

36 Jornadas Nacionales de Ingeniería Química

*"Trends and Challenges in Chemical
Engineering Research"*

Zaragoza, 4-6 septiembre 2019



XXXVI
JN IQ



procesos



modelado



materiales

energía



medio
ambiente

salud



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente

Universidad Zaragoza

LIBRO DE RESÚMENES

J. Herguido, M.P. Ormad, R. Mallada, G. Gea (ed.)



Zaragoza, 4-6 de septiembre de 2019

XXXVI JORNADAS NACIONALES DE INGENIERÍA QUÍMICA

LIBRO DE RESÚMENES

Editores:

Javier Herguido Huerta
M^a Peña Ormad Melero
Reyes Mallada Viana
Gloria Gea Galindo



Servicio de
Publicaciones
Universidad Zaragoza

XXXVI Jornadas Nacionales de Ingeniería Química. Libro de resúmenes – Zaragoza: Universidad de Zaragoza: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2019. - 274 p.

Recurso Electrónico

ISBN: 978-84-16723-69-0

<https://zaguan.unizar.es/>

Editores:

Javier Herguido Huerta

M^a Peña Ormad Melero

Reyes Mallada Viana

Gloria Gea Galindo

© De los textos y las imágenes: los autores

© De la presente edición: Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza

1^a Edición, Zaragoza, 2019

Diseño de la cubierta: Javier Herguido Huerta

Maquetación: María Atienza Martínez y Noemí Gil Lalaguna

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza. Campus de San Francisco. Edificio de Geológicas, C/ Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza, España. Tel.: 976761330. Fax: 976761063.

spublica@unizar.es

<https://publicaciones.unizar.es/>

ORGANIZADOR

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

SECRETARÍA TÉCNICA

Secretaría Técnica del Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería Química de Aragón, I3A



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente: Javier Herguido Huerta (Universidad de Zaragoza)

Secretaria: Gloria Gea Galindo (Universidad de Zaragoza)

Vocales: Javier Ábrego Garrués (Universidad de Zaragoza)

Reyes Mallada Viana (Universidad de Zaragoza)

M^a Peña Ormad Melero (Universidad de Zaragoza)

COMITÉ CIENTÍFICO

Rafael Bilbao Duñabeitia (Universidad de Zaragoza)

Gloria Gea Galindo (Universidad de Zaragoza)

Javier Herguido Huerta (Universidad de Zaragoza)

Miguel Menéndez Sastre (Universidad de Zaragoza)

Reyes Mallada Viana (Universidad de Zaragoza)

M^a Peña Ormad Melero (Universidad de Zaragoza)

Jesús Santamaría Ramiro (Universidad de Zaragoza)

COMITÉ LOCAL

María Abián Vicen (Universidad de Zaragoza)
Zainab Afailal (Universidad de Zaragoza)
Beatriz Arauzo Gimeno (Universidad de Zaragoza)
Manuel Arruebo Gordo (Universidad de Zaragoza)
María Atienza Martínez (Universidad de Zaragoza)
Javier Bonet Aleta (Universidad de Zaragoza)
Cristóbal Carrillo Pinzón (Universidad de Zaragoza)
Oscar de la Iglesia Pedraza (Universidad de Zaragoza)
Paúl Durán Sánchez (Universidad de Zaragoza)
Noemí Gil Lalaguna (Universidad de Zaragoza)
Marta Lafuente Adiego (Universidad de Zaragoza)
William Andrés Mejía Galarta (Universidad de Zaragoza)
Carmen Menacho Miralles (Universidad de Zaragoza)
Raquel Raso Roka (Universidad de Zaragoza)
Joaquín Ruiz Palacín (Universidad de Zaragoza)
María Sancho Albero (Universidad de Zaragoza)
Arturo Sanz Marco (Universidad de Zaragoza)
Andrés Sanz Martínez (Universidad de Zaragoza)
Cristina Yus Argón (Universidad de Zaragoza)
Diego Zapater Bes (Universidad de Zaragoza)

PATROCINADORES Y COLABORADORES



PRESENTACIÓN

El **Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente** de la *Universidad de Zaragoza* organiza estas **XXXVI Jornadas Nacionales de Ingeniería Química**, en Zaragoza del 4 al 6 de septiembre de 2019. Representa para nosotros una gran satisfacción encargarnos de este evento por segunda vez, tras haber organizado su edición de 1999. Además, en esta ocasión coincide con el **25 aniversario** de la implantación de los estudios de Ingeniería Química en la Universidad de Zaragoza, siendo así uno de los actos que contribuyen a festejar tal efeméride.

Teniendo su origen en 1967 (Santander), desde 1980 las *Jornadas* se han celebrado anualmente como una ocasión de encuentro y debate entre los departamentos de Ingeniería Química de las diferentes universidades españolas. La temática abordada tradicionalmente ha incluido los ámbitos docente e investigador, así como el de relación con el sector industrial. Además desde 2012, patrocinado por la *Conferencia de Directores y Decanos de Ingeniería Química -CODDIQ-*, se celebra bienalmente el *Congreso de Innovación Docente en Ingeniería Química (CIDIQ)* que aborda con extensión y rigor aquellos asuntos relacionados con el ámbito docente en la Ingeniería Química. Por esto, en la última edición de estas *Jornadas* (Salamanca, 2018) se acordó la conveniencia de que pasasen a ser también bienales (alternándose con el CIDIQ) y centradas en el ámbito de la investigación.

Siguiendo esa idea, y conscientes de que la investigación en Ingeniería Química presenta un carácter cambiante, se aplica a diversas disciplinas y combina campos tradicionales con nuevas fronteras, pretendemos que en estas *Jornadas* se pueda obtener una fotografía de la notable actividad investigadora que se está llevando a cabo desde los departamentos de Ingeniería Química de nuestras universidades. Para ello, se han recogido trabajos correspondientes a las diferentes áreas temáticas de la Ingeniería Química como son, según clasificación actual AIChE: UO (operaciones unitarias, separaciones,...), RE (ingeniería de la reacción, catálisis,...), AM (análisis, modelado, simulación,...), Mat (Ciencia de materiales, superficies, polímeros,...), Bio (biotecnología, ciencias médicas,...), y Nano (nanotecnología,...).

En las *Jornadas* se clasifican los trabajos atendiendo a las tendencias (**trends**) punteras según tres grupos: **1- Procesos sostenibles**, **2- Modelado** (desde el nivel molecular al proceso) y **3- Materiales** avanzados y nanotecnologías. A su vez, se organizan los trabajos de estos grupos en los retos (**challenges**) fundamentales a los que respondan: **A- Energía**, **B- Medio ambiente**, y **C- Salud**. Se pretende visualizar de esta manera la forma de abordar desde la Ingeniería Química los nuevos retos en líneas de trabajo en auge. La inclusión de una sesión dedicada a la investigación en el sector empresarial pretende además aportar una idea de la aplicación práctica de los avances logrados.

Las *Jornadas* comienzan en el Edificio Paraninfo de la Universidad de Zaragoza. Se trata de la construcción histórica más antigua de la Universidad, destacable tanto por su monumentalidad y elevado valor artístico, como por su posición privilegiada en el centro neurálgico de la ciudad. Tienen continuidad en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA) situada en el Campus Río Ebro. Es el campus en el que se concentra la mayor parte de la actividad tecnológica e investigadora de la Universidad que, situado en la margen izquierda del río Ebro, es fácilmente accesible mediante el tranvía.

Las *Jornadas* se desarrollan en unas fechas en las que los rigores del calor suelen aflojar y pueden ser una oportunidad para, combinándolo con el trabajo, conocer mejor esta ciudad que ofrece a sus visitantes un rico patrimonio histórico-artístico, fruto de sus más de dos mil años de historia, así como unas amplias opciones de esparcimiento.

Estamos ilusionados con poder recibirlos y encantados de compartir y disfrutar unos días de actividades según el programa que presentamos.

¡Sed bienvenidos!

Javier Herguido

*Director del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente
Escuela de Ingeniería y Arquitectura*



Edificio Paraninfo – Universidad de Zaragoza



Edificio Betancourt (EINA) – Universidad de Zaragoza

TÓPICOS

Conferencias plenarias

#1/X4, #2/X4, #3/J5, #4/J5, #5/J5, #6/V6

1A: Procesos – Energía

O.1A, P.1A

3A: Materiales – Energía

O.3A, P.3A

1B: Procesos – Medio Ambiente

O.1B, P.1B

3B: Materiales – Medio Ambiente

O.3B, P.3B

1C: Procesos – Salud

O.1C, P.1C

3C: Materiales – Salud

O.3C, P.3C

2A: Modelado – Energía

O.2A, P.2A

2B: Modelado – Medio Ambiente

O.2B, P.2B

2C: Modelado – Salud

O.2C

O = Sesión oral

P = Sesión pósteres

C

ÍNDICE

CONFERENCIAS PLENARIAS

#1/X4	Procesos de Biorrefinería en desarrollo y Biorrefinería convencional.	23
#2/X4	Síntesis de nano materiales: Una nueva ingeniería de reactores.	31
#3/J5	La célula tumoral como gran reactor químico: Oportunidades de colaboración entre la Ingeniería y las Ciencias Básicas.	33
#4/J5	Separation challenges in the 21st century.	35
#5/J5	Utilización de Meta-Modelos para el Control y la Optimización de Sistemas Dinámicos.	37
#6/V6	Nuevas fronteras de la tecnología electroquímica en energía y medio ambiente.	39

1A. PROCESOS – ENERGÍA

O.1A.1	Reactor de lecho fluidizado para la producción de gas natural sintético (SNG) vía metanación de CO ₂ .	43
O.1A.2	Methane valorization in microwave-assisted structured reactors: towards gas-phase reactions inhibition.	45
O.1A.3	Gasificación mejorada de residuos urbanos para producción de biocombustibles.	47
O.1A.4	Valorización de biomasa microalgal mediante digestión anaerobia.	49
O.1A.5	Producción de bio-combustibles y productos de valor añadido mediante licuefacción hidrotermal de pericarpios de almendra.	51
O.1A.6	Obtención de aditivos para biocombustibles a partir de lignina.	53
O.1A.7	Análisis de Ciclo de Vida comparativo de sistemas Power-to-Methane con CO ₂ proveniente de centrales térmicas convencionales y con transportadores de oxígeno.	55
P.1A.1	Metanación de CO ₂ con catalizadores de Ni en lecho fijo: Minimización del gradiente térmico mediante alimentación distribuida de reactivos.	59
P.1A.2	Ongoing activities on NH ₃ conversion as a carbon free fuel.	61
P.1A.3	Digestión anaerobia de la fracción acusa del líquido de pirólisis de purines.	63
P.1A.4	Preliminary study of torrefaction of Argan's nutshells in auger reactor.	65
P.1A.5	Producción de biodiesel mediante catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas de CaO de origen orgánico.	67
P.1A.6	Combustión de biomasa sin emisión de CO ₂ en una planta de 20 kW.	69

1B. PROCESOS – MEDIO AMBIENTE

O.1B.1	Selección de la mejor tecnología para el compostaje de FORSU en plantas piloto.	73
O.1B.2	Fed-batch processes for the saccharification of orange peel waste and the production of D-lactic acid.	75
O.1B.3	Aplicación de membranas cerámicas sostenibles de bajo coste en un biorreactor de membranas.	77
O.1B.4	Utilización del proceso SIAM para el tratamiento y recuperación de recursos de aguas residuales de la industria láctea.	79
O.1B.5	Estrategias de enriquecimiento de bacterias N-damo en un biorreactor anaerobio de membranas.	81
O.1B.6	Producción de olefinas a partir de metanol: Síntesis de un catalizador, operación en lecho fluidizado y estudio de la desactivación por coque.	83
O.1B.7	Alternativas de pretratamiento del digestato procedente del purín de cerdo para la recuperación de nutrientes.	85
O.1B.8	Effects of absolute pressure and gas atmosphere during the slow pyrolysis of wheat straw pellets and wood waste biomass: a statistical approach.	87
O.1B.9	Valorización integral de biomasa agroalimentaria mediante fluidos presurizados. Estudio de caso: bagazo de cerveza.	89
O.1B.10	Transformación de biogás en biopolímeros y biometano a escala semi-industrial.	91
O.1B.11	Recuperación de fósforo del agua de retorno de la deshidratación de fangos en una depuradora de aguas residuales urbanas.	93
O.1B.12	Removal of pesticides from soils by using supercritical extraction (sce) coupled with ultrasounds.	95
O.1B.13	Eliminación de olores en plásticos post-consumo.	97
O.1B.14	Producción mejorada de biobutanol a partir de residuos lignocelulósicos: alternativas avanzadas de proceso.	99
O.1B.15	Novel CO ₂ regeneration system from room temperature ionic liquid (rtil) in chemical absorption processes using hollow fibre membrane contactors.	101
P.1B.1	Tecnología de impresión Ink-jet aplicada a la obtención de membranas de bajo coste.	105
P.1B.2	Separación de nanopartículas de dióxido de titanio para su reutilización en procesos fotocatalíticos de regeneración de aguas residuales.	107
P.1B.3	Valorización de la glicerina (subproducto de biodiésel) mediante el Procesado Acuoso a Presión (PAP): Desarrollo del catalizador y separación de los productos líquidos.	109
P.1B.4	Characterization and reactivity with O ₂ of soot samples obtained in the pyrolysis of the butanol isomers.	111
P.1B.5	Estudio comparativo de la gestión tradicional de purines versus una hipotética gestión basada en pirólisis.	113
P.1B.6	A study of the aromatic and aliphatic hydrocarbon diffusion coefficients in ionic liquids.	115

P.1B.7	Generación de bioquelatos de Zn para la agricultura, a partir de posos de café no compostados.	117
P.1B.8	Nueva tecnología de producción de biocarburantes para la recuperación de aceites de fritura y su utilización en la flota de autobuses urbanos de Sevilla.	119
P.1B.9	Valorización de grasas porcinas para la producción de biodiesel por medio de reactores de cavitación de placa de orificio simple y múltiple.	121
P.1B.10	Eliminación de fármacos de uso común en medio acuoso por adsorción sobre bagazo de caña de azúcar en modo batch.	123
P.1B.11	Influencia de la composición del medio en la producción de ácido glucónico empleando <i>Gluconobacter oxydans</i> .	125
P.1B.12	Pirólisis oxidativa de lodos de depuradora.	127
P.1B.13	Dairy cattle manure char activation by oxidation.	129
P.1B.14	Transición hacia una agricultura más eficiente en materia de carbono y nutrientes en Europa.	131
P.1B.15	Mejora de la hidroeficiencia en la industria agroalimentaria: tratamiento sostenible de efluentes salinos.	133
P.1B.16	Eliminación de contaminantes en fase acuosa mediante procesos catalíticos y tratamientos biológicos.	135
P.1B.17	Valorización de residuos orgánicos mediante carbonización hidrotermal y digestión anaerobia.	137
P.1B.18	Reformado en fase acuosa de aguas residuales industriales.	139

1C. PROCESOS – SALUD

O.1C.1	Aplicación de fangos de depuradora en suelos agrícolas: evolución de indicadores microbiológicos de contaminación.	143
O.1C.2	Evaluación de procesos en el tratamiento de aguas y fangos en EDARs para la reducción de microorganismos con riesgo sanitario y ambiental.	145
P.1C.1	Estudio termográfico del secado por atomización a escala laboratorio.	149
P.1C.2	Preparación y conservación de inóculos para la acetificación de vinagre de vino.	151
P.1C.3	Impregnación supercrítica de apósitos de carboximetilcelulosa con extracto de <i>Annona Muricata</i> .	153
P.1C.4	Magnetic classification: proofs of concept, and chemical engineering applications.	155
P.1C.5	Synthesis of ibuprofen monoglyceride in solventless medium with Lipozyme 435: A kinetic modelling analysis.	157

2A. MODELADO – ENERGÍA

O.2A.1	Thermochemical properties of hetero-atom substituted cycloalkanes.	161
P.2A.1	Numerical study on the effect of reaction conditions on the methanol yield from CO ₂ and H ₂ in a packed bed membrane reactor.	165
P.2A.2	Oxidación de H ₂ S a alta presión y su interacción con óxidos de nitrógeno (NO _x).	167
P.2A.3	Development of a new Automated Mechanism Generation Tool.	169

2B. MODELADO – MEDIO AMBIENTE

O.2B.1	Estudio de la pirólisis de ácido glutámico y determinación de su cinética química.	173
P.2B.1	Heat transfer model in a rotary kiln for the pyrolysis of biomass.	177
P.2B.2	The use of a pilot scale continuous fermentor and the response surface methodology for evaluating the effect of key factors involved in industrial acetic fermentation processes	179
P.2B.3	Study of the effect of hydrogen sulfide in combustión processes of different gas mixtures and its impact on the emission of pollutants.	181

2C. MODELADO – SALUD

O.2C.1	Molecular design of Lipid A - LBP interaction as a tool for sepsis control.	185
--------	---	-----

3A. MATERIALES – ENERGÍA

O.3A.1	Estudio de la reacción de metanación de CO ₂ con catalizadores de Ni soportado en carbones biomorficos.	189
O.3A.2	Polyoxometalates as Mo precursors for methane non-oxidative coupling on Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22 catalysts.	191
O.3A.3	Nanofibras de carbono como soporte catalítico en procesos de biorefinería.	193
O.3A.4	Síntesis de nanomateriales carbonosos mediante CCVD de CH ₄ usando catalizadores Ni-Cu soportados sobre grafito expandido.	195
O.3A.5	Electrodos avanzados para baterías de nueva generación hierro-aire.	197
O.3A.6	Catalizadores libres de metal para el cátodo de las pilas de combustible basados en materiales grafénicos dopados.	199
P.3A.1	Caracterización de las bandas de energía de semiconductores nanocristalinos empleando diversas técnicas y comparativa entre ellas.	203
P.3A.2	Influencia de la atmosfera sobre el reformado con vapor de componentes modelo del alquitrán, mediante el empleo de hidróxidos dobles laminares.	205

3B. MATERIALES – MEDIO AMBIENTE

O.3B.1	Fotocatálisis para la oxidación de COVs: Estrategias para el uso de luz visible.	209
O.3B.2	Eliminación de la actividad antibiótica de una fluoroquinolona de extenso uso farmacológico mediante fotocátalisis con ZnO modificado con Ag.	211
O.3B.3	Decontamination of Wastewater and Leachates by Magnetic Particles.	213
O.3B.4	Desarrollo de sustratos SERS para la detección de trazas en fase gas: Aplicación a la identificación de agentes neurotóxicos.	215
O.3B.5	Design and fabrication of μ -preconcentrators for chemical warfare agents sampling at trace level.	217
P.3B.1	Production of physically activated biochars from wheat straw-derived biochars: Effect of activation pressure on their textural properties.	221
P.3B.2	Interaction between surfactants and silica nanoparticles in aerobic biodegradation processes.	223
P.3B.3	Nanocristales laminares de MIL-53(Al) en membranas mixtas de PDMS para separación de CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 .	225
P.3B.4	A versatile one-pot procedure to synthesize metallic nanoclusters.	227
P.3B.5	Síntesis de sorbentes plasmónicos para su aplicación en detección de trazas en fase gas mediante SERS.	229
P.3B.6	Revalorización del PET opaco en materiales innovadores.	231
P.3B.7	Eliminación de contaminantes emergentes por oxidación avanzada con catalizadores de hierro soportados en arcillas modificadas.	233
P.3B.8	Silicatos laminares y otros materiales para separación de gases.	235
P.3B.9	Novel photosensitization of TiO_2 films and study of their catalytic activity on phenolic compounds photodegradation under solar light irradiation.	237
P.3B.10	Reducción foto-térmica de CO_2 a alcanos con catalizadores basados en TiO_2 decorados con Ni.	239
P.3B.11	Encapsulación de aditivos cosméticos en zeolitas y en otros materiales termorresistentes para su aplicación en el textil.	241
P.3B.12	Adsorción e hidrólisis de compuestos organofosforados con MOFs basados en Zr.	243
P.3B.13	Naproxen removal in synthetic and real aqueous matrices using a hybrid iron-based magnetic catalyst in catalytic wet peroxide oxidation.	245
P.3B.14	Environmental application of carbon nanospheres-supported catalysts for the removal of ciprofloxacin by catalytic wet air oxidation.	247

3C. MATERIALES – SALUD

O.3C.1	Desarrollo de sistemas microparticulados para la liberación controlada de probióticos.	251
O.3C.2	Estudio de la producción de levan para la formación de nanopartículas para el tratamiento de tumores.	253

O.3C.3	Exosomas tumorales cargados con nanoláminas de paladio para catálisis bioortogonal dirigida.	255
P.3C.1	Capacidad bactericida y antiinflamatoria de aceites esenciales encapsulados en nanofibras de policaprolactona.	259
P.3C.2	Nanopartículas de quitosano como vehículo para la liberación controlada de antibióticos.	261
P.3C.3	Producción de membranas de acetato de celulosa-levan mediante inversión de fase con CO ₂ supercrítico.	263

CONFERENCIAS PLENARIAS

#1/X4

Procesos de Biorrefinería en desarrollo y Biorrefinería convencional

J. Bilbao

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apartado 644, 48080 Bilbao, España
javier.bilbaoe@ehu.es

1. Introducción

El desarrollo tecnológico de la Bio-refinería, entendida como las diferentes rutas de valorización de la biomasa (y en particular de la biomasa lignocelulósica), para obtener combustibles y materias primas, está motivado por las políticas medioambientales para mitigar las emisiones de CO₂^{1,2}. Además, en países en vías de desarrollo y con grandes posibilidades de cultivo, la valorización de biomasa es una oportunidad para coordinar las políticas energética y agraria, y para desarrollar tecnologías propias.

Las diferentes rutas de valorización de la biomasa tienen como procesos clave: i) la fermentación; ii) la gasificación; y iii) la pirólisis rápida, cuyos productos son el bio-etanol, el gas de síntesis y el bio-oil, respectivamente. A partir de estas materias primas se puede producir, mediante procesos catalíticos, un amplio abanico de combustibles y materias primas de síntesis, obtenidas convencionalmente a partir del petróleo. Así, es bien conocido el potencial del bio-etanol como combustible y para la producción de hidrocarburos, olefinas, aromáticos^{3,4}, e H₂ (vía reformado)^{5,6}. Sin embargo, la viabilidad de la valorización del bio-etanol está condicionada al desarrollo de la tecnología de producción de azúcares fermentables desde biomasa lignocelulósica^{7,8}.

El interés de la obtención de gas de síntesis (vía gasificación de la biomasa)⁹ está asociado al creciente desarrollo de los procesos catalíticos GTL (Gas-to-Liquids), para la síntesis directa de metanol, dimetil éter (DME) e hidrocarburos (mediante síntesis Fischer Tropsch o vía metanol). El principal problema de la gasificación de la biomasa es la formación de tar (mezcla de aromáticos de entre uno y cinco anillos, y otros hidrocarburos oxigenados), cuya eliminación requiere la utilización de catalizadores, bien *in situ* (catalizadores primarios) o en un reactor dispuesto en línea con el gasificador (catalizadores secundarios)¹⁰.

Las rutas (procesos de bio-refinería) de producción de combustibles desde bio-etanol y gas de síntesis han adquirido un notable nivel de desarrollo tecnológico, con innovaciones en los catalizadores y en los reactores, pero recibe una mayor atención la ruta de pirólisis rápida de biomasa. Consiste en la descomposición térmica en ausencia de oxígeno, en unas condiciones determinadas (450-550 °C, alta velocidad de calentamiento (10³-10⁴ K s⁻¹) y corto tiempo de residencia de los volátiles (< 1 s)), con el objetivo de maximizar la producción de una fracción líquida (bio-oil) con un rendimiento del 60-75% en masa, y con un residuo sólido (char, 15-25 %), y una fracción de gases (10-20%), como subproductos^{11,12}. El interés de esta ruta reside en: i) El elevado rendimiento de bio-oil; ii) sencillez del equipamiento necesario, que facilita la deslocalización de la pirólisis; iii) alta eficiencia energética; iv) bajo impacto ambiental, y v) versatilidad del bio-oil como combustible y materia prima.¹³

Por su potencial para progresar en el desarrollo del concepto de bio-refinería a gran escala, este trabajo se ha centrado en el estado de conocimiento de las rutas que tienen la pirólisis rápida como primera etapa.

2. Rutas de Bio-refinería

En la Figura 1 se muestran las rutas alternativas para la producción de combustibles y materias primas desde biomasa, mediante pirólisis rápida: i) La utilización del catalizador *in situ* en el reactor de pirólisis; ii) la conversión de los volátiles en un reactor catalítico en línea; iii) la conversión del bio-oil (obtenido de forma deslocalizada) en un nuevo proceso; iv) la co-alimentación del bio-oil a una unidad de refinería, como la unidad FCC o una unidad de hidrogenación. La utilización de unidades ya amortizadas (como las de FCC)

y las de hidroprocesado (con menor implantación y en fase de desarrollo tecnológico) es clave para el escalado y la viabilidad económica de un proceso de Bio-refinería.

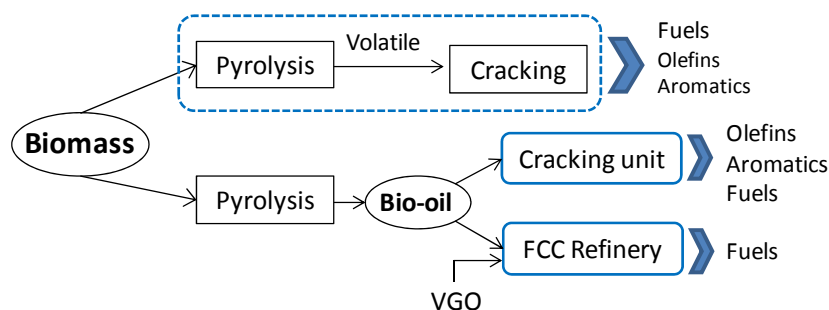


Figura 1. Producción de combustibles y materias primas desde biomasa, mediante nuevos procesos o procesos de refinería¹⁴.

2.1. Pirólisis catalítica

La pirólisis catalítica de biomasa es efectiva para eliminar oxígeno en forma de H_2O , CO y CO_2 , mediante reacciones simultáneas de deshidratación, craqueo, decarbonilación y decarboxilación¹⁵, obteniéndose un bio-oil con mejores propiedades y mayor estabilidad para su posterior valorización. Reactores como el lecho fluidizado¹⁶, y el spouted bed¹⁷ son adecuados para manejar conjuntamente dos materiales como la biomasa (cuya textura es muy irregular) y el catalizador (con mayor densidad). Atutxa y cols.¹⁸ establecieron un esquema cinético para la pirólisis de serrín con un catalizador de zeolita HZSM-5 (Figure 2), determinando los parámetros cinéticos de las etapas de pirólisis (líneas continuas) y catalíticas (líneas discontinuas). Los oxigenados del bio-oil tienen diferente reactividad y el principal objetivo es disminuir la concentración de componentes fenólicos y ácidos, mediante su conversión en aromáticos, alcoholes y cetonas, con olefinas en la corriente de gases, y minimizando la pérdida de carbono como CO_2 .

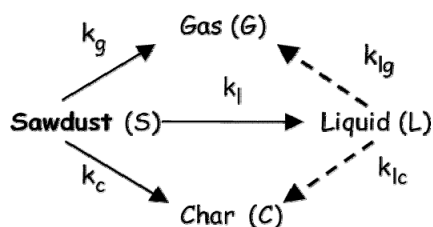


Figura 2. Esquema cinético de la pirólisis catalítica de biomasa, con un catalizador de zeolita HZSM-5¹⁸.

Además de zeolitas ácidas, se han estudiado diferentes catalizadores de óxidos metálicos de bajo coste (NiO , ZnO , CaO , MgO , Na_2CO_3/Al_2O_3), con capacidad de reducir el contenido de ácidos, mediante reacciones de cetónización y condensación aldol¹⁹. Este tema ha sido sujeto de interesantes revisiones^{20,21}.

2.2. Pirólisis-craqueo en línea

Esta estrategia permite la optimización individual de las condiciones en los reactores de pirólisis y catalítico. El reactor más utilizado para la etapa de pirólisis (que también puede incorporar un catalizador *in situ*) es un reactor fluidizado (el lecho fijo no permite la alimentación continua de biomasa). El reactor catalítico es de lecho fijo o de lecho fluidizado, el cual tiene las ventajas de la isothermicidad y facilidad de aumento de escala. El rendimiento y composición de los productos está condicionado por: i) Las propiedades del catalizador (zeolitas HZSM-5, H-Beta, HY, MCM-41, H-mordenita, H-ferrierita, sílice-alúmina, sometidas a diferentes modificaciones para mejorar su selectividad y estabilidad); ii) las condiciones (en particular la temperatura) de los dos reactores (en el intervalo 400-550 °C el catalítico) y; iii) la relación catalizador/caudal de biomasa. Se han estudiado diferentes mejoras en los catalizadores para aumentar su selectividad y estabilidad. Así, la mesoporosidad facilita el acceso de los oxigenados del bio-oil

a los centros ácidos, mejorando el rendimiento de olefinas y gasolina (C_5-C_{12})²². El elevado contenido de H_2O en el medio de reacción favorece esta formación selectiva de olefinas, al inhibir la conversión a aromáticos (vía ciclación Diels Alder), y también atenúa la formación de coque, al inhibir la formación de poliaromáticos²³. Si el objetivo es la formación selectiva de aromáticos, se consigue con catalizadores de Ni/ y Ga/HZSM-5 debido a la generación de centros Lewis y a la actividad deshidrogenante del metal²⁴.

2.3. Conversión del bio-oil

Dada la complejidad del bio-oil, constituido por H_2O (15-30% en masa) y diferentes familias de oxigenados (ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, guayacoles, siríngoles, azúcares, furanos, alquenos, aromáticos, compuestos nitrogenados y oxigenados diversos), para la comprensión de los mecanismos de reacción implicados en su craqueo se ha estudiado la reactividad de compuestos modelo de cada una de sus familias de componentes^{25,26}.

El craqueo del bio-oil se enfrenta al problema de la rápida deposición de coque, por repolimerización de los derivados fenólicos para formar lignina pirolítica. Una solución para solventar este problema es un proceso con dos etapas en línea (Figura 3)²⁷. En la primera etapa (sin catalizador) se deposita la lignina pirolítica, y los volátiles remanentes son convertidos en un reactor catalítico en línea. Con la selección del catalizador y condiciones de reacción el proceso puede dirigirse a la formación selectiva de monoaromáticos BTX²⁸, o de olefinas C_2-C_4 ²⁹. En la Figura 3 se considera la valorización de la lignina pirolítica, vía gasificación y síntesis de metanol. El metanol es un estabilizante del bio-oil en su almacenamiento (en un contenido en torno al 10%) y su co-alimentación con el bio-oil contribuye a disminuir la deposición de coque sobre el catalizador³⁰.

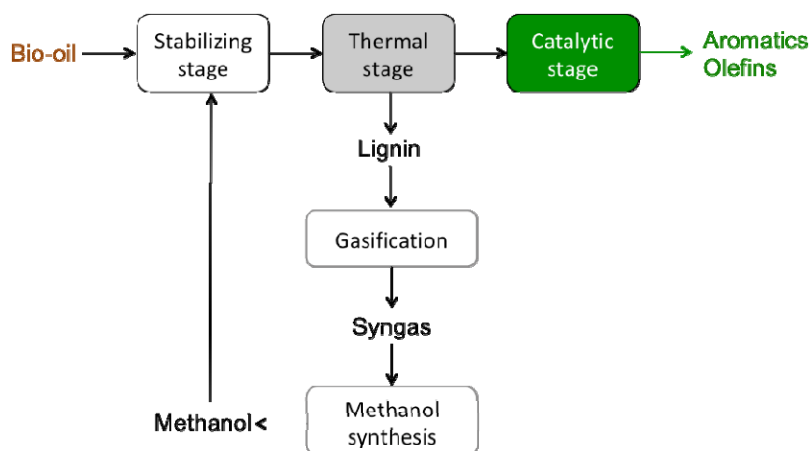


Figura 3. Proceso de dos etapas para la valorización por transformación catalítica del bio-oil completo²⁷.

Esta estrategia de pirólisis-conversión catalítica se ha desarrollado también para la producción de H_2 mediante reformado catalítico en línea de los oxigenados volátiles producto de la pirólisis³¹.

2.4. Co-alimentación del bio-oil a unidades de refinería

Dada su capacidad y versatilidad para diferentes alimentaciones, las unidades de FCC e hidroprocesado de refinería son potencialmente receptoras del bio-oil, co-alimentado junto con las corrientes habituales. La posibilidad del craqueo conjunto de oxigenados e hidrocarburos en una unidad FCC, y la sinergia de los mecanismos de craqueo, fueron señaladas por Huber y Corma³², y el interés por esta co-alimentación del bio-oil es creciente³³. En la Figura 4 se esquematiza la co-alimentación de bio-oil junto con VGO en una unidad FCC (cuya capacidad media está en torno a 50 mil barriles/día de VGO). Las unidades FCC tienen cuatro secciones: i) reactor de transporte neumático (riser); ii) separación gas-catalizador; iii) barrido con vapor del catalizador; iv) regenerador de lecho fluidizado burbujeante. Mientras que los estudios de

craqueo comentados en la Sección 2.3 se realizan por debajo de 500 °C, el reactor de la unidad FCC opera por encima de esta temperatura y con tiempos de residencia de varios segundos.

Los estudios de co-alimentación de bio-oil con VGO se han realizado principalmente con oxigenados modelo y en reactores de laboratorio de lecho fijo (tipo MAT). Los resultados revelan interacciones como:³⁴⁻³⁸ i) Transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos a los oxigenados intermedios; ii) adsorción competitiva en los centros ácidos del catalizador (preparados en base a zeolitas USY aglomeradas en una matriz mesoporosa). Los resultados de la co-alimentación son: i) Aumento del rendimiento de gases C₁-C₂ y disminución de C₃-C₄; ii) pequeñas diferencias en los rendimientos de gasolina y aceite de ciclo ligero (LCO), fuente del diésel, si bien con presencia de oxigenados (alquilfenoles) en la gasolina, así como aumento en la concentración de aromáticos; iii) la atenuación de la formación de coque en condiciones de alta concentración de H₂O.

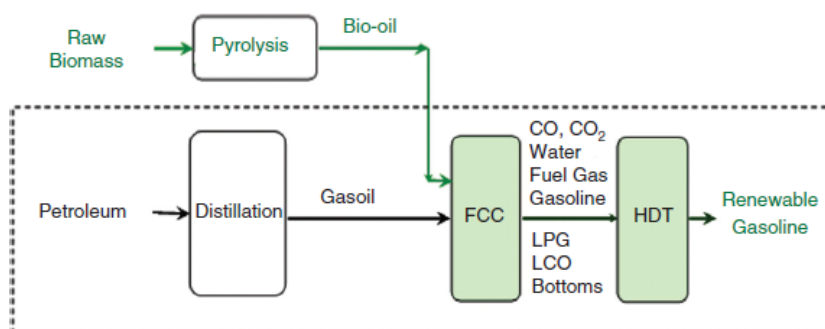


Figura 4. Co-alimentación de bio-oil a una unidad FCC de refinería.

