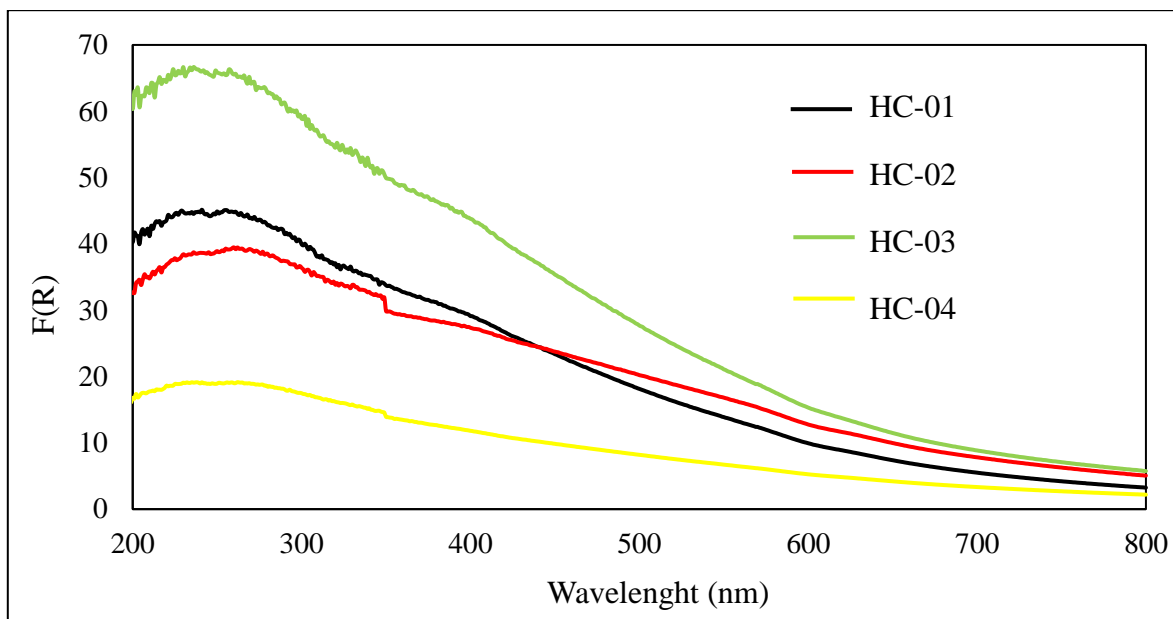
Hidrochar	$m_{\text{agua}}/m_{\text{total}}$ en el autoclave (%)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
HC-01	75	230	57,0
HC-02	80	230	58,4
HC-03	80	250	46,0

Tabla 12: Rendimiento másico para algunos hidrochars sintetizados.

Analizando los resultados se ve que los HC-01 y HC-02 presentan un mayor rendimiento que la muestra HC-03, sin embargo, el hidrochar HC-03 presenta una mayor calidad ya que tiene un mayor porcentaje de carbono. Este resultado es lógico pues en el proceso de obtención del HC-03 estamos degradando el algodón a mayor temperatura, y por tanto se perderá mayor cantidad de materia. En cualquier caso, este dato nos sirve para estimar la cantidad de hidrochar formado a partir de una determinada masa de materia prima.

4.1.3. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Se ha realizado un análisis por espectroscopía UV-VIS de las distintas muestras para estudiar las posibles diferencias entre los hidrochar, y para confirmar si la banda característica del grafito y el grafeno está presente en los espectros UV-VIS de los hidrochar.



Gráfica 1: Caracterización UV-VIS para los diferentes Hidrochar.

Las bandas observadas son similares para las muestras HC-01, HC-02 y HC-03 y aunque parece que haya cierta relación entre el porcentaje de carbono presente en la muestra y la intensidad de las bandas, no es posible cuantificar el contenido en carbono, ni el grado de aromatización y polimerización mediante esta técnica. En estos casos la banda más intensa es la que aparece a unos 250 cm^{-1} . Esta banda es característica del óxido de grafeno^[26], indicio de que en los hidrochars HC-01, HC-02 y HC-03 se forman compuestos similares y con una estructura que presenta similitud con la del óxido de grafeno (Figura 5).

En cuanto a la muestra HC-04, la banda es apenas visible y es probable que el proceso de transformación de la biomasa no se haya producido para esta muestra.