En algunos estudios de craqueo del bio-oil completo junto con VGO, realizados en reactores MAT, se ha determinado que si bien no es de gran importancia la adecuación del bio-oil, el producido por pirólisis catalítica o el previamente tratado (envejecimiento térmico o hidrotratamiento), da lugar a mayores rendimientos de gasolina y LCO, y menor de coque³⁹⁻⁴¹. Bertero y Sedran⁴² establecen un límite para el contenido de bio-oil en la mezcla bio-oil/VGO porque con un 35% de bio-oil disminuye la conversión del VGO, disminuyen los hidrocarburos C₅-C₂₀ (gasolina y diésel) y aumenta el rendimiento de gases.

Ibarra y cols.⁴³ han comprobado con un CREC reactor que la co-alimentación de un 20% de bio-oil junto con VGO tiene las siguientes diferencias (principalmente ventajas) en los resultados, respecto al craqueo del VGO (Figura 5): i) Menor rendimiento de CO y CO₂ que en el craqueo del bio-oil, porque las reacciones de decarbonilación and decarboxilación de los oxigenados son inhibidas por el craqueo de los hidrocarburos del VGO; ii) mayor rendimiento de gasolina que en el craqueo del VGO, al atenuarse el sobre-craqueo, y menor rendimiento de coque; iii) menos aromáticos y más olefinas, naftenos e isoparafinas en la gasolina; iv) mayor actividad residual del catalizador, que es explicada por la sinergia en los mecanismos de formación de coque desde hidrocarburos y oxigenados⁴⁴.

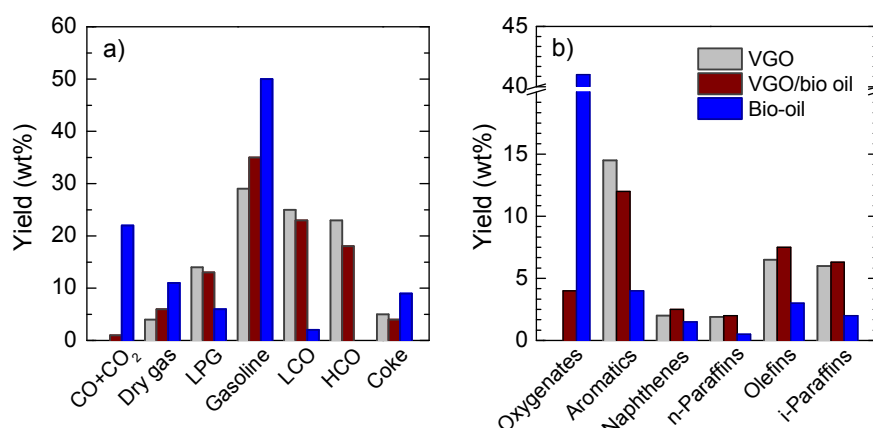


Figura 5. Comparación de la distribución de productos (a) y composición de la gasolina (b) en el craqueo de VGO, bio-oil y una mezcla VGO/bio-oil (20%). Condiciones: 500 °C; C/O, 6; 6 s⁴³.

Pinho y cols.⁴⁵ han comprobado con experimentos en planta piloto y en condiciones típicas de FCC, que para un 10% de bio-oil con el VGO, el rendimiento de gasolina es el mismo (39-42% en masa), pero que disminuye (36-38%) cuando se co-alimenta el 20% de bio-oil. Stefanidis y cols.⁴⁶ hacen hincapié en las dificultades técnicas y económicas, tanto de producción del bio-oil como en la refinería, y consideran adecuado limitar la co-alimentación al 3-5% de bio-oil, para ir aumentando a medida que se resuelvan los problemas.

El hidroprocesado del bio-oil (a alta presión de H₂) se ha estudiado principalmente con la intención de estabilizar el bio-oil y mejorar sus propiedades, para su uso como combustible, o como alimentación a la unidad FCC⁴⁷. Sin embargo, a medida que mejora el desarrollo de los catalizadores bifuncionales aumenta el interés de realizar el hidroprocesado en unidades de refinería. Así, el hidroprocesado del bio-oil, al igual que para corrientes aromáticas y sulfuradas derivadas del petróleo (como el VGO y el LCO), se concibe co-alimentando el bio-oil junto con estas corrientes a un proceso con dos etapas: i) La primera con catalizadores de metales de transición (NiMo, CoMo, FeMo, NiW) soportados en funciones de acidez débil (SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, carbón activo), buscando la deoxigenación parcial con formación de compuestos fenólicos y aromáticos, y con un craqueo limitado⁴⁸, y; ii) la segunda, en condiciones más severas (de hidrocrqueo) con catalizador de metales nobles (Ru, Pt, Pd, PtPd) soportados en zeolitas de elevada acidez (HZSM-5, HY, H-beta, HMCM-41) para la producción de combustibles de automoción⁴⁹.

3. Perspectivas y Alcance de la Bio-refinería

Los procesos de valorización de los derivados de la biomasa, y en especial del bio-oil, pueden contribuir a crear una nueva economía derivada de la biomasa. Sin embargo, las limitaciones en la disponibilidad de biomasa, muy inferior a la de fuentes fósiles alternativas al petróleo (carbón, gas natural) y el aún incipiente desarrollo tecnológico de los procesos específicos de valorización del bio-oil, son circunstancias que aconsejan considerar estos procesos en estudio como complementarios a los convencionales de la industria del petróleo.

Además, la propia pirólisis de biomasa tiene unos grandes requerimientos de energía, que puede obtenerse a partir de la valorización energética de los subproductos de la pirólisis (gas y char) o por energía eólica o de radiación solar, lo que hace aconsejable progresar en el estudio de la aplicación de estas energías renovables y mejorar las rutas de valorización del gas y del char de pirólisis, evitando su combustión y dando un valor añadido a estos subproductos.

También debe tenerse en cuenta que el bio-oil requiere de costosas etapas de acondicionamiento para cumplir los requerimientos del mercado de combustibles de los países desarrollados. Igualmente, si bien la producción de materias primas (olefinas o aromáticos BTX) desde bio-oil también ofrece perspectivas muy esperanzadoras, debe tenerse en cuenta la dificultad para desarrollar procesos específicos viables económicamente, y que estas materias primas son producidas y comercializadas en un mercado global por

la industria petroquímica. Estas circunstancias inciden en la conveniencia de centralizar la valorización del bio-oil en las unidades de refinería, que como la unidad FCC tienen una elevada capacidad y versatilidad para diferentes alimentaciones. De esta forma, las posteriores etapas de separación y acondicionamiento de las corrientes de producto se realizarían utilizando las amortizadas instalaciones de refinería.

Los resultados de la bibliografía de co-alimentación del bio-oil en la unidad FCC ponen de manifiesto que no hay limitaciones técnicas importantes hasta una concentración moderada (en torno al 10% en masa) en la mezcla bio-oil/VGO, manteniendo el rendimiento habitual de gasolina y su composición. Un factor importante a favor de esta iniciativa es que el problema de la desactivación del catalizador por deposición de coque, que condiciona otras alternativas de procesamiento catalítico del bio-oil, es resuelto en la unidad FCC por la versatilidad de su sección de regeneración. Por otro lado, la valorización del bio-oil supondría para las refinerías un progreso hacia la Refinería Sostenible, porque se reducirían sus emisiones netas de CO₂.

El hidropcesado del bio-oil en unidades de refinería, puede tener un periodo de desarrollo más largo, en paralelo con el desarrollo tecnológico de estas unidades y su adecuación para el procesamiento de corrientes residuales de refinería.

Referencias

- [1]. G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, *Appl. Catal. A: General*. 2007; 329: 120-129
- [2]. D. Carpenter, T.L. Westover, S. Czernik, W. Jablonski, *Green Chem.* 2104; 16: 384-406.
- [3]. X. Li, A. Kant, Y. He, Y. H.V. Thakkar, M.A. Atanga, F. Rezaei, D.K. Ludlow, A.A. Rownaghi, *Catal. Today* 2016; 276: 62-77.
- [4]. I. Rossetti, M. Compagnoni, E. Finocchio, G. Ramis, A. Di Michele, Y. Millot, S. Dzwigaj, *Appl. Catal. B: Environ.* 2017; 210: 407-420.
- [5]. Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2017; 74: 89-103.
- [6]. C. Montero, A. Remiro, P.L. Benito, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Fuel Process. Technol.* 2018; 169: 207-216 (2018).
- [7]. A. Althuri, L.K.S. Gujjala, R. Banerjee, *Bioresour. Technol.* 2017; 245: 530-539.
- [8]. H. Zayed, J.N. Sahu, A. Suely, A.N. Boyce, G. Faruq, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2017; 71: 475-501.
- [9]. S.K. Sansaniwal, K. Pal, M.A. Rosen, S.K. Tyagi, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2017; 72: 363-384.
- [10]. Y. Shen, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2015; 43: 281-295.
- [11]. R.E. Guedes, A.S. Luna, A.R. Torres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2018; 129: 134-149.
- [12]. J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, M. Olazar, J. Bilbao, en *Bioenergy and Biofuels*, O. Konur (Ed.), CRC Press, Florida, 2018; Cap. 6: 173-202.
- [13]. B. Valle, A. Remiro, N. García, A.G. Gayubo, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019; 94: 670-689.
- [14]. I. Hita, J.M. Arandes, J. Bilbao en *Chemical Catalysts for Biomass Upgrading*, M. Crocker, E. Santillan-Jimenez (Eds.), Wiley-VCH, 2018, Cap. 4.
- [15]. G. Yildiz, F. Ronsse, R.V. Duren, W. Prins, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2016; 57: 1596-1610.
- [16]. A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, D.Y. Murzin, *Fuel* 2008; 87: 2493-2501.
- [17]. M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, A. Barona, *AIChE J.* 2000; 46: 1025-1033.
- [18]. A. Atutxa, R. Aguado, A.G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 2005; 19: 765-774.
- [19]. S.D. Stefanidis, S.A. Karakoulis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A. Delimitis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Appl. Catal. B: Environ.* 2016; 196: 155-173.
- [20]. G. Kabir, B.H. Hameed, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2017; 70: 945-967.
- [21]. G. Perkins, T. Bhaskar, M. Konarova, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2018; 90: 292-315 (2018).
- [22]. J.R. García, M. Bertero, M. Falco, U. Sedran, *Appl. Catal. A: General* 2015; 503: 1-8.
- [23]. C. Mukarakate, J.D. McBrayer, T.J. Evans, S. Budhi, D.J. Robichaud, K. Iisa, J. Ten Dam, M.J. Watson, R.M. Baldwin, M.R. Nimlos, *Green Chemistry* 2015; 17: 4217-4227.
- [24]. M.M. Yung, A.R. Stanton, K. Iisa, R.J. French, K.A. Orton, K.A. Magrini, *Energy Fuels* 2016; 30: 9471-9479.
- [25]. A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43: 2610-2618.
- [26]. A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004; 43: 2619-2626.
- [27]. A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010; 85: 132-144.
- [28]. B. Valle, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 2010; 24: 2060-2070.
- [29]. A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010; 49: 123-131.
- [30]. A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 2009; 23: 4129-4136.
- [31]. A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy Conv. Manage.* 2018; 165: 696-719.
- [32]. G.W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007; 46: 7184-7201.
- [33]. D. Castello, L. Rosendahl, en *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, Rosendahl L. (Ed.), Woodhead Publishing, 2018: 293-317.
- [34]. G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Appl. Catal. B: Environ.* 2010; 96: 476-485.
- [35]. F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, *Appl. Catal. B: Environ.* 2010, 96: 57-66.

- [36]. D.V. Naik, V. Kumar, B. Prasad, B. Behera, N. Atheya, K.K. Singh, D.K. Adhikari, M.O. Garg, *Chem. Eng. Res. Des.* 2013; 92: 1579-1590.
- [37]. F.A. Agblevor, O. Mante, R. McClung, S.T. Oyama, *Biomass Bioenergy* 2012; 45: 130-137.
- [38]. M. Bertero, U. Sedran, *Bioresour. Technol.* 2013; 135: 644-651.
- [39]. N. Thegarid, G. Fogassy, Y. Schuurman, C. Mirodatos, S. Stefanidis, E.F. Iliopoulou, K.G. Kalogiannis, A.A. Lappas, *Appl. Catal. B: Environ.* 2014; 145: 161-166.
- [40]. L. Gueudré, N. Thegarid, L. Burel, B. Jouguet, F. Meunier, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Catal. Today* 2015; 257: 200-212.
- [41]. C. Lindfors, V. Paasikallio, E. Kuoppala, M. Reinikainen, A. Oasmaa, Y. Solantausta, *Energy Fuels* 2015; 29: 3707-3714.
- [42]. M. Bertero, U. Sedran, T. Bhaskar, M. Stöcker, R.K. Sukumaran RK, en *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, Boston, 2015; Chap. 13, 355-381.
- [43]. A. Ibarra, E. Rodríguez, U. Sedran, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016; 55: 1872-1880.
- [44]. A. Ibarra, A. Veloso, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Appl. Catal. B: Environ.* 2016; 182: 336-346.
- [45]. A.D.R. Pinho, M.B.B. de Almeida, F.L. Mendes, L.C. Casavechia, M.S. Talmadge, C.M. Kinchin, H.L. Chum, *Fuel* 2017; 188: 462-473.
- [46]. S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A.A. Lappas, en *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, John Wiley & Sons, 2017; 7: 281.
- [47]. S. Xiu, A. Shahbazi, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2012; 16: 4406-4414.
- [48]. M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, *Energy Environ. Sci.* 2014; 7: 103-129.
- [49]. M. Patel, A. Kumar, A., *Renew. Sust. Energy Rev.* 2016; 58: 1293-1307.

#2/X4

Síntesis de nano materiales: Una nueva ingeniería de reactores

J. Santamaría*, V. Sebastián

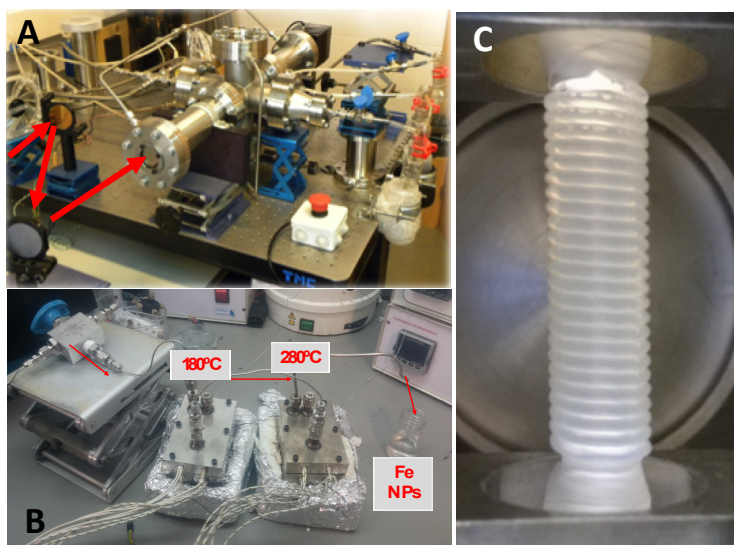
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA),
Universidad de Zaragoza

*Autor principal: jesus.santamaria@unizar.es

Resumen

Los nanomateriales presentan propiedades sobresalientes que han dado origen a multitud de nuevas aplicaciones. Con más de 9000 productos comerciales que incorporan nanomateriales en la actualidad, el impacto de la nanotecnología se extiende a todos los campos: electrónica, salud, alimentación, textil, cosmética, automoción... Sin embargo, las propiedades de los nanomateriales dependen fuertemente de sus características físicas a escala nanométrica: forma, dimensiones, composición química, presencia de grupos funcionales en su superficie, estado de aglomeración, entre otras. Estas propiedades constituyen hoy parte fundamental de las especificaciones de producto, y por tanto el diseño de los reactores que se utilicen en la producción de nanomateriales debe responder a las mismas. Esto quiere decir que el concepto de *selectividad* de reacción debe expandirse para cubrir estos aspectos, ya que son características esenciales del producto final.

La gran mayoría de los nanomateriales que vemos en las publicaciones científicas se han sintetizado en complejos procesos de laboratorio, con producciones que típicamente alcanzan unas decenas o unos cientos de miligramos por lote. Escalar la producción de estos nanomateriales manteniendo intacto el control sobre sus propiedades representa un enorme desafío en el estado del arte de la ingeniería de reactores y, de hecho, constituye actualmente uno de los principales cuellos de botella en el desarrollo de la nanotecnología.



A lo largo de esta presentación se analizarán algunos de los principales problemas en este campo y sus posibles soluciones, haciendo hincapié en el uso de nuevos tipos de reactor que permitan la producción continua de nanomateriales, manteniendo el control sobre sus características.

#3/J5

La célula tumoral como gran reactor químico: Oportunidades de colaboración entre la Ingeniería y las Ciencias BásicasC. Nieto¹, Á. González¹, M. Vega¹, A. Pandiella^{2,3}, J.J. Cruz^{2,4}, E. Martín del Valle^{1,2*}¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Salamanca² Instituto Biomédico de Salamanca (IBSAL).³ Centro de Investigación del Cáncer de Salamanca (CIC).⁴ Hospital Universitario de Salamanca.

*Autor principal: emvalle@usal.es

1. Resumen

Durante los últimos 30 años los principios de la ingeniería y la física han sido aplicados al campo de la oncología. La sinergia entre ingenieros, físicos, biólogos y químicos ha contribuido en aspectos fundamentales para el avance de la oncología. Así, han ayudado a entender el desarrollo de un tumor, su evolución, la detección precoz, así como la aparición de tratamientos más seguros y eficaces.

Son muchos los esfuerzos realizados en modelización experimental y computacional de la liberación y distribución de fármacos, cinética del ciclo celular y dinámica del crecimiento del tumor.

Durante la última década el desarrollo de materiales, la nanomedicina, y la microfluídica han contribuido de forma activa al crecimiento exponencial de la investigación en la frontera, en la interfase de la ingeniería, física y oncología.

Durante los últimos años, los hechos remarcables descubiertos a principios de los 90 por *Otto Warburg* respecto al incremento del uso de glucosa de las células tumorales respecto a las células sanas, han abierto una ventana de posibilidades pudiendo abordar la célula tumoral como un reactor químico, sensible, complejo, tremendamente inteligente pero diferente a la célula sana. Este hecho pone de manifiesto el papel relevante que el Ingeniero Químico aportará en los próximos años en el desarrollo de terapia en cáncer.

Se presentarán en esta comunicación dos estrategias potencialmente abordables para controlar la proliferación tumoral: i) modificación o alteración de la ruta de las PPP para inhibir la síntesis de bases nucleotídicas y ii) la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS).

#4/J5

Separation challenges in the 21st century

I. Ortiz

Chemical and Biomolecular Department. University of Cantabria. 39005 Santander. Spain.
ortizi@unican.es

1. Introduction

Increasing energy efficiency and the use of renewable sources, facilitating water security, environmental protection or improving the quality of life are among the great challenges of our time. Separation technologies, and especially innovative separation technologies, can push and take a step forward in the situation.

2. Increasing the efficiency in the process industry

The amount of energy used for separating chemicals is estimated between 10 and 15% of the world's total energy consumption. This situation is in part because of the ubiquity of chemicals in the modern world. For example, around two liters of crude oil per day and 30 kg of ethylene and propylene per year are processed for each person on the planet. But it is not just the scale of these processes, however, that demands energy. These examples, and essentially all bulk chemical separations of organic liquids and gases, rely on energy-intensive distillation separations. More than 80% of the energy associated with chemical separations is used in distillation and similar processes such as evaporation that rely on phase changes. Thus, purifying mixtures without using heat would lower global energy use, emissions and pollution, and open new routes to resources.

3. Increasing energy security and sustainability

If the role of new separation methods to contribute to the industry sustainability is clear the progress of membrane technology is offering relevant contributions to the widespread generation of energy from renewable sources. Fuel cells are electrochemical devices that convert directly chemical energy into electrical energy through oxidation and reduction reactions. Most of these devices are fueled with hydrogen and can be classified according to the electrolyte and operating temperature condition; the most extended FC is the PEMFC due to its advantageous characteristics such as fast and easy start and durability. The core part in a PEMFC is the MEA that is composed of the proton exchange membrane placed between two electrodes and the electrodes themselves. Continuous research on new membrane and electrode materials contributes to the development of cost-effective and high durability FC devices.

Along with the progress on membrane technology, another challenging field where membranes hold great promise is the recovery of saline gradient energy, SGE, as a renewable energy source (part of blue energy). The mixing of freshwater and seawater where rivers flows into the salty ocean releases large amounts of energy that can be used for power production. This concept was brought to light by Pattle in the earliest 1950's. Ideally the mixture between a river estuary and sea water can generate 0,8 kWhr of energy that is equivalent to a hydraulic jump of 280m. This energy efficiency would directly increase with the salinity gradient resulting from the contact with higher salinity waters. In general terms, estimated gross global potential of SGE is higher than 27.000 TWh/year and, unlike other renewable energy sources such as wind and solar energy, SGE can be generated continuously 24 hr per day and 365

days a year. A slight increase could come from the mixing of WWTPs effluents discharged to the sea.

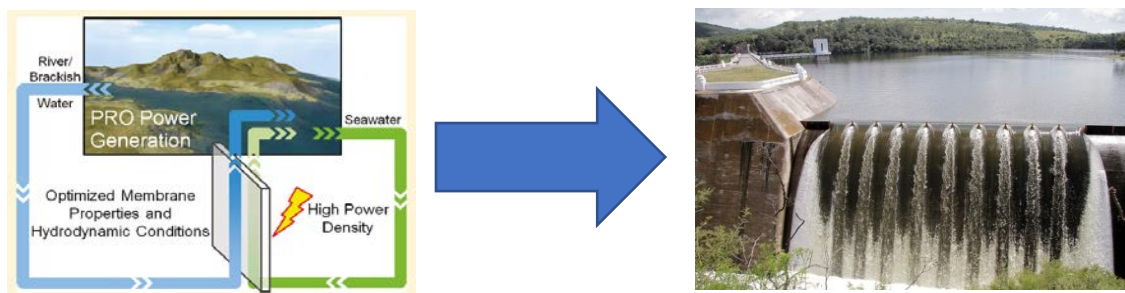


Figure 1. Harnessing energy from the salinity gradient.

4. Biomedical applications

The large growth of capabilities to fabricate nanostructured materials has opened many avenues for technological advances. Functionalized particles at the nano-scale have the ability to selectively bind to target molecules that results in expanding applications in medicine, biology and biotechnology. These particles, if synthesized with a magnetic core, MPs, facilitate their eventual separation from complex fluid media under the influence of magnetic fields. For fluids containing particles of magnetic character the use of low gradient magnetic fields to drive continuous separations has given rise to micro-magnetoforetic separations, MMFs, with a number of advantages, such as, i) contactless method for manipulation of particles, ii) It does not affect the properties of the sample solution, pH, ion concentration, Surface charge, Temperature, iii) Easy operation, low cost, simple design etc.

These advantages have awoken the interest of developing MMF devices for blood detoxification; the idea is to advance effective **alternatives** for removing disease-causing agents from blood. The presence of microbial pathogens in the blood stream triggers systemic inflammation and can lead to sepsis, which often overcomes the most powerful antibiotic therapies and causes multiorgan systems failure, septic shock and death. Indeed, some of the most recent works have addressed the use of functionalized magnetic beads for the removal of **toxic substances**, such as biotoxins, microorganisms, harmful chemicals and drugs, achieving high removal rates and very fast kinetics.

Extracorporeal blood detoxification using magnetic beads in a two-stage process has been proposed together with the first in vivo trials. First, the functionalized magnetic beads are mixed with the blood taken from the patient and selectively bind to the target toxins. Once the sequestration process is completed, in the second stage the toxin-bead complexes are magnetically separated and the resulting blood solution is returned to the patient.

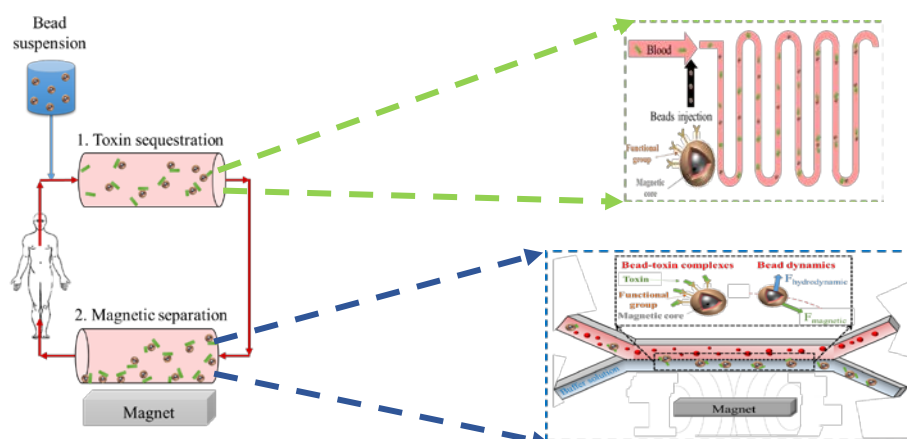


Figure 2. Extracorporeal MMF blood cleansing process.

#5/J5

Utilización de Meta-Modelos para el Control y la Optimización de Sistemas Dinámicos

A. Shokry^{1,2}, A. Espuña^{1*}¹ Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España² Departamento de Energía, Politecnico di Milano, Milano, Italia

*Autor principal: antonio.espuna@upc.edu

1. Introducción

La utilización de metamodelos en el área de la ingeniería de procesos permite ampliar los objetivos tradicionales de esta disciplina (concepción, diseño, desarrollo y operación de dichos procesos) a situaciones en las que no se dispone de un modelo basado en principios básicos (FPM) suficientemente fiable de el sistema a analizar, cosa relativamente frecuente en el caso de los procesos químicos.

De entre los procedimientos de desarrollo de metamodelos actualmente disponibles, los sistemas basados en la metodología "Kriging" y, entre ellos, el "Ordinary Kriging" (OK) resultan especialmente atractivos debido que, además de sus capacidades para aproximar sistemas complejos altamente no lineales (combinan un modelo global de la tendencia general del sistema, con una función de correlación que permite el modelado local), añaden la simplicidad conceptual de su ajuste y la capacidad de generar una estimación del margen de error esperado en la predicción.

Sin embargo, casi todos los desarrollos y aplicaciones de OK hasta el momento se han centrado en sistemas "estáticos": los pocos trabajos que hasta el momento han explorado las capacidades OK para el modelado, simulación y, eventualmente, optimización de sistemas dinámicos (Hernández y Gallivan 2008; Boukouvala et al. 2011), lo han hecho en condiciones relativamente simples: procesos sin dinámicas de orden elevado, para los que se dispone de un modelo de principios básicos (FPM) que puede ser utilizado arbitrariamente para entrenar el sistema.

Este trabajo investiga la introducción del OK al modelado dinámico de sistemas multivariable y su utilización para la predicción de una forma genérica y robusta.

2. Métodos y modelos

Considerando un sistema o proceso dinámico que tiene como entradas una serie de "variables controlantes" $U(t) = [U_{T_0}, U_{T_1}, \dots, U_{T_j}, \dots, U_{T_q}]$, $U_t \in R^{D_u}$ y siendo sus salidas $Y(t) = [Y_{T_0}, Y_{T_1}, \dots, Y_{T_j}, \dots, Y_{T_q}]$, $Y_t \in R^{D_y}$ obtenidas, o bien a partir del sistema de control del proceso real, o bien por simulación de su modelo basado en principios básicos (balances, etc. - FPM), se puede utilizar esta información como datos de entrenamiento de entrada-salida, y aplicar el método de OK para construir un conjunto de modelos (Ec. (1)) en los que cada modelo dinámico f_i aproxima el valor futuro de una salida de proceso $\hat{y}_i(t+1)$ en función de las entradas y salidas anteriores del proceso, considerando un retardo máximo específico L

$$\hat{y}_i(t+1) = f_i[\hat{Y}(t), \dots, \hat{Y}(t-L), U(t), \dots, U(t-L)], i = 1, 2, \dots, D_y \quad (1)$$

Este conjunto de modelos "de un paso", una vez entrenados y validados, puede ser utilizado para emular o predecir la evolución dinámica de las salidas del sistema, en un dominio de tiempo más grande a través de su utilización recursiva (en "múltiples pasos") predicción.

Para ilustrar la aplicación y los resultados obtenidos por este procedimiento, en este trabajo se han diferentes casos académicos, sobre los que se han aplicado también procedimientos equivalentes pero utilizando otros sistemas de metamodelado, como los basados en Procesos de Gauss (GP) y sistemas de redes neuronales artificiales (ANN). Para la comparación numérica, se han utilizando las habituales medidas de precisión, especialmente el error cuadrático medio normalizado (NRMSE por sus siglas en inglés).

3. Resultados y discusión

Por motivos de espacio, se incluyen únicamente algunos de los resultados obtenidos sobre un sistema de fermentación (fed-batch) propuesto por Galvanin et al. (2007), que se ha entrenado con datos generados a partir de una señal de control (factor de dilución y concentración de sustrato en la alimentación) que varía aleatoriamente, y sobre la que se ha incluido un ruido blanco para emular la variabilidad de la información medida.

Después del proceso de entrenamiento y su correspondiente validación, los diferentes modelos generados se han utilizado para predecir la evolución del proceso (las concentraciones de biomasa y sustrato) en un rango de más de un día (lotes de 40 horas dividido en 160 pasos de 15 minutos), obteniéndose precisiones (NRMSE) del orden de 5% (OK), 6% (GP) y 10% (ANN), respectivamente. La precisión de los diferentes resultados se puede visualizar en los gráficos siguientes (Figura 1).

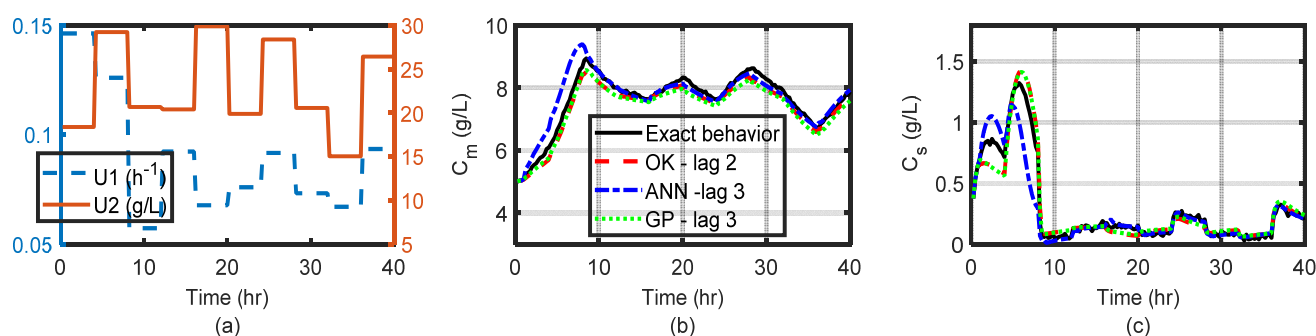


Figura 1. Señal de validación aleatoria (a) y resultados (b y c).

4. Conclusiones

Los modelos basados en OK presentan resultados claramente competitivos en cuanto a precisión y rango de aplicación frente otras técnicas de generación de metamodelos (cuando no claramente mejores), y ofrecen ventajas significativas en cuanto a la facilidad de ajuste y la estimación de calidad de los resultados. Su utilización en sistemas dinámicos, en base al esquema de interpolación recursiva, propuesto, que incluye información desfasada en el tiempo (estimación de tendencias temporales), permite plantear la aplicación de diferentes técnicas de Ingeniería de Procesos, como la monitorización, la estimación de variables ("soft-sensors"), el control predictivo, y la optimización en tiempo real, a sistemas complejos, aún sin disponer de modelos dinámicos precisos basados en primeros principios.

Agradecimientos

Los autores reconocen el apoyo recibido por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional, a través del proyecto AIMS (DPI2017-87435-R) y de la Generalitat de Catalunya (2017-SGR-0950-CEPEiMA).

Referencias

- [1]. F. Hernandez, M.G. Gallivan, "An Exploratory Study of Discrete Time State-Space Models using Kriging", *American Cont. Conf.* Washington, USA, June 11-13 2008.
- [2]. F. Boukouvala, F.J. Muzzio, M.G. Ierapetritou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50: 6743–6754.
- [3]. F. Galvanin, S. Macchietto, F. Bezzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007; 46: 871-882.

#6/V6

Nuevas fronteras de la tecnología electroquímica en energía y medio ambiente

M.A. Rodrigo*, P. Cañizares, J. Villaseñor, L. Rodríguez, J. Lobato, C. Sáez, F.J. Fernández-Morales, J. Llanos, C.M. Fernández-Marchante, E. Lacasa

Departamento de ingeniería Química, Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, España

*Autor principal: Manuel.Rodrigo@uclm.es

Resumen

La tecnología electroquímica es conocida por los importantes procesos industriales que de ella se han derivado, tales como el proceso cloro-alcálico, la producción primaria de aluminio y la producción de precursores necesarios para la fabricación del nylon. Sin embargo, su ámbito de aplicación no se limita a solo a estos procesos industriales y, continuamente, se están desarrollando aplicaciones para satisfacer las demandas de la Sociedad. En el momento actual, la gestión de la energía y la protección del medio ambiente son las principales fuentes de preocupación de la Humanidad y en ambas, la tecnología electroquímica tiene sólidos argumentos para desarrollar soluciones eficientes a los problemas actualmente planteados¹.

De esta forma, en los últimos años se han publicado miles de trabajos científicos centrados en el uso de tecnologías electroquímicas para remediar diferentes problemas ambientales, que van desde el tratamiento de suelos contaminados² hasta la eliminación de especies peligrosas en desechos líquidos industriales³⁻⁵. Incluso hoy en día, están surgiendo nuevos temas de investigación como usuarios potenciales de esta tecnología, evolucionando en campos frontera tales como la biología y la ciencia de los materiales⁶. Algo parecido ocurre con las tecnologías energéticas basadas en electroquímica cuyo estudio, refrendado también por miles de publicaciones en los últimos años, ha evolucionado desde el bien conocido mundo de las baterías clásicas a nuevos retos como son las celdas de combustible y las baterías de flujo redox, buscando no solo mayores capacidades de almacenamiento energético, sino también una mayor robustez, que permita el despegue de muchas aplicaciones para las que actualmente hay una necesidad importante⁷.

Sin embargo, a pesar de este enorme esfuerzo de investigación, el verdadero nivel de madurez tecnológica (TRL; Technology Readiness Level) para muchas de esas tecnologías es todavía muy bajo y, aunque la mayoría de ellas están etiquetadas como prometedoras, todavía están muy lejos de ser introducidas en el mercado eficientemente. Hay barreras importantes que deben eliminarse para alcanzar los TRL elevados. Algunas de ellas son científicas o tecnológicas y generan oportunidades para que los investigadores desarrollen la solución que ayuda a aumentar el TRL. Otras están relacionadas con la falta de elementos en la cadena de valor de la tecnología y generan oportunidades para los emprendedores con el fin de obtener rendimiento económico de este aumento en el TRL.

En esta comunicación, se lleva a cabo una breve descripción del estado actual de las tecnologías más relevantes que todavía están en TRL bajo, señalando las barreras que deben eliminarse para obtener la aplicación a escala completa. También se hace un repaso de las líneas de investigación que actualmente se desarrollan en nuestro grupo de investigación en estos temas y, en la medida de lo posible, del estado actual de la investigación en tecnología electroquímica en España.

En lo que se refiere a aplicaciones medioambientales, no se van a abordar tecnologías consolidadas como el uso de la electrodialisis para la desalación de aguas salobres o la utilización de la electrodeposición en metalurgia extractiva, sino que nos vamos a centrar en aquellas que realmente están suponiendo retos. En este contexto, algunos de los desafíos más importantes desde el punto de vista ambiental que se pretenden abordar desde la tecnología electroquímica incluyen:

- el uso de la electrolisis para la desinfección de aguas de abastecimiento;
- la mejora en la electrocoagulación para ser utilizada como alternativa a la coagulación química;
- la utilización de técnicas de oxidación avanzadas electroquímicas para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con contaminantes de origen antropogénico, difíciles de eliminar mediante otra tecnología;
- el tratamiento de efluentes sanitarios con el que ayudar a afrontar los graves problemas que empiezan a emerger, tales como la proliferación de super-bacterias;
- el tratamiento de efluentes gaseosos;
- la descontaminación de suelos contaminados con compuestos orgánicos; y
- la alimentación eléctrica de sistemas electrolíticos ambientales mediante tecnologías verdes con el fin de alcanzar sistemas de tratamiento más sostenibles energéticamente

En cuanto a aplicaciones energéticas, tampoco se van a describir tecnologías maduras como puedan ser las baterías alcalinas, ácido-plomo, de iones litio o Ni-HM, sino que nos vamos a centrar en los nuevos retos que se están afrontando actualmente en la investigación y que incluyen:

- el desarrollo de sistemas de conversión de energía química en eléctrica más eficientes, en particular las celdas de combustible PEM y las baterías de flujo redox;
- el almacenamiento electroquímico como alternativa para la gestión de energías verdes, particularizando en novedosos sistemas como el proceso Westinghouse;
- el escalamiento de los sistemas bioelectroquímicos, en los que se utiliza el sistema respiratorio de microorganismos para generar electricidad a partir de los sustratos que metabolizan y que, utilizados correctamente, pueden dar lugar a interesantes aplicaciones y;
- la conversión electroquímica del dióxido de carbono en especies útiles que, si bien no es un proceso energético directamente, si tiene cabida en este grupo por la importante relación CO₂-energía.

En resumen, se pretende dar una visión general de las principales líneas de desarrollo en medio ambiente y en energía de una disciplina, la ingeniería electroquímica, claramente constituyente del núcleo de la Ingeniería Química y para la que se espera un fuerte desarrollo en los próximos años, como consecuencia de las acuciantes necesidades sociales a las que debe hacer frente.

Referencias

- [1]. S. Bebelis, K. Bouzek, A. Cornell, M.G.S. Ferreira, G.H. Kelsall, F. Lapicque, C.P. de Leon, M.A. Rodrigo, F.C. Walsh, *Chemical Engineering Research & Design*. 2013; 91: 1998-2020.
- [2]. M.A. Rodrigo, N. Oturan, M.A. Oturan, *Chemical Reviews*. 2014; 114: 8720-8745.
- [3]. I. Sires, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, *Environmental Science and Pollution Research*. 2014; 21: 8336-8367.
- [4]. C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, *Chemical Reviews*. 2015; 115: 13362-13407.
- [5]. R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poullos, M.A. Rodrigo, *Journal of Environmental Management*. 2017; 195: 93-99.
- [6]. S. Mateo, P. Canizares, F.J. Fernandez-Morales, M.A. Rodrigo, *ChemSusChem*. 2018.
- [7]. H. Zamora, J. Plaza, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J. Lobato, *Chemelectrochem*. 2017; 4: 3288-3295.

1A. PROCESOS – ENERGÍA



COMUNICACIONES ORALES

O.1A.1

Reactor de lecho fluidizado para la producción de gas natural sintético (SNG) vía metanación de CO₂

A. Sanz-Martínez, I. Martínez, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña*

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: jap@unizar.es

1. Introducción

La hidrogenación de CO₂ a metano ha recibido un renovado interés de investigación en la última década debido a razones ambientales y energéticas. Pretende facilitar el almacenamiento indirecto de energía (p. ej. electricidad excedentaria), en forma de gas combustible de origen renovable, para su posterior distribución a través de la red gasista ya existente. El objetivo es producir metano, principal constituyente del *gas natural sintético (SNG)*, usando como materias primas hidrógeno electrolítico y CO₂ procedente del biogás¹.

La reacción principal en el proceso de metanación de CO₂ es:



Otras reacciones laterales que frecuentemente la acompañan son las siguientes:



La mayor parte de los catalizadores descritos en la literatura consisten en especies metálicas soportadas sobre Al₂O₃. Entre ellas, el níquel y el rutenio son las más utilizadas por su buen desempeño².

La elevada exotermicidad de la reacción de *Sabatier* (r.1) determina el tipo de reactor (para prevenir la generación de puntos calientes) y el rango de temperaturas de trabajo (250-400 °C). De acuerdo al equilibrio termodinámico, temperaturas superiores a 400 °C favorecen la generación de subproductos como el CO (r.2). Éste podría competir con el CO₂ y reaccionar con el H₂ (r.3). La generación de CO también promovería eventualmente, la desactivación del catalizador por coquización (reacción de *Boudouard*, r.4).

2. Experimental

Se han sintetizado tres catalizadores soportados sobre γ-Al₂O₃ (200 m²/g, *Puralox*) mediante impregnación a humedad incipiente: dos mono-metálicos (10%^{wt}Ni y 3%^{wt}Ru) y uno bi-metálico (7,5%^{wt}Ni-2,5%^{wt}Fe). Como precursores se han empleado Ni(NO₃)₃·6H₂O, RuCl₃·3H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O respectivamente (*Sigma-Aldrich*). Los tres catalizadores fueron caracterizados por BET, XRF, TPR y XRD.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica en dos reactores diferentes: *lecho fijo (FBR)* y *lecho fluidizado (FLBR)*. Con objeto de compararlos, el tiempo espacial se mantuvo constante en ambas configuraciones, correspondiéndose a un valor de $W/q_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$. El efecto de la temperatura se analizó en el intervalo 400-250 °C, en detrimentos de 25 °C. La alimentación estaba constituida por H₂ (presión parcial de 0,72 bar) y CO₂ (0,18 bar). Adicionalmente, en todos los experimentos se utilizó Ar (0,05 bar) como inerte y N₂ (0,05 bar) como patrón interno. El caudal total alimentado fue de 250 mL(STP)/min en el FBR, y de 300 mL(STP)/min en el FLBR (correspondiendo éste a 1,8 veces la velocidad de mínima fluidización de los catalizadores).

Se ha comparado también la actividad catalítica de las fases metálicas (Ni, Ru y Ni-Fe) en experimentos en FLBR con la misma cantidad total de éstas (según XRF) en el lecho. Como ejemplo, la W/q_0 para el catalizador de Ni fue $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL(STP)}^{-1}$.

Los catalizadores de Ni y Ni-Fe se activaron con H_2 (0,5 bar) (500 °C durante 2h), mientras que el de Ru se activó 'in-situ' usando la alimentación convencional (400 °C durante 4h) (*activación reactiva*) [3].

3. Resultados y discusión

El reactor de lecho fijo ofrece rendimientos experimentales a CH_4 más altos que el lecho fluidizado (Figura 1). Ello corresponde al mejor contacto reactivo-catalizador atribuible a estos reactores de flujo tipo pistón. La reacción se encuentra bajo control cinético. Un aumento de la temperatura de reacción se traduce en una mayor cinética y, como consecuencia, un mayor rendimiento (efecto contrario al que determina el equilibrio termodinámico). Las tendencias son similares para todos los catalizadores.

La Figura 2 muestra los resultados del estudio comparativo de actividad catalítica entre níquel y rutenio en FLBR. Se observa un comportamiento estable a lo largo del experimento sin ningún indicador de desactivación. El máximo de conversión (~62%) se tiene a 400 °C para el catalizador de Ru, presentando éste valores de conversión de H_2 siempre superiores a los ofrecidos por el níquel. Los valores experimentales de conversión de CO_2 e H_2 y rendimiento a CH_4 son similares en todos los casos de acuerdo a la relación estequiométrica prevista por (r.1).

Bajo las condiciones testeadas, no se han detectado otros subproductos gaseosos tales como el CO (límite de detección del sistema de análisis en el rango de 50 ppm).

La estabilidad del proceso en ambas configuraciones se determinó mediante la realización de experimentos de larga duración (~7 h) a diferentes temperaturas (300 y 400 °C).

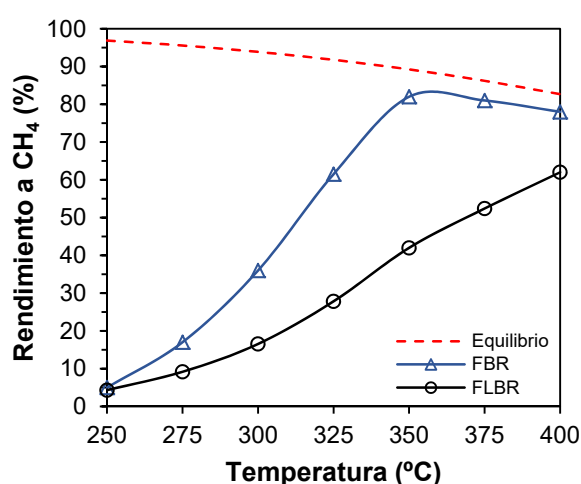


Figura 1. Estudio de la configuración de reactor (FBR y FLBR) en términos de rendimiento a CH_4 con el catalizador de Ru [$H_2:CO_2=4:1$; $W/q_0=2 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}(\text{STP})^{-1}$].

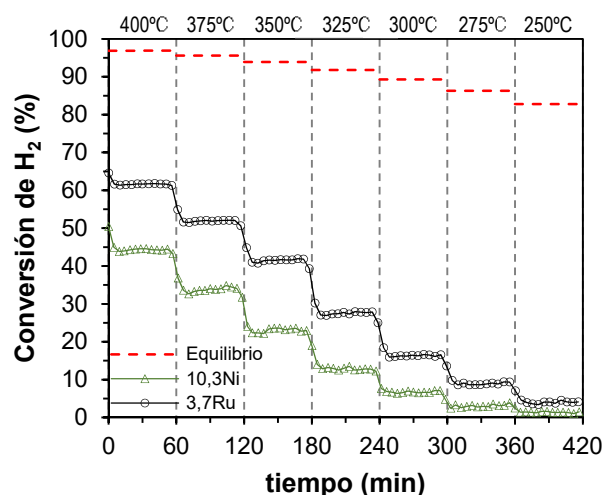


Figura 2. Efecto de la temperatura y fase activa (10,3%^{wt}Ni ó 3,7%^{wt}Ru) en FLBR [$H_2:CO_2=4:1$; $W/q_0^{(Ni)}=7,2 \cdot 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}(\text{STP})^{-1}$ ó $W/q_0^{(Ru)}=2 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}(\text{STP})^{-1}$].

4. Conclusiones

El reactor de lecho fluidizado se presenta como una alternativa adecuada para la producción de SNG mediante la reacción de *Sabatier*. Aunque conduce a menores rendimientos que los logrados en lecho fijo, mejora el control de la temperatura evitando la aparición de puntos calientes, que a la larga causarían la pérdida de actividad. Los sólidos muestran una alta estabilidad tanto mecánica como catalítica. Además, se ha verificado la mayor actividad del rutenio frente al níquel en la reacción de metanación de CO_2 .

Referencias

- [1]. M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A.M. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renew. Energy*. 2016; 85: 1371-1390.
- [2]. M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chem*. 2015; 17: 2647-2663.
- [3]. P. Durán, I. Esteban, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña, *Proceedings of the European Hydrogen Energy Conference (EHEC2018), Málaga (Spain)*. 14-16 March 2018; 243-244.

O.1A.2

Methane valorization in microwave-assisted structured reactors: towards gas-phase reactions inhibition

I. Julian*, J.L. Hueso, R. Mallada, J. Santamaría

Institute of Nanoscience of Aragon (INA) and Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza (Spain)

Institute of Materials Science of Aragon (ICMA) and Spanish National Research Council (CSIC), Zaragoza (Spain)

*Main author: ijulian@unizar.es**1. Introduction**

Natural gas is currently being considered as one of the most promising alternatives to crude oil for the production of chemical feedstocks of interest for the petrochemical industry to fabricate polymer and other advanced materials. Since methane is the main component in these gas complex mixtures, the proper activation and selectivity enhancement of this molecule towards added-value chemical precursors remains as a remarkable challenge of great interest since the severe reaction conditions required for this activation are likely to cause degradation of the reaction products. Oxidative (MOC) and non-oxidative (MNOC) methane coupling are two promising routes to directly convert natural gas into more valuable hydrocarbons in one-step catalytic process. However, their industrial implementation is still hindered by the relative low methane conversion and selectivity towards the products of interest as well as by the limited stability of the process derived from catalyst coking.

Both MOC and MNOC processes involve heterogeneous (gas-solid) and homogeneous (gas-gas) pathways. Gas phase secondary reactions are somehow undesired as they limit the selectivity towards the products of interest: C_2 and/or aromatics. Concretely, the gas phase interaction of methyl radicals with oxygen promotes CO_x and H_2O formation in MOC whereas the gas phase coupling of methyl radicals and light aromatics generates polyaromatics, i.e. coke precursors, in MNOC.

In the frame of the H2020 European Project ADREM (Adaptable Reactors for Resource- and Energy-Efficient Methane Valorization)¹, the present work reports the use of microwave-assisted reactors coupled with structured catalysts as an approach to enhance the methane conversion process towards C_{2+} species (Figure 1). In order to establish a temperature gradient between the catalyst surface and a comparatively colder gas-phase, the active metal oxides in case of MOC (Li/MgO, Sr/La₂O₃ or Mn/Na₂WO₄/SiO₂) and the metal-supported zeolites in case of MNOC (Mo/ZSM-5, Mo/MCM-22) were coated on structured SiC monoliths. This catalyst configuration has been already proposed in previous studies.^{2,3}

2. Experimental

Experimental tests were conducted in a cylindrically-shaped monomodal TE₁₁₁ resonant cavity similar as that described by Julian et al.⁴ The samples were confined within non-absorbing quartz tubes and heated by a 110 W microwave generator with frequency span self-tuning to control the heating rate and the sample temperature. Thermal and digital cameras, as well as a pyrometer were attached to the lateral cavity holes to measure the temperature distribution along the monoliths.

MNOC tests were performed on 4%Mo/ZSM-5-23 @ SiC structured catalysts using the following inlet gas compositions, reaction temperatures and spatial velocities: $CH_4:N_2 = 3:1 - 4:1$, $T = 650\text{ }^{\circ}C - 750\text{ }^{\circ}C$, $GHSV = 1500 - 6000\text{ h}^{-1}$. The change in the dielectric material properties as a result of the formation of coke could be controlled by the auto-tuning cavity keeping a constant reaction temperature along the time on stream. MOC tests were performed using, typically, $CH_4:O_2:Ar = 3:1:x$, $T = 550\text{ }^{\circ}C - 850\text{ }^{\circ}C$ and $GHSV = 1000 - 21000\text{ h}^{-1}$.

3. Results and discussion

Herein, it has been found that this gas-solid temperature gap induced by microwave radiation enhanced the catalyst surface processes while inhibiting gas-phase reactions for both MOC and MNOC. As a result: 1) the formation of hard coke (derived from polyaromatics) was partially inhibited leading to lower catalyst deactivation in the MNOC process; 2) the selectivity towards coupling products (ethane and ethylene) was enhanced in the MOC process.

4. Conclusions

Microwave-assisted heating of structured catalytic reactors promoted a selectivity shift towards the products of interest in methane valorization processes (i.e. methane oxidative and non-oxidative coupling) as a result of the partial inhibition of the undesired gas-phase reactions.

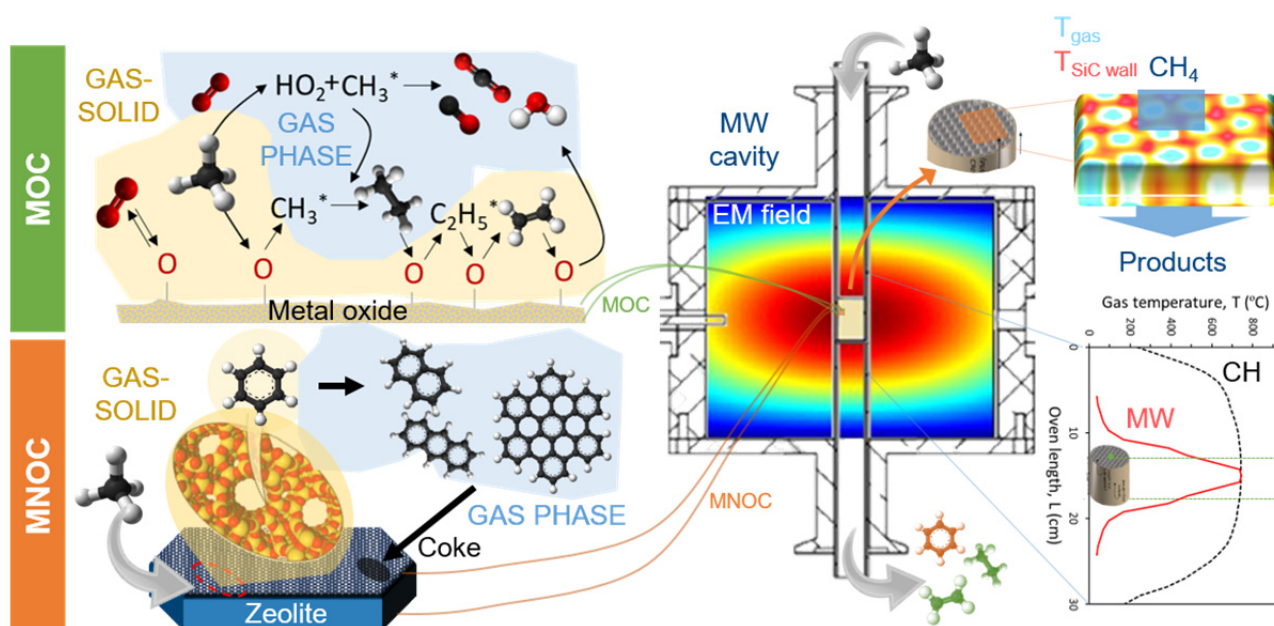


Figure 1. Scheme of the reaction mechanism for MOC and MNOC processes illustrating heterogeneous (G-S) and homogeneous (G-G) contributions. Electromagnetic field distribution within a TE111 microwave resonator. Detail of gas-solid temperature differences at the channels of a SiC monolith. Gas temperature profile along the axial position in the reactor under microwave (MW) and conventional heating (CH).

Acknowledgement

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 636820.

References

- [1]. Link to ADREM webpage: <https://www.spire2030.eu/adrem>.
- [2]. A. Ramirez et al., *Chem. Eng. J.* 2017; 316: 50-60.
- [3]. A. Ramirez et al., *Sci. Adv.* 2019; 5: eaau9000.
- [4]. I. Julián et al., *Chem. Eng. J.* 2018. In press (DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.150).

O.1A.3

Gasificación mejorada de residuos urbanos para producción de biocombustibles

I. Martínez*, G. Grasa, M.S. Callén, J.M. López, R. Murillo

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Departamento de Energía y Medio Ambiente, Instituto de Carboquímica (CSIC), Zaragoza (Spain)

*Autor principal: imartinez@icb.csic.es**1. Introducción**

La generación de residuos sólidos urbanos (RSU) así como su gestión constituyen uno de los principales problemas a los que se enfrenta la sociedad actual. La gasificación de estos residuos con vapor se plantea como una alternativa de valorización termoquímica para poder producir biocombustibles a partir de los mismos. De todos los procesos de gasificación, la gasificación indirecta en presencia de CaO cuenta con un gran potencial en el ámbito de producción de biocombustibles¹. En este proceso, se alimenta CaO al gasificador junto con el combustible. De esta manera, el CaO reacciona con el CO₂ generado en la gasificación aportando así parte de la energía necesaria en la gasificación mediante la reacción exotérmica de carbonatación del CaO, lo que permite operar el gasificador de forma adiabática y a una temperatura menor que en el proceso de gasificación indirecta convencional (i.e. utilizando olivina o arena). El potencial de este proceso radica en la posibilidad de ajustar la composición del gas de síntesis obtenido controlando la cantidad de CO₂ separado en el gasificador mediante la temperatura, la cantidad de CaO alimentada al reactor de gasificación así como mediante la capacidad de absorción del CaO utilizado². El objetivo de este trabajo es estudiar la gasificación de la fracción orgánica de un residuo urbano con CaO en un reactor de lecho fluidizado de 50 kW térmicos, analizando la composición del gas de síntesis obtenido al variar la cantidad de CO₂ separado, la conversión de la biomasa y la generación de alquitranes.

2. Experimental

Los experimentos se han realizado en la planta piloto de gasificación que se representa en la Fig.1. Esta planta consiste en un reactor de lecho fluidizado (i.e. 3 m de altura, 0.2 m y 0.15 m de diámetro interno en la zona superior e inferior, respectivamente) que cuenta con dos alimentadores independientes para la biomasa y el CaO. El reactor cuenta con cinco resistencias eléctricas situadas a lo largo de toda la altura del mismo que se utilizan durante el calentamiento. La altura del lecho de sólido (i.e. 0.55 m) se controla mediante una salida lateral, a través de la cual se recoge sólido en un depósito del que se toman muestras durante el experimento. La composición del gas (H₂, CH₄, CO y CO₂) se mide mediante un analizador de gas en continuo situado aguas abajo del filtro (ver Fig.1), mientras que la presencia de otros compuestos (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, H₂S, COS, etc..) se determina mediante cromatografía de gases. Para el análisis de alquitranes, se dispone de un sistema de muestreo entre el primer y segundo ciclón (no representando en Fig.1) que consiste en una serie de borboteadores con 100 ml de isopropanol en dos baños a distinta temperatura (i.e. 20 °C y -20 °C)³. La biomasa residual utilizada tiene la composición indicada en la Tabla 1 y un poder calorífico de 12.8 MJ/kg. Destaca su elevado contenido en ceniza, que se compone principalmente de Ca y Si (i.e. casi en un 37% en peso). El material de CaO utilizado se ha obtenido a partir de la calcinación de una caliza con un contenido en CaO (en el calcinado) superior al 98% en peso.

Tabla 1. Composición de la biomasa utilizada.

Análisis inmediato [% en peso]		Análisis elemental [% en peso]	
Humedad [%]	5.9	C [%]	34.8
Cenizas [%]	32.2	H [%]	4.4
Volátiles [%]	55.4	N [%]	1.7
Carbono fijo [%]	6.6	S [%]	0.3

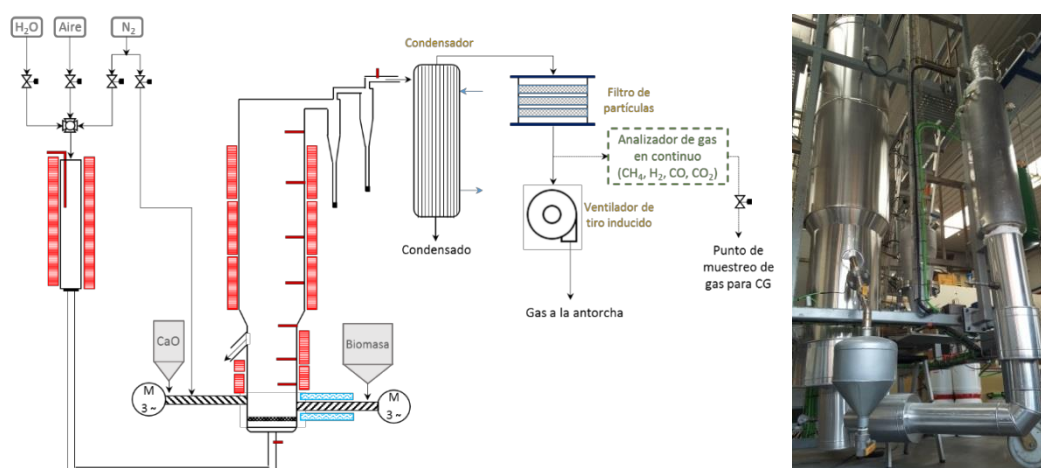


Figura 1. Esquema y fotografía de la planta de gasificación de 50 kW térmicos situada en el Instituto de Carboquímica (CSIC).

3. Resultados y discusión

En los experimentos realizados se modificó la proporción entre el flujo de CaO y de biomasa alimentados al reactor (en un rango de 0.4 a 0.8 kg CaO/kg biomasa) para una relación vapor/biomasa fija, correspondiente a un ratio molar H_2O/C en la biomasa de 1.5. Además, con el fin de evaluar el efecto en la composición del gas y la formación de alquitranes, se realizó un experimento con una menor relación CaO/biomasa (i.e. 0.3 kg CaO/kg biomasa) y menor cantidad relativa de vapor (i.e. relación molar H_2O/C igual a 1). Como consecuencia de estas condiciones de operación, la temperatura del gasificador se estabilizó entre 620 y 705 °C. Con el fin de evaluar la idoneidad del gas de síntesis obtenido para un proceso posterior de síntesis de un biocombustible sin necesidad de una etapa intermedia de acondicionamiento, se determina el valor del módulo M que se calcula como la relación molar entre H_2 , CO y CO_2 en el gas de síntesis como $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$.

Los mayores valores del módulo M, correspondientes a un gas de síntesis con un contenido en H_2 de 67 vol.% (base seca sin N_2) y de CO y CO_2 ligeramente inferior a 9 vol.% (base seca sin N_2), se obtuvieron para las condiciones en las que el porcentaje de separación de CO_2 era máximo. Estas condiciones se correspondieron con la mayor de las proporciones CaO/biomasa para la mayor relación vapor/biomasa. Por el contrario, valores del módulo M cercanos a 2 (que serían adecuados para una síntesis posterior de dimetiléter), necesitan un menor porcentaje de CO_2 separado en el reactor, condiciones que se alcanzan con la menor de las proporciones CaO/biomasa al reactor y el menor ratio vapor biomasa. En este caso, la concentración de H_2 , CO y CO_2 en el gas de síntesis fue 52, 7 y 8.8 vol.% (base seca sin N_2), respectivamente. Con respecto a la formación de alquitranes, los valores gravimétricos obtenidos (tras evaporar el disolvente en rotavapor a temperatura ambiente) oscilaron desde 17-25 g/Nm³ para los experimentos a mayor temperatura en el reactor (al menos 680 °C) y con suficiente CaO en el lecho, hasta valores máximos de 43 g/Nm³ cuando la temperatura del reactor era baja o no se alimentaba suficiente CaO al gasificador.

4. Conclusiones

En este estudio se muestran los resultados obtenidos en la gasificación de un residuo urbano en presencia de CaO empleando vapor como agente gasificante, demostrándose la posibilidad de obtener un gas de síntesis con una composición muy diferente adecuada para la síntesis posterior de diferentes tipos de biocombustible o para producir gas con un contenido en H_2 elevado, cercano al 70 vol.% (base seca).

Referencias

- [1]. G. Soukup, C. Pfeifer, A. Kreuzeder, H. Hofbauer. *Chem. Eng. Technol.* 2009; 32(3): 348–54.
- [2]. I. Martínez, M.C.Romano, *Energy*. 2016; 113: 615-30.
- [3]. J.P.A. Neeft. Rationale for setup of impinger train as used in the technical specification of sampling and analysis of tar and particles in the product gases of biomass gasification. Technical background document. SenterNovem (The Netherlands) convenor of CEN BT/TF 143, January 2005

O.1A.4

Valorización de biomasa microalgal mediante digestión anaerobia

B. Villajos, J.D. Marín-Batista, M. Tobajas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, M.A. de la Rubia*

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

Autor principal: beatriz.villajos@estudiante.uam.es**1. Introducción**

En la actualidad, los tratamientos biológicos que emplean lodos activos, constituyen la tecnología con mayor implantación para el tratamiento de aguas residuales. Este proceso resulta eficiente en la eliminación de materia orgánica y nutrientes. No obstante, presenta un balance de energía negativo dada la necesidad de aeración del sistema. Por ello, como alternativa a este proceso, se desarrolla el uso de cultivos mixotróficos de microalgas-bacterias, que se caracterizan por la sinergia entre la generación y consumo de O_2 y CO_2 . Además, las microalgas cosechadas de los fotobiorreactores, pueden ser valorizadas mediante digestión anaerobia. Sin embargo, la producción de biogás es relativamente baja debido a la rigidez de la pared celular de la biomasa microalgal que, durante la hidrólisis (primera etapa de la digestión anaerobia), no permite acceder a los compuestos del interior celular. Por ello, se plantea el uso de otras tecnologías que permitan la ruptura de la pared celular y que por tanto permitan valorizar toda la materia presente en la biomasa.

La carbonización hidrotermal (HTC) es un tratamiento térmico en base húmeda a temperaturas suaves de (180-280 °C) por el que se obtiene una fracción sólida denominada hidrochar y como subproducto una fracción líquida (FL) con un alto contenido en carbono. El hidrochar obtenido se puede usar como combustible sólido, mientras que la FL presenta características ideales para la digestión anaerobia, como una alta demanda química de oxígeno (DQO) y concentración de nutrientes¹. El objetivo de este estudio consiste en evaluar la viabilidad de la digestión anaerobia de la fracción líquida de la carbonización hidrotermal a partir de biomasa microalgal.

2. Experimental

La biomasa microalgal procede de un fotobiorreactor con un cultivo mixotrófico de microalgas y bacterias que tratan aguas residuales de purines de cerdo diluidos al 90% en agua. El HTC de las microalgas (180, 210 y 240 °C y 1 h) se realiza en un recipiente a presión ZipperClave® de acero inoxidable calentado eléctricamente. Las características de la fracción líquida del HTC recuperada por centrifugación y filtración (0,45 μm) y de la biomasa microalgal sin tratamiento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las microalgas y fracciones líquidas.

Parámetros	Microalgas	FL 180	FL 210	FL 240
ST ($g L^{-1}$)	65,9 \pm 3,5	34,8 \pm 0,7	26,5 \pm 0,6	25,1 \pm 0,8
SV ($g L^{-1}$)	57,9 \pm 2,5	33,8 \pm 0,5	24,5 \pm 0,6	23,1 \pm 0,8
DQO ($g L^{-1}$)	2,5 \pm 0,2	26,8 \pm 0,1	22,3 \pm 0,1	22,8 \pm 0,1
pH	5,7 \pm 0,1	6,1 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,7 \pm 0,1

Por otro lado, para llevar a cabo los ensayos de digestión anaerobia se utilizó como inóculo un lodo anaeróbico granular procedente de un digestor industrial que trata aguas residuales de cervecera bajo condiciones mesofílicas (35 °C), con un contenido de sólidos totales (ST) de $57,5 \pm 1,4 g L^{-1}$ y de sólidos volátiles (SV) de $46,3 \pm 1,7 g L^{-1}$.

Para la caracterización de las muestras, se llevaron a cabo análisis de ST, SV, DQO y nitrógeno amoniacal ($N-NH_3$) de acuerdo a los métodos estándar APHA (1998). Por otra parte, la alcalinidad parcial y total se

midieron por titulación a 5,75 y 4,3, respectivamente. Los ácidos grasos volátiles (AGV) de C₂ a C₇ y la composición de biogás (CH₄, H₂ y CO₂) se analizaron mediante cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

Las FL obtenidas tras la carbonización hidrotermal mostraron una menor concentración de ST y SV que la biomasa microalgal sin tratar (Tabla 1), principalmente debido a que el HTC degrada la envoltura celular de la misma dejando salir los componentes celulares. Por lo tanto, las FL presentan una mayor DQO y pH que la materia de partida.

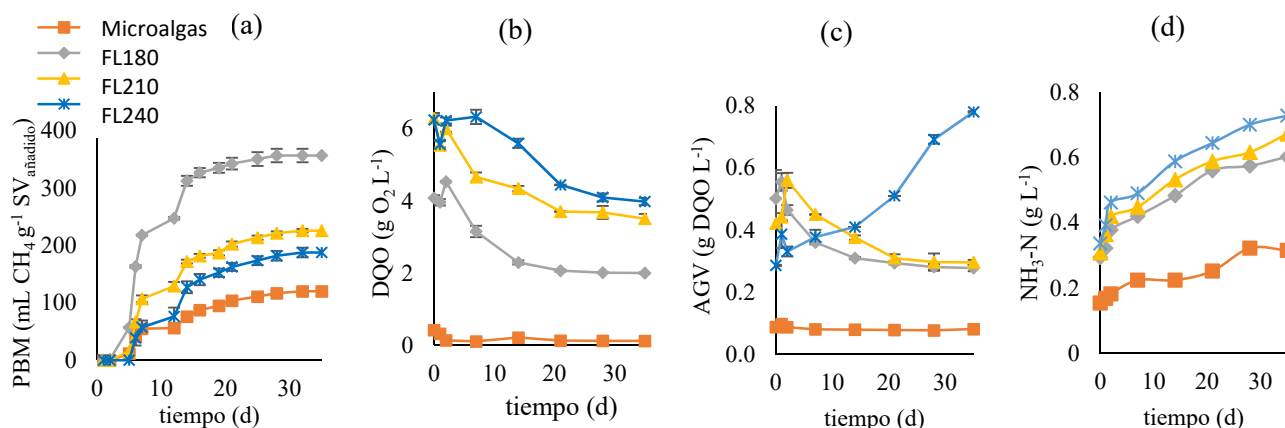


Figura 1. Evolución temporal de producción específica de metano (a), DQO (b), AGV (c) y nitrógeno amoniacal (d).