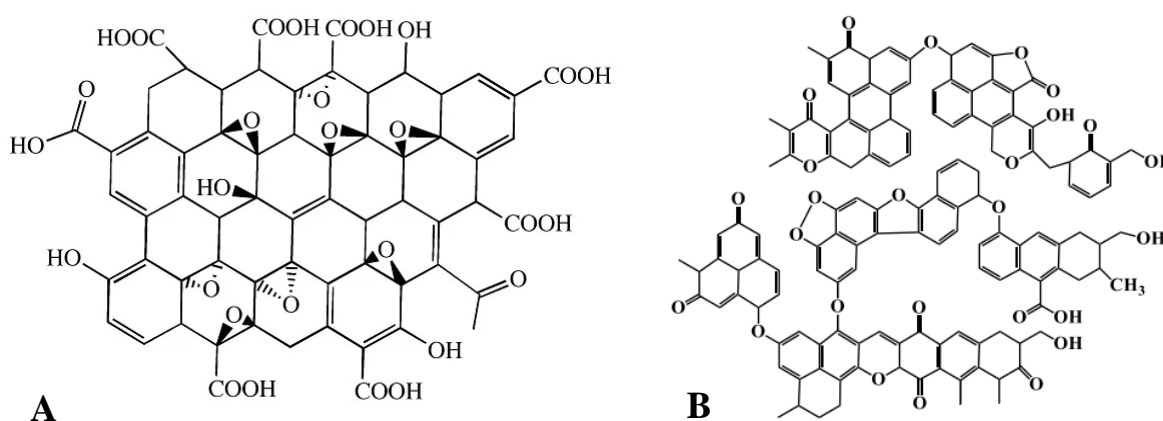


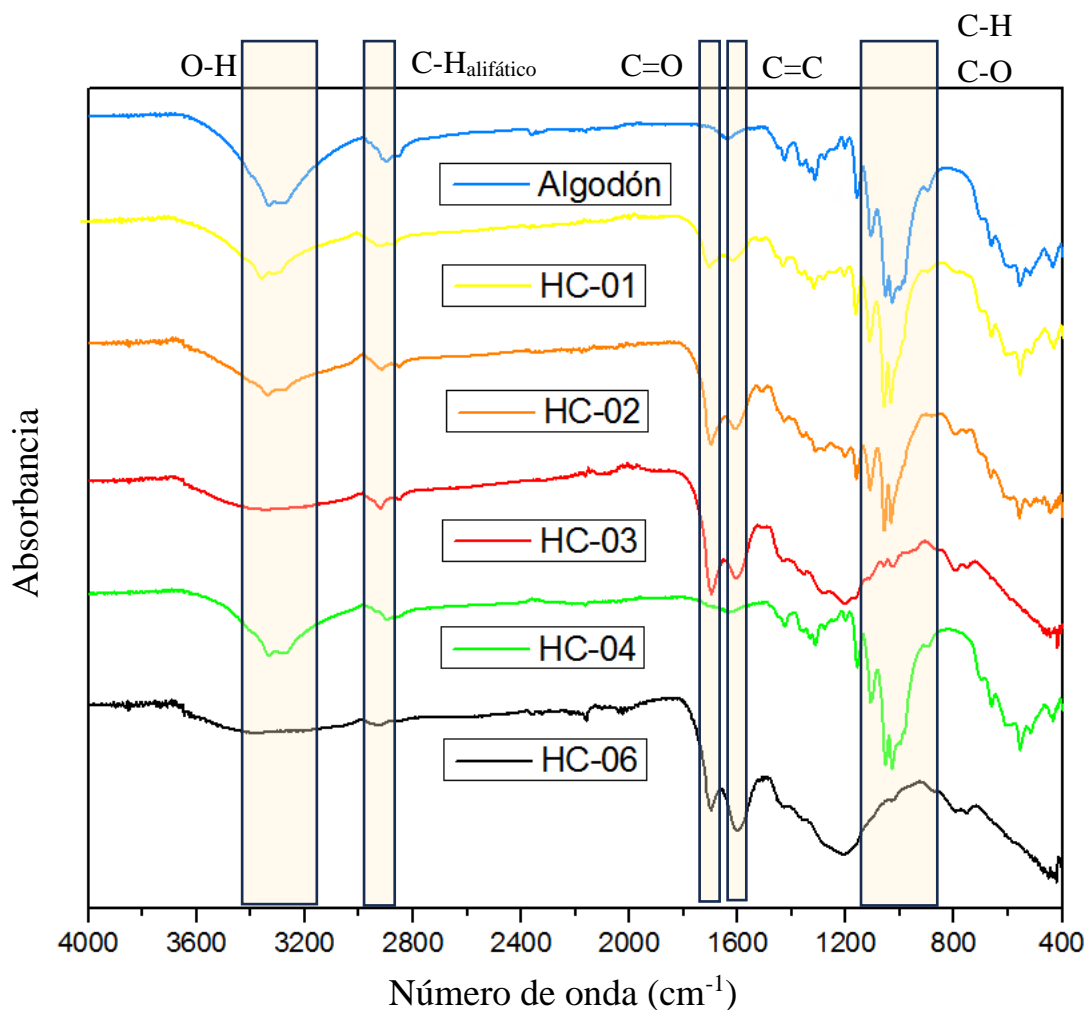
Figura 5: A) Estructura del óxido de grafeno. B) Estructura tipo del hidrochar.

4.1.4. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA FT-IR

El objetivo de la caracterización por IR de los hidrochars preparados es aportar información estructural de las muestras obtenidas.

Sin embargo, esto no es sencillo debido a que una característica de los hidrochars es su elevada variedad estructural que depende del tipo de biomasa tratada y de las condiciones del tratamiento. Los espectros IR de los diferentes hidrochar se muestran en la Grafica 2 donde se presentan los diversos rangos de número de onda asociados con la presencia de diferentes tipos de grupos funcionales.

Observando el espectro correspondiente a la muestra HC-04 (210°C) se observa que es muy similar al obtenido para el algodón, lo que es indicativo de que la transformación de la celulosa no se ha producido y ambos tienen una estructura similar muy parecida, como también indicaban los datos de análisis elemental y UV-VIS. También se observa que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento (HC-01 y HC-02, tratados a 230°C) se empiezan a ver cambios en los espectros como la aparición de nuevas bandas y disminución de la intensidad de otras. Estos cambios se acentúan a medida que se aumenta más la temperatura del tratamiento (HC-03 y HC-06, tratados a 250°C), mostrando espectros con diferencias muy notables frente al algodón de partida.



Gráfica 2: Espectros FT-IR correspondientes al algodón y a los hidrochars sintetizados a partir de ello mediante tratamientos de carbonización hidrotérmica.

Analizando en detalle, el espectro del algodón utilizado es prácticamente idéntico al que se obtiene de la celulosa^[27], pues en este algodón es el componente mayoritario (90%), siendo este un espectro típico de los carbohidratos con vibraciones provocadas por tensiones C-C y C-O y vibraciones características de los grupos CH- y CH₂- que generan bandas entre 950-1200cm⁻¹.

Al alcanzar temperaturas de 230°C se observan importantes modificaciones en el espectro debido a la transformación de la estructura de la celulosa (HC-01 y HC-02). Así se destaca la aparición de la banda de vibración correspondiente a los enlaces C=O generados a 1700 cm⁻¹ indicando la formación de quinonas y grupos carboxilato en la estructura (ésteres, carbonilos, etc.). También se puede observar la aparición de una banda nueva a 1600 cm⁻¹, que se puede atribuir a la vibración de los enlaces C=C formados en el proceso.

Se observa también una disminución muy clara en las bandas que aparecen a una intensidad de 3400 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de enlaces O-H y una disminución no tan pronunciada de la banda a 2900 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los enlaces C-H alifáticos, lo que puede deberse a las reacciones de deshidratación y aromatización que ocurren durante el tratamiento de carbonización hidrotérmica. Estas disminuciones se hacen más claras para los tratamientos que alcanzaron temperaturas de 250°C (HC-03 y HC-05), en los que también se aprecia la desaparición y disminución de las intensidades de los picos situados entre $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, que son bandas típicas de los espectros correspondientes a hidrocarburos y son un indicativo del cambio estructural completo al que se somete el algodón.

4.2. TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS EN REACTOR ABIERTO EN CONDICIONES DE BAJAS TEMPERATURAS Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA

La finalidad de estos tratamientos hidrotérmicos es comprobar si utilizando condiciones de temperatura y tiempo de reacción similares a las que se utilizan para el tratamiento de carbonización hidrotérmica, pero llevando a cabo la reacción en un reactor abierto, de manera que no se genere presión autógena, es posible la obtención de hidrochars. Estos tratamientos se van a realizar sobre la muestra HC-04, que como se ha explicado, es prácticamente el mismo material a nivel estructural que el material de partida.

Este estudio se ha realizado modificando dos variables, la temperatura en un rango de $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de reacción que variará entre 1-4 horas. Como se explica en la parte experimental, estas reacciones tienen lugar en ambiente húmedo, haciendo pasar un caudal de agua a través del reactor durante toda la reacción en un reactor abierto.

Las diferentes condiciones de reacción para estos tratamientos hidrotérmicos se muestran en la Tabla 3 y los resultados del análisis elemental para los productos de la reacción se muestran en la Tabla 13.