La Figura 1a muestra la evolución temporal del potencial de biometanización (PBM) durante los 35 días del ensayo de digestión anaerobia. La biomasa microalgal produjo el PBM más bajo (120 ± 8 mL CH₄ g⁻¹ SV) debido a su menor concentración de DQO (Fig. 1b). El PBM más alto de 356 ± 4 mL CH₄ g⁻¹ SV se obtuvo para la FL 180, reduciéndose considerablemente a mayores temperaturas, por lo que la digestión anaerobia tendría menos interés. Los AGV de la biomasa microalgal sin tratar se mantuvieron bajos a lo largo de toda la reacción (Figura 1c), lo que denota una degradación microbiana prácticamente nula. En el caso de las FL 180 y FL 210 presentaron un aumento de AGV durante los primeros días y luego una disminución significativa (correspondientes a las etapas de la digestión anaerobia). Sin embargo, la FL 240 mostró una acumulación de AGV que indica una inhibición del proceso. Los valores de nitrógeno amoniacal se mantuvieron por debajo de 700 mg L⁻¹ (Fig. 1d), por lo que se descarta la inhibición por amoniacal. Esto se puede confirmar con la evolución de la DQO (Fig. 1b). Las microalgas y la FL 180 mostraron eliminaciones de DQO por encima del 50%, mientras que las FL 210 y FL 240 mostraron una eliminación de DQO de 40 y 35%, respectivamente. El análisis de especies químicas sugirió la presencia de compuestos recalcitrantes como 2-etil-5-metilpirazima y 3-metilfenol, derivados del procesamiento térmico, que pueden limitar la eficiencia de la DA¹. Además, también se detectó 1-H-indol, indicador de un proceso de digestión anaeróbico deficiente. Por último, se midió el poder calorífico del hidrochar y de las FL obteniéndose el mayor valor de energía neta en la FL 180 con un valor de 15,40 MJ kg alga seca⁻¹.

4. Conclusiones

La carbonización hidrotermal es un enfoque prometedor para mejorar la valorización de biomasa microalgal. Operando a 180 °C, se obtiene una recuperación de energía un 367% superior respecto del tratamiento típico de la biomasa microalgal por digestión anaerobia directa. Sin embargo, la digestión anaerobia no es factible para las FL producidas a temperaturas de HTC mayores de 210 °C.

Referencias

- [1]. J. Villamil, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, M.A. de la Rubia, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018; 93: 450-456.
- [2]. M.A. de la Rubia, J. Villamil, J.J. Rodríguez, R. Borja, A.F. Mohedano, *Waste Manag.* 2018; 76: 315-322.

O.1A.5

Producción de bio-combustibles y productos de valor añadido mediante licuefacción hidrotermal de pericarpios de almendra

J. Remón*, J. Latorre, J.L. Pinilla, I. Suelves

Instituto de Carboquímica (ICB). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). C/Miguel Luesma Castan 4, 50010, Zaragoza, España

*Autor principal: jremon@icb.csic.es

1. Introducción

Entre los diferentes residuos biomásicos disponibles en España, los pericarpios de almendra obtenidos como subproducto en la industria almendrera son una materia prima de partida muy interesante y completamente inexplorada para la producción sostenible de energía y productos químicos de valor añadido. El pericarpio de la almendra, o recubrimiento externo de la cascara, representa más de la mitad de la masa de este fruto. Se trata de un material lignocelulósico con un alto grado de humedad y que una vez seco está formado principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina y proteínas, en proporciones diferentes dependiendo de la especie. Es importante destacar que la producción mundial de almendras ha aumentado considerablemente en los últimos años (en 2017 se produjeron 1,3 millones de toneladas almendras en todo el mundo), siendo España el segundo país productor a nivel mundial con una producción total de más de 250.000 toneladas anuales. Por lo tanto, la alta disponibilidad de pericarpios de almendra, además de su origen renovable, convierten a este residuo en una materia prima altamente prometedora para la producción sostenible de energía, productos químicos de valor añadido y moléculas plataforma de origen renovable.

Una alternativa emergente y muy interesante para la valorización de biomasa es la licuefacción hidrotermal. Este proceso consiste en tratar la biomasa con agua, uno de los disolventes más respetuosos con el medio ambiente, en condiciones hidrotermales: bajas temperaturas (150-350 °C) y presiones moderadas (50-200 bar)¹⁻⁴. Esta tecnología tiene una serie de ventajas sobre los métodos convencionales para la valorización de biomasa, tales como pirolisis o gasificación. En concreto, la licuefacción hidrotermal utiliza temperaturas moderadas, permite obtener productos de mayor calidad y no requiere una etapa de secado previa al utilizar agua como medio de reacción, lo que la hace adecuada para el procesamiento de residuos de biomasa húmeda, tales como los pericarpios de almendra.

El proceso de licuefacción hidrotermal permite transformar la biomasa lignocelulósica en tres fracciones principales: gas, líquido (bio-oil) y sólido (bio-char)¹⁻⁴. Estas fracciones no sólo tienen mayor densidad energética y propiedades mejoradas que la biomasa de partida, facilitando su transporte y almacenamiento, si no que pueden utilizarse como precursores para la obtención de diferentes biocombustibles y compuestos de valor añadido. Concretamente, el gas consiste en una mezcla de H₂, CO, CO₂ y CH₄, cuya composición depende de las condiciones de operación utilizada y la biomasa de partida, y puede utilizarse como un biocombustible gaseoso (hidrógeno o bio-gas) o como precursor de biocombustibles líquidos. El bio-oil contiene los productos de descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina y tiene excelentes propiedades físico-químicas para utilizarse como precursor de bio-combustibles líquidos y gaseosos, así como para la síntesis de productos químicos valiosos y moléculas plataforma de origen renovable⁵⁻⁷. El sólido obtenido es un excelente precursor de biocombustibles sólidos y/o adsorbentes renovables. En este contexto, en el presente trabajo se estudia la producción de energía y productos químicos de valor añadido a partir de pericarpios de almendra, un recurso renovable, abundante en España y que nunca ha sido utilizado para tal fin. En concreto, este trabajo aborda el estudio detallado del efecto de temperatura (200-300 °C), presión (100-180 bar), tiempo (20-180 min) y concentración de sólido (5-25 %m/m) en el proceso.

2. Experimental

Previamente a su caracterización, los pericarpios de almendras se secaron y se molieron a un tamaño de partícula apropiado para su tratamiento. Se determinó sus características físico-químicas mediante análisis elemental e inmediato y poder calorífico. Mediante un diseño de experimentos factorial completo con análisis estadístico de los resultados se está estudiando el efecto de las condiciones de operación en el proceso. Se está evaluando la influencia de la temperatura (200-300 °C), presión (100-180 bar), tiempo (20-180 min) y concentración de sólido (5-25 %m/m). Con todos estos datos, se analizará el efecto de todas las variables e interacciones entre variables en los rendimientos a gas, bio-oil, bio-char y fracción acuosa, así como en las propiedades físico-químicas de estas fracciones. Concretamente, se estudiará la composiciones elemental y química de cada fracción, así como su poder calorífico. Los modelos obtenidos en el análisis estadístico de los resultados se utilizarán para optimizar el proceso y poder maximizar de forma selectiva la producción de biocombustibles, bio-productos y precursores de éstos tanto líquidos como sólidos y/o gaseosos.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los análisis inmediato y elemental, junto con el poder calorífico superior (PCS) de los pericarpios de almendra utilizados en el presente trabajo.

Tabla 1. Análisis elemental, inmediato y poder calorífico de los pericarpios de almendra.

Análisis inmediato (wt. %)		Análisis elemental (wt. %)	
Humedad	8,75±0,31	C	43,25±0,33
Cenizas	11,54±0,29	H	5,09±0,27
Volátiles	61,35±0,17	N	1,19±0,04
Carbono Fijo	18,36±0,47	O ^a	50,47±0,56
PCS (MJ/kg)	16,43±0,49		

^a El oxígeno se calcula por diferencia.

Los experimentos preliminares realizados de licuefacción hidrotermal muestran una conversión de los pericarpios de entre un 20 y 100%, dependiendo de las condiciones de operación utilizadas. Así mismo, la selectividad a gas, bio-oil, bio-char y fracción acuosa depende de las condiciones de operación utilizadas. En general, tiempos cortos y temperaturas bajas favorecen la transformación de este residuo en una fracción acuosa consistente en oligómeros solubles y azúcares. Temperaturas y tiempos de reacción medios favorece la formación de bio-oil, mientras que altas temperaturas y/o tiempos largos de reacción favorece la conversión de los pericarpios en un residuo sólido o bio-char.

4. Conclusiones

Los resultados preliminares de este trabajo muestran que la licuefacción hidrotermal de pericarpios de almendra es una alternativa emergente y muy prometedora para la producción de bio-combustibles y compuestos de valor añadido a partir de un residuo abundante en España y nunca utilizado para tal fin.

Referencias

- [1]. K. R. Arturi, S. Kucheryavskiy and E. G. Sjøgaard, *Fuel Process. Technol.* 2016; 150: 94-103.
- [2]. A. Dimitriadis and S. Bezergianni, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017; 68: 113-125.
- [3]. A. R. K. Gollakota, N. Kishore and S. Gu, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018; 81: 1378-1392.
- [4]. M. Kumar, A. Olajire Oyedun and A. Kumar, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018; 81: 1742-1770.
- [5]. S. Ayalur Chattanathan, S. Adhikari and N. Abdoulmoumine, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012; 16: 2366-2372.
- [6]. K. Jacobson, K. C. Maheria and A. Kumar Dalai, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013; 23: 91-106.
- [7]. S. Xiu and A. Shahbazi, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012; 16: 4406-4414.

O.1A.6

Obtención de aditivos para biocombustibles a partir de lignina

N. Gil-Lalaguna*, P. Sandovalín, A. Gonzalo, J. Arauzo, J.L. Sánchez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente / Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: noemigil@unizar.es

1. Introducción

El desarrollo de una nueva generación de biocombustibles que cubran las actuales demandas energéticas, tanto para transporte como para calefacción, requiere del desarrollo de aditivos cada vez más específicos que cumplan con los requisitos medioambientales que se exigen a este tipo de combustibles y con las normas cada vez más estrictas que se imponen a los fabricantes de los sistemas de combustión interna. En este contexto, en el presente trabajo se presentan algunos resultados relacionados con la producción de aditivos de base lignínica para la mejora de la estabilidad a la oxidación del biodiésel.

La lignina es, tras la celulosa, el segundo polímero natural más abundante, y el único cuya composición está basada en compuestos aromáticos (derivados del fenilpropeno). Se trata, por tanto, de una importante fuente de energía y, sobre todo, de productos químicos renovables: rompiendo los enlaces que conforman la estructura tridimensional de la lignina pueden obtenerse monómeros aromáticos en una forma, en general, altamente funcionalizada con grupos alcohol, aldehído, éter o ácido.^{1,2} Esta posibilidad de obtener productos fenólicos a partir de la lignina es la que centra el presente estudio, siendo el principal objetivo la obtención de aditivos antioxidantes para el biodiésel.

La estabilidad a la oxidación es una de las propiedades del biodiésel que más se ve perjudicada por la utilización de aceites o grasas residuales y de peor calidad para su producción, tendencia fomentada en la actualidad para evitar la controversia generada ante los biocombustibles de 1ª generación. Hoy en día, los aditivos antioxidantes comerciales más activos para el biodiésel son, en su mayoría, derivados fenólicos, caros y de origen no renovable. Por ello, dada la estructura fenólica de la lignina, es posible pensar en su aprovechamiento para la producción de dichos aditivos, y de aditivos para biocombustibles en general, si bien la bibliografía en este campo concreto sigue siendo escasa. La obtención de aditivos a partir de materias primas residuales de carácter renovable supondría un importante avance en el sector.

2. Experimental

En este estudio se ha llevado a cabo la despolimerización de lignina procedente de dos tipos de corrientes residuales: residuo de la producción de etanol (*stillage*) y licor negro resultante del proceso de obtención de pulpa a la soda de paja de cebada (*straw black liquor, SBL*), llevado a cabo en nuestro laboratorio. Ambas corrientes se adecuaron para tener una concentración de lignina en disolución del 7%.

Los experimentos de despolimerización se llevaron a cabo en un reactor autoclave (Reactor PARR 4575 HP/HT, 500 mL), trabajando en un intervalo de temperatura de 225-350 °C y a la presión autógena del sistema. Se estudió también el efecto de la presencia de NaOH como catalizador (0-10 % de Na respecto a la masa de lignina *stillage*) y el uso de distintos disolventes para llevar a cabo la extracción del producto de interés tras la reacción.

Tras la reacción (rampa de calentamiento de 5 °C/min + 1 h a la temperatura final), y mediante la filtración del producto líquido del reactor, se determinó el rendimiento a sólido insoluble. Puesto que en trabajos previos del grupo se comprobó que los compuestos con mayor capacidad antioxidante tienen poca afinidad por la fase acuosa en la que se encuentran inicialmente y son fácilmente extraíbles con disolventes orgánicos, el líquido filtrado se extrajo con acetato de isopropilo o con 2-metiltetrahidrofurano (variable de estudio), siendo el producto extraído el aditivo en cuestión para el biodiésel. Dicho aditivo extraído se

cuantificó y se caracterizó mediante GC/FID para determinar su contenido en compuestos volátiles, y se realizó una valoración para determinar su contenido en grupos carboxilo e hidroxilo.³

Además, para evaluar el carácter antioxidante del producto extraído, se mezcló con biodiésel en una dosis inicial de aditivo del 1 %. Dicha mezcla se sometió a sonicación utilizando un disolvente orgánico (acetato de isopropilo o MTHF) como cosolvente para favorecer la disolución. Después, dicho disolvente se eliminó en el rotavapor y el biodiésel con aditivo se centrifugó para separar la fracción insoluble del mismo. La estabilidad a la oxidación (OXY) del biodiésel, con y sin aditivo, se midió con el equipo Petrotest-PetroOXY de acuerdo al método estándar EN 16091.

El biodiésel utilizado para las pruebas de oxidación se produjo en nuestro laboratorio a partir de aceite de girasol, que tiene un alto contenido en insaturaciones, lo que se traduce en un biodiésel fácilmente degradable. La reacción de transesterificación (3 h, 60 °C) se llevó a cabo con metanol (relación molar aceite:metanol 1:6) y KOH como catalizador (1% del peso del aceite).

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados más relevantes del estudio de despolimerización de ambos tipos de lignina (*stillage* y *SBL*). Como se puede observar (exp. # 1), el acetato de isopropilo resultó ser un agente extractor más eficaz que el MTHF, concentrando en mayor medida los compuestos antioxidantes más activos para el biodiésel (% de mejora de la estabilidad a la oxidación del biodiésel de 465% frente a 332%). Respecto a la influencia de la temperatura, los resultados (exps. # 1 y 2) han mostrado un mayor grado de repolimerización de la lignina a la temperatura de reacción más alta, al igual que una producción de aditivo ligeramente mayor y un mejor carácter antioxidante del mismo. Respecto a los experimentos realizados con la lignina *stillage* (exps. # 3-5), los resultados muestran que el efecto de la temperatura es más significativo que la presencia de NaOH como catalizador a la hora de obtener una mayor producción de aditivo con mejores propiedades antioxidantes.

Tabla 1. Resultados de la despolimerización de lignina para la producción de aditivos antioxidantes.

# exp.	Tipo de lignina	Condiciones de operación	Rto. a sólido insoluble (% sobre lignina)	Rto. a aditivo (% sobre lignina)	Mejora del OXY (%)
1	<i>SBL</i>	300 °C	12.67	5.12 ^a	465
				11.31 ^b	332
2	<i>SBL</i>	225 °C	6.01	4.62 ^a	237
3	<i>Stillage</i>	225 °C, catalizador: NaOH (10 % de Na sobre <i>stillage</i>)	9.01	5.12 ^a	240
4	<i>Stillage</i>	300 °C, catalizador: NaOH (5 % de Na sobre <i>stillage</i>)	27.17	7.47 ^a	474
5	<i>Stillage</i>	350 °C, sin catalizador	25.70	11.16 ^a	482

^aExtracción con acetato de isopropilo; ^bExtracción con MTHF

4. Conclusiones

Los resultados de este estudio demuestran que mediante la despolimerización de la lignina contenida en distintas corrientes residuales pueden obtenerse aditivos antioxidantes altamente eficaces para el biodiésel. Es necesario seguir profundizando en el estudio de la influencia de las condiciones de operación y en la identificación de los compuestos más activos para mejorar la selectividad del proceso.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Gobierno de Aragón (Ref. T22_17R), al Fondo Europeo de Desarrollo Regional FEDER 2014-2020 "Construyendo Europa desde Aragón", y al MINECO y FEDER (Proyecto ENE2017-85040-R: Aditivos renovables para biocombustibles) por su apoyo financiero.

Referencias

- [1]. Z. Jiang, C. Hu, *J. Energy Chem.* 2016; 25: 947-956.
- [2]. J. Zakzeski, A.L. Jongerius, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *ChemSusChem.* 2012; 5: 1602-1609.
- [3]. L. Serrano, E.S. Esakimuthu, N. Marlin, M.C. Brochier-Salon, G. Mortha, F. Bertaud, *Energy Fuels.* 2018; 32: 5969-5977.

O.1A.7

Análisis de ciclo de vida comparativo de sistemas Power-to-Methane con CO₂ proveniente de centrales térmicas convencionales y con transportadores de oxígeno

A. Navajas^{1,2*}, T. Mendiara³, F. Bimbela^{1,2}, L.M. Gandía^{1,2}, A. Abad³, F. García-Labiano³, L.F. de Diego³

¹Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, Arrosadía Campus s/n, E-31006 Pamplona, España

²Instituto de Materiales Avanzados (InaMat), Universidad Pública de Navarra, Arrosadía Campus s/n, E-31006 Pamplona, España

³Departamento de Energía y Medioambiente, Instituto de Carboquímica-ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, España

*Autor principal: alberto.navajas@unavarra.es

1. Introducción

Para cumplir con el principal objetivo del Acuerdo de París en 2015 de mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 2 °C, en la Unión Europea se quiere conseguir un 20 % de penetración de energías renovables en la energía final para 2020. En un reciente modelo se espera que en 2030 en España un 29.7 % de la energía final generada sea de origen renovable, y se predice que los vertidos de renovables, definidos como la energía generada que no ha podido ser vertida a la red eléctrica crezcan hasta un 2.7 % de la energía generada (4400 GWh)¹. Estos vertidos se generan al no existir sistemas de almacenamiento de energía que acumulen la energía excedente en los momentos en los que la demanda es baja y la producción de renovables es alta. Existen varias ideas para el almacenamiento de esta energía, siendo la generación de hidrógeno por electrólisis de agua (Power-to-Gas), la que mejores expectativas tiene de implantación gracias a que puede almacenar con flexibilidad distintas cantidades de energía dependiendo del excedente generado, además de no depender de la topografía del entorno. El hidrógeno generado con los vertidos de renovables puede tener varios usos, entre ellos el de ser transformado en gas natural sintético (Power-to-Methane). La fuente de carbono es el CO₂, que puede provenir de centrales eléctricas u otras industrias que emitan este gas a gran escala y dispongan de la tecnología necesaria para capturarlo. De esta manera se conseguiría aprovechar los vertidos de renovables, reutilizar CO₂ y producir un combustible. La captura de CO₂ en centrales térmicas puede llevarse a cabo en los gases de postcombustión mediante un sistema de absorción con aminas. Sin embargo, durante los últimos años la tecnología de captura basada en transportadores de oxígeno (TO) se ha convertido en una de las opciones con mayor potencial dentro de las tecnologías de captura ya que permite la captura inherente de CO₂ durante la combustión. En esta tecnología el oxígeno necesario para la combustión es aportado por un transportador de oxígeno (óxidos metálicos) evitando así la mezcla de aire-combustible. De esta manera, los gases de salida están compuestos fundamentalmente de agua y CO₂, facilitándose así su separación. En este trabajo se propone un análisis de ciclo de vida (ACV) comparativo entre sistemas power-to-methane que utilizan CO₂ como fuente de carbono proveniente de centrales eléctricas con captura de CO₂ por aminas y con TO.

2. Experimental

Se va a realizar un ACV comparativo tomando como unidad de referencia la producción de 1 kg de Gas Natural Sintético. En las Figuras 1 y 2 se muestran los límites de los sistemas y los flujos de referencia para los sistemas estudiados. Se han elegido los 16 indicadores recomendados por la UE en su reciente informe sobre directrices de uso de LCA². Los impactos de generación de electricidad y de gas natural que salen de

los sistemas han sido restados a los impactos globales. Las energías renovables que se han considerado son: eólica (30%), fotovoltaica (47 %), e hidráulica (23 %)².

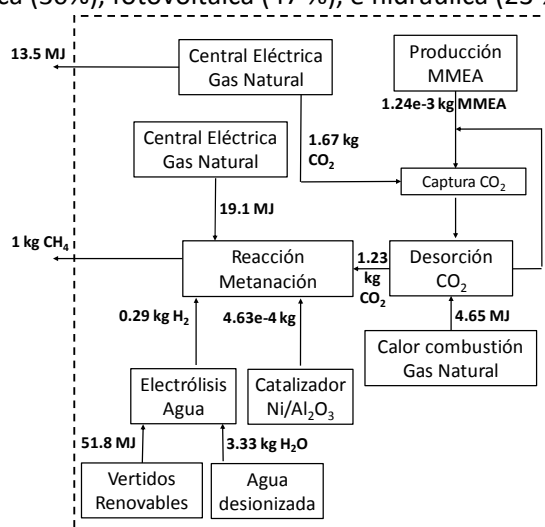


Figura 1. Sistema con suministro de CO₂ proveniente de una central eléctrica de ciclo combinado con gas natural y sistema de captura de CO₂ basado en aminas.

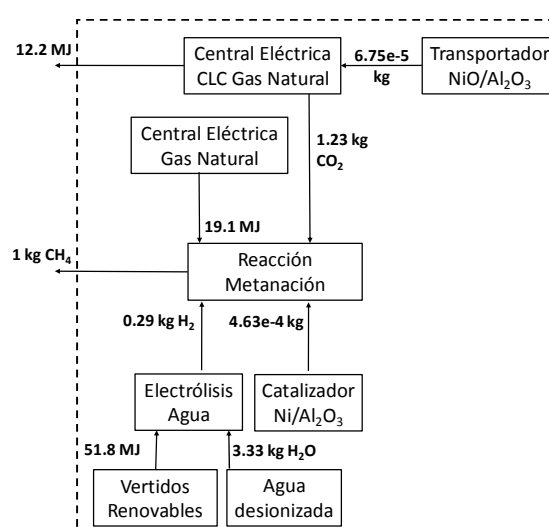


Figura 2. Sistema con suministro de CO₂ proveniente de una central eléctrica de ciclo combinado con gas natural y captura de CO₂ mediante la tecnología basada en TO.

3. Resultados y discusión

En la Figura 3 se observa que, de los 16 indicadores utilizados, el sistema basado en TO tiene menores valores en 7 (CC, RI, POF, AT, ET, EM, y RUEC no se muestra al tener valores negativos). En 2 indicadores el sistema de aminas tiene menos impactos (NCH y ECFW), y en 6 indicadores ambos sistemas son comparables debido principalmente a la alta contribución de la energía eólica (OD, IR, CH, LU RUMM) y del proceso de obtención de agua desionizada (EF e IR) en la electrólisis del agua.

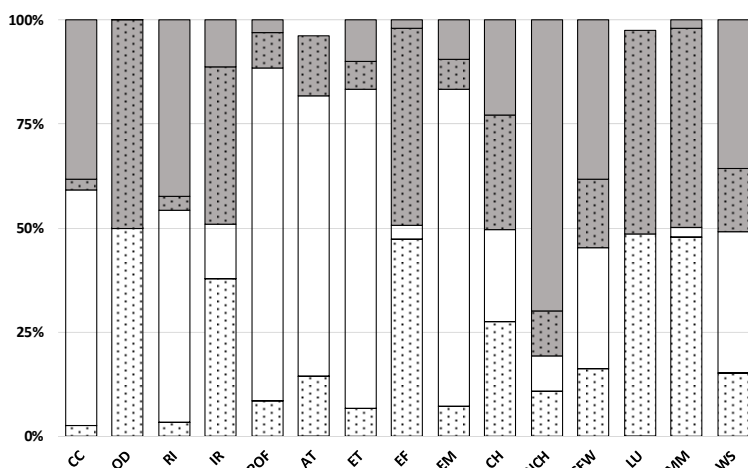


Figura 3. Comparación entre sistema con aminas (blanco) y con TO (gris). TO y central estándar (sin relleno), Electrólisis agua (relleno puntos).

Tabla 1. Indicadores ambientales.

CC - Climate Change [kg CO ₂ eq.]
OD - Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]
RI - Respiratory inorganics [Deaths]
IR - Ionising radiation - human health [kBq U235 eq.]
POF - Photochemical ozone formation - human health [kg NMVOC eq.]
AT - Acidification terrestrial and freshwater [Mole of H ⁺ eq.]
ET - Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]
EF - Eutrophication freshwater [kg P eq.]
EM - Eutrophication marine [kg N eq.]
CH - Cancer human health effects [CTUh]
NCH - Non-cancer human health effects [CTUh]
ECFW - Ecotoxicity freshwater [CTUe]
LU- Land Use [Pt]
RUMM - Resource use, mineral and metals [kg Sb eq.]
WS - Water scarcity [m world equiv.]
RUEC - Resource use, energy carriers [MJ]

4. Conclusiones

En los próximos años el % de renovables en el mix eléctrico va a aumentar y con ello lo hará la cantidad de vertidos generados. Con el objetivo de almacenarlos en forma de Gas Natural Sintético se comprueba que la fuente de CO₂ menos impactante proviene de centrales eléctricas con transportadores de oxígeno.

Referencias

- [1]. Análisis y propuestas para la descarbonización. Comisión de expertos sobre escenarios de transición energética (2018).
- [2]. T.J. Schildhauer, U. Elber, M. Nachttegaal, L. Gubler, P. Jansohn, *Patent WO2015055349A1* (2015).

1A. PROCESOS – ENERGÍA



PÓSTERES

P.1A.1

Metanación de CO₂ con catalizadores de Ni en lecho fijo: Minimización del gradiente térmico mediante alimentación distribuida de reactivos

P. Durán, I. Esteban, E. Francés, J. Herguido*, J.A. Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores CREG, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*Autor principal: jhergui@unizar.es

1. Introducción

Este estudio plantea el aprovechamiento del excedente de energía eléctrica generada por medios renovables (eólica y solar), para producir hidrógeno electrolítico y, combinándolo con CO₂ (procedente de combustión o de captura) generar metano. Dicho metano, de fácil gestión, se podría agregar directamente como combustible dentro de cualquier red gasística [1]. La aplicación de la estrategia conocida como *Power to Gas*, partiría del proceso de metanación de CO₂ mediante la reacción de *Sabatier* (r.1) utilizando catalizadores basados en Ni, Fe o Ru [2].



La reacción es fuertemente exotérmica, lo que favorece la formación de puntos calientes que pueden dañar al catalizador por sinterización, o generar productos no deseados como CO o coque, que podría desactivarlo. Para mejorar la isothermicidad del lecho, la propuesta supone distribuir uno de los reactivos en diferentes puntos del lecho catalítico. Los resultados se comparan con los obtenidos en operación con alimentación única, analizando factores como conversión de reactivos y gradiente térmico.

2. Experimental

Los experimentos se llevan a cabo con dos reactores de lecho fijo ($\varnothing_i = 1,3 \text{ cm}$): el primero convencional, con una única alimentación superior, y un segundo con alimentación distribuida. Éste último posee 3 alimentaciones laterales adicionales, equidistantes axialmente (a 3, 6, y 9 cm del lecho contando desde la placa porosa). Uno de los dos reactivos (H₂ o CO₂) es alimentado a través de la entrada superior (a 12 cm de la placa porosa), mientras que el otro lo hace tanto por la superior como por las laterales. Además, se varían las fracciones del reactivo a ser distribuido. En unos casos se mantienen 4 fracciones iguales (1:1:1:1). En otros casos, como el del experimento 1:2:4:2 (h₁₂:h₉:h₆:h₃), se alimenta el doble que por la principal a 9 y a 3 cm (12 cm), y cuatro veces más que por la principal a 6 cm.

El catalizador utilizado contiene 10 % en peso de Ni, soportado en alúmina (*Puralox*, Sasol). Se sintetizó por impregnación a humedad incipiente partiendo de Ni(NO₃)₂·6H₂O (*Sigma-Aldrich*). El sólido obtenido se secó y se calcinó a 500 °C ($\beta = 1 \text{ °C/min}$). Posteriormente se tamizó entre 160 y 200 μm . Se ha comprobado su correcta preparación mediante XRD, BET y XRF. El lecho de sólido consiste en una mezcla mecánica de 0,5 g de catalizador y 10 g inerte (alúmina). Se activa con H₂ (0,5 bar) para obtener Ni, que es la especie activa. Los gases se alimentan a presión atmosférica usando medidores controladores de flujo másico (*Alicat Scientific*). Se han probado ratios H₂:CO₂ entre 2:1 y 6:1. El 90 % del caudal alimentado fueron reactivos (0,9 bar) y el 10 % restante Ar (0,05 bar) como inerte y N₂ (0,05 bar) como patrón interno. El WHSV fue 0,75 h⁻¹ para H₂:CO₂ de 4:1. El análisis de los productos, previa separación de líquidos condensables, se realizó en un micro GC *Agilent 490*. La temperatura se varió entre 400 °C y 250 °C. Se midió con 5 termopares tipo K a lo largo del lecho. El termopar intermedio, colocado a 6 cm, controla la potencia del horno eléctrico (controlador *Fuji PXR-4*).

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las conversiones de CO₂, tanto para la alimentación convencional (línea punteada), como para las alimentaciones distribuidas. No se llega a conversiones de equilibrio ni siquiera a

temperaturas altas, por el insuficiente tiempo de contacto entre los gases y el catalizador. Se observa que a ratios 4:1 y 6:1 las conversiones obtenidas con la alimentación convencional son mayores, debido a que el todo el catalizador cuenta con todo el gas disponible para reaccionar. Dicho efecto se minimiza para la ratio 2:1, donde se cuenta con CO_2 en exceso. Si se analizan las conversiones para la alimentación distribuida, se observa que para la ratio 2:1, alimentar CO_2 produce mayores conversiones que alimentar H_2 . Para la ratio estequiométrica (4:1), las conversiones son similares en ambos casos. Por otra parte, para 6:1 la tendencia cambia, obteniéndose mejores conversiones cuando se distribuye el H_2 .

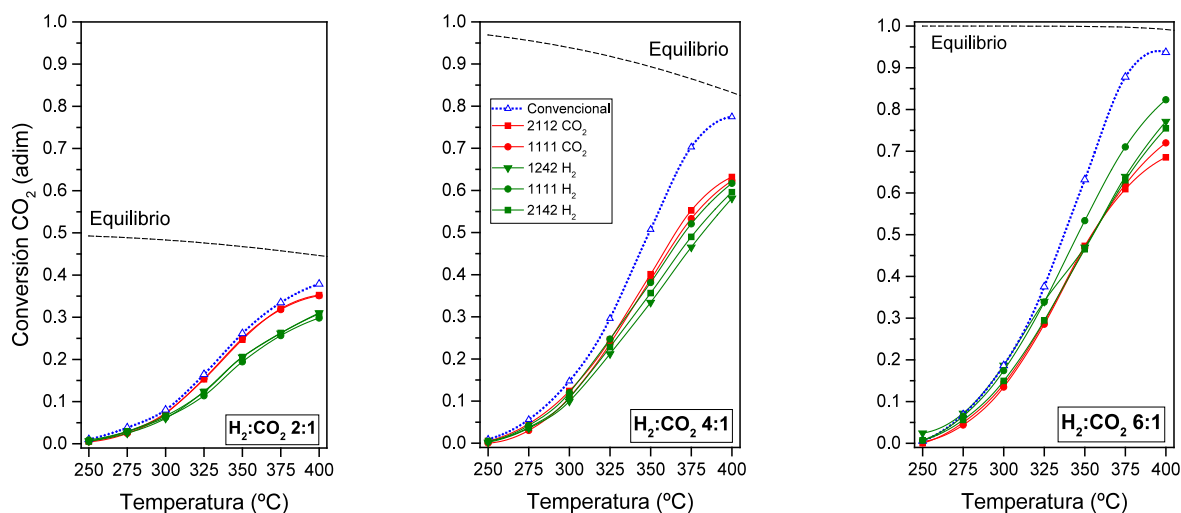


Figura 1. Efecto de la temperatura en la conversión de CO_2 (ratios $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2:1; 4:1; 6:1$) en alimentación única (línea punteada) y cuando se distribuye H_2 o CO_2 . Conversiones de equilibrio ($\text{Min}\{\Delta G\}$) como referencia.

Por otro lado, la alimentación convencional de reactantes genera incrementos importantes en el gradiente térmico, como se puede apreciar en la Tabla 1, donde se muestra la desviación de la temperatura a diferentes alturas del lecho en relación a la temperatura de consigna. A temperaturas mayores a 300 °C, la alimentación distribuida, ya sea de H_2 o de CO_2 , minimiza el gradiente térmico respecto al de la alimentación única, en la que el calor generado por reacción se concentra más en una menor zona del lecho.

Tabla 1. Mapa de temperaturas para alimentación convencional (única) y distribuida tanto de CO_2 como de H_2 .

Ensayo	Convencional												1111 CO ₂												1111 H ₂																							
Tconsigna	400				375				350				325				400				375				350				325				400				375				350				325			
Altura / Ratio	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1	2:1	4:1	6:1												
12																																																
9																																																
6																																																
3																																																
1																																																

ΔT = T_I-T_{consigna}

ΔT NEGATIVO

10 > ΔT > 1,5

20 > ΔT > 10

ΔT > 20

ΔT POSITIVO

10 > ΔT > 1,5

20 > ΔT > 10

ΔT > 20

4. Conclusiones

Mediante la alimentación distribuida se consiguen mejorar los perfiles de temperatura en el lecho, a costa de obtener menores conversiones por disminuir los tiempos de contacto para los reactantes. A distintas ratios se observa que siempre es mejor alimentar de manera distribuida el reactivo en exceso.

Referencias

- [1]. C. van Leeuwen, M. Mulder, *Appl. Energ.* 2018; 232: 258-272.
- [2]. D. Pandey, G. Deo, *J. Ind. Eng. Chem.* 2016; 33: 99-107.

P.1A.2

Ongoing activities on NH₃ conversion as a carbon free fuel

M.U. Alzueta*, Á. Millera, R. Bilbao, M. Abián

Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

*Main author: uxue@unizar.es

1. Introduction

Climate change, security of energy supply and fossil fuels depletion are well-known issues that determine the need of finding pathways for a transition to a low-carbon economy. By 2050, EU aims to reduce its greenhouse gas emissions by 80-95%, when compared to 1990 levels. This reduction should be met while also increasing competitiveness and security of energy supply. The use of ammonia (NH₃) as a fuel can contribute to this objective. NH₃ is a carbon-free fuel and can be a suitable alternative for stationary power, transportation, and energy storage applications. NH₃ is one of the main fertilizers in the world and it is mainly produced from natural gas. However, NH₃ can be produced from any primary energy source, including renewable energy sources.

Similar to hydrogen (H₂), NH₃ can be used as a clean energy carrier and storage medium because it can potentially be burned in an environmentally benign way, exhausting mainly water and nitrogen (N₂). Nitrogen oxides (NO_x) can also be formed, and then a small amount of NH₃ can be used to react with NO_x over a catalyst to produce environmentally benign N₂ and water in a cost-effective way.

In this scenario, the main objective of the work undergoing in our group is to increase the knowledge of the conversion of ammonia or its mixtures (NH₃/CH₄, NH₃/H₂) under different operating conditions (temperature, air excess, concentration of ammonia and pressure) and to evaluate the emissions of pollutants because of the use of ammonia as a fuel.

2. Experimental and modelling methodology

The conversion of NH₃ and mixtures of NH₃ with H₂ or CH₄ is investigated, at either atmospheric or high pressure, in well-controlled experimental installations described elsewhere¹⁻³.

The main influencing variables, i.e. temperature (800-1500 K), stoichiometry ($\lambda=0-22$), and pressure (from atmospheric to 60 bar) will be varied, and the influence of the presence of water vapour (0-1%), combustibles such as CH₄ and H₂, and pollutants such as NO will also be considered. In the experiments, concentrations of NH₃, CH₄, H₂, CO, CO₂, hydrocarbons, NO, NO₂ and HCN will be analysed.

The results will be simulated and interpreted using a chemical kinetic model that will be progressively developed taking as starting point the nitrogen reaction subset developed in our group for the moist oxidation of CO in the presence of NO and NO₂⁴, and the reaction mechanisms developed to account for the interaction between hydrocarbons and NO⁵ and for the conversion of hydrogen at high pressures⁶. This mechanism will be progressively developed, updated and improved according to the experimental results obtained.

3. Results and discussion

Experiments of ammonia oxidation have been performed at atmospheric pressure under a variety of conditions. Figures 1 and 2 show, respectively, the normalized concentration of ammonia and the concentration of NO as a function of temperature when 1000 ppm NH₃ are used, for different stoichiometries of $\lambda=0, 1$ and 22 (with λ calculated as O₂ available for reaction divided by stoichiometric

oxygen in the reaction $\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightleftharpoons 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$). These first results indicate that the oxygen availability is a key factor in the process. The higher the O_2 level in the reaction environment, the lower the temperature necessary for the complete conversion of NH_3 , which is not achieved under pyrolysis conditions. However, the excess of O_2 favours the formation of NO , with a yield ($[\text{NO}]/[\text{NH}_3]_{\text{inlet}}$) of approximately 0.02 and 0.06 at the highest temperatures studied and λ values of 1 and 22, respectively. Nor NO_2 neither N_2O were quantified under the studied conditions.

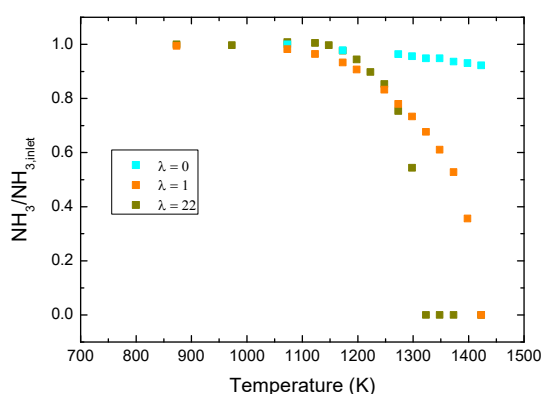


Figure 1. Normalized NH_3 concentration vs. temperature for different stoichiometries. Inlet NH_3 : 1000 ppm. N_2 is used for balance. t_r (s)=195/T(K).

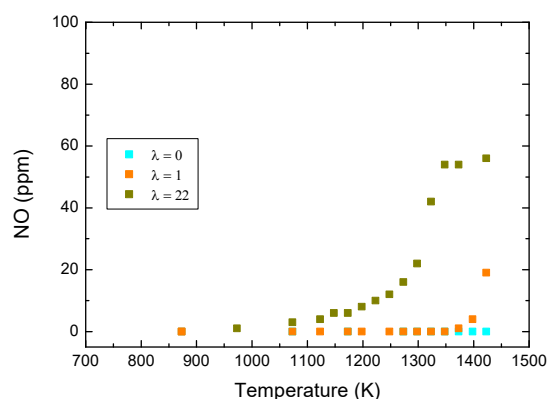


Figure 2. NO concentration vs. temperature for different stoichiometries. Inlet NH_3 : 1000 ppm. N_2 is used for balance. t_r (s)=195/T(K).

4. Conclusions

A new research activity has been initiated within the GPT (Thermochemical Processes Group) of the University of Zaragoza in relation to the study of the conversion of ammonia and different ammonia mixtures with methane or hydrogen in order to evaluate the utilization of a new carbon free fuel. First results indicate an important effect of oxygen availability both for NH_3 conversion and products selectivity, showing that a high fraction of NH_3 is converted to N_2 , with a minor formation of NO . The present results will contribute to broaden the knowledge on the environmentally friendly use of NH_3 as an alternative to carbon-based fuels in different energy applications.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to Aragón Government and European Social Fund (GPT Group) for financial support.

References

- [1]. L. Marrodán, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Energy Fuel*. 2014; 28: 6107-6115.
- [2]. J.M. Colom-Díaz, M. Abián, M.Y. Ballester, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Proc. Comb. Inst.* 2019; 37: 727-734.
- [3]. I. Adánez-Rubio, F. Viteri, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Fuel Proc. Technol.* 2018; 182: 68-76.
- [4]. M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Fuel*. 2019; 236: 615-621.
- [5]. P. Glarborg, M.U. Alzueta, K. Dam-Johansen, J.A. Miller. *Combust. Flame*. 1998; 115: 1-27.
- [6]. J.M. Colom-Díaz, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Int. J. Hydrogen Energ.* 2019; 44: 6325-6332.

P.1A.3

Digestión anaerobia de la fracción acuosa del líquido de pirólisis de purinesN. Ruiz-Gómez¹, I. Fonts^{1,2*}, M. García-Pérez³, G. Gea¹¹ Departamento Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España² Departamento de Química y Medio Ambiente, Centro Universitario de la Defensa, Zaragoza, España³ Biological Systems Engineering Department, Washington State University, Pullman, USA

*Autor principal: isabelfo@unizar.es

1. Introducción

La digestión anaerobia (DA) de purines es una alternativa para tratar estos residuos y así obtener un biogás rico en metano. Sin embargo, el proceso de digestión no permite extraer todo el potencial energético contenido en estos residuos. La fracción sólida digerida (FSD) obtenida tras la digestión sigue siendo rica en materia orgánica, de la cual aún se puede extraer energía, pero tiene baja biodegradabilidad^{1,2}. Por esta razón, se plantea la pirólisis como una forma de recuperar esa energía que aun contienen las FSD de estos residuos, la cual no es recuperable mediante DA^{3,4}. Sin embargo, la viabilidad económica del proceso aún necesita ser mejorada para su posible implantación a mayor escala. Para ello, se hace necesaria la investigación acerca de las diferentes opciones de aplicabilidad que presentan los productos obtenidos en el proceso. Entre los productos de la pirólisis de purines, la fase acuosa (FA) del producto líquido es la que ofrece mayores inconvenientes a la hora de su valorización. Esta fase presenta un alto contenido en agua (80-90 % en peso) y por ello un bajo poder calorífico, con lo que la valorización energética de esta fracción mediante combustión no resultaría viable. Al bajo poder calorífico hay que añadir el alto contenido en nitrógeno (1-2 % en peso), lo cual dificultaría aún más su uso como combustible.

Entre los compuestos mayoritarios de la parte orgánica de la FA se encuentran los ácidos carboxílicos, los cuales podrían ser adecuados como materia prima en un proceso biológico⁵. Así, una posibilidad para valorar energéticamente esta FA sería mediante DA de la misma. Sin embargo, dicha fracción acuosa también contiene otros compuestos, como los fenoles, que pueden comportarse como inhibidores del proceso de DA. Dentro del concepto de biorrefinería, en el que se pretenden integrar y aprovechar las corrientes de subproductos y calor, se plantea en este trabajo recircular la fracción acuosa obtenida durante la pirólisis de purines al proceso de DA de los mismos. Por ello, en este trabajo se va a estudiar cómo afecta a la producción de metano la adición de FA al proceso de DA, para así poder evaluar la viabilidad de recircular dicha fase al proceso de digestión.

2. Experimental

El rendimiento a metano se estudió en un respirómetro (Challenger Systems, AER-200 respirometer, Springdale, AR, USA) que dispone de 16 reactores discontinuos. Cada reactor fue preparado con una mezcla de inóculo de la depuradora Pullman Wastewater Treatment Facility (Pullman, WA) y de FA del líquido de pirólisis de purines en concentraciones entre 0.5 % y 3.0 %. Se han llevado a cabo 4 réplicas de cada una de las muestras.

Los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo a la metodología clásica de potencial bioquímico de producción de metano (ISO Protocol). El valor del pH de los reactores fue ajustado entre 7,5 y 7,8. Durante el análisis, los reactores eran agitados magnéticamente a 185 rpm. Se realizó un lavado de los gases obtenidos en el proceso de digestión con una disolución de NaOH para retener selectivamente el CO₂ y el H₂S, y únicamente contabilizar la producción de metano.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1a se muestra la producción de metano acumulada frente al tiempo de incubación obtenida en los experimentos de digestión anaerobia de la muestra de blanco (sin adición de FA) y de las mezclas con la FA del líquido de pirólisis de purín. En la Figura 1b se muestra la producción de metano acumulada tras 400 h de reacción frente a la concentración de fracción acuosa de líquido de pirólisis de purín en la muestra incubada.

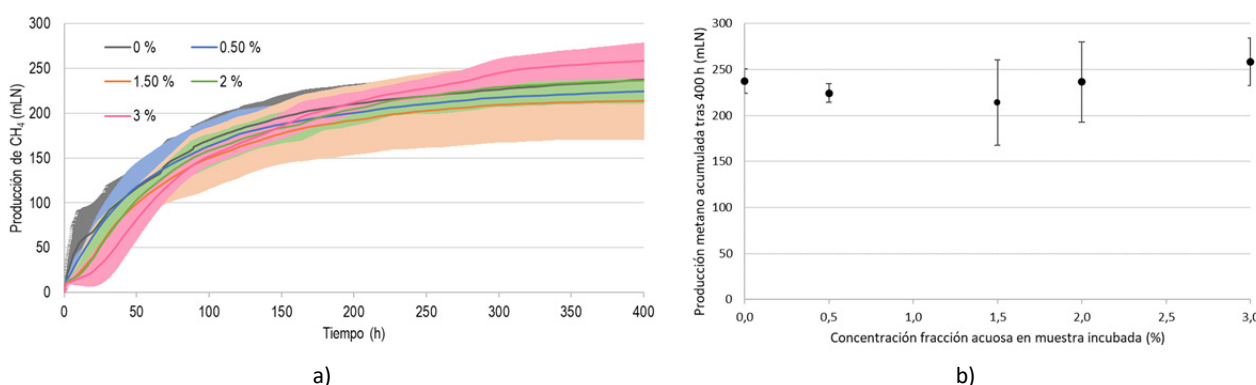


Figura 1. Producción de metano acumulada en los experimentos de digestión anaerobia.

En la Figura 1a se aprecia que la producción de metano durante las primeras horas de incubación es superior para la muestra del blanco que para aquellas que contienen FA del líquido de pirólisis de purines. Sin embargo, a partir de las 200 h de incubación la producción de metano acumulada es mayor para la muestra que contiene un 3,0% de FA. Por otro lado, de acuerdo a los ensayos de DA realizados, no se puede afirmar que la adición de FA procedente de la pirólisis de la FSD del purín afecte en la producción de metano acumulada tras 400 h (ver Figura 1b). Sin embargo, hay que indicar que los resultados experimentales de producción de metano muestran una mayor variabilidad en las muestras con porcentajes de FA superior al 0.5 %.

4. Conclusiones

La adición de FA procedente de la pirólisis de la FSD de purines en concentraciones entre el 0,5 % y el 3,0 % al proceso de DA de lodos de depuradora no tiene un efecto negativo destacable sobre la producción de metano.

Referencias

- [1]. Y. Cao, A. Pawłowski, *Ren. Sust. Ener. Rev.* 2012; 16: 1657-1665.
- [2]. D. Fabbri, C. Torri, *Curr. Opin. Biotech.* 2016; 38: 167-173.
- [3]. M. Fernández-López, M. Puig-Gamero, D. López-González, A. Avalos-Ramírez, J. Valverde, L. Sánchez-Silva, *Bioresour. Technol.* 2015; 182: 184-192.
- [4]. S. Schouten, JW. van Groenigen, O. Oenema, ML. Cayuela, *GCB Bioen.* 2012; 4: 751-760.
- [5]. C. Torri, D. Fabbri, *Bioresour. Technol.* 2014; 172: 335-341.

P.1A.4

Preliminary study of torrefaction of Argan's nutshells in auger reactorZ. Afailal^{1*}, N. Gil-Lalaguna¹, I. Fonts^{1,2}, A. Gonzalo¹, J.L. Sánchez¹¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente / Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) / Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España² Departamento de Química y Medio Ambiente, Centro Universitario de la Defensa, Zaragoza, España

*Autor principal: 770905@unizar.es

1. Introduction

The present work focuses on the torrefaction of Argan's nutshells (AS), waste coming from argan nuts, fruit of *Argania spinosa* (L.) Skeels, which is a tree endemic to Morocco. This tree covers an important area of southwest of the country. The annual production of argan oil is over than 4000 tons, leaving behind around of 80000 tons of waste¹. Up to date, bibliographic resources in terms of any type of valorization of the AS are scarce and, from the best of our knowledge, no research has been carried out on, for example, the torrefaction of this waste, as a pretreatment stage for further valorization of this waste.

Torrefaction is a thermochemical process aiming at producing a hydrophobic solid with lower moisture content and increased energy density than the original biomass. This soft treatment usually runs in a temperature range between 200 and 300 °C under inert atmosphere^{2,3}. In this range of temperature partial degradation of hemicellulose, cellulose and lignin can be observed³.

This study includes the characterization of Argan's shells (AS) and the torrefaction of this waste at two different temperatures (220 and 250 °C) in an auger reactor.

2. Experimental

Before the torrefaction experiments, a complete characterization of the AS was required. The AS was crushed in order to obtain a homogenous sample. Elemental analysis was determined using a LECO CHN628 Analyzer combined with the sulfur add-on module 628-S. The higher heating value of AS was measured by means of a calorific Bomb IKA model C2000 basic, while the proximate analysis was based on standards: ash content according to EN 14775:2010, moisture content according to EN 14774-3:2010 and volatile matter according to EN 15148-2010. The organic extractives content was determined by soxhlet's extraction using dichloromethane as solvent. Hemicellulose, cellulose and lignin content were determined by Van Soest extraction.

The torrefaction of AS was carried out using a laboratory scale auger reactor combined with a feeding hopper. The solid feeding rate and the average solid residence time in the reactor were both adjusted by varying the screw rotation frequency. In this work, these parameters were maintained constant at 5.4 g/min and 27 min, respectively. N₂ (flow of 1 NL/min) was used as inert carrier gas. The heating of the reaction zone is achieved by an electric oven surrounding the reactor. After passing through the reactor, the torrefied solid falls into a hopper where it is collected. At the reactor gas exit, a glass wool hot filter (heated at the reaction temperature) is used for removing solid particles swept by the gas flow. Then, two ice-cooled condensers are placed to collect condensable vapors released during the reaction (water and organic compounds, commonly referred to as tar), and a cotton filter is used to retain humidity and small aerosols of tar. As final step, the volume of non-condensable gases is measured with a volumetric meter and its composition (H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂S and N₂) is semi-continually determined through a micro-gas chromatograph (Agilent 3000A). Water content in torrefaction liquid was analyzed using the Karl Fischer titration method (Mettler Toledo V-20 analyzer). The solid product was characterized in the same way as the raw material (AS).

3. Results and discussion

Table 1 shows the product distribution (mass yield with respect to the mass of AS fed). As the temperature increased from 220 to 250 °C, the yield of solid decreased severely with the temperature and the reaction was orientated towards the production of more condensable and non-condensable gases. The results of higher heating value (HHV), as well as ultimate, proximate and chemical analyses are grouped in Table 2. It can be seen that HHV of AS increased from 18.61 MJ/kg to 22.67 and 26.97 MJ/kg after being torrefied at 220 and 250 °C, respectively, which confirms the increase in the energy value of biomass by torrefaction. It can also be seen the greater diminution of O/C ratio with increasing the degree of torrefaction; this decrease is due to the release of oxygen-containing permanent gases, mostly dioxide of carbon, and condensable compounds rich on oxygen⁴, this including the evaporation of AS moisture. After the treatment, the moisture content in the solid decreased clearly from 8.74% to around 2%. The hemicellulose content dropped from 10.4% to 0.4%, this result attesting that the hemicellulose is the major decomposed component, which is in agreement with other works in the literature^{5, 6}.

Table 1. Torrefaction products yields at 220 and 250 °C from AS.

Product distribution %	Solid	Water	Tar	Gas
Torrefaction of AS at 220 °C	65.8±2.2	19.2±2.6	7.8±1.2	5.4±0.7
Torrefaction of AS at 250 °C	49.72±0.04	23.7±1.0	15.7±1.7	10.4±0.5

Table 2. Solid characterization before and after torrefaction at 220 °C (TAS220) and 250 °C (TAS250).

		AS	TAS220	TAS250
Proximate analysis (wt. % wet basis)	Ash	0.20±0.04	0.4±0.1	0.73±0.01
	Moisture	8.74±0.03	1.4±0.4	2.0±0.4
	Volatile matter	74.6±0.3	68.6±2.2	52.6±0.8
	Fixed Carbon	16.5±0.4	29.5±1.9	44.7±1.2
Ultimate analysis (wt. % wet basis)	C	47.5±0.2	59.8±0.2	68.5±0.7
	H	6.55±0.08	5.5±0.1	3.7±0.3
	N	0.177±0.003	0.243±0.005	0.26±0.05
	S	0.044±0.001	0.040±0.001	0.040±0.001
	O ^a	45.5±0.2	33.9±0.3	26.8±0.5
O/C ratio		0.96	0.57	0.4
HHV (MJ/kg)		18.61±0.04	22.67±0.04	26.97±0.05
Chemical composition analysis (wt. % daf)	Extractives	0.2±0.1	0.43±0.01	0.49±0.07
	Hemicellulose	10.4±0.5	1.0±0.2	0.4±0.1
	Cellulose	41.5±0.6	9.2±0.4	8.7±0.6
	Lignin	47.9±1.2	89.4±0.6	90.4±0.5

^a Calculated by difference (wt.%): $O=100-C-H-N-S-Ash$.

4. Conclusions

The experimental results of this preliminary study point out that torrefaction can be a promising pretreatment for the valorization of nutshells of Argan by means of other thermochemical treatments like gasification or combustion. Further work is needed to optimize the performance of the AS torrefaction, as well as to analyze the composition of the produced tar aiming at obtaining add-value chemicals.

References

- [1]. M. Dahbi et al., *J. Mater. Chem. A*. 2017; 5: 9917-9928.
- [2]. M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski, *Biomass Bioenergy*. 2011; 35: 3748-3762.
- [3]. L.J.R. Nunes, M.J.C. De Oliveira, J.P. Da Silva-Catalão, in: *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*, Academic Press. 2018; 89-124.
- [4]. D. Medic, M. Darr, A. Shah, B. Potter, J. Zimmerman, *Fuel*. 2012; 91: 147-154.
- [5]. F. Pinto et al., *Energy Fuels*. 2017; 31: 5183-5192.
- [6]. A. Kulkarni, R. Baker, N. Abdoulmomine, S. Adhikari, S. Bhavnani, *Renew. Energy*. 2016; 93: 460-468.

P.1A.5

Producción de biodiesel mediante catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas de CaO de origen orgánicoD. Díez^{1,2*}, A. Urueña^{1,2}, G. Antolín^{1,2,3}, A. Goicoechea³, R. Martínez³¹CARTIF Centro Tecnológico, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain²ITAP Institute, University of Valladolid, Valladolid, 47010, Spain³Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid, 47011, Spain*Autor principal: davdie@cartif.es**1. Introducción**

El biodiésel es un biocombustible que presenta ventajas desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental. Se produce comercialmente principalmente por transesterificación de aceites vegetales y grasas animales en presencia de diversos tipos de catalizadores homogéneos (metóxido sódico, potasa, etc.), bajo condiciones suaves (60-65 °C, presión atmosférica) durante un tiempo de reacción relativamente corto. Sin embargo, este proceso presenta varias desventajas, como la imposibilidad de reutilizar los catalizadores, la alta demanda de energía para la separación y purificación del biodiesel y la gran generación de aguas residuales durante la etapa de purificación.

Estos obstáculos pueden superarse utilizando catalizadores heterogéneos (sólidos), que pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción y reutilizarse con o sin tratamiento. De entre todos los catalizadores heterogéneos, destacan los catalizadores basados en CaO^{1,2} ya que son baratos, altamente alcalinos y eficaces en condiciones de reacción suaves, permiten alcanzar altos rendimientos de biodiesel, pueden prepararse a partir de materiales naturales o de desecho³ y se pueden emplear en reactores discontinuos agitados o en reactores de lecho continuos.

A este respecto, los desechos de las cáscaras de huevo podrían ser un candidato potencial para ser utilizadas como catalizadores de bajo coste para la producción de biodiésel. Las cáscaras de huevo contienen una gran cantidad de compuestos de calcio (CaCO₃) que pueden ser fácilmente convertidos a CaO por calcinación a alta temperatura. Además, el CaO así obtenido es un material barato, no corrosivo y respetuoso con el medio ambiente que puede regenerarse y reutilizarse para su posterior transesterificación.

Por otra parte, los catalizadores basados en CaO pueden mejorar sus propiedades al emplear diferentes tipos de activadores, como por ejemplo el K₂CO₃ que permite incrementar su reactividad y estabilidad.

2. Experimental

Los catalizadores empleados se prepararon partiendo de cáscaras de huevo previamente lavadas y posteriormente impregnadas con diferentes cantidades de K₂CO₃, para finalmente ser calcinadas a 773 K.⁴

La reacción de transesterificación se llevó a cabo empleado aceite de girasol y metanol, bajo las siguientes condiciones de reacción: temperatura de operación 50 - 65 °C, relación molar metanol:aceite 6:1 a 18:1, y carga de catalizador % catalizador:aceite de 1-10%.

La reacción se llevó a cabo empleando dos tipos de reactores discontinuos: un reactor agitado y un homogeneizador, provistos de sistema de condensación y recirculación interna.

Los ésteres metílicos generados a lo largo de la reacción, se fueron analizando mediante GC-MS.

3. Resultados y discusión

El empleo de K_2CO_3 incrementa la basicidad del catalizador, favoreciendo la reacción de transesterificación, y llegando a conversiones en el rango 95-98%.

Por otra parte, el empleo homogeneizadores como equipo de reacción también favorece el proceso disminuyendo los tiempos de reacción.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que el empleo de CaO proveniente de desechos de cáscara de huevo permite obtener nanopartículas de CaO que tras ser impregnadas con K_2CO_3 , pueden convertirse en un catalizador adecuado para su empleo en las reacciones de transesterificación de biodiesel, permitiendo alcanzar conversiones próximas al 98%.

Referencias

- [1]. J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero et al., *Fuel*. 2014; 122: 94-102.
- [2]. Z.B. Todorović et al., *Fuel*. 2019; 237: 903-910.
- [3]. M.J. Borah, A. Das, V. Das, N. Bhuyan, D. Deka, *Fuel*. 2019; 242: 345-354.
- [4]. I.B. Banković-Ilić, M.R. Miladinović, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019; 72: 746-760.

P.1A.6

Combustión de biomasa sin emisión de CO₂ en una planta de 20 kW

A. Pérez-Astray*, R. Pérez-Vega, T. Mendiara, L.F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, M.T. Izquierdo, J. Adánez

Grupo Combustión y Gasificación, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, España

* Autor principal: aperez@icb.csic.es

1. Introducción

El Acuerdo de París fijó el objetivo de limitar en 2 °C el incremento de temperatura media global sobre los valores preindustriales¹. Para tal efecto, el IPCC señala a la bioenergía con captura y almacenamiento de CO₂ (BECCS en inglés) como una de las tecnologías clave para reducir el impacto del cambio climático pudiendo alcanzarse emisiones negativas de CO₂². La implementación de biocombustibles en las tecnologías tradicionales de captura de CO₂ implica un alto coste energético, por tanto, económico, y en este sentido, la combustión mediante el uso de transportadores de oxígeno, (CLC, *Chemical Looping Combustion*, en inglés), permite el aprovechamiento energético del combustible obteniendo una corriente de CO₂ prácticamente puro con uno de los menores costes energéticos asociados³. El proceso se basa en la utilización de un transportador de oxígeno (TO), normalmente un óxido metálico, que al transportar el oxígeno del reactor de oxidación al de reducción, evita la mezcla del oxígeno del aire y los gases de combustión, evitando de este modo la aplicación de un proceso de separación de gases⁴.

En este trabajo se evaluó en una planta piloto de 20 kW de potencia, el efecto de las principales variables de operación bajo condiciones de *In situ Gasification-CLC* como son la circulación de sólidos, el tipo de agente gasificante y el inventario específico de sólidos en el reactor de reducción sobre los principales parámetros de rendimiento del proceso como son la eficacia de captura de CO₂ y la demanda total de oxígeno.

2. Experimental

Como TO se utilizó un mineral de hierro altamente reactivo procedente de la mina de Tierga (Zaragoza). Fue molido y tamizado hasta la fracción 0.1-0.2 mm y se le realizó un tratamiento térmico a 800 °C para incrementar su resistencia. La biomasa utilizada, hueso de oliva, es un residuo agrícola de alta producción en España. En la Tabla 1 se muestran las principales características del TO y de la biomasa.

Tabla 1. Principales características del transportador de oxígeno y de la biomasa.

Transportador de oxígeno: mineral de Tierga			Biomasa: hueso de oliva		
Fe ₂ O ₃	%	76.5 ^a	Humedad	%	9.4 ^b
Resistencia mecánica	N	5.8	Cenizas	%	0.8
Capacidad de transporte de oxígeno, R _{TO}	%	2.5	Materia volátil	%	72.5
Porosidad	%	26.3	Carbono fijo	%	17.3
Densidad	kg/m ³	4216	C	%	46.5
			H	%	4.8
			N	%	0.2
			O	%	38.3 ^c
			PCI	kJ/kg	16807
			Ω _{bio}	kgO/kg _{bio}	1.2

^a Determinada por análisis termogravimétrico.

^b Humedad estabilizada por exposición a la atmósfera.

^c Obtenido por diferencia

3. Resultados y discusión

La Tabla 2 muestra un resumen de los experimentos realizados, cuyos resultados se resumen en la Figura 1. Los tests realizados con vapor de agua como agente gasificante permitieron obtener mejores eficacias de captura de CO₂, aunque considerando los buenos resultados obtenidos con CO₂ y el eventual ahorro energético derivado del uso de CO₂ recirculado, la utilización de CO₂ no puede ser descartada.

Tabla 2. Principales condiciones de operación en cada uno de los experimentos realizados.

		O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
Agente gasificante	-	CO ₂	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	CO ₂
Potencia térmica, P	kW	6.5	5.1	6.1	4.8	6.5	4.8	6.5	6.5
Circulación de sólidos, \dot{m}_{TO}	kg/h	50	60	115	90	115	115	170	375
Ratio oxígeno/biomasa, ϕ	-	0.8	1.1	1.8	1.8	1.8	2.4	2.4	5.4
Inventario específico, m_{TO}	kg/MW	210	540	630	850	1000	1550	1035	1050
Velocidad del gas, $u_{g \text{ abajo}}$	m/s	1.0	0.8	0.8	1.0	0.8	0.4	0.9	0.9

La eficacia de captura aumentó al disminuir la circulación de sólidos y para alcanzar eficacias de captura superiores al 95 % fueron necesarios menos de 150 kg/h. Esto es debido a que, aunque la disponibilidad de oxígeno en el reactor de reducción disminuye, al reducir la circulación de sólidos el TO aumenta su tiempo de residencia, favoreciendo la reacción completa a CO₂ y H₂O.

En cuanto a la demanda total de oxígeno, en la Figura 1b, se observa que esta disminuyó al incrementar el inventario específico de sólidos, ya que aumenta la disponibilidad de oxígeno para la combustión. El incremento de la ratio oxígeno/biomasa redujo la demanda total de oxígeno, lo que afecta también al inventario específico de sólidos. El valor más bajo alcanzado fue 14.8 % con un ϕ de 5.4 y 1050 kg/MW.

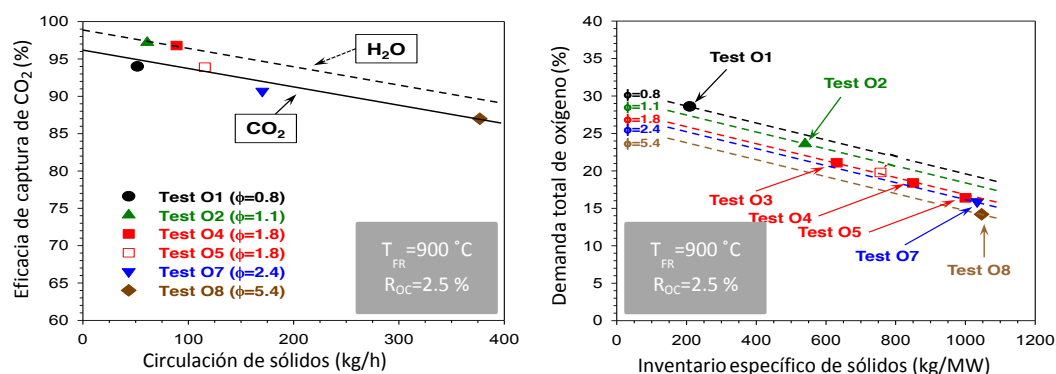


Figura 1. (a) Efecto de la circulación de sólidos sobre la eficacia de captura de CO₂. (b) Efecto de la ratio oxígeno/biomasa (ϕ) y del inventario específico de sólidos en el reactor de reducción sobre la demanda total de oxígeno (Ω_T).

4. Conclusiones

La campaña experimental implicó un total de 60 horas de fluidización en una planta de 20 kW_t, 20 de las cuales implicaron combustión de biomasa. La eficacia de captura de CO₂ se situó de manera general alrededor del 95 %, llegando a alcanzar 99.9 % en algún caso (1550 kg/MW, ϕ de 2.4). La utilización de vapor de agua favoreció la gasificación de la biomasa frente a los resultados obtenidos con CO₂. Los valores de demanda total de oxígeno se situaron de manera general en torno al 15-20 %, mostrando los valores más bajos al incrementar la disponibilidad de oxígeno a través del ϕ .

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran las prometedoras posibilidades de los procesos CLC como tecnologías de emisiones negativas de CO₂ cuando se utiliza un combustible renovable como la biomasa con gran capacidad de mejora de los resultados aplicando medidas tanto de diseño como operacionales.

Agradecimientos

Trabajo financiado por el MINECO (ENE2014-56857-R, ENE2016-77982, ENE2017-89473-R) y por FEDER. A. Pérez-Astray agradece la beca predoctoral BES-2015-074651.

Referencias

- [1]. UNFCCC. *Paris Agreement*. UNFCCC (2015).
- [2]. Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2014: Synthesis Report*. IPCC. 2014.
- [3]. J. Adánez et al., *Prog. Energy Combust. Sci.* 2018; 65: 6-66.
- [4]. A. Abad et al., *Appl. Energy*. 2015; 157: 295-303.

1B. PROCESOS – MEDIO AMBIENTE



COMUNICACIONES ORALES

O.1B.1

Selección de la mejor tecnología para el compostaje de FORSU en plantas piloto

A. López^{1*}, P. Renieblas², D. León², J. Gómez²; M. Esteban³, E. Aymerich³, M.P. Ormad¹

¹ Grupo Agua y Salud Ambiental / Instituto Universitario de Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA) / Dpto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente / Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

² Navarra Infraestructuras Locales S.A. (NILSA), Pamplona-Navarra, España

³ Agua y Salud-CEIT-IK4 Research Alliance, San Sebastián, España

*Autor principal: andlopez@unizar.es

1. Introducción

La Directiva Marco de Residuos (Directiva 2008/98/CE-DMR)¹, traspuesta al ordenamiento español mediante la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, tiene por objeto la protección del medio ambiente y de la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de residuos y la reducción del impacto global del uso de recursos. Así mismo, incluye un enfoque en el que se trata de sustituir una economía lineal por una economía circular en la que se reincorporen al proceso productivo una y otra vez los materiales que contienen los residuos para la producción de nuevos productos o materias primas.

El objetivo general de este trabajo, enmarcado en la Comunidad Foral de Navarra, es estudiar y seleccionar la mejor tecnología para el compostaje de la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) utilizando en la experimentación diferentes instalaciones a escala piloto. Este trabajo se enmarca en el Proyecto Life-NADAPTA (LIFE16 IPC/ES/000001), que entre sus acciones plantea desarrollar técnicas innovadoras en la adaptación al cambio climático en agricultura.

2. Experimental

Para llevar a cabo el estudio se utilizan pilas de compostaje estáticas aireadas y pilas volteadas a escala piloto (Figura 1). La capacidad de las pilas es de 4-6 m³. Se han llevado a cabo tres fases de compostaje de aproximadamente 24 semanas de duración cada una. En cada fase se utilizan dos pilas de cada tecnología, donde varía la proporción FORSU:estructurante (1:2 y 1:1 o 1:1 y 1:0.5).



Figura 1. Pilas volteadas y pilas estáticas aireadas a escala piloto.

Para controlar la evolución del proceso se mide la temperatura de manera continua, así como otros parámetros físico-químicos (pH, DQO, humedad, conductividad, nitrógeno amoniacal y sólidos volátiles). Además, se hace un control de la presencia de patógenos a lo largo del proceso mediante la determinación de coliformes totales y *Escherichia coli*. Por otro lado, se evalúa el grado de madurez del compost (Rottegrade) en determinados momentos del proceso. Para la determinación de todos estos parámetros se emplea metodología estandarizada². Se toman muestras de FORSU y del estructurante para una caracterización inicial antes de montar las pilas y comenzar el proceso. Posteriormente, se toman muestras a lo largo del proceso de compostaje en las diferentes etapas (etapa termofílica, etapa mesofílica, cribado, etapa de maduración). Las muestras son en general muestras compuestas a partir de la recogida de

muestras puntuales y aleatorias. El volumen final de muestra compuesta es de 500 ml, siendo el recipiente estéril se determinan parámetros microbiológicos. Para algunos análisis es necesario un pretratamiento previo de la muestra para obtener la fracción líquida.