	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)	Oxígeno (%)	Azufre (%)
HT-01	44,2	5,67	0,01	49,8	0,28
HT-02	45,5	5,84	0,29	48,0	0,36
HT-03	51,0	2,50	0,13	46,0	0,34
HT-04	48,1	5,64	0,00	45,9	0,38
HT-05	54,3	5,72	0,56	39,0	0,45
HC-04	44,6	5,75	0,00	49,7	-

Tabla 13: Análisis elemental de los productos del tratamiento hidrotérmico aplicado a la muestra HC-04I.

Analizando estos datos, se ve que tras estos tratamientos solo hay un ligero aumento en el porcentaje másico de carbono para la muestra HT-05, pero en ningún caso este incremento es sustancial frente a los resultados obtenidos mediante el tratamiento de carbonización hidrotérmico usando el autoclave.

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de tratar el material de partida en un autoclave cerrado con presión autógena, siendo la presión junto a la temperatura los factores clave determinantes para la formación del hidrochar.

4.3. TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS DE PIRÓLISIS APLICADOS AL HIDROCHAR PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN DURO

Los tratamientos térmicos a altas temperaturas son la base para obtener carbones duros. Estos carbones son materiales no grafitables que desarrollan estructuras compuestas casi en su totalidad por carbono con una cantidad muy elevada de defectos. Durante los últimos años se ha investigado mucho para la producción eficiente y para la comprensión de la estructura de estos carbones duros, principalmente con la finalidad de su uso como ánodos en baterías de sodio, pero aún hay muchas dudas sobre este aspecto.

Para estos tratamientos termoquímicos se han utilizado como materiales de partida algunos de los hidrochar discutidos en el apartado anterior.

En este apartado se discuten los resultados obtenidos al someter a estos materiales a un tratamiento termoquímico de pirólisis con temperaturas de 700-900°C en un reactor abierto.

4.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS CARBONES DUROS

Los carbones duros aplicados como ánodos para baterías de sodio deben ser materiales muy porosos, con una estructura formada casi en su totalidad por carbono, pero con una elevada variedad de defectos que puedan generar huecos en la estructura adecuados para que los iones de sodio puedan acoplarse y pasar a través de ellos. La accesibilidad y acoplamiento del sodio también se beneficia por la presencia de grupos funcionales oxigenados (carbonilos, alcoholes, etc), por ello su presencia en la estructura es beneficiosa. Así pues, los carbones duros deben tener un porcentaje másico de carbono muy elevado (90% o más) y una cierta cantidad de oxígeno, aunque se requeriría más estudio para optimizar este valor.

En la Tabla 14 se muestra el análisis elemental y porcentaje másico de las cenizas de los carbones duros sintetizados mediante el tratamiento termoquímico de pirólisis.

PRECURSOR	Temp. (°C)	Carbón Duro	%C	%O	%H	%S	%N	%Cenizas
HC-01	700	CD700N-01	89,7	6,81	1,97	0,30	0,18	1,34
	800	CD800N-01	95,4	2,89	1,41	0,30	0,00	-
	900	CD900N-01	96,0	1,46	0,63	0,36	0,00	1,55
HC-02	700	CD700N-02	88,2	7,70	2,48	0,26	0,00	1,36
	800	CD800N-02	96,4	0,99	1,37	0,32	0,00	0,92
	900	CD900N-02	95,4	2,51	0,71	0,22	0,34	0,82
HC-03	900	CD900N-03	97,6	0,82	0,67	0,34	0,00	0,57
HC-04	900	CD900N-04	96,4	2,33	0,56	0,29	0,42	
HC-05	900	CD900N-05	91,0	6,26	0,54	0,33	0,81	1,06
Algodón	900	CD900N-AL	84,8	13,7	1,21	0,00	0,25	
HC-06	700	CD700N-06	87,9	7,90	1,87	0,29	1,04	-
	800	CD800N-06	88,4	4,42	1,15	0,25	0,92	0,96
	900	CD900N-06	92,6	8,77	0,62	0,25	0,99	0,97

Tabla 14: Análisis elemental y porcentaje másico de cenizas para los carbones duros sintetizados mediante el tratamiento termoquímico de pirólisis.

Analizando estos resultados y comparándolos con los mostrados en la Tabla 7 podemos ver una clara diferencia entre los análisis elementales de los carbones duros y los correspondientes a los hidrochar de partida, esto asegura la eficacia de los tratamientos a los que se ha sometido la muestra, obteniendo en la mayoría de los casos un porcentaje másico de carbono superior al 90%, lo que garantiza la obtención del carón duro.

Los resultados también muestran que la composición del hidrochar de partida tiene cierta influencia en el carbón duro formado. Así se ve que los carbones duros sintetizados a partir de HC-01, HC-02, HC-03 y HC-04 en un tratamiento a 900°C presentan un mayor porcentaje de carbono y menor porcentaje de oxígeno que los carbones duros obtenidos a partir de HC-05 y HC-06. El motivo es posiblemente una diferencia estructural entre estos dos grupos de hidrochars. Cabría esperar que el oxígeno presente en los hidrochars HC-05 y HC-06 se encuentre formando parte de complejos más estables como pueden ser furanos o piranos, aparte de que quizás ha habido una mayor aromatización y polimerización de la biomasa que en el resto de hidrochars, lo que hace que se mantengan estables durante la pirólisis, y por tanto su contenido en oxígeno sea mayor.

Al analizar la temperatura utilizada en los diferentes tratamientos termoquímicos de pirólisis, se puede afirmar que no hay una diferencia realmente significativa entre los tratamientos a 800°C y a 900°C, así los carbones duros preparados a estas temperaturas presentan un porcentaje másico de carbono muy similar. No ocurre lo mismo en los tratamientos a 700°C donde se observa un menor porcentaje másico de carbono frente a los carbones duros sintetizados a mayor temperatura.

Estos resultados se han comparado con un tratamiento termoquímico de pirólisis directa sobre el algodón, sin la formación intermedia del hidrochar. En este caso se observa que el carbón duro formado por este procedimiento tiene un mayor porcentaje de oxígeno y un menor porcentaje de carbono que los carbones preparados a partir de hidrochar. Esto indica que para obtener carbones duros de calidad es mejor un tratamiento previo de la materia prima para formar el hidrochar que posteriormente será sometido a un proceso de pirólisis.

En la Tabla 14 aparece también el porcentaje másico de cenizas para algunas muestras. Las cenizas se corresponden con la parte inorgánica presente en la muestra. Esta es una característica que podría tener cierta relevancia a la hora de determinar la calidad de los carbones duros para ciertas aplicaciones. En general, cuanto menos porcentaje másico de cenizas más valor tendrá el carbón duro obtenido. Para todos los carbones duros sintetizados, el porcentaje másico de cenizas no supera el 2% en ningún caso.