Además de estudiar las diferencias entre distintas tecnologías, se analizan distintas variables operacionales como son el sistema de riego de las pilas (riego por goteo en una de las pilas estáticas o riego con manguera), la metodología y frecuencia de aireación para enfriar (sistema automatizada o volteo de la pila) y metodología y frecuencia de aireación para oxigenar la pila (sistema automatizada o volteo de la pila).

3. Resultados y discusión

La evolución de la temperatura en las etapas termofílica y mesofílica del proceso de compostaje, en las diferentes instalaciones y para dos mezclas de FORSU:estructurante, se muestra en la Figura 2.

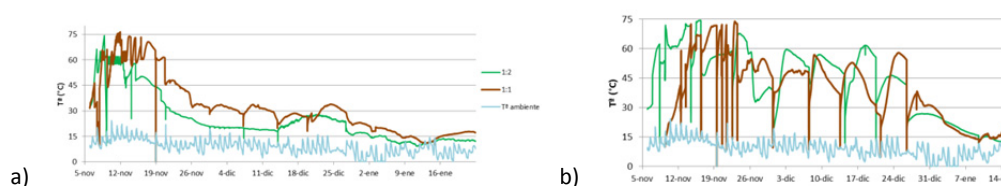


Figura 2. Evolución de la temperatura en las pilas estáticas aireadas (a) y las pilas volteadas (b) en las etapas termofílica y mesofílica del proceso de compostaje en una de las fases estudiadas para las mezclas FORSU:estructurante 1:2 y 1:1.

Tal y como se observa en la Figura 2, la mezcla de las pilas aireadas pasa antes a la etapa mesofílica que la mezcla de las pilas volteadas (semana 3 en las pilas aireadas y semana 8 en las pilas volteadas). Este hecho se debe a que al no homogeneizar la mezcla a lo largo del proceso en las pilas estáticas, los perfiles de temperatura están más delimitados y por ello, en determinadas zonas de la pila, sobre todo en la franja central, el proceso avanza más rápido mientras en las zonas exteriores de la pila la temperatura desciende más rápido o no llega a mantenerse mucho tiempo en el rango de temperatura termofílica (50-70°C). Además, tras la etapa de cribado de la mezcla de las pilas estáticas aireadas se ha determinado un aumento de temperatura de la mezcla, lo que indica que a pesar de llevar semanas en la etapa mesofílica, hay materia orgánica y nutrientes que retoman la etapa termofílica del proceso de compostaje. Este hecho no se observa en las pilas volteadas. En relación al ajuste de humedad, el riego por goteo mejora la adición de agua a las pilas, aunque su distribución sigue siendo en ocasiones menos completa que el riego con manguera, que además mejora sustancialmente si se voltea al mismo tiempo. Por otro lado, la evolución del resto de parámetros físico-químicos medidos es muy similar tanto en las instalaciones de las pilas estáticas aireadas como en las pilas volteadas y el grado de madurez es una determinación que no ha resultado fiable en todos los ensayos. Finalmente, la evolución de los parámetros microbiológicos a lo largo del proceso muestra reducciones de al menos dos órdenes de magnitud respecto a la concentración inicial y cumple con los límites establecidos en la legislación durante la etapa de maduración³.

4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la tecnología de pilas volteadas ha resultado más adecuada para compostar la FORSU objeto de estudio, al haber conseguido un control adecuado de la aireación mediante volteo y el ajuste de humedad, mientras que en las pilas estáticas se debe seguir optimizando el control de las variables influyentes en el proceso.

Agradecimientos

El trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación DGA-FSE Agua y Salud Ambiental T51_17R.

Referencias

- [1]. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas. Diario Oficial de la Unión Europea L312, de 22 de noviembre de 2008.
- [2]. A. Eaton, L. Clesceri, E. Rice, A. Greenberg, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. 2005, APA-AWWA-WEF. ISBN 0-87553-047-8.
- [3]. Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.

O.1B.2

Fed-batch processes for the saccharification of orange peel waste and the production of D-lactic acid

I. de la Torre, M. García-Acedos, V.E. Santos, M. Ladero*

Department of Chemical and Materials Engineering, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain

*Autor principal: mladerog@ucm.es

1. Introduction

Orange peel waste is a plentiful food-derived waste that is yearly produced in the World in excess of 25 million tons, as a result of the production of orange juice. Its organic and moisture content result in a high biodegradability and trend to spoiling and, at the same time, is a good source for the extraction of essential oils rich in limonene, phenolics with antioxidant and antimicrobial activity, pectin and free sugars (fructose and glucose) for further modification via biochemical and catalytic processes.¹ They are even interesting for the production of bioplastics, fibers and other materials. Being relatively poor in lignin, the access of enzymes to hemicellulose and cellulose is only precluded by pectin, but the high porosity of the waste results in a relatively high reactivity when compared to more compact cellulosic residues.²

Lactic acid is a well-known monomer for bioplastic fabrication, though it has been traditionally used as an acidulant in the food industry. The L-enantiomer of the acid is particularly useful as an acidulant, but when used as a monomer leads to plastics that have relatively poor mechanical and thermal properties. Its mixing with D-lactic acid or D-lactic acid polymer short chains dramatically enhances such properties. However, the production of this latter enantiomer is not so well developed and only few microorganisms are able to produce it in large quantities, up to 200 g/L.³

The aim of this work is to study the fed-batch processing of orange peel waste to render solutions rich in fructose, galactose and glucose and further used them as a carbon and nitrogen source for D-lactic acid production via the same type of operation: fed-batch, with growing and resting *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *delbrueckii* cells. In the first process, the activity of two cocktails of enzymes and the influence of the solid humidity were assessed so to reach the highest possible concentration of fermentable sugars. In both cases, kinetic modelling was performed, via fractal models for the saccharification step, and non-structured non-segregated models for the second process.

2. Experimental section

Saccharification and fermentation runs were performed in a 1L stirred tank bioreactor (STBR) BIOSTAT B-Plus (Sartorius AG, Germany) with a volume broth of 1 L for saccharification runs and 0.5L for D-lactic acid production. The saccharification was performed in a 50 mM citrate buffer pH 5.0 at 50 °C and setting the stirring speed at 300 rpm, while fermentation runs started by the addition of an initial biomass whose concentration was of 0.1g/L (5%v/v). The conditions were maintained at 40°C, 200rpm, pH of 5.8 by adding NaOH 10M and anaerobic atmosphere by bubbling nitrogen before adding the inoculum. When using a restign cell approach, *L. delbrueckii* ssp. *delbrueckii* cells were growth in a medium rich in glucose, fructose and other sugars present in OPW hydrolysates adding corn steep liquor (CSL) as nitrogen source. After growing the cells at 1 L scale, they were separated by centrifugation and used for production in the absence of nitrogen sources to avoid further growth. Samples were taken during all runs and analyzed by ion-exclusion HPLC. For the kinetic analysis, the kinetic models were fitted to experimental data using numerical integration (4th order Runge-Kutta) and non-linear regression (NL2SOL-adaptive nonlinear least square) tools in Aspen Custom Modeler v10.⁴

3. Results and discussion

OPW saccharification needed of a complex mixture of cellulases, β -glucosidase, enzymes acting on hemicellulose (including, but not limited, to xylanases) and pectinases. At the same time, the porous and highly humid nature of the residue, with a sponge-like structure, suggest that water content can influence the mass transfer of the enzymes inside the structure. Therefore, runs were performed adding 30 μ L enzyme/ g dry solid to study humidity effects, adding up to 5 charges of OPW. Results are shown in Table 1, indicating that a partial drying of OPW leads to solutions containing up to 120g/L total sugars at a low enzyme concentration.

Table 1. Effect of OPW humidity on the sugar concentration during fed-batch saccharification of OPW (five additions, 96 h).

OPW humidity (%)	Total Glucose (g/L)	Total Fructose (g/L)	Total Galactose (g/L)	Total Arabinose (g/L)	Total Sugars (g/L)
80	40.48	26.4	6.12	5.2	78.20
75	44.56	28.94	5.01	5.35	83.86
71.5	45.44	32.14	5.93	5.03	88.54
66.7	51.93	35.92	7.08	7.07	102.00
60	55.86	47.89	9.32	8.12	121.19

In Figure 1, the production of D-lactic acid by *L. delbrueckii* cells during growth is displayed together with the fitting of a non-structured non-segregated Monod-type model. The same model can be used for production with resting cells but eliminating the kinetic terms related to bacterial growth. In both cases, the model is able to fit experimental data in fed-batch conditions. It is also evident that the use of the hydrolysate instead of a mix of monosaccharides is adequate to reach high concentrations of D-lactic acid without previous purification (apart from its filtration). When using cells in resting state that were previously separated, the final D-lactic acid concentration is similar but it is produced in half the time.

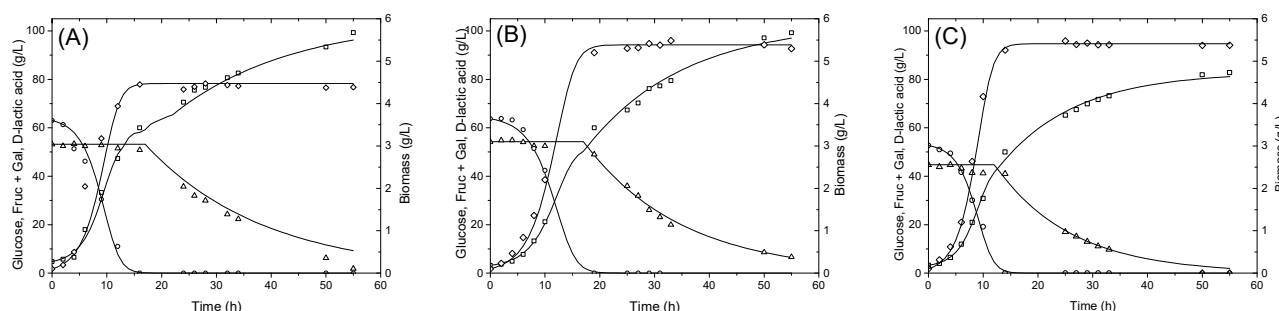


Figure 1. Experimental data (points) and kinetic model predictions (lines) for D-lactic acid production with growth cells from: orange resembling sugars of orange peel hydrolysate (A), 100 % of orange peel hydrolysate (B) and 80% of orange peel hydrolysate. Symbols: biomass (\diamond), glucose (\square), fructose + galactose (\triangle) and D-lactic acid (\circ).

4. Conclusions

Fed-batch processing of orange peel waste is adequate to reach high concentrations of fermentable sugars with a minimal consumption of enzymes, but a complex mixture is needed. On the other side, no detoxification of such solutions is necessary to reach high titers of D-lactic acid either in growing or in resting cell conditions. Resting strategies are adequate to separate the growth of *L. delbrueckii* and its action as a biocatalyst for the production of D-lactic acid. Even more, the resting cell operation results in doubling the productivity to D-lactic acid. Both fractal models for the saccharification stage and Monod-type models for D-lactic acid production from OPW hydrolysates are adequate from a physicochemical and statistical perspective.

References

- [1]. I. de la Torre, M. Ravelo, S. Segarra, M. Tortajada, V.E. Santos, M. Ladero, *Bioresour. Technol.* 2017; 245: 906-915.
- [2]. D. Velasco, J.J. Senit, I. de la Torre, T. Santos, P. Yustos, V.E. Santos, M. Ladero, *Fermentation*. 2017; 3(3): 37.
- [3]. I. de la Torre, M. Ladero, V.E. Santos, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2018; 102: 10511-10521.
- [4]. I. de la Torre, M.G. Acedos, M. Ladero, V.E. Santos, *Biochem. Eng. J.* 2019; <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.02.012>.

O.1B.3**Aplicación de membranas cerámicas sostenibles de bajo coste en un biorreactor de membranas**E. Sánchez^{1*}, S. Sales¹, S. Mestre¹, E. Zuriaga-Agustí²¹ Departamento de Ingeniería Química, Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I, Castellón, España² FACSA (Sociedad de Fomento Agrícola Castellonense), Castellón, España*Autor principal: enrique.sanchez@itc.uji.es**1. Introducción**

Los biorreactores de membranas son una técnica de gran importancia para el tratamiento de aguas residuales. Esta tecnología permite conseguir un agua tratada con una calidad bacteriológica superior a la de los tratamientos convencionales de fangos activos y en un espacio reducido¹.

Tradicionalmente, en los biorreactores de membranas se han utilizado membranas poliméricas, pero las membranas cerámicas son una alternativa robusta y a largo plazo. Comparadas con las membranas poliméricas, las membranas cerámicas presentan mayor resistencia química, mecánica y térmica, pudiendo ser utilizadas en condiciones agresivas. Sin embargo, el uso de membranas cerámicas ha sido limitado debido a su elevado coste.²

El objetivo de este trabajo es el desarrollo y validación de membranas cerámicas de bajo coste obtenidas a partir de residuos agrícolas e industriales y materias primas empleadas tradicionalmente en la industria de baldosas cerámicas. Este trabajo forma parte del proyecto REMEB, financiado en la convocatoria H2020-WATER-2014-two stage con Grant Agreement 641998.

2. Experimental

Las membranas cerámicas se obtuvieron a partir de materias primas empleadas habitualmente en la industria cerámica (principalmente arcilla), mezcladas en elevada proporción (más del 40% en el soporte) con residuos agroindustriales: polvo de mármol, chamota obtenida a partir de baldosas defectuosas y hueso de aceituna, residuo generado en la producción de aceite de oliva. Los soportes cerámicos se conformaron por extrusión empleando una extrusora industrial. Tras la extrusión, los soportes se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas y en estufa a 110 °C hasta peso constante. A continuación, los soportes se sinterizaron en un horno eléctrico a escala piloto.

La deposición de la capa activa se realizó por inmersión (dip coating). Las suspensiones de partida para la aplicación de las capas se prepararon a partir de arcilla, polvo de mármol y chamota. Tras la inmersión, las capas se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas y en estufa a 110 °C. Finalmente, se sinterizaron en un horno a 1100 °C. Se prepararon capas modificando la composición de la suspensión y el tiempo de inmersión, manteniendo constante el contenido en sólidos de la suspensión en un 15%.

La caracterización de las membranas se realizó mediante la medida de la permeabilidad al agua y el tamaño de poro por el método del punto de burbuja y la microestructura se observó mediante microscopía electrónica de barrido. Finalmente, el comportamiento de las membranas se validó en un biorreactor de membranas a escala piloto. El reactor consta de un tanque de 8 m³ en el que se introducen los módulos de las membranas, pudiendo albergar hasta 200 membranas. En la parte inferior del módulo se instaló un sistema de difusión de aire para mantener el proceso biológico y reducir el ensuciamiento de las membranas. Se estableció un sistema de lavado a contracorriente, con ciclos de operación de 10 minutos de permeado y 1 minuto de contralavado.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran las características de las membranas. La membrana cerámica sin capa activa presenta un tamaño de poro más grande y una mayor permeabilidad. Entre las composiciones de las capas activas se seleccionó la que presentaba mayor permeabilidad y menor tamaño de poro (membrana 5), para la realización de experimentos con fangos activos en el biorreactor de membranas a piloto (Figura 1). En los ensayos realizados en el biorreactor se consiguió una eliminación de DQO superior al 95%, una concentración de sólidos inferior a 5 mg/L en el permeado y la eliminación de *Escherichia coli* y *Clostridium perfringens*.

Tabla 1. Características de las membranas: tamaño medio de poro (d_{50}) y permeabilidad al agua (K).

Membrana	Contenido en arcilla en la capa (% en peso)	Tiempo de inmersión de la capa (s)	d_{50} (μm)	K ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$)
1	—	—	4.4	1700
2	60	10	1.5	420
3	60	15	1.3	394
4	70	15	0.4	240
5	60	15	0.7	467



Figura 1. Biorreactor de membranas a escala piloto empleado para validar el comportamiento de las membranas.

4. Conclusiones

Con el desarrollo de las membranas se ha conseguido valorizar residuos de diferentes procesos industriales, contribuyendo a disminuir su coste de fabricación. El permeado obtenido en el ensayo en el biorreactor de membranas tiene la calidad suficiente para poder reutilizar el agua de acuerdo con la normativa vigente.

Referencias

- [1]. CEDEX. *Guía técnica para la implantación de biorreactores de membrana*. Ministerio de fomento, 2014.
- [2]. RW. Baker. *Membrane technology and applications*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2004.

O.1B.4**Utilización del proceso SIAM para el tratamiento y recuperación de recursos de aguas residuales de la industria láctea**A. Arias¹, L. Rodríguez², Á. Silva-Teira², I. López³, A. Pérez³, J.M. Garrido^{1*}¹Departamento de Enxeñaría Química, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España²Fundación Centro Gallego de Investigaciones del Agua (Cetaqua Galicia), Santiago de Compostela, España³Corporación Alimentaria Peñasanta, S.A. (CAPSA), Outeiro de Rei, España*Autor principal: juanmanuel.garrido@usc.es**1. Introducción**

La industria láctea genera aguas residuales industriales con una presencia importante de materia orgánica, este tipo de industrias suele usar el proceso de lodos activos para la depuración de sus aguas, generando una cantidad relativamente elevada de lodo y consumiendo una cantidad importante de energía eléctrica en la depuración de las aguas residuales. Frente a estos, los tratamientos anaerobios se caracterizan por ser generadores de energía (biogás) y por una menor producción de lodo en relación con sistemas de tratamiento aerobios. Sin embargo, el tratamiento anaerobio genera metano, un gas de efecto invernadero (GEI) con un potencial de calentamiento global 28 veces mayor que el CO₂; una parte del metano generado aparece disuelto en el efluente tratado y se desorbe con facilidad, aumentando con ello la emisión de GEIs de las plantas de tratamiento anaerobio.

Este estudio presenta un sistema novedoso, el proceso SIAM, concebido en la Universidade de Santiago de Compostela (patente UE EP2952483A3), que implica el tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de un primer proceso biológico metanogénico UASB y un post-tratamiento mediante un biorreactor de membrana (MBR)¹. Este proceso estimula el uso de metano disuelto como fuente de carbono para la desnitrificación biológica, reduciendo tanto las emisiones de GEIs a la atmósfera como el contenido de nitrógeno (NT) en las aguas residuales tratadas. En este proceso, la emisión de GEI y TN disminuye, lo que hace que SIAM un proceso respetuoso con el medio ambiente^{1,2}.

2. Experimental

Se ha instalado un prototipo SIAM en la fábrica que el Grupo CAPSA tiene en Outeiro de Rei (Lugo), que se alimenta con agua residual de la unidad de flotación de aire por cavitación (CAF) de la planta. El prototipo se compone de las siguientes unidades principales (Figura 1): un primer tamiz y decantador primario con un flujo de 450 L/h; un reactor anaeróbico UASB de 3,4 m³ y flujo de 300 L/h; un MBR de 2,06 m³ que funciona con un caudal más bajo, de alrededor de 200 L/h. El sistema MBR está compuesto por un primer compartimento anóxico (1,37 m³), un segundo compartimento aeróbico (0,22 m³) y un tercer compartimento de filtración de membrana (0,47 m³), utilizando una membrana de ultrafiltración de 10 m². El efluente del MBR se trató mediante un proceso de ósmosis inversa para evaluar las posibles aplicaciones de reutilización del agua osmotizada.

La mayor parte del análisis de muestras de agua y lodos se realizó de acuerdo con los Métodos Estándar (DQO, SST, VSS, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻). Los ácidos grasos volátiles y el biogás se analizaron utilizando GC. El metano disuelto se analizó siguiendo un procedimiento similar al propuesto por Silva-Teira².

3. Resultados y discusión

El prototipo fue operado más de 500 días. Las aguas residuales sin tratar contenían una DQO de 600 a 2400 mg/L, NT de 50-80 mg/L y PT de 25 mg/L. Alrededor del 50-60% de la DQO recibida se eliminó en la etapa UASB, generando un biogás con un 70% de CH₄. El tratamiento anaerobio, por tanto, permitiría reducir el consumo de combustibles fósiles (gas natural) utilizados en la fábrica. El efluente de la UASB se

introdujo en el sistema de post-tratamiento MBR. Este efluente contenía una DQO entre 300 y 1000 mg/L y todo el TN y TP alimentados. Además, el efluente de la UASB contenía alrededor de 20-30 mg/L de metano disuelto. La segunda etapa del proceso SIAM, un sistema MBR, eliminó más del 95% de la DQO alimentada, situándose entre 20 y 50 mg/L. Más del 70% del NT fue eliminado, siendo el NT en efluente menor a 10 mg/L durante un período estable. El metano se eliminó parcialmente en las etapas anóxica y aerobia del sistema MBR.

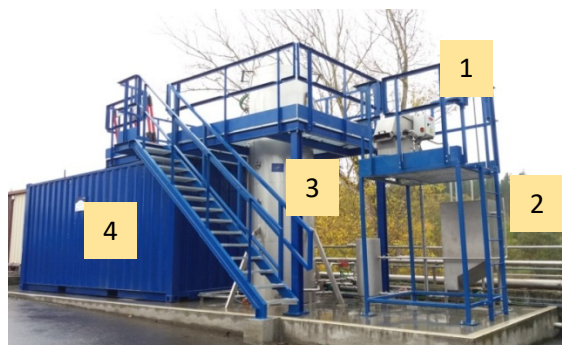


Figura 1. Prototipo SIAM industrial: 1. Tamiz; 2. Decantador primario; 3. Reactor UASB; 4. MBR situado en contenedor.

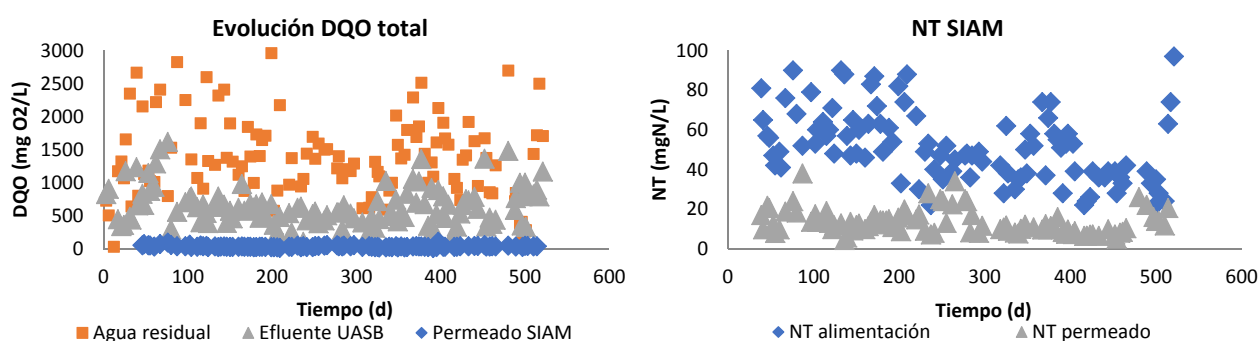


Figura 2. Evolución de DQO y NT, respectivamente.

Tanto la etapa MBR como la ósmosis inversa obtienen un efluente libre de microorganismos y SST facilitando la reutilización mediante un proceso adicional de ósmosis inversa, que redujo drásticamente el nivel de COT, NT, PT e iones, lo que permitiría disminuir el consumo de agua de la factoría de CAPSA, para aplicaciones como baldeos o en las torres de refrigeración.

4. Conclusiones

- El proceso SIAM parece superar los inconvenientes de procesos aerobios actuales en Europa.
- El proceso podría aplicarse para disminuir emisiones de GEI y NT de los sistemas anaerobios UASB.
- El efluente final de SIAM es susceptible de ser reutilizado debido a su alta calidad.

Agradecimientos

Al proyecto Siamec que ha recibido financiación del programa LIFE (LIFE14-ENV/ES/000849). Los autores de la USC pertenecen al Grupo de Investigación Competitivo Gallego GRC/GPC2013-032 y a la Asociación Estratégica CRETUS (AGRUP2015/02), co-financiados por FEDER (UE).

Referencias

- [1]. A. Sánchez, L. Rodríguez-Hernández, D. Buntner, A.L. Esteban-García, I. Tejero, J.M. Garrido, *J Chem Technol Biotechnol.* 2016; 91: 2950-2958.
- [2]. A. Silva-Teira, A. Sánchez, D. Buntner, L. Rodríguez-Hernández, J.M. Garrido, *Chem. Eng. J.* 2017; 326: 970-979.

O.1B.5

Estrategias de enriquecimiento de bacterias N-damo en un biorreactor anaerobio de membranas

M. Fachal, M. Martínez, A. Arias, T. Allegue, F. Omil, J.M. Garrido*

Departamento de Ingeniería Química, Escola Técnica Superior de Enxeñaría, Universidade de Santiago de Compostela, Calle Lope Gómez de Marzoa, 15702, Santiago de Compostela, España

* Autor principal: juanmanuel.garrido@usc.es

1. Introducción

El reciente descubrimiento de bacterias que realizan la desnitrificación mediante oxidación anaerobia de metano (N-damo) ofrece una alternativa muy interesante para reducir el impacto ambiental de los efluentes resultantes del tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas a temperatura ambiente. Estos efluentes se caracterizan por contener casi todo el nitrógeno total (NT) presente en las aguas residuales urbanas, así como altas concentraciones de metano disuelto. Esto causa que las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) asociadas al uso de reactores anaerobios en países cálidos, sean mayores que las correspondientes a zonas de climas templados como Europa o Norteamérica¹. El uso de microorganismos N-damo permite llevar a cabo la eliminación del NT a través de la desnitrificación de nitrito usando el propio metano disuelto como dador de electrones.

Los microorganismos N-damo fueron descubiertos hace menos de 3 lustros y son difíciles de cultivar debido a sus bajas velocidades de duplicación (en torno a 12 días), lo que hace muy difícil disponer de cantidades de biomasa apreciables. Además la operación de reactores N-damo presenta problemas de estabilidad, con frecuentes caídas en la actividad bacteriana sin causa justificada aparente¹. Para abordar estos retos, especialmente la baja tasa de crecimiento, en este trabajo se enriqueció un cultivo de bacterias N-damo usando un biorreactor de membranas anaerobio minimizándose de esta forma el lavado de biomasa. El objetivo básico ha sido estudiar el desarrollo de estos microorganismos para obtener el conocimiento necesario de cara a su futura implementación en plantas de tratamiento de aguas residuales a gran escala.

2. Experimental

Se ha utilizado un biorreactor de membrana con un volumen útil 6,65 L a 28 °C. Este reactor se ha enriquecido en bacterias N-damo empleando la metodología descrita por Allegue et al.³. El sistema se ha operado durante 610 días usando la composición de macronutrientes en la alimentación líquida propuesta por Ettwig et al.⁴. A partir de ese día la composición de dicho medio se modificó, añadiéndose una concentración 10 veces menor de compuestos de Ca y P. La composición de las trazas no se ha modificado.

3. Resultados y discusión

A partir del día de operación 610 se modificó la concentración de macronutrientes en el medio de alimentación. Debido a que en la mayoría de los estudios se utiliza el medio de cultivo propuesto por Ettwig et al.⁴, una de las hipótesis que se barajan es la formación de precipitados debido al exceso de sales en el medio que impiden el crecimiento de nuevas bacterias y provocan las caídas de la actividad desnitrificante al no renovarse la población microbiana. A partir de ese momento, se observa un aumento progresivo de la actividad del reactor hasta alcanzar valores superiores a 100 mg N-NO₂⁻·L⁻¹·d⁻¹. Se comprobó la reducción en la formación de precipitados, mediante microscopía electrónica de barrido tal y como se muestra en la Figura 1, reduciéndose la presencia de precipitados de fosfato de calcio observados previamente.

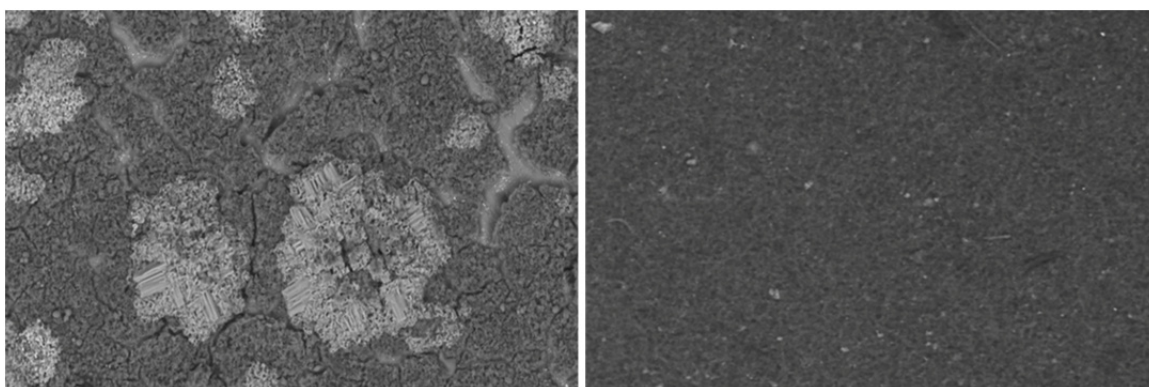


Figura 1. Fotografía del licor de mezcla del reactor mediante microscopía electrónica de barrido en los días de operación (a) 599 y (b) 684.

Además, se ha observado una cierta tendencia de esta biomasa a adherirse a las paredes del reactor formando un biofilm. Tras realizar un test de actividad a la biomasa en suspensión, se decidió resuspender el biofilm (día de operación 647), con el objetivo de incrementar la eficacia del reactor. El resultado fue un aumento de la actividad hasta valores de $130 \text{ mg N-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. A partir de este momento se procedió a resuspender semanalmente, y de esta forma, se logró alcanzar una estabilidad en la operación del reactor a valores de entre 110 y $120 \text{ mg N-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

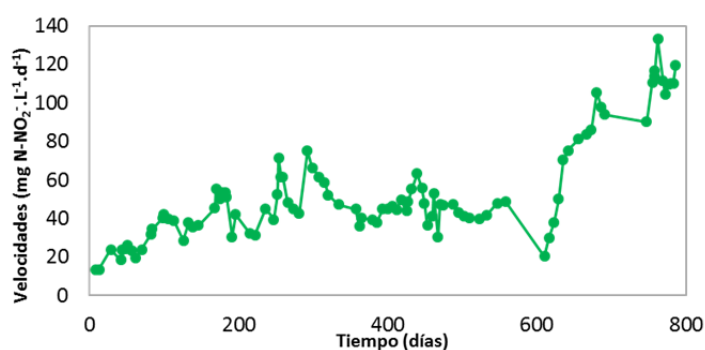


Figura 2. Velocidad volumétrica de eliminación de nitrito en el reactor.

4. Conclusiones

Tras el cambio en la concentración de sales el medio, se ha observado una reducción en la formación de precipitados. Por consiguiente, la actividad del reactor ha mejorado notablemente, con respecto a las etapas de operación anteriores. Además, evitando la formación de biofilm en el reactor, mediante resuspensiones periódicas del licor de mezcla, se ha conseguido una estabilización de la operación a altos valores de velocidad de desnitrificación.

Agradecimientos

Al proyecto COMETT (CTQ2016-80847-R) que ha hecho posible este estudio. T. Allegue y M. Martínez querrían también agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación obtenida a través de las ayudas BES-2014-069114 y BES-2017-080503, respectivamente.

Referencias

- [1]. F.Y. Cakir, M.K. Stenstrom, *Water Res.* 2005; 39: 4197-4203.
- [2]. C. Kampman, H. Temmink, T.L.G. Hendrickx, G. Zeeman & C.J.N. Buisman, *J. Hazard. Mater.* 2014; 274: 428-435.
- [3]. T. Allegue, A. Arias, F. Omil, J.M. Garrido, *Chem. Eng. J.* 2018; 347: 721-730.
- [4]. K.F. Ettwig, T. Van Alen, K.T. Van De Pas-Schoonen, M.S.M. Jetten, M. Strous, *Appl. Environ. Microbiol.* 2009; 75: 3656-3662.

O.1B.6

Producción de olefinas a partir de metanol: Síntesis de un catalizador, operación en lecho fluidizado y estudio de la desactivación por coque

D. Zapater*, J. Lasobras, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: dzapater@unizar.es

1. Introducción

Las olefinas son compuestos de gran importancia en la industria química, ya que son los intermedios de gran parte de los productos que se usan diariamente. La producción de olefinas a partir de fuentes alternativas de carbono es un tema de actual interés en el que destaca su obtención a partir de la transformación de metanol (MTO: "Methanol to Olefins"). En dicho proceso, se utilizan catalizadores zeolíticos como SAPO-34 en reactores de lecho fijo o fluidizado¹. La ventaja de este tipo de catalizadores es su selectividad de forma, que favorece la producción de hidrocarburos $C_1 - C_3$ como productos principales². Sin embargo, su rápida desactivación por deposición de coque hace que sea difícil operar con ellos de forma continua y sea necesaria una regeneración del catalizador tras la reacción³.

2. Experimental

Se ha sintetizado un catalizador mediante la aglomeración entre una zeolita (HSAPO-34, ACS Material), una arcilla (Bentonita, Sigma Aldrich) y $\alpha-Al_2O_3$ (Alfa Aesar), manteniéndose una relación en peso 50/30/20% respectivamente. Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor de lecho fluidizado con una carga de catalizador de 12,0 g y al doble de la velocidad de mínima fluidización. Se han probado tres temperaturas (400, 450 y 500 °C) y dos porcentajes volumétricos de metanol en la alimentación (66,6% y 90,0% diluyendo con nitrógeno). La regeneración del catalizador se ha abordado con tres agentes regenerantes diferentes (H_2O , CO_2 y O_2) para conocer la capacidad de eliminación de coque de cada uno de ellos, con todos ellos se ha regenerado a 550 °C. Los productos de reacción ($C_1 - C_4$) se han analizado en por CG (Varian CP-3800), mientras que el metanol y el agua han sido condensados y analizados por GC-MS (Shimadzu QP-2010).

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta la caracterización de superficie específica BET y estructura porosa de los sólidos empleados, así como del catalizador fresco, coquizado y regenerado (tras varios ciclos de reacción-regeneración).

Tabla 1. Área BET y estructura porosa de los sólidos empleados.