El bajo contenido en cenizas en los carbones se debe a que durante el tratamiento de carbonización hidrotérmico los componentes inorgánicos tienden a disolverse en el residuo líquido dado su carácter ácido. El análisis elemental de las cenizas se presenta en el Anexo I, y analizando los resultados, los elementos con mayor presencia en los carbones duros son aluminio, silicio y hierro.

4.3.2. RENDIMIENTO MÁSIICO DE L PROCESO

En la Tabla 15 se presentan los rendimientos másicos obtenidos para los tratamientos termoquímicos de pirólisis a 900°C a los que se ha sometido el hidrochar.

Muestra de partida	% Carbono del HC	Carbón Duro	Rendimiento (%)
HC-01	60,5	CD900N-01	36,8
HC-02	55,7	CD900N-02	33,4
HC-03	70,3	CD900N-03	55,3
HC-04	44,6	CD900N-04	17,0
HC-05	74,6	CD900N-05	56,7
HC-06	70,3	CD900N-06	57,7

Tabla 15: Rendimiento másico del tratamiento termoquímico de pirólisis para la obtención de carbones duros.

Como cabría esperar, se observa que aquellos precursores con un mayor porcentaje másico de carbono dan rendimientos superiores, mientras que los que tenían un menor porcentaje de carbono dan rendimientos menores. Esto, teniendo en cuenta el proceso al que son sometidos, es lógico. Los HC con mayor porcentaje en carbono (HC-03, HC-05 y HC-06) son aquellos en los que la transformación de la biomasa ha sido prácticamente completa y por tanto los proceso de polimerización y aromatización han generado carbono muy estable, que no se degrada durante la pirólisis, si no que se reestructura. Las muestras con una transformación incompleta (HC-01 y HC-02) o prácticamente nula (HC-04) presentan un menor grado de polimerización y aromatización y por tanto el carbono no forma parte de complejos tan estables, lo que facilita su pérdida durante la pirólisis.

Se ha analizado también como varía el rendimiento en función de la temperatura. Así, en la Tabla 16 se muestran los rendimientos másicos obtenidos al variar la temperatura de tratamiento entre 700-900°C para algunas muestras.

Hidrochar	Temperatura (°C)	Carbón Duro	Rendimiento (%)
HC-01	700	CD700N-01	39,3
	800	CD800N-01	39,2
	900	CD900N-01	36,8
HC-02	700	CD700N-02	36,6
	800	CD800N-02	36,3
	900	CD900N-02	33,4

Tabla 16: Rendimiento másico de los tratamientos termoquímicos de pirólisis a diferentes temperaturas para un mismo hidrochar de partida.

Analizando los resultados no se aprecia una influencia importante de la temperatura en el rendimiento másico obtenido, aunque hay una ligera disminución del mismo al aumentar la temperatura.

Es también interesante calcular el rendimiento total del proceso de síntesis de los carbones duros a partir de la materia prima original (no del hidrochar) y así es posible estimar la cantidad de carbón duro producido a partir de la biomasa tratada.

Los resultados obtenidos para las muestras tratadas a 900°C se muestran en la Tabla 17, donde también aparece el rendimiento obtenido en un proceso de pirólisis directa del algodón (CD-900N-AL) sin pasar por la obtención previa del hidrochar.

Carbón Duro	η_{HTC}	$\eta_{\text{PIRÓLISIS}}$	η_{TOTAL}
CD900N-01	57,0	36,8	21,0
CD900N-02	58,4	33,4	19,5
CD900N-03	46,0	55,3	25,4
CD900N-AL	-	12,0	12,0

Tabla 17: Rendimientos másicos para los tratamientos HTC y de pirólisis para diferentes carbones duros.

Analizando los resultados se observa un mayor rendimiento másico para los procesos que incluyen un tratamiento de carbonización hidrotérmica previo a la pirólisis, esto junto a la mejor calidad del carbón duro obtenido, muestra que es preferible la producción de carbones duros mediante un tratamiento HTC y una pirólisis posterior.

Estos cálculos de rendimiento también pueden hacerse referidos a la cantidad de carbono que se pierde a lo largo del proceso, desde el algodón utilizado como materia prima hasta el carbón duro sintetizado.

Para el cálculo de este rendimiento se va a utilizar la siguiente fórmula:

$$\eta_{\text{Másico total de carbono}} = \frac{\%_{\text{Carbono en el carbon duro}} * m_{\text{Carbón duro}}}{\%_{\text{Carbono en el algodón}} * m_{\text{Algodón}}} * 100$$

Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Carbón duro	$\eta_{\text{C TOTAL}}$
CD900N-01	44,7%
CD900N-02	41,2%
CD900N-03	55,1%

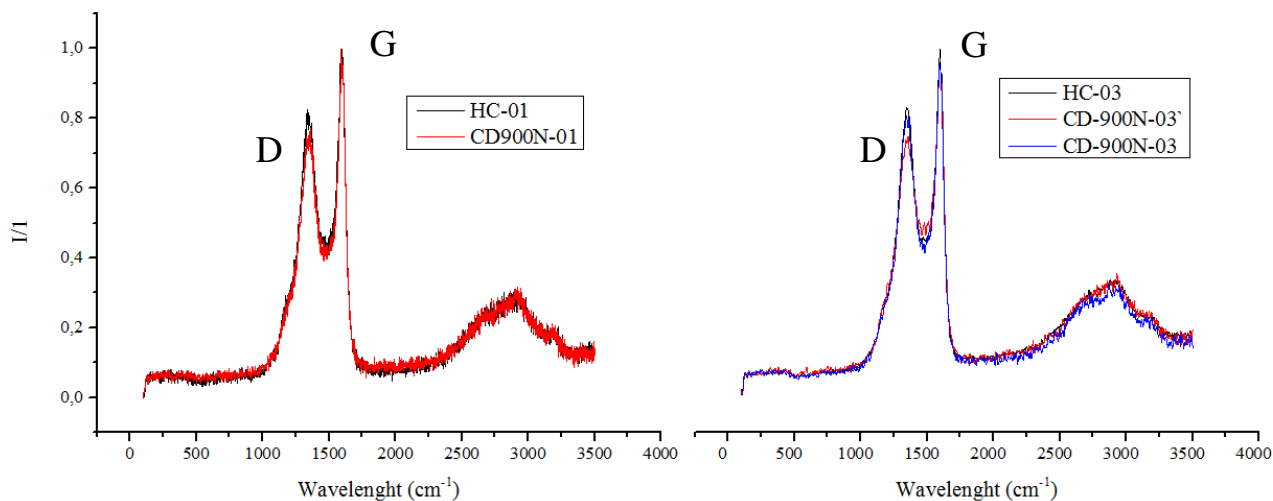
Tabla 18: Rendimiento másico total de carbono para diferentes procesos de obtención de carbones duros.

Los resultados muestran que al pasar de la materia prima original al carbón duro hay una pérdida del 40-60% del carbono presente, carbono que se pierde principalmente en forma de gas (CO o CO₂).

4.3.3. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los diferentes carbones duros sintetizados fueron analizados mediante espectroscopía Raman para una caracterización estructural de los materiales y para observar posibles diferencias entre los carbones duros sintetizados y los hidrochar de partida.

En la Gráfica 3 se muestran los espectros Raman para los carbones duros sintetizados y una comparación con los espectros Raman correspondientes a los hidrochar que se utilizaron en la síntesis de estos carbones duros.

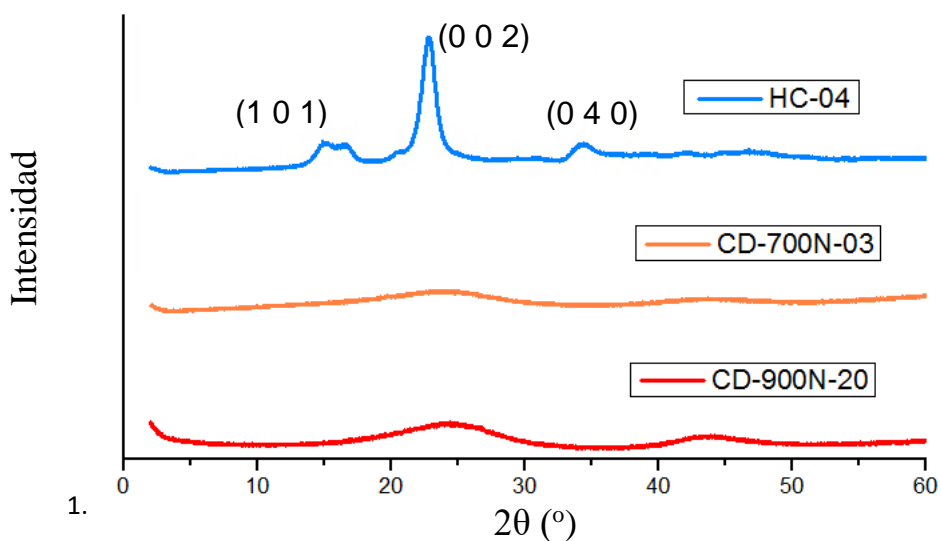


Gráfica 3: Espectros RAMAN para dos carbones duros obtenidos mediante pirólisis y para sus hidrochar de partida.

A la vista de los resultados observados, ambos materiales presentan los mismos espectros en los que se distinguen dos bandas diferentes. La banda D que se encuentra a 1400 cm^{-1} se asocia en la literatura con los diferentes defectos presentes en el material y la banda G que encontramos a unos 1200 cm^{-1} se asocia a la banda característica de los materiales grafenosos puros^[28].

4.3.4. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de Rayos X de algunas de las muestras preparadas se muestran en la gráfica 4 y se compararán con el difractograma de la celulosa.



Gráfica 4: Diagramas DRX para diferentes materiales.

La celulosa presenta tres picos característicos, las reflexiones (1 0 1) y (0 0 2) causadas por la disposición transversal de los cristalitas en la celulosa y la reflexión (0 4 0) que está relacionada con la estructura longitudinal del polímero^[29].

Se observa que cuando la celulosa se trata con HTC a 210 C (HC-04), el material resultante presenta un patrón de DRX con las mismas reflexiones que presenta el espectro DRX de la celulosa^[30], lo que indica que se ha conservado la estructura microcristalina de la celulosa y sin formar el hidrochar, siendo necesaria una mayor temperatura para su transformación en material carbonoso.

Por el contrario, las muestras pirolizadas a 700°C y 900°C ya no son cristalinas, como puede deducirse de la ausencia de reflexiones en el patrón de DRX. Estos resultados evidencian que la celulosa se ha degradado y que el tratamiento de pirólisis ha transcurrido correctamente.

4.3.5. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

Una de las principales desventajas del uso de los carbones duros como ánodos de baterías de sodio es que el primer ciclo de carga tiene asociado una baja eficiencia coulombica, lo que deriva en una disminución de los iones Na^+ activos y por tanto en una pérdida de la capacidad de la celda y diversos estudios indican la influencia del área superficial en este parámetro.

Aunque los valores óptimos para el área superficial no están claramente establecidos, en varios estudios se informa de que valores bajos son favorables para el almacenamiento de iones sodio y ayudan a mejorar la eficacia coulombica, además de evitar la descomposición del electrolito, factores que pueden causar una pérdida de capacidad irreversible significativa^[31, 32, 33].

Los resultados obtenidos para algunos de los carbones duros sintetizados se muestran en la Tabla 19.

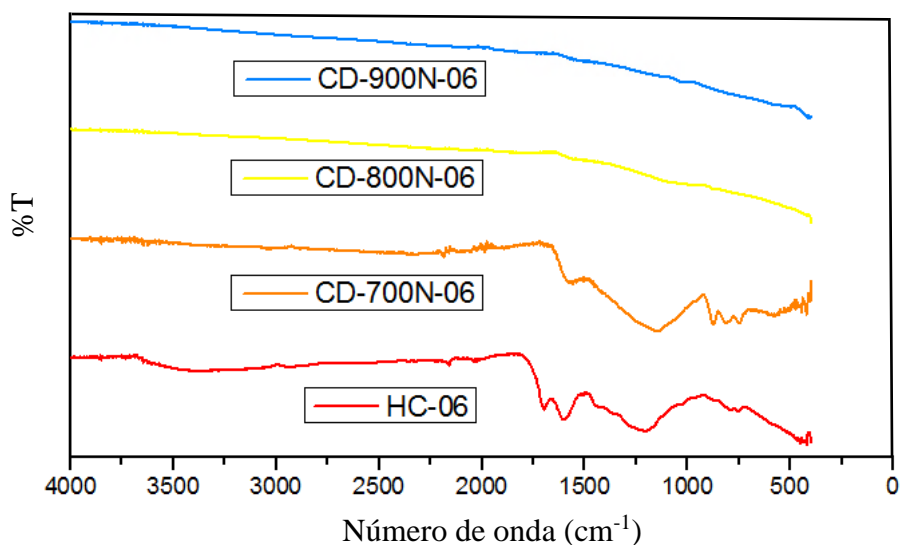
Carbón Duro	Área BET (m ² /g)
CD-700N-03	416.3
CD-800N-03	413.5
CD-900N-03	311.1

Tabla 19: Superficie BET de los carbones duros.

Estos resultados muestran que se han sintetizado carbones duros con una área superficial mucho menor en comparación con los valores que suelen presentar los carbones activos^[34], que pueden alcanzar valores de 3000 m²/g. Por tanto, los resultados obtenidos son potencialmente interesantes, aunque sería necesario un estudio más detallado de como afecta esta propiedad al uso de los carbones duros como ánodos en baterías de sodio.