Muestra	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)		Volumen de poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)		Tamaño de poro (nm)	
	Total	Micro	Total	Micro	Total	Micro
HSAPO-34	609	600	0,29	0,28	1,9	1,9
Bentonita	23	4,28	0,08	-	14,5	-
$\alpha-Al_2O_3$	179	-	0,38	-	8,1	-
HSBA (fresco)	360	321	0,25	0,15	2,7	1,9
HSBA (coquizado)	37,4	11,8	0,09	0,005	9,2	1,8
HSBA (regenerado)	345,0	294,8	0,24	0,14	2,9	1,9

La caracterización por área BET muestra que el proceso de síntesis por aglomeración resulta en la mezcla física de la zeolita, la bentonita y la alúmina, obteniéndose unas propiedades superficiales y porosas ponderadas por la relación másica 50/30/20%. Además de esto, la aglomeración permite obtener un

catalizador con un tamaño de partícula entre 160 – 315 μm , apto para trabajar en lecho fijo sin demasiada pérdida de carga o en fluidizado sin arrastre del sólido.

Como ejemplo de los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos, en la Figura 1 se muestra el efecto de la dilución con inerte sobre la selectividad a productos y a coque.

Al diluir en mayor medida la corriente de alimentación, la cantidad de productos olefínicos (suma de etileno y propileno) no se ve modificada, aunque sí lo hace su distribución (la selectividad a etileno disminuye mientras que a propileno aumenta). Este cambio también se ve reflejado en la selectividad a propano y a C_5 , productos que no se obtienen en el caso de mayor dilución con inerte. La selectividad a coque también se ve afectada. En el caso de mayor dilución con inerte, la selectividad a coque es mayor, aunque en ambos casos el catalizador se desactiva en menos de 10 minutos.

Según los resultados de la Tabla 1, la desactivación que se produce en el catalizador es en gran parte reversible y se puede contrarrestar mediante la regeneración. Como agentes regenerantes se han utilizado H_2O , CO_2 y O_2 . La capacidad de eliminar el coque depositado en el catalizador se ha obtenido como el porcentaje de carbono transformado en CO y CO_2 , siendo mayor para el oxígeno que para el CO_2 y para el agua. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores que explican cómo, mientras el oxígeno reacciona con cualquier tipo de coque, el CO_2 lo hace solo con aquél de naturaleza más reactiva⁴ y el agua no reacciona, sino que se suele coalimentar junto al metanol porque compite con los precursores del coque por la adsorción en los centros activos⁵.

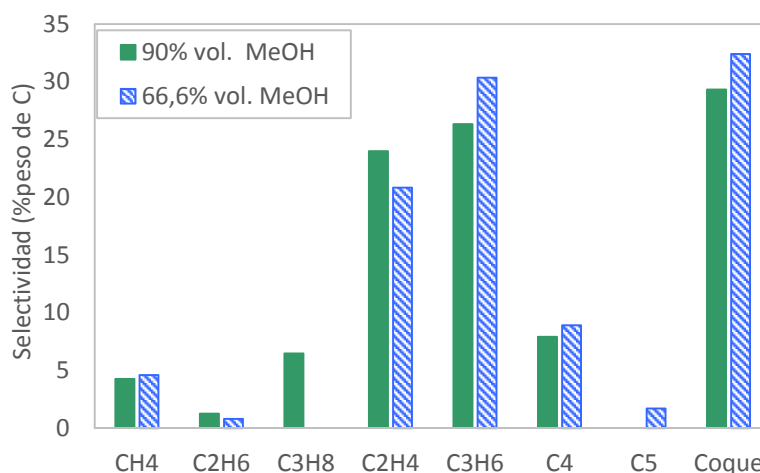


Figura 1. Selectividad a productos y coque a 500 °C para dos porcentajes en volumen de metanol en la alimentación.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado un catalizador para MTO por aglomeración de HSAPO-34, Bentonita y Alúmina que permite operar en lecho fijo y fluidizado (evitando la pérdida de carga y el arrastre respectivamente) y que mantiene la estructura microporosa propia de la zeolita. Para observar el efecto de tres temperaturas y dos diluciones de metanol con inerte se ha utilizado este catalizador en lecho fluidizado. La rápida desactivación del catalizador dificulta la operación a tiempos largos de reacción, pero este efecto se puede contrarrestar con la acción de un agente regenerante que sea lo suficientemente reactivo con el coque que se forma.

Referencias

- [1]. F.J. Keil, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999; 29: 49–66.
- [2]. B.P.C. Hereijgers et al., *J. Catal.* 2009; 264: 77–87.
- [3]. S.V. Konnov, V.S. Pavlov, P.A. Kots, V.B. Zaytsev, I.I. Ivanova, *Catal. Sci. Technol.* 2018; 6: 1564–1577.
- [4]. L.T. Santos et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 2008; 336: 40–47.
- [5]. A.L. Morán-Sánchez, *Progresos en el modelado cinético de los procesos MTG y MTO y de la desactivación del catalizador.* Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco. 2002.

O.1B.7

Alternativas de pretratamiento del digestato procedente del purín de cerdo para la recuperación de nutrientes

F. Corona^{1,2*}, D. Hidalgo^{1,2}, J.M. Martín-Marroquín^{1,2}, E. Meers³

¹CARTIF Centro Tecnológico, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain

²ITAP Institute, University of Valladolid, Valladolid, 47010, Spain

³Department of Applied Analytical and Physical Chemistry, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Coupure Links 653, 9000 Ghent, Belgium

*Autor principal: fraenc@cartif.es

1. Introducción

El fosfato es un recurso valioso y vital, finito e insustituible, y la materia orgánica que también está presente en los residuos ganaderos es necesaria para mantener la fertilidad de los suelos agrícolas.

Uno de los métodos más prometedores para recuperar el fósforo y el nitrógeno de los residuos agrícolas es la cristalización de estruvita, que puede utilizarse como biofertilizante de liberación lenta.

El fosfato está presente principalmente en la fracción sólida de los residuos ganaderos y puede liberarse en la fracción líquida como fosfato inorgánico soluble a medida que disminuye el pH. Por lo tanto, es necesario realizar un pretratamiento de la reacción de cristalización de la estruvita.

El objetivo principal de este estudio fue recuperar el fósforo (P) en el digestato procedente de la digestión anaerobia del purín de cerdo mediante un pretratamiento ácido.

Se estudiaron dos muestras de digestato (una fresca y otra vieja). El digestato viejo se almacenó durante 6 meses antes de que se llevara a cabo la experimentación. El digestato fresco y el viejo fueron tratados con diferentes técnicas para recuperar el fósforo. Primero se estudió la recuperación del fósforo del digestato crudo, luego de la fracción sólida del digestato y finalmente de la fase líquida del digestato. Las fracciones sólidas y líquidas se obtuvieron por centrifugación.

En la última parte de la experimentación se comparó el rendimiento de reacción para la obtención de estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a partir de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y para la obtención de fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizando como materia prima tanto el digestato pretratado como el digestato no pretratado.

El principal factor que influye en la recuperación de fósforo contenido en la fase orgánica de los residuos ganaderos es el pH. Para estudiar la influencia de esta variable se ha realizado un diseño experimental.

Tabla 1. Diseño de experimentos para el estudio de recuperación de fósforo.

Factores		Niveles			
pH	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Fracción de digestato	Digestato crudo	Fracción sólida		Fracción líquida	
Tiempo de almacenamiento	Digestato fresco			Digestato viejo	

2. Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando 100 mL de digestato como materia prima en reactores agitados de 250 mL. Para el tratamiento ácido se utilizó ácido sulfúrico (96-98% de pureza). Este ácido se dosificó en las cantidades requeridas en cada muestra para alcanzar diferentes niveles de pH (desde 8,0 (el pH inicial) hasta 4,0).

En la primera etapa, después de añadir el ácido a las muestras de digestato crudo, se produjo efervescencia ya que los carbonatos contenidos en el digestato se liberaron en forma de CO_2 . Una vez que

la efervescencia cesó, las muestras reaccionaron con agitación durante 1 hora. Finalmente, se separó la fase sólida por centrifugación y se determinó la concentración de fósforo en la fase líquida de cada muestra.

En la segunda etapa del estudio, se agregó ácido a soluciones que contenían 100 mL de agua y 1,0 g de digestato sólido seco. Una vez más, se permitió que las muestras reaccionaran durante 1 hora y se recuperó la fase líquida por centrifugación para determinar su concentración de fósforo.

En la tercera etapa, en primer lugar, se realizó una separación del digestato crudo por centrifugación y el tratamiento ácido se llevó a cabo directamente en la fase líquida del digestato. Se añadió ácido a las diferentes muestras de 100 mL de la fase líquida del digestato y se dejó reaccionar durante 1 hora, para determinar la cantidad de fósforo al final del digestato.

Finalmente, se realizaron diferentes experimentos con muestras del digestato crudo. Se hicieron reaccionar muestras pretratadas y no pretratadas con Mg y Ca a pH 6,0. En las reacciones con Mg para obtener estruvita, se agregó $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener una relación molar $\text{Mg/P}=1.5$ y el pH de la solución se modificó a 9,0 mediante la adición de NaOH; mientras que, en las reacciones con Ca, se agregó Ca(OH)_2 a las muestras con una relación molar $\text{Mg/P}=3$ para obtener $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$.

3. Resultados y discusión

En la primera etapa (tratamiento del digestato crudo), el 90% del fósforo se libera a la fase líquida con un valor de pH cercano a 5,0. Sin embargo, en la segunda etapa (tratamiento de la fracción sólida seca del digestato), sólo se lograron recuperaciones de fósforo en torno al 50%. Para la tercera etapa, las recuperaciones de fósforo obtenidas, en general, alcanzaron el 90%; aunque las concentraciones de fósforo en esta etapa (260 mg/L) fueron inferiores a las concentraciones de la primera etapa (1,800 mg/L). Esto último se debió al hecho de que, en la tercera etapa, gran parte del fósforo inicial se perdió cuando la fase sólida del digestato se eliminó por centrifugación antes del tratamiento con ácido.

En cuanto a la recuperación de fósforo por formación de estruvita y formación de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, en ambos casos se han obtenido recuperaciones de fósforo superiores al 90% y 80% respectivamente cuando se realiza un pretratamiento ácido del digestato. Por el contrario, cuando estas mismas reacciones se realizaron sin pretratamiento ácido, las recuperaciones de fósforo sólo alcanzaron valores cercanos al 20%.

Además, destaca que, cuando se utiliza digestato fresco, las recuperaciones de fósforo obtenidas son ligeramente superiores a las obtenidas con el digestato antiguo.

Todos estos resultados coinciden con los obtenidos por [1] y [2]. Según estos resultados, cuando el pH del purín de cerdo o de sus fracciones disminuye, el fósforo se libera de los sólidos y se solubiliza en la fase líquida, principalmente como P inorgánico (orto-P).

4. Conclusiones

El tratamiento ácido se presenta como una alternativa prometedora para mejorar la recuperación de fósforo de los residuos agroganaderos, así como un factor determinante para aumentar la viabilidad técnica y económica del proceso de estruvita, una de las vías más importantes para la recuperación de este fósforo.

Agradecimientos

Este proyecto ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención nº 773682 (proyecto NUTRI2CYCLE).

Referencias

- [1]. M.L. Daumer, S. Picarda, P. Saint-Casta, P. Daberta. *J. Hazard. Mater.* 2010; 180: 361-365.
- [2]. Y. Shen, J.A. Ogejo, K.E. Bowers, *Trans. ASABE* 2012; 54:325-336.

O.1B.8**Effects of absolute pressure and gas atmosphere during the slow pyrolysis of wheat straw pellets and wood waste biomass: a statistical approach**

G. Greco*, C. Di Stasi, M. Videgain, B. González, J.J. Manyà

Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Technological College of Huesca, University of Zaragoza, Huesca, Spain.

*Autor principal: greco@unizar.es

1. Introduction

The great concerns about the global warming, the environmental pollution and the emerging food demand, have recently generated a growing interest in the research of new sustainable routes to reduce the greenhouse gas emissions as well as to enhance the soil productivity. Biochar is widely considered as a promising solution to mitigate such critical issues¹; it is a form of charred organic matter produced through the pyrolysis of biomass, deriving from several sources, such as forestry or agricultural residues, municipal solid waste and sewage. Among its wide range of applications², biochar can be applied into soil in a deliberate manner as a means to potentially improve the soil productivity and carbon sequestration³.

The optimization of the pyrolysis conditions is nowadays of great relevance, due to the growing interest in obtaining a biochar having the best properties for a given application. This is not an easy task, due to the high number of variables affecting the process (e.g., peak or highest temperature, heating rate, gas residence time, pressure, and reactor atmosphere) and the wide range of available biomass resources (whose composition largely affects the pyrolysis process). Pressure is believed to have a relevant role on the yield of the pyrolysis products and the potential stability of biochar. However, the studies reported in literature about its influence are relatively few and discordant among them⁴⁻⁹. Another important parameter affecting the pyrolysis behavior is the type of gas carrier employed to maintain oxygen-free conditions. In terms of energy efficiency, the flue gas generated by the combustion of pyrolysis gas can be used as pyrolysis gas environment. This approach can lead to important cost savings¹⁰, resulting in an improvement in the biochar production process in terms of economic feasibility, environmental impact, and thermal efficiency. For this purpose, the presence of CO₂ (used to simulate the combusted flue gas) in the pyrolysis environment is currently a topic of great interest. Nevertheless, further research is needed to analyze the effects of modifying the inert environment (i.e., from pure N₂ to a flue gas containing CO₂) on the pyrolysis products distribution as well as on the biochar properties.

The specific aim of this work is to study the influence of the absolute pressure (in the range of 0.2–0.9 MPa) and the type of pyrolysis atmosphere (pure N₂ or a binary mixture of CO₂ and N₂, 60:40 v/v), at a constant peak temperature (550 °C), on the pyrolysis behavior of wheat straw pellets and wood waste biomass. For this purpose, a bench-scale fixed-bed reactor coupled to a weighing platform was used. The study of the real-time mass loss of the biomass along the pyrolysis process, together with the simultaneous analysis of the gas composition and the temperature profiles, is a novel approach to assess the role played by the studied factors. An unreplicated 2-level factorial design has been adopted to objectively analyze the effect of the factors on the response variables (e.g., the yields of products, fixed-carbon yield, and atomic H:C and O:C ratios) for each biomass feedstock.

2. Experimental setup

The experimental device is based on a cylindrical and vertical reactor (140 mm ID and 465 mm long) made of Sandvik 253 MA stainless steel and electrically heated (total power = 4.2 kW). A basket of 4 L, made of AISI 316 wire mesh, was used to allocate the biomass into the reactor. The initial sample mass of biomass was approximately 400 g. The reactor was supported on a ceramic tube of 117 mm OD and 330 mm long, which was placed on a weighing platform from Kern (model DS with a measuring range up to 100 kg and a reading

precision 0.5 g). Flexible stainless steel tubes (460 mm in length and 10 mm OD) were used for the reactor connections to minimize any force component. A more detailed description of this device is reported in a previous publication¹¹. The composition of the gas fraction (N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_x and H_2) was determined using a micro-GC 490 from Agilent (USA). Special attention was paid to the biochar properties related to its carbon sequestration potential. In this sense, the fixed-carbon content and atomic H:C and O:C ratios were considered as useful rough indicators of the long-term stability of biochar¹². For this purpose, all the produced biochars were characterized by proximate and elemental analyses.

3. Results and discussion

Our preliminary study for wheat straw pellets¹¹ showed that an increase in the absolute pressure in the range 0.1 – 0.5 MPa led to higher yields of produced gas at the expense of produced water and condensable organic compounds. This was due to the enhancement of the exothermic secondary reactions of the intermediate volatile organic compounds in both liquid and vapor phases. Moreover, the absolute pressure considerably affected the mass-loss profiles during the pyrolysis process, leading to higher devolatilization rates in a shorter period of time.

The switch from pure N_2 to a mixture of CO_2 and N_2 led to a remarkable change in the gas yields, mainly due to the promotion of the thermal cracking of the volatile organic compounds at higher CO_2 partial pressures. On the other hand, neither the pressure nor the pyrolysis atmosphere seemed to affect the yield of biochar. Furthermore, the potential stability of biochar's carbon was found to be similar, regardless of the operative conditions adopted.

Pyrolysis tests are still in progress. We expect to finish them soon in order to carefully analyze the data generated from the design of experiments and be able to present the results from the statistical analyses during the course of the conference.

References

- [1]. J.J. Manyà, *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46: 7939–7954.
- [2]. M.J. Antal, M. Gronli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003; 42: 1619–1640.
- [3]. J. Lehmann, S. Joseph, *Biochar for Environmental Management: An Introduction*, 2009.
- [4]. M.J. Antal Jr., S.G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M.S. Tam, M. Gronli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000; 39: 4024–4031.
- [5]. P. Rousset, C. Figueiredo, M. De Souza, W. Quirino, *Fuel Process. Technol.* 2011; 92: 1890–1897.
- [6]. E.S. Noumi, J. Blin, J. Valette, P. Rousset, *Energy Fuels*. 2015; 29: 7301–7308.
- [7]. J.J. Manyà, S. Laguarda, M.A. Ortigosa, J.A. Manso, *Energy Fuels*. 2014; 28: 3271–3280.
- [8]. F. Melligan, R. Auccaise, E.H. Novotny, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes, W. Kwapinski, *Bioresour. Technol.* 2011; 102: 3466–3470.
- [9]. J.J. Manyà, F.X. Roca, J.F.J. Perales, *Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013; 103: 86–95.
- [10]. G. Pilon, J.M. Lavoie, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013; 1: 198–204.
- [11]. G. Greco, M. Videgain, C. Di Stasi, B. González, J.J. Manyà, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018; 136: 18–26.
- [12]. A. Enders, K. Hanley, A. Whitman, S. Joseph, J. Lehmann, *Bioresour. Technol.* 2012; 114: 644–653.

O.1B.9

Valorización integral de biomasa agroalimentaria mediante fluidos presurizados. Estudio de caso: bagazo de cerveza

M.T. Sanz*, S. Beltrán, P. Alonso-Riaño, E. Trigueros, M. Kashaninejad, D.M. Aymara, O. Benito-Román, M.O. Ruiz, I. Escudero, J.M. Benito

Dpto. Biotecnología y Ciencia de los Alimentos (Área de Ingeniería Química), Universidad de Burgos, Burgos, España

*Autor principal: tersanz@ubu.es

1. Introducción

El concepto de biorrefinería implica la valorización y conversión de biomasa en diferentes bioproductos, incluyendo energía, materiales y productos químicos que puedan sustituir a los productos derivados de las fuentes de carbono fósiles. La valorización integral de la biomasa requiere la extracción y fraccionamiento de los diferentes constituyentes de la misma, extractables, lípidos, proteína y componentes estructurales como celulosa, hemicelulosa y lignina. En este trabajo, se propone el empleo de tecnologías emergentes y limpias para la valorización integral de diferentes tipos de biomasa. Se plantea en primer lugar la recuperación de los compuestos bioactivos de interés utilizando la extracción con CO₂ supercrítico (scCO₂) para recuperar la fracción lipídica y la extracción asistida por ultrasonidos para recuperar la fracción hidrofílica, para posteriormente realizar un fraccionamiento e hidrólisis de la biomasa residual empleando agua presurizada (Fig. 1).

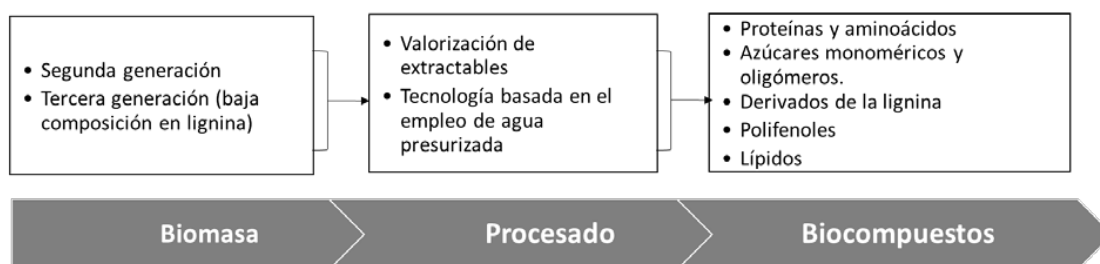


Figura 1. Diagrama de flujo para la valorización y fraccionamiento de biomasa.

Se están estudiando varios tipos de biomasa, tanto de tercera generación, como el residuo generado en la extracción de agar-agar de la macroalga roja *Gelidium sesquipedale*, como de segunda generación, entre las que se encuentra el bagazo de cerveza (BSG), que supone el 85 % de los subproductos generados en el procesado de la cerveza¹. Es en esta biomasa en la que nos centraremos en la sección de resultados.

2. Experimental

La extracción de la fracción lipídica mediante scCO₂ se ha realizado en un extractor a escala laboratorio de 26.5 mL de capacidad a diferentes presiones (20-40 MPa) y temperaturas (40-80 °C). La fracción lipídica obtenida se ha caracterizado determinando su perfil lipídico y capacidad antioxidante.

Las experiencias de fraccionamiento e hidrólisis en agua subcrítica se han realizado en un reactor semicontinuo, variando inicialmente la temperatura de extracción. Las diferentes fracciones obtenidas mediante tratamiento con agua subcrítica se han caracterizado mediante HPLC con dos detectores en serie, UV y ELSD, para determinar el contenido en azúcares monoméricos y oligómeros. Asimismo, se ha determinado el contenido en carbono orgánico total, proteína, aminoácidos libres y polifenoles totales.

3. Resultados y discusión

Caracterización de la biomasa. En la Tabla 1 se recoge la composición del BSG según los protocolos de caracterización de biomasa de NREL². Cabe destacar, la presencia de lignina insoluble, así como el alto contenido en arabinoxilanos y glucanos, siendo un 10 % de estos glucanos, almidón residual.

Tabla 1. Caracterización del bagazo de cerveza

Arabinosilanos	Glucanos	Lignina soluble	Lignina insoluble	Cenizas	Proteínas	Lípidos	Extractables
22.3	26.7	5.3	11.5	1.4	17.8	5.9	15.2

Valorización de la fracción lipídica. En la Figura 2 se muestran las curvas de extracción de la fracción lipídica del bagazo de cerveza con scCO₂ a 40 MPa y diferentes temperaturas. Al aumentar la T, a 40 MPa, aumenta la velocidad y rendimiento de extracción, siendo el ácido graso mayoritario el linoleico (Tabla 2).

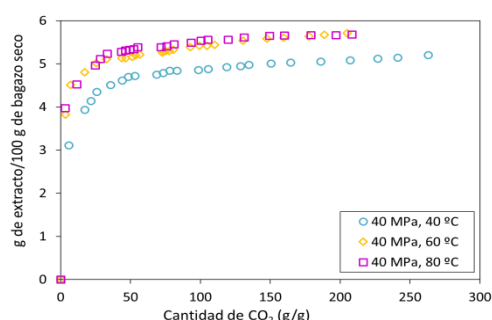


Figura 2. Curvas de extracción de la fracción lipídica.

Tabla 2. Perfil de ácidos grasos de la fracción lipídica extraída con scCO₂.

Ácido graso	Porcentaje
Palmítico, C16:0	24.4 ± 0.1
Oleico, C18:1n-9	13.67 ± 0.05
Linoleico, C18:2n-6	51.0 ± 0.1
α-linolénico, C18:3n-3	4.30 ± 0.01
Otros	6.63 ± 0.26

Fraccionamiento de la fracción de carbohidratos. Se ha observado que, al aumentar la temperatura, aumenta la hidrólisis. En la Figura 3a, se representa el rendimiento en azúcares, incluyendo azúcares monoméricos y oligómeros. Asimismo, se produce degradación de los azúcares formándose productos de degradación como ácidos, hidroximetilfurfural y furfural (Fig. 3b), debido a los altos tiempos de residencia.

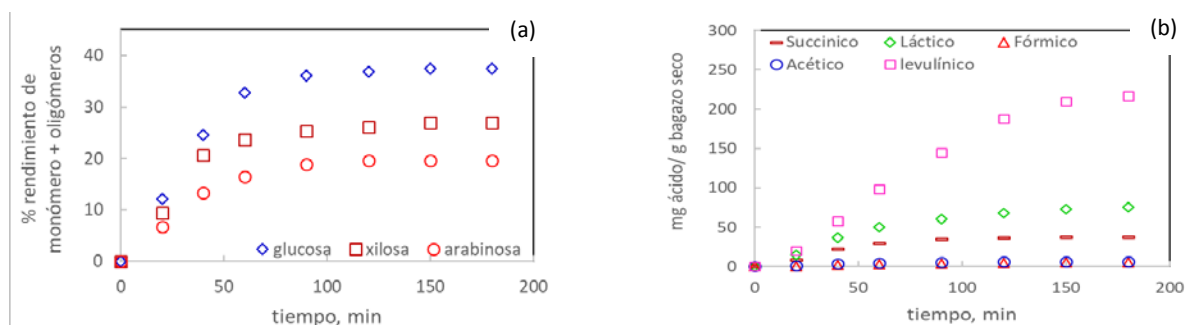


Figura 3. Fraccionamiento en agua subcrítica a T=185°C (a) rendimiento total en azúcares (b) productos de degradación.

Extracción e hidrólisis de la fracción proteica. En el tratamiento de la biomasa mediante agua subcrítica se ha observado también que se puede llegar a recuperar toda la fracción proteica al aumentar la temperatura, 185°C. Además, se produce la hidrólisis parcial de la fracción proteica, obteniendo como aminoácidos libres mayoritarios valina, ácido aspártico, alanina y glicina.

4. Conclusiones

El fraccionamiento de BSG mediante tecnologías emergentes y limpias permite una valorización integral del bagazo de cerveza, obteniendo extractos con alta capacidad antioxidante. La hidrólisis en agua presurizada permite la valorización y fraccionamiento de la fracción de carbohidratos y proteica.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación de JCyL y FEDER al proyecto BU301P18, de Hiperbaric, S.A. al Proyecto BIOLIGNO, de JCyL y FSE al contrato predoctoral de ET y los contratos de PAR, y DMA también cofinanciados por la Iniciativa de Empleo Juvenil.

Referencias

- [1]. S.I. Mussatto, G. Dragone, I.C. Roberto, *J. Cereal Sci.* 2006; 43: 1-14.
- [2]. LAP-002 NREL Determination Analytical Procedure, 2004.

O.1B.10

Transformación de biogás en biopolímeros y biometano a escala semi-industrial

V. Pérez, C. Pascual, R. Lebrero, R. Muñoz*

Departamento de ingeniería química y tecnología del medio ambiente, Universidad de Valladolid, Valladolid, España
 Instituto de Procesos Sostenibles, Universidad de Valladolid, Valladolid, España

*Autor principal: mutora@iq.uva.es

1. Introducción

La acumulación de residuos en los entornos urbanos junto con el rápido crecimiento de la población mundial suponen una de las mayores amenazas para el medio ambiente. En la actualidad, cada habitante es responsable de la generación de 500 kg / año de residuos sólidos urbanos (RSU), de los cuales 40-50 % son materia orgánica (FORSU). Durante años, el compostaje y la digestión anaerobia para producción de biogás han contribuido a reducir la cantidad de residuos enviados a vertedero. Sin embargo, el bajo valor económico del compost y el biogás producidos por estas vías han limitado la implantación de sistemas más eficientes de gestión de RSU en las zonas urbanas.

La valorización de los carbohidratos, proteínas y lípidos presentes en la FORSU en productos de alto valor añadido permitiría mitigar el grave problema medioambiental de la acumulación de residuos, así como contribuir a la transición de la economía lineal actual a una bioeconomía más circular y sostenible. En este contexto, el proyecto H2020 URBIOFIN tiene como objetivo la demostración a escala semi-industrial de la viabilidad medioambiental, económica y técnica de una biorrefinería urbana capaz de transformar 10 toneladas diarias de residuos en productos de alto valor como biofertilizantes, bioplásticos y biocombustibles. Parte de esta biorrefinería urbana está siendo diseñada y construida por miembros del Instituto de Procesos Sostenibles de la Universidad de Valladolid en el Centro de Investigación Alfonso Maíllo, propiedad de URBASER, en la ciudad de Zaragoza.

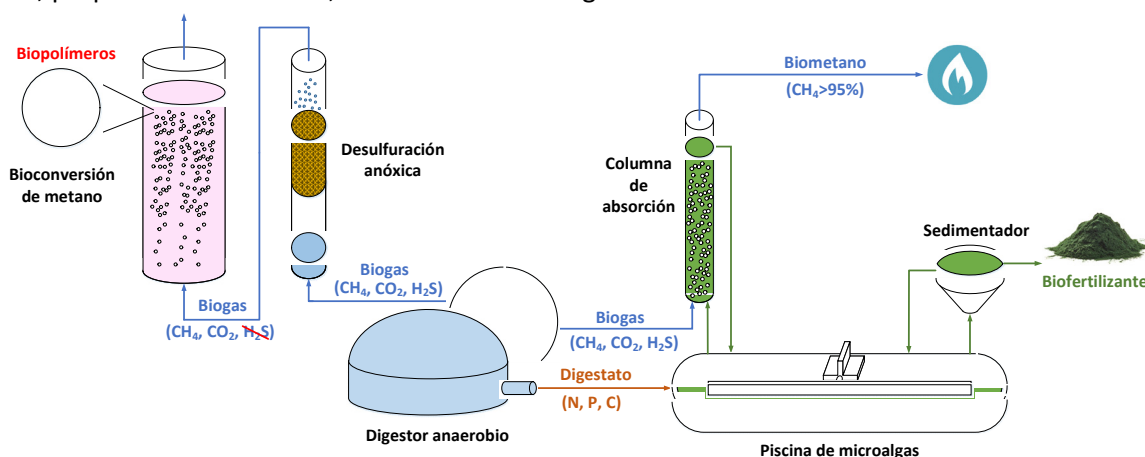


Figura 1. Tecnologías biológicas para la transformación de biogás en biometano y bioplásticos.

2. Experimental

Dentro de este proyecto, el Instituto de Procesos Sostenibles de la Universidad de Valladolid se va a centrar en la valorización de 100 m³/d de biogás producidos durante la digestión anaerobia de FORSU. Concretamente se va a enfocar en dos tecnologías de tipo biológico: el upgrading fotosintético de biogás utilizando microalgas¹ y la producción de polihidroxialcanoatos (PHA) a partir de biogás.²

El upgrading fotosintético se basa en la acción de un consorcio de microalgas-bacterias para fijar el CO_2 presente en el biogás, obteniendo un biometano de características comparables al gas natural como producto principal. En una etapa de refinamiento posterior, se llevará a cabo la eliminación biológica de los

siloxanos presentes en el biogás en un sistema bifásico (construido con aceite de silicona). El sistema experimental estará compuesto por una piscina de microalgas de 280 m² de superficie, conectada a una torre de absorción de 0.5 m³. El resto de nutrientes necesarios para el crecimiento de microalgas y bacterias (C, N y P) serán proporcionados mediante digestato procedente del proceso de digestión anaerobia, permitiendo la eliminación de nitrógeno, fósforo y carbono del mismo. La biomasa producida durante el proceso será valorizada como biofertilizante dado su alto contenido en aminoácidos.

La producción de biopolímeros (PHA) se llevará a cabo en un sistema de dos etapas con un volumen total de 10 m³. En la primera etapa, la acción de bacterias sulfuro-oxidantes en un biofiltro percolador permitirá eliminar casi totalmente el H₂S presente en el biogás. Estas bacterias trabajan en condiciones anóxicas, utilizando nitrato como único aceptor de electrones, lo que permite eliminar este contaminante del biogás sin la necesidad de añadir aire (que disminuiría el potencial calorífico del biogás). En una segunda etapa, el metano es consumido por organismos metanótrofos capaces de acumular hasta un 40 %p/p de PHA en condiciones de limitación de nutrientes. Este proceso se lleva a cabo en una torre de burbujeo con recirculación de biogás y permite combinar la eliminación de CH₄ (un potente gas de efecto invernadero) y la producción de biopolímeros de alto valor añadido (4-20 /kg PHA).

3. Resultados y discusión

La optimización del upgrading fotosintético a escala piloto utilizando microalgas ha permitido obtener un biometano con la calidad necesaria para ser inyectado en la red general de gas natural (CH₄>95%, CO₂< 2%, O₂< 0.3% y trazas de H₂S). Además, se han alcanzado tasas de eliminación del 70% de carbono y fósforo y del 90% del nitrógeno presentes en el digestato utilizado como fuente de nutrientes por las microalgas.

Se ha optimizado un método de análisis cuantitativo para 7 tipos distintos de siloxanos. Actualmente, se está estudiando la biodegradación de cuatro de estos siloxanos en un sistema bifásico. Las eliminaciones alcanzadas son las más altas reportadas para tecnologías de tipo biológico hasta la fecha.

Estudios teóricos realizados dentro del proyecto han permitido demostrar que la producción de PHA a partir de biogás desulfurado en condiciones anóxicas puede competir económicamente con la producción de electricidad en plantas de tratamiento de residuos. Con esta tecnología es posible producir PHA a un precio de mercado de 6 /kg por el bajo coste del biogás empleado como fuente de carbono y energía.

4. Conclusiones

- Las plantas de demostración a escala piloto se encuentran actualmente en construcción y se espera que empiecen a operar en verano de 2019 hasta el fin del proyecto en diciembre de 2021.
- Se evaluará la viabilidad técnica de un proceso con microalgas en el clima de Zaragoza con veranos cálidos, inviernos fríos y condiciones habituales de viento.
- Se validará la calidad del biometano (8 m³/d) y los biofertilizantes (4 kg/d) producidos en las distintas estaciones del año.
- Se testará la primera experiencia de tecnologías biológicas para eliminación de siloxanos en un entorno de trabajo real.
- Se evaluará la idoneidad del proceso de desulfuración anóxica frente a las tradicionales desulfuración aerobia y la precipitación química.
- Se llevará a cabo la optimización de la producción de PHA a partir de biogás: maximizando la producción de biopolímeros y la eliminación de CH₄.

Agradecimientos

This Project has received funding from the Bio Based Industries Joint Undertaking under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 745785.

Referencias

- [1]. D. Marín, E. Posadas, P. Cano, V. Pérez, R. Lebrero, R. Muñoz, *Bioresour. Technol.* 2018; 255: 354-358.
- [2]. J.C. López, E. Arnaiz, L. Merchan, R. Lebrero, R. Muñoz, *Chem. Eng. J.* 2018; 333: 529-536.

O.1B.11

Recuperación de fósforo del agua de retorno de la deshidratación de fangos en una depuradora de aguas residuales urbanasN. Miguel^{1*}, D. León², J. Gómez², A. López¹, M.P. Ormad¹¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza. Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA)² Navarra Infraestructuras Locales S.A. (NILSA), Pamplona-Navarra, España

*Autor principal: nmiguel@unizar.es

1. Introducción

La gran demanda de fertilizantes ha supuesto un aumento en la explotación de las reservas de roca fosfórica, sin embargo, éstas son limitadas y no renovables, por lo que es necesario buscar otras opciones de obtención. Una posible fuente de fósforo es el contenido en las aguas residuales. De todas las alternativas de recuperación existentes, la cristalización en forma de fosfato parece actualmente la mejor alternativa ya que es viable técnica y económicamente, principalmente en forma de fosfatos de magnesio, fosfatos de calcio o hidroxiapatita, siendo la estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) la más interesante de todas ellas, por su posible uso como fertilizante^{1,2}.