4.3.6. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA FT-IR

Como se ha discutido anteriormente, el análisis FT-IR nos da información sobre diversos grupos funcionales presentes en la estructura. En la Gráfica 5 se muestran los espectros IR de los carbones duros preparados mediante un tratamiento termoquímico de pirólisis a diversas temperaturas. Estos se comparan con el espectro IR del hidrochar de partida.



Gráfica 5: Espectros de FT-IR para las muestras pirolizadas a partir del hidrochar HC-06 a temperaturas entre 700-900°C.

Analizando los espectros es posible observar cierta similitud entre el carbón duro sometido al tratamiento termoquímico de pirólisis a 700°C con el espectro del hidrochar HC-06, indicando la presencia de grupos funcionales orgánicos en la estructura de este material.

Al aumentar la temperatura a 800 o 900°C se observa que el espectro IR para ambos carbones duros son líneas prácticamente rectas, esto es indicativo de la ruptura entre los enlaces de los grupos funcionales presentes en la estructura, lo que indicaría la completa carbonización del hidrochar y su transformación en el carbón duro.

4.4. TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS A ALTAS TEMPERATURAS APLICADOS AL HIDROCHAR PARA OBTENER EL CARBÓN DURO

Por último, se estudió la posibilidad de aplicar tratamientos hidrotérmicos a temperaturas de 700-900°C al hidrochar y comparar las características del material obtenido con las características de los carbones obtenidos mediante el tratamiento de pirólisis.

Estos tratamientos, según se ha explicado, son similares a los tratamientos de pirólisis con la diferencia de que para estos tratamientos se hace pasar una corriente de agua a través del reactor.

4.4.1. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS CARBONES DUROS

Los resultados obtenidos en el análisis elemental de los carbones duros preparados mediante este proceso hidrotérmico se muestran en la Tabla 20.

Hydrochar	Temp. (°C)	Carbón duro	%C	%O	%H	%S	%N	%Cenizas
HC-01	700	CD700W-01	85,3	10,98	2,11	0,27	0,00	1,34
	800	CD800W-01	91,2	7,37	1,06	0,31	0,06	-
	900	CD900W-01	92,2	6,93	0,58	0,29	0,00	-
HC-03	700	CD700W-03	88,2	10,44	0,44	0,52	0,00	0,40
	800	CD800W-03	91,9	5,74	1,28	0,56	0,12	0,40
	900	CD900W-03	95,5	2,72	0,97	0,32	0,00	0,49

Tabla 20: Análisis elemental en porcentaje másico para los carbones duros sintetizados mediante un tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas.

Los resultados muestran que, tal como ocurrió en la pirólisis, a medida que aumenta la temperatura el porcentaje de carbono, aunque en estos casos el aumento en el porcentaje de carbono es ligeramente menor.

También se observan diferencias para los carbones duros sintetizados a la misma temperatura, pero partiendo de un hidrochar diferente. Esto indicaría una influencia de las características del hidrochar de partida en las características del carbón duro sintetizado.

Comparando los datos obtenidos para el carbón duro sintetizado mediante un tratamiento hidrotérmico con los resultados obtenidos para el carbón duro sintetizado mediante el tratamiento termoquímico de pirólisis (Tabla 14), en el que se utiliza el hidrochar HC-01 como material de partida, se observa un mayor porcentaje de carbono y menor porcentaje de oxígeno para el carbón duro obtenido mediante la pirólisis. Esto indicaría que la presencia de agua en el medio puede influir en las características del carbón duro final, especialmente en su contenido en oxígeno.

Como en el caso de la pirólisis, las cenizas presentan un porcentaje másico que no supera el 2% en ninguno de los carbones duros analizados y el análisis elemental de las cenizas (Anexo I) indica que los elementos con mayor presencia en los materiales también son aluminio, silicio y hierro.

4.4.2. RENDIMIENTO MÁSIICO DEL PROCESO

Los resultados obtenidos al calcular el rendimiento másico del proceso hidrotérmico aplicado al hidrochar HC-01 se muestran en la Tabla 21.

Hidrochar	Temperatura (°C)	Carbón Duro	Rendimiento (%)
HC-01	700	CD700W-01	39,0
	800	CD800W-01	36,2
	900	CD900W-01	32,2

Tabla 21: Rendimiento másico para el tratamiento hidrotérmico del hidrochar HC-01 a temperaturas entre 700-900°C.

Al comparar los rendimientos obtenidos para el tratamiento hidrotermal a 900°C con los resultados obtenidos para el tratamiento de pirólisis aplicados sobre el hidrochar HC-01 (Tabla 16), se observa una pequeña diferencia en los rendimientos, siendo estos algo más elevados, para la muestra sintetizada mediante el tratamiento hidrotérmico.

Así mismo, los datos muestran también que la temperatura del tratamiento también influye en el rendimiento, siendo este menor a medida que aumenta la temperatura del tratamiento.

4.4.3. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

Los resultados de área superficial obtenidos para los carbones sintetizados mediante un tratamiento hidrotérmico se muestran en la Tabla 22.

Carbón Duro	Área BET (m ² /g)
CD-700W-03	598,2
CD-800W-03	521,7
CD-900W-03	788,7

Tabla 22: Área superficial de los carbones duros obtenidos mediante un tratamiento hidrotermal a altas temperaturas.

Se observa que los valores obtenidos para estos carbones duros son mayores que los que presentan los carbones duros sintetizados mediante un proceso de pirólisis (Tabla 19), por tanto, estos serían menos adecuados para su uso en baterías de sodio.

4.5. ANÁLISIS DE LAS MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD PARA LOS DIVERSOS MATERIALES SINTETIZADOS

La conductividad es una medida imprescindible para muchos de los usos que presenta el carbón duro. En el caso de las baterías de sodio se necesitan materiales que presentan una conductividad elevada, lo que favorecerá la movilidad de los iones de sodio.

En la Tabla 23 se presentan los datos de conductividad para algunas de las muestras representativas de cada tipo de material preparado. El resto de los valores de conductividad se adjunta en el Anexo II.

Material	Resistividad (Ohmios/mm)	Conductividad (Siemens/mm)
CD900N-06	2,03E+02	4,92E-03
CD900W-06	6,15E+02	1,63E-03
CD800N-06	4,28E+02	2,34E-03
CD700N-06	1,86E+04	5,38E-05
HC-01	1,92E+10	5,19E-11
ALGODÓN	5,11E+09	1,96E-10

Tabla 23: Valores de conductividad obtenidos para diversos materiales.

Analizando la tabla se ve una diferencia clara en los valores de conductividad del algodón de partida, del hidrochar y de los carbones duros preparados por pirólisis y por tratamiento hidrotérmico a 900°C. Se puede ver que los carbones duros, independientemente del tratamiento al que han sido sometidos, presentan un valor de conductividad bastante superior en comparación con el resto de los materiales.

También se puede ver que existen diferencias en los valores de conductividad para los carbones duros en función del método de preparación utilizado. Así el valor de conductividad obtenido para el carbón duro preparado mediante un tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas presenta un valor más bajo de conductividad que el carbón duro sintetizado mediante el tratamiento termoquímico de pirólisis.

En la tabla 24 se muestran los valores de conductividad obtenidos para los carbones duros sintetizados mediante un tratamiento termoquímico de pirólisis, junto con los porcentajes de carbono y de oxígeno correspondientes a cada muestra y el valor de conductividad obtenido.

Carbón Duro	%Carbono	%Oxígeno	Conductividad (S/mm)
CA900N-05	91,0	6,26	7,48E-03
CA900N-03	97,6	0,82	6,07E-03
CA900N-06	92,6	8,77	4,92E-03
CA900N-02	95,4	2,51	4,37E-03
CA900N-04	96,4	2,33	3,16E-03
CA900N-AL	84,8	13,7	2,82E-03

Tabla 24: Conductividad de los carbones duros sintetizados a 900°C mediante el tratamiento termoquímico de pirólisis junto su composición química.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 24, no parece haber una relación directa entre la composición del carbón duro y la conductividad, por lo que probablemente estará más relacionada con la presencia de defectos en la estructura.

Lo que si parece tener cierta influencia en la conductividad del carbón duro es la temperatura de tratamiento termoquímico de pirólisis. En la Tabla 25 se muestran los valores de conductividad obtenidos a diferentes temperaturas, pero partiendo del mismo hidrochar.

Materia Prima	Temperatura	Carbón Duro	Conductividad (S/mm)
HC-06	900	CD900N-06	4,92E-03
	800	CD800N-06	2,34E-03
	700	CD700N-06	5,38E-05

Tabla 25: Valores de conductividad para diferentes carbones duros en función de la temperatura.

Analizando los resultados mostrados se observa claramente una relación entre la temperatura de tratamiento y la conductividad, disminuyendo este valor a medida que disminuimos la temperatura del tratamiento.

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en este TFM son las siguientes:

El tratamiento de carbonización hidrotérmica a temperaturas menores a 230°C no es eficaz para formar hidrochar a partir de algodón como biomas debido a que la celulosa no sufre degradación. Se ha observado también un incremento en la calidad del hidrochar a medida que la temperatura aumenta.

Por el contrario, se ha comprobado que la cantidad de agua presente en el autoclave no parece ser una variable significativa a la hora de obtener el hidrochar. Por último, se ha comprobado que es necesaria una presión elevada en este tratamiento, y no es posible obtener el hidrochar a temperaturas que rondan los 300°C a presión atmosférica en reactor abierto.

La caracterización de las muestras por diversas técnicas ha mostrado que los resultado más valiosos se obtienen mediante espectroscopía FT-IR y por análisis elemental. Mediante espectroscopía IR se ha podido seguir la evolución estructural de los materiales en función de la temperatura, y el análisis químico elemental, al determinar los porcentajes másicos de carbono y oxígeno, permite conocer si se ha formado el material deseado.

Se ha comprobado también que es posible obtener carbones duros por diferentes tratamientos térmicos a altas temperaturas aplicados al hidrochar. Se ha observado que el porcentaje de carbono final es mayor en los carbones obtenidos mediante tratamientos termoquímicos de pirólisis si se compara con los obtenidos mediante los tratamientos hidrotérmicos a altas temperaturas. En estos últimos el porcentaje másico de oxígeno es mayor, aunque su conductividad es menor.

Se ha establecido que es necesaria una temperatura mínima de 800°C para la completa degradación del hidrochar y para obtener carbones duros de calidad. Los resultados obtenidos a esta temperatura son similares a los obtenidos a 900°C, aunque los carbones sintetizados a 900°C presentan una mayor conductividad.

Como conclusión final se puede afirmar que en este TFM se ha mostrado que es posible sintetizar carbones duros partiendo de biomasa vegetal compuesta en su totalidad por algodón con una componente celulósica mayoritaria siendo las condiciones idóneas para su producción las siguientes:

- Hay que realizar un tratamiento previo de carbonización hidrotérmica a temperaturas superiores a 230°C, lo que mejora la calidad del hidrochar generado.
- Es necesario trabajar en autoclave para tener presión autógena y obtener el hidrochar.
- El hidrochar sometido a un tratamiento de pirólisis genera un carbón duro con mejores características que los carbones preparados mediante un tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas.
- La temperatura adecuada para realizar la pirólisis es de 800-900°C, lo que genera un carbón duro con un porcentaje másico de carbono muy elevado, baja superficie específica y alta conductividad, características que indican que son materiales adecuados para ser usados como ánodos en baterías de sodio.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shih C F, Zhang T, Li J and Bai C 2018 Powering the future with liquid sunshine *Joule* **2** 1925–49
- [2] Lebaka, V., 2013. Potential bioresources as future sources of biofuels production: An Overview, in: Gupta, V., Tuohy, M.G. (Eds.), *Biofuel Technol.* Springer, Berlin, pp. 223-258.
- [3] H. S. Kambo, A. Dutta / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015) 359-378
- [4] R. Gamgoum, A. Dutta, R.M. Santos, Y.W. Chiang, *Energies* 9 (2016).
- [5] X.D. Zhu, Y.C. Liu, F. Qian, C. Zhou, S.C. Zhang, J.M. Chen, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 833
- [6] Patil, S. K. R.; Lund, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. *Energy Fuels* 2011, 25 (10), 4745–4755.
- [7] Dee, S. J.; Bell, A. T. A Study of the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose Dissolved in Ionic Liquids and the Factors Influencing the Dehydration of Glucose and the Formation of Humins. *ChemSusChem* 2011, 4 (8), 1166–1173.
- [8] *Energy Fuels* 2019, 33, 9904-9915
- [9] *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 57 (2018) 15–21
- [10] *Chemical Engineering Journal* 267 (2015) 253–259
- [11] *Bioresource Technology* 205 (2016) 199–204
- [12] *Materials Letters* 74 (2012) 111–114
- [13] *Electrochimica Acta* 155 (2015) 201–208
- [14] *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 423 (2013) 104–111
- [15] *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) 673–680
- [16] X.D. Zhu, Y.C. Liu, C. Zhou, S.C. Zhang, J.M. Chen, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 969

- [17] J.W. Chung, J.W. Foppen, M. Izquierdo, P.N.L. Lens, *J. Environ. Qual.* 43 (2014) 2096.
- [18] *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 57 (2018) 15–21
- [19] *Chem. Rev.* 2015, 115, 12251–12285
- [20] *Journal of Hazardous Materials* 425 (2022) 127887
- [21] Y. Sun, P.A. Webley / *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 883–892
- [22] *Fuel* 332 (2023) 125948
- [23] *Renewable Energy* 135 (2019) 176-185
- [24] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research development on sodium-ion batteries. *Chem. Rev.* 114, 11636–11682 (2014).
- [25] Ultrafast synthesis of hard carbon anodes for sodium-ion batteries Yichao Zhena , Yang Chena,b, Feng Lia,b, Zhenyu Guoc , Zhensheng Honga,1, and Maria-Magdalena Titiricic
- [26] Zafer Çiplak, Nuray Yildiz & Ayla Çalimli (2015) Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis. Parameters for Two Different Synthesis Methods, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23:4, 361-370,
- [27] *Energies*, 2018, 11, 674.
- [28] *CARBON* 84 (2015) 479-490 Mirosława Pawlyta, Jean-Noel Rouzad, Stanislaw Duber
- [29] *CARBON* 47 (2009) 2281 – 2289 M. Sevilla* , A.B. Fuertes
- [30] *Carbohydrate Polymers* 68 (2007) 235–241 Haibo Zhao, Ja Hun Kwak, Z. Conrad Zhang, Heather M. Brown, Bruce W. Arey, Johnathan E. Holladay *
- [31] *CARBON* 76 (2014) 165 – 174 Clement Bommier a , Wei Luo a , Wen-Yang Gao c , Alex Greaney b , Shengqian Ma c , Xiulei Ji Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements

[32] C. Bommier, D. Mitlin and X. Ji, *Prog. Mater. Sci.*, 2018, 97, 170–203.

[33] C. Matei Ghimbeu, J. G´orka, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet and C. Vix-Guterl, *Nano Energy*, 2018, 44, 327– 335.

[34] *Bioresource Technology* 97 (2006) 110–115

ANEXO I

Análisis elemental de las cenizas presentes en diversos carbones duros.

Muestra	Na[%]	K[%]	Mg[%]	Al[%]	Si[%]	Fe[%]	P[%]	Cu[%]	S[%]
CD-900N-01	3,04	3,67	4,60	14,62	51,50	6,54	1,91	12,5	6,84
CD-900N-02	2,94	6,98	4,33	12,40	48,69	7,49	2,72	11,4	5,84
CD-900N-03	1,96	5,48	2,70	15,69	48,1	6,63	1,97	-	-
CD-900N-05	1,03	3,13	2,30	19,05	56,2	8,26	4,05	11,0	1,22
CD-900N-06	1,76	3,39	2,91	19,03	58,9	10,24	3,80	10,1	3,64
CD-800N-06	1,54	4,75	2,58	15,48	51,0	8,57	3,3	9,8	6,09
CD-700W-03	1,71	2,06	2,92	17,04	52,1	7,79	2,33	9,6	2,3
CD-800W-03	1,99	2,58	3,28	18,23	57,4	8,28	2,43	8,8	3,0
CD-900W-03	1,77	1,79	3,00	18,32	54,1	8,43	2,52	10,8	1,2
CD-700N-01	4,28	1,62	5,24	12,18	48,4	6,72	2,57	14,0	7,9
CD-700N-02	3,39	3,43	4,79	13,31	51,9	8,26	3,0	11,5	6,2
CD-800N-02	3,13	2,48	4,88	13,02	50,6	8,20	2,70	12,6	5,4

ICP	As(%)	B(%)	Cd(%)	Cr(%)	Co(%)	Cu(%)	Mo(%)	Ni (%)	Pb (%)	Se (%)	Te(%)	V(%)	Zn(%)
CD-900N-01	0,0	3,7	0,4	15,0	0,8	53,8	5,5	45,3	1,3	1,1	1,3	1,6	5,7
CD-900N-02	0,0	2,0	0,0	8,4	0,4	9,9	2,0	93,5	0,9	0,0	0,0	0,8	1,4
CD-900N-03	0,0	1,9	0,0	7,8	0,2	17,1	1,5	41,8	0,7	0,5	0,0	0,6	1,7
CD-900N-05	0,0	3,3	0,1	14,4	0,6	23,6	2,1	30,4	0,6	0,0	0,0	1,9	8,0
CD-900N-06	0,0	4,0	0,2	10,1	1,0	20,8	2,0	20,4	1,9	0,8	0,0	1,5	9,1
CD-800N-06	0,0	3,9	0,0	31,5	0,5	15,1	11,0	18,2	1,1	0,1	0,0	1,3	16,2
CD-700W-03	0,3	0,7	0,0	6,8	2,1	5,9	1,0	34,2	0,9	0,5	0,8	0,0	9,9
CD-800W-03	0,2	0,8	0,0	7,5	0,9	14,2	1,5	36,8	1,0	0,2	2,1	0,0	14,9
CD-900W-03	0,2	1,0	0,0	9,3	0,2	15,8	1,9	40,7	0,4	0,4	0,7	0,0	1,8
CD-700N-01	1,5	3,2	0,2	17,6	0,4	26,4	7,8	42,4	3,4	0,8	2,9	0,0	19,5
CD-700N-02	0,5	3,4	0,0	22,4	0,7	19,9	12,5	33,6	1,3	0,4	1,8	0,0	26,4
CD-800N-02	0,0	2,1	0,1	11,1	0,2	22,2	3,1	22,8	0,4	0,7	2,4	0,0	3,3

ANEXO II

Conductividad para todas las muestras analizadas.

Material	Resistividad (Ohmios/mm)	Conductividad (Siemens/mm)
CD900N-05	1,34E+02	7,48E-03
CD900N-03	1,65E+02	6,07E-03
CD900N-06	2,03E+02	4,92E-03
CD900N-02	2,29E+02	4,37E-03
CD900W-01	2,61E+02	3,83E-03
CD900N-04	3,17E+02	3,16E-03
CD900W-02	3,54E+02	2,83E-03
CD900N-AL	3,55E+02	2,82E-03
CD800N-02	3,79E+02	2,64E-03
CD800W-06	4,20E+02	2,38E-03
CD800N-06	4,28E+02	2,34E-03
CD900W-06	6,15E+02	1,63E-03
CD800W-01	7,75E+02	1,29E-03
CD700W-06	1,16E+03	8,62E-04
CD700N-06	1,86E+04	5,38E-05
CD700N-01	2,18E+04	4,59E-05
CD700W-01	6,51E+05	1,53E-06
CD700N-02	7,29E+05	1,37E-06
HT-03	2,36E+06	4,24E-07
HT-02	3,53E+06	2,83E-07
HT-01	1,03E+07	9,69E-08

HT-04	1,67E+09	5,98E-10
ALGODÓN	5,11E+09	1,96E-10
HC-04	1,04E+10	9,61E-11
HC-01	1,92E+10	5,19E-11
HT-05	3,41E+11	2,93E-12