El objetivo general de este trabajo es realizar un estudio sobre la recuperación de fósforo del agua de retorno de la deshidratación de fangos de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) urbana, mediante el tratamiento de precipitación química. Se trata de estudiar la influencia de las distintas condiciones de operación en el tratamiento de precipitación química del fósforo a escala de laboratorio y aplicarlas a escala piloto para determinar los rendimientos de recuperación de fósforo en condiciones reales.

2. Experimental

El agua utilizada en este estudio procede del retorno de la deshidratación de fangos de una EDAR urbana real gestionada por Navarra de Infraestructuras Locales S.A. (NILSA).

La experimentación a escala de laboratorio se realiza a través de ensayos de precipitación química, haciendo uso de un Jar-test. Se varían las siguientes condiciones de operación: pH (6.37-10.5), relación molar Mg/P (0-2), temperatura (20-45 °C), tiempo de reacción (30 min – 96 h). La concentración de fósforo en el agua se mide inicialmente y tras la precipitación química, mediante metodología estándar³, para calcular los porcentajes de recuperación de fósforo en cada caso.

La experimentación a escala piloto se realiza en la planta mostrada en la Figura 1, propiedad de NILSA.



Figura 1. Planta piloto para la recuperación de fósforo (NILSA).

Esta planta consta de un contenedor de trasvase, un reactor agitado y un decantador. El tratamiento a escala piloto se aplica con las mejores condiciones de operación obtenidas en la experimentación a escala de laboratorio, variando el tiempo de reacción (1-18 h) para obtener el tiempo de operación necesario para llevar a cabo la máxima recuperación de fósforo a esta escala.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se pueden observar los porcentajes de recuperación de fósforo obtenidos durante el estudio de las condiciones de operación de la precipitación química llevada a cabo a escala de laboratorio. Los porcentajes de recuperación de fósforo más elevados se obtienen en los siguientes rangos: pH 7.5-9, temperatura 20-35 °C y tiempo de reacción ≥ 1 h. La adición de magnesio al agua no supone un aumento en la recuperación de fósforo.

Tabla 1. Recuperación de fósforo con las condiciones de operación estudiadas a escala de laboratorio.

Variable	Valor	% recuperación de P	Variable	Valor	% recuperación de P
pH	6.4	37.9 \pm 2.6	Temperatura (°C)	20	84.4 \pm 4.8
	7.0	87.4 \pm 0.1		25	85.6 \pm 1.5
	7.5	92.3 \pm 0.4		30	87.0 \pm 11.7
	8.0	91.9 \pm 1.0		35	87.3 \pm 2.3
	8.5	93.8 \pm 0.5		40	81.3 \pm 1.4
	9.0	92.6 \pm 0.6		45	64.6 \pm 7.8
	9.5	90.2 \pm 0.5	Tiempo de reacción (h)	0.5	58.1 \pm 2.0
	10.0	84.5 \pm 1.5		1	92.2 \pm 0.8
	10.5	89.9 \pm 4.9		2	91.2 \pm 0.9
Relación molar Mg/P	0	85.7 \pm 0.7		24	95.6 \pm 1.0
	1	86.2 \pm 1.9		72	90.3 \pm 6.3
	2	85.8 \pm 0.8		96	84.2 \pm 3.5

Tras llevar a cabo la precipitación química a escala piloto (pH 8.5, 20 °C, tiempo de reacción de 1 h) se obtienen rendimientos de recuperación considerablemente más bajos que los obtenidos a escala de laboratorio. Tras la realización del estudio de influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de recuperación de fósforo, se determina que son necesarias 4h para obtener aproximadamente un 80% de recuperación de fósforo a escala piloto.

4. Conclusiones

Es posible llevar a cabo una recuperación del P del agua de retorno de la deshidratación de fangos de una EDAR a través del tratamiento mediante precipitación química. En condiciones reales, a pH 8.5, temperatura de 20°C y durante un tiempo de reacción de 4 h, se consigue una recuperación de fósforo del 80%, lo que aplicado a la instalación utilizada en este trabajo supondría una recuperación de P de 13 kg/día.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer la financiación recibida por el grupo de investigación DGA-FSE "Agua y Salud Ambiental" (Ref. T51_17R) y al Proyecto Life-NADAPTA (LIFE16 IPC/ES/000001) donde se enmarca este trabajo.

Referencias

- [1]. B. Cieřlik, P. Konieczka, *J. Clean. Prod.* 2017; 142(4): 1728–1740.
- [2]. D. Kim, K.J. Min, K. Lee, M.S. Yu, K.Y. Park, *Environ. Engin. Res.* 2017; 22(1): 12–18.
- [3]. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Public Health Association 2012.

O.1B.12

Removal of pesticides from soils by using supercritical extraction (sce) coupled with ultrasoundsT. Castelo-Grande², P.A. Augusto^{1*}, D. Barbosa²¹ APLICAMA Research Group, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos 1-5, 37008 Salamanca, Spain² LEPABE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

*Autor principal: castelgrande@sapo.pt

1. Introduction

Supercritical extraction (SCE) with carbon dioxide (CO₂) has been suggested for the removal of hazardous substances from solid matrices and liquids, however, to increase the selectivity and the recovery of some types of contaminants, mainly polar substances, this technique is used with organic cosolvent (e.g., methanol and acetone). As SCE with CO₂ is considered an environmentally friendly remediation technique, the use of organic cosolvents is a major drawback.

Ultrasounds have been used, mainly in analytical techniques, to enhance the extraction from natural products and other solid matrices. These studies have been mainly focused in conventional solid-liquid extraction. The increase in the recovery by using ultrasounds is mainly due to the phenomena of cavitation, which consists in the formation, growth and collapse of gas/vapour bubbles in a liquid medium. This generates micro-turbulence and very high temperatures and pressures (close to 1000 atm and 5000 K) in the vicinity of these bubbles. Because supercritical fluids have densities close to that of liquids, we would expect a similar phenomenon to occur in supercritical extraction.

To analyse this possibility, the supercritical extraction of atrazine from soil samples, with and without ultrasounds, was studied and the results compared.

2. Experimental

This study was carried out in a semi-continuous supercritical extraction unit consisting of an extractor (with a capacity of 80 cm³), to which supercritical carbon dioxide was continuously fed at the specified pressure. The extractor is inside a thermostated air bath, to maintain the temperature constant, and has an ultrasonic transducer connected to its walls (this transducer is connected to an ultrasound generator). Each extraction essay lasts for 7-8 hours, and the range of temperatures and pressures studied were 303 – 333 K and 10 – 25 MPa.

The experiments were done with soil samples (30 – 35 g) impregnated with known amounts of atrazine, and the recovery of atrazine was quantified by HPLC.

The experiments were carried out with soil samples impregnated with a known amount of atrazine.

3. Results and discussion

Table 1 summarizes the results for the extraction experiments carried out at different pressures and temperatures with soil samples contaminated with atrazine.

Table 1. Percentage of extraction for different operating conditions.

Temperature (°C)	Pressure (bar) ±5			
	100	180	245	245 ^a
30±2	74.8%	84.7%	87.2%	41.3%
40±2	74.9%	82.7%	87.6%	46.3%
60	84.1%	89.0%	91.5%	47.5%

^a without ultrasound

The results obtained clearly show that the use of ultrasounds enhances the extraction of atrazine leading to an increase of 60 – 80% in its recovery.

The amount of atrazine extracted was determined by HPLC and mass balance.

4. Conclusions

The use of ultrasounds coupled to supercritical extraction with CO₂ significantly increases the extraction yield of atrazine from soil samples.

Acknowledgements

This work was the result of the project:

(i) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy – UID/EQU/00511/2013) funded by the European Regional Development Fund (ERDF), through COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) and by national funds, through FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

(ii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 – LEPABE-2-ECO-INNOVATION, supported by North Portugal Regional Operational Programme (NORTE 2020), under the Portugal 2020 Partnership Agreement, through the European Regional Development Fund (ERDF).

Fundação para a Ciência e a Tecnologia is acknowledged for its grant SFRH / BD / 29893 / 2006.

O.1B.13

Eliminación de olores en plásticos post-consumo

A. Cabanes *, A. Fullana, F. Valdés

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante, Alicante, España

*Autor principal: andrea.cabanes@ua.es

1. Introducción

En los países Unión Europea se produjeron más de 27 millones de toneladas de desechos de plástico post-consumo en 2016. A pesar de que cada vez se reciclan más envases de plástico, todavía queda un largo camino por recorrer para cumplir las expectativas de la UE en 2025, ya que solamente el 31.1 % de los plásticos post-consumo se reciclan para ser reutilizados de nuevo como materia prima, el 41.6 % se utiliza como fuente de energía y el 27.3 % restante terminan en vertederos¹. Esto significa que anualmente más de 7 millones de toneladas de plásticos se desechan sin obtener ningún beneficio energético ni material de ellos.

Actualmente, las tecnologías que se utilizan en los procesos de reciclaje han sido principalmente desarrolladas para residuos de origen post-industrial y no tienen suficiente capacidad para descontaminar y producir polímeros reciclados de alta calidad cuando se trata de reciclar desechos de plástico post-consumo. Como resultado se obtiene un polímero que desprende malos olores y que restringe sus aplicaciones en el mercado a productos de bajo valor, como son recubrimientos de exterior en suelos y cercas o para la fabricación de artículos de agricultura y jardinería.

2. Experimental

Con el objetivo de mejorar la calidad de los plásticos reciclados post-consumo, en la Universidad de Alicante estamos llevando a cabo un estudio sobre eliminación de los compuestos orgánicos causantes del mal olor en dichos polímeros reciclados. Específicamente, el estudio se ha desarrollado partiendo de botellas post-consumo de polietileno de alta densidad, ya que este material es ampliamente utilizado como envase en productos de limpieza y, como consecuencia, tras su uso, los compuestos orgánicos olorosos permanecen retenidos dentro de la matriz polimérica.

El objetivo de esta investigación es el desarrollo de un nuevo proceso, o mejora de una de las etapas dentro del proceso convencional de reciclaje mecánico, que permita obtener un polímero de mayor calidad, y que además sea rentable y ecológico. Hasta ahora se han llevado a cabo varios experimentos de lavado con agua caliente, surfactantes y extracciones con polímeros líquidos (PEG) y se ha evaluado la eficiencia de cada uno de ellos mediante el análisis de los compuestos volátiles orgánicos (VOCs) emitidos por estos materiales.

Los VOCs se han analizado mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS), extrayendo previamente los volátiles de la matriz polimérica por HS-SPME, como se explica a continuación: (1) se pesan 10 g de muestra y se introducen en un vial de 100 mL sellado con un septum de PTFE/silicona; (2) la muestra se calienta a una temperatura de 60 °C durante una hora en un baño termostatzado, y durante este tiempo los volátiles emitidos por el polímero al espacio de cabeza se adsorben en la fibra de carboxen/PDMS; (3) los analitos se desorben en el puerto de desorción térmica del cromatógrafo a 300 °C y se identifica cada una de las moléculas orgánicas por su espectro de masas.

3. Resultados y discusión

Como se ha comentado anteriormente, las escamas de HDPE de origen post-consumo se han tratado mediante diferentes procesos: 1- lavado con agua caliente a 100 °C (AC), 2-lavado con una disolución de

surfactante, 3- extracción con PEG a diferentes temperaturas. Los resultados se han comparado con el proceso convencional de reciclaje mecánico (Figura 1).

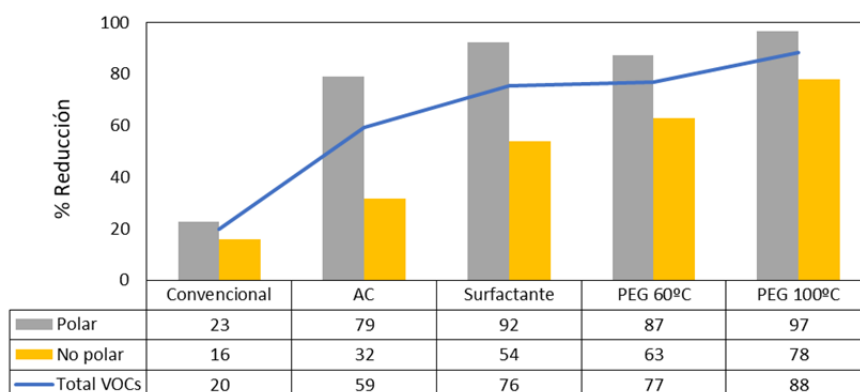


Figura 1. Emisiones de VOCs polares y no polares tras los distintos tratamientos.

Finalmente, los procesos que permiten eliminar una mayor cantidad de compuestos son la extracción con PEG y el lavado con surfactante. El lavado de HDPE a alta temperatura con agua muestra una escasa eliminación de compuestos apolares debido a que la solubilidad de estos en el agua es extremadamente baja. Al incorporar un surfactante a la disolución acuosa se forman micelas con los compuestos orgánicos y ambos, tanto los polares como los no polares, consiguen eliminarse en mayor medida de la superficie del polímero. En el caso de la extracción con PEG, la solubilidad de los compuestos no polares en el medio es mayor y eso se ve reflejado en un aumento de la reducción de estos en el material polimérico.

4. Conclusiones

La extracción de VOCs con PEG podría ser un tratamiento eficaz para la eliminación de olores en materiales post-consumo. Además, a altas temperaturas la eliminación de VOCs es más eficiente debido al incremento en la velocidad de difusión y la solubilidad.

Por otro lado, cabe destacar que el PEG es un disolvente no volátil y que se utiliza como aditivo en aplicaciones en contacto con alimentos, por lo que es un producto respetuoso con el medio ambiente y no es tóxico. Además, el hecho de que tenga un punto de ebullición superior a 290 °C permite trabajar a altas temperaturas sin tener pérdidas significativas de este material. Otra ventaja que presenta el PEG es su bajo calor específico, ya que se reduce a la mitad respecto al calor específico del agua y esto da lugar a un menor coste energético cuando se requieren temperaturas superiores a la ambiente.

Referencias

- [1]. PLASTICS RECYCLING EUROPE- European recycling overtakes landfilling for first time / EU-28 plus Norway and Switzerland / PlasticsEurope report. Retrieved from: https://www.plasteurope.com/news/PLASTICS_RECYCLING_EUROPE_t238815/.

O.1B.14**Producción mejorada de biobutanol a partir de residuos lignocelulósicos: alternativas avanzadas de proceso**

A. Cháfer*, M. Capilla, M. García-Puchol, H. Poy, A. Vallés, C. Gabaldón, S. Loras

Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, València, España

*Autor principal: amparo.chafer@uv.es

1. Introducción

Este estudio pretende desarrollar un proceso integrado de producción mejorada de biobutanol por fermentación ABE (Acetona-1-Butanol-Etanol) a partir de residuos lignocelulósicos procedentes de la paja de arroz y residuos de jardín, biorresiduos de interés general y localmente disponibles. El novedoso enfoque, con investigación integrada en Biotecnología Ambiental, Procesos de Separación Avanzados y Simulación de Proceso, se plantea como un cambio de paradigma en la producción convencional de biocombustibles a partir de residuos lignocelulósicos. Se pretende la integración de las etapas de sacarificación, fermentación y recuperación, y el uso de nuevos disolventes verdes (líquidos iónicos-IL y disolventes eutécticos profundos-DES) formulados a la carta para un aprovechamiento más eficiente de la celulosa y mejor recuperación de biobutanol. Todo ello constituye un reto científico que pretende así contribuir a eliminar las barreras científico-técnicas que existen en la producción de biobutanol. La propuesta incluye estudiar alternativas avanzadas en las 4 etapas de producción (pretratamiento, sacarificación, fermentación y recuperación de 1-butanol) y posteriormente su integración y optimización.

2. Resultados

Caracterización de la materia prima:

Los residuos lignocelulósicos, ricos en carbohidratos complejos (55-75% en sólidos totales), se componen de tres macromoléculas principales: lignina (polifenoles), celulosa, y hemicelulosas (carbohidratos), formando una estructura tridimensional compleja y resistente. En el caso de la Comunidad Valenciana, entre otros residuos agrarios, se requieren soluciones alternativas a la gestión actual de la paja de arroz. Por lo tanto, se han recogido residuos de paja de arroz en cantidad suficiente para la ejecución de al menos dos anualidades del proyecto. La caracterización de la paja de arroz se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento estandarizado del *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*¹, obteniéndose su contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina. La cristalinidad de la celulosa se determina por Difracción de Rayos-X, los grupos funcionales por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y la estabilidad térmica por análisis térmico (termogravimétrico-TGA, y termogravimétrico diferencial-DTG). Las muestras se han conservado para su uso posterior.

Pretratamiento:

Uno de los principales retos en la producción de biocombustibles estriba en maximizar el rendimiento en la obtención de carbohidratos, que son difícilmente accesibles debido a los enlaces con lignina. El pretratamiento del residuo permite disminuir la cristalinidad de la celulosa, aumentar la porosidad y accesibilidad a los carbohidratos, aunque en la descomposición de la lignina pueden aparecer inhibidores que dificultan la hidrólisis enzimática y la fermentación.² Entre las tecnologías emergentes en fase de investigación, varios estudios señalan el potencial de los líquidos iónicos (IL), sales con puntos de fusión inferiores a 100 °C clasificados como disolventes verdes, para solubilizar los componentes de la biomasa lignocelulósica, aportando además mejores condiciones para la sacarificación de la celulosa.^{3,4} Los pretratamientos químicos convencionales suelen producir sustancias (ácidos, furano y derivados, y compuestos fenólicos) en concentraciones que se han demostrado inhibitorias para la fermentación ABE^{5,6}

siendo necesario añadir etapas de detoxificación intermedia incrementando la complejidad y el coste global.⁷ Con estos pretratamientos se pretende reducir estos productos inhibitorios y eliminar estas etapas intermedias. Inicialmente, se han considerado IL derivados de aminas y ácido acético o sulfúrico (por ejemplo, acetato de 2-hidroxietilamonio o sulfato de trietilamonio) por lo que se ha iniciado la síntesis del acetato del 2-hidroxietilamonio. La síntesis se ha realizado a temperatura constante y moderada (20 °C) y agitación mecánica, purificándose posteriormente a vacío. Después de su síntesis y purificación se han determinado sus propiedades físicas (densidad, viscosidad, tensión superficial...) y distintas condiciones de operación para el pretratamiento de la paja de arroz.

Sacarificación y fermentación:

Tras la disrupción del residuo lignocelulósico es necesaria una etapa de hidrólisis (sacarificación) para liberar los carbohidratos fermentables a fin de obtener un elevado rendimiento de conversión en biobutanol en la etapa de fermentación, y por otro lado la fermentación ABE es un proceso biológico anaerobio que ocurre en dos etapas: acidogénesis (producción de ácido butírico y acético a partir de los azúcares hidrolizados) y solventogénesis (posterior formación de acetona, 1-butanol y etanol). Entre las estrategias en investigación orientadas a la integración de etapas bioquímicas se destaca el proceso SSF (Sacarificación enzimática-fermentación ABE simultáneas), que reduce hasta el 50% el tiempo de reacción sin verse afectado el rendimiento global⁸.

Hasta el momento se han seleccionado dos cepas prometedoras para su estudio y se están estableciendo las condiciones óptimas para su crecimiento (temperatura, pH, concentración de sustrato y medio de cultivo).

Recuperación:

La perstracción, extracción líquido-líquido mediante membranas, posibilita el uso de agentes extractores para aumentar la recuperación del biobutanol. Además del reto de encontrar la mejor membrana se suma la selección de un agente de extracción especialmente selectivo al butanol y biocompatible con los microorganismos de este tipo de fermentación. Se ha encontrado un estudio que combina el carácter organofílico de la membrana y la utilización de un líquido iónico hidrofóbico para establecer un compromiso entre permeabilidad de la membrana y selectividad del agente extractor⁹.

Todavía no se ha abordado esta etapa en el estudio.

3. Conclusiones

El estudio se encuentra en sus etapas preliminares ya que la concesión del proyecto data de escasos meses pero los resultados preliminares ya son prometedores.

La materia prima tiene un porcentaje en azúcares razonablemente elevado y un porcentaje en lignina bajo comparado con otros residuos lignocelulósicos.

Asimismo ya se han realizado algunos estudios de fermentación utilizando pretratamientos clásicos (microondas) obteniéndose para una de las cepas bajo estudio rendimientos de biobutanol cercanos a los de la bibliografía.

Referencias

- [1]. National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2005). Disponible en. www.nrel.gov/
- [2]. S. Maiti, G. Gallasteguiab, S. Jyoti, S. Satinder, K. Brara, Y. L. Bihanc, P. Droguia, G. Buellnac, M. Vermad, *Biomass Bioenerg.* 2016; 94: 187–200.
- [3]. E.G.A. Rocha, T.C. Pin, S.C. Rabelo, A.C. Costa, *Fuel.* 2017; 206: 145–154.
- [4]. E.C. Achinivu, R.M. Howard, G. Li, H. Graczb, W.A. Henderson, *Green Chem.* 2014; 16: 1114–1119.
- [5]. N.R. Baral, A. Shah, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014; 98: 9151–9172.
- [6]. T.K. Morales-Martínez, L.J. Ríos-González, J.A. Rodríguez-de la Garza, Y. Garza-García, G. Aroca-Arcaya, J.A. Rojas-Casaña, *NRRL B-806. Energ. Source Part A*, 2017; 38: 8–14.
- [7]. H. Chen, J. Liu, X. Chang, D.M. Chen, Y. Xue, P. Liu, H.L. Lin, S. Han, *Fuel Process. Technol.* 2017; 160: 196–206.
- [8]. N. Qureshi, V. Singh, S. Liu, T.C. Ezeji, B.C. Saha, M.A. Cotta, *Bioresour. Technol.* 2014; 154: 222–228.
- [9]. G. Merlet, F. Uribe, C. Aravena, M. Rodríguez, R. Cabezas, E. Quijada-Maldonado, J. Romero, *J. Membrane Sci.* 2017; 537: 337–343.

O.1B.15**Novel CO₂ regeneration system from room temperature ionic liquid (RTIL) in chemical absorption process using hollow fibre membrane contactors**

J.M. Vadillo*, A. Irabien

Departamento De Ingenierías Química Y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Santander, España.

*Autor principal: vadillojm@unican.es

1. Introduction

Removal of CO₂ from various gaseous emissions and its sequestration is a worldwide strategy for reducing global warming resulting from release of greenhouse gases such as CO₂¹. Several gas absorption equipment such as packed beds or spray towers have been used. However, these processes involve some environmental and economic drawbacks, including solvent losses associated with the direct gas-liquid contact and with the solvent volatility. In order to avoid gas-liquid direct contact, the non-dispersive absorption process offers several practical advantages including high surface area per unit volume, especially when hollow fiber membrane modules are used, although an additional mass transfer resistance is introduced due to the membrane itself, depending on the membrane material and selected solvent².

On the other side, the use of solvents with lower vapor pressure such as ionic liquids avoids solvent losses caused by volatilization into the gas stream. Ionic liquids (ILs) are compounds that have been considered in the last few years as solvents for CO₂ gas recovery. ILs are salts that have an organic cation and an inorganic anion whose melting point is lower than 373 K and the vapor pressure is negligible³.

Compared with the intensive studies on CO₂ absorption, membrane contactors have not been well developed on the regeneration of liquid CO₂ absorbents via stripping of dissolved CO₂ through the membrane.⁴

The main objective is to design methodology and construction of an experimental laboratory plant to regenerating CO₂ from ionic liquids on Hollow Fiber Module (HFM) using low temperature and applying vacuum on the permeate side of the contactor. The experimental setup can be applied to different kind of modules, ionic liquids and a wide range of parameters and methodologies.

2. Experimental

The fresh ionic liquid was added into solution tank (3) and a CO₂ gas was introduced from the gas cylinder (1) into the solution tank in order to saturating the ionic liquid at room temperature and atmospheric pressure. After saturation was completed, solution tank valve (2) was close.

The CO₂-rich ionic liquid was heated to the desired temperature by heaters (4). Then the solution was pumping by liquid peristaltic pump (5) to the fiber lumen of membrane contactor (6) where the thick-layer rich solution was partitioned into the continuous thin-layer rich solutions. When the membranes were completely filled with liquids, the vacuum was applied through the shell side of membrane contactor (6). At this point, time was recorded.

CO₂ would be regenerated from rich solution due to the favorable effect of reduced pressure, and then CO₂ would permeate the gas-filled membrane pores to reach the shell side of (4). CO₂ and the steam were extracted from the shell side of (6) and was vented by vacuum pump (9).

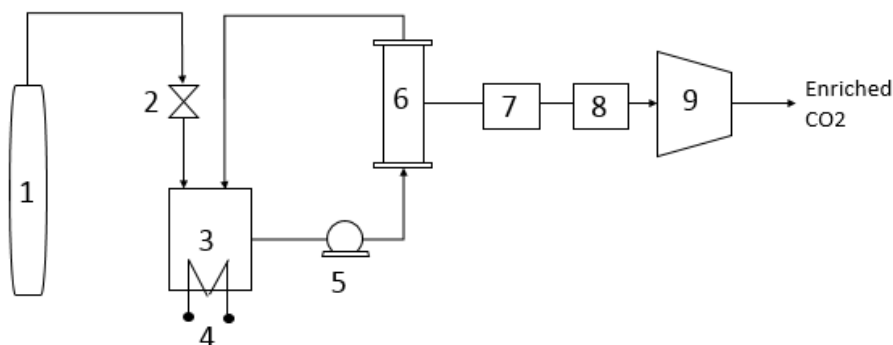


Figure 1. Experimental setup of CO₂-rich ionic liquid regeneration by using membrane vacuum technology: (1) CO₂ gas cylinder; (2) valve; (3) ionic liquid tank; (4) heater; (5) liquid pump; (6) hollow fiber membrane contactors; (7) vacuum regulator; (8) trap; (9) vacuum pump.

3. Results

The experimental results will be reported in terms of the percentage recovery of the absorbed CO₂ in the stripped gas, the concentration of CO₂ in the stripped gas and the volumetric rate of enriched CO₂.

The absorption-desorption couple system will be studied in order to know CO₂ concentration in the treated gas and the mass transfer coefficient for CO₂ absorption.

4. Conclusions

The construction of experimental laboratory plant is a key stage to trial promising ionic liquid in a batch and a continuous mode and determinate the best conditions and methods to operate.

The main advantage using vacuum instead of sweep gas to remove the CO₂ from the ionic liquid is the possibility of obtain pure CO₂, which could be storage in a gas cylinder. This novel system bring us a new exciting area of research for a widespread CO₂ capture applications.

Referencias

- [1]. D.A. Lashof, D.R. Ahuja, *Nature*. 1990; 344: 529–531.
- [2]. J. Albo, A. Irabien, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012; 87: 1502-1507.
- [3]. L. Gómez-Coma, A. Garea, A. Irabien, *Sep. Purif. Technol.* 2014; 132: 120-125.
- [4]. S. Bazhenov, A. Malakhov, D. Bakhtin, V. Khotimskiy, G. Bondarenko, V. Volkov, M. Ramdin, T.J.H. Vlught, A. Volkov, *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2018; 71: 293-302.

1B. PROCESOS – MEDIO AMBIENTE



PÓSTERES

P.1B.1

Tecnología de impresión Ink-jet aplicada a la obtención de membranas de bajo coste

M.D. Palacios¹, M.J. Orts^{1,2}, E. Sánchez^{1,2}, S. Mestre^{1,2} *

¹ Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, Universidad Jaume I, Castellón, Spain

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad Jaume I, Castellón, Spain

*Autor principal: smestre@uji.es

1. Introducción

Un reto importante en la síntesis de membranas cerámicas es su fabricación a partir de materiales económicos y con un método único de alta flexibilidad que permita el control de la distribución espacial de los componentes (material cerámico y, opcionalmente, generadores de poros o sustancias activas como catalizadores). El uso de materias primas económicas ha sido ampliamente investigado anteriormente en este grupo de investigación.¹ Sin embargo, el desafío del trabajo actual consiste en obtener un método unificado para la aplicación de las capas selectivas sobre el soporte.

La tecnología de impresión digital (*inkjet*) es una opción prometedora que permite depositar capas finas de unas pocas micras de espesor sobre un sustrato. Las variables que intervienen en la impresión, como el tamaño de gota o la velocidad de impresión influyen en las capas depositadas. La distribución de poro en la capa depositada depende además del tamaño de partícula del sólido, que tras la sinterización formará la capa. La deposición de las gotas de tinta en la superficie del sustrato es bastante precisa, lo que permite distribuir diferentes materiales en puntos programados de la superficie, de acuerdo con un patrón definido previamente en un archivo digital.²

Esta contribución analiza la idoneidad de la tecnología de impresión en la aplicación de capas sobre soportes cerámicos porosos, como base para el desarrollo de un método estandarizado para sintetizar membranas cerámicas multicapa.

2. Experimental

Los soportes cerámicos fueron sintetizados a partir de una mezcla de arcilla, chamota, carbonato de calcio y almidón. Las materias primas fueron mezcladas en agua, obteniéndose los soportes mediante extrusión. Después del secado los soportes fueron cocidos a 1200 °C.

En la tinta se empleó la misma arcilla presente en el soporte, pero calcinada previamente a 700 °C durante dos horas. Este tratamiento térmico cambia las características de la arcilla, permitiendo una molturación más eficiente y una mejor interacción con el vehículo empleado en la obtención de la tinta (principalmente un éster) y con los aditivos reológicos.

La tinta fue preparada en un molino microbolas a 3500 r.p.m. durante 180 minutos (LabStar, Netzsch GmbH, Germany). Los parámetros obtenidos de la distribución de tamaño de partícula fueron $d_{10}=0,248\ \mu\text{m}$, $d_{50}=0,672\ \mu\text{m}$ y $d_{90}=1,833\ \mu\text{m}$. Esta tinta fue aplicada sobre el soporte cerámico mediante una impresora de laboratorio (Dimatix DMP-2800 Fujifilm Corp. Japan). Por último, las muestras fueron sinterizadas a temperaturas por debajo de la temperatura de sinterización del soporte.

3. Resultados y discusión

Las primeras capas aplicadas por inkjet mostraron una buena microestructura (figura 1) consistente en una estructura laminar orientada paralelamente al soporte (algo típico de las materias arcillosas), con un tamaño de poro menor de una micra. Sin embargo, se observó que la rugosidad del soporte era suficientemente alta como para romper en algunos puntos la continuidad de la capa. Sería necesario un

proceso anterior a la deposición inkjet para reducir la rugosidad de estos soportes, o bien modificar el conformado del soporte para que tenga menor rugosidad.

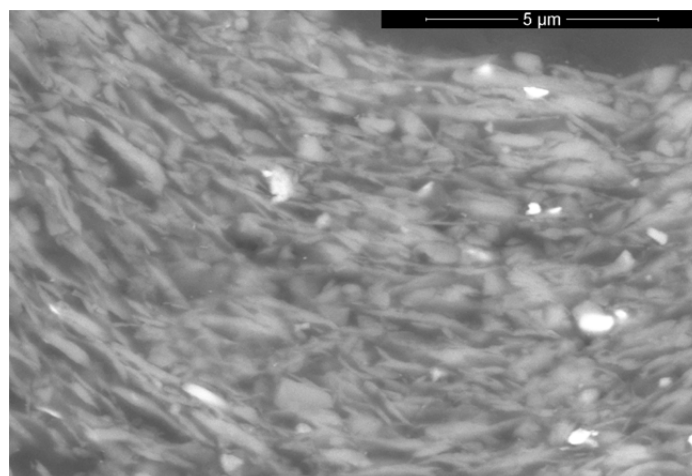


Figura 1. Microestructura de la capa obtenida mediante la aplicación de una tinta cerámica sobre el soporte.

La capa obtenida era más gruesa que la necesaria (alrededor de 15 micras), pero una buena selección del número de capas depositadas por la impresora permitiría el control del grosor. Además, los cambios en las características de la fracción sólida de la tinta, como la naturaleza química, el tamaño de las partículas y la forma, abren la puerta para controlar el tamaño y la forma de los poros. En consecuencia, la permeabilidad y la selectividad de la membrana se podrían adaptar combinando estas variables con el tratamiento térmico de sinterización.

Se están realizando experimentos adicionales para reducir la rugosidad del soporte y el grosor de la capa selectiva para obtener una membrana libre de defectos y medir sus propiedades.

4. Conclusiones

El uso de la tecnología inkjet muestra buenas posibilidades para crear capas de propiedades controladas sobre soportes porosos para generar membranas cerámicas multicapa de bajo coste. Los resultados muestran que pueden obtenerse membranas de microfiltración y posiblemente membranas de ultrafiltración, que son un objetivo alcanzable con la tecnología disponible.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional el apoyo recibido a través del programa RETOS (Proyecto CEMINK, ref. RTC-2017-5897-5).

Referencias

- [1]. M.M. Lorente-Ayza et al. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2015; 35: 2333–2341.
- [2]. Z. Pan et al. *Ceram. Int.* 2015; 41: 12515–12528.

P.1B.2**Separación de nanopartículas de dióxido de titanio para su reutilización en procesos fotocatalíticos de regeneración de aguas residuales**S. Moles^{1*}, P. Valero¹, R. Mosteo¹, J. Gómez², M.P. Ormad¹¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España² NILSA, Navarra Infraestructuras Locales S.A., Comunidad Foral de Navarra, España

*Autor principal: sma@unizar.es

1. Introducción

Numerosos estudios reportan concentraciones elevadas (10^4 - 10^6 UFC/100 ml) de los indicadores bacterianos utilizados en el control de calidad de las aguas naturales. Generalmente, al carecer de requerimiento legal, las instalaciones de depuración no incluyen procesos de desinfección que reduzcan la carga microbiológica de los efluentes y, en consecuencia, estos agentes se incorporan a los cauces receptores, limitando su reutilización posterior y en consonancia la capacidad de incrementar la disponibilidad de los recursos hídricos.^{1,2} Así mismo, cada vez más estudios reflejan la existencia de contaminantes peligrosos y emergentes de naturaleza orgánica en diferentes masas de agua tales como fármacos, productos de higiene personal, plaguicidas, antibióticos, etc. En concreto, el incremento del número y tipos de resistencias a antibióticos (AMR) es uno de los mayores retos de Salud Pública a nivel mundial.³ Los antibióticos suponen un problema medioambiental como vía de exposición indirecta e incontrolada. Para eliminar dichos contaminantes se está estudiando la viabilidad de procesos de oxidación avanzada (PAOs), basados en la generación de radicales hidroxilo, especies transitorias altamente oxidantes y de ataque poco selectivo que degradan las sustancias y microorganismos anteriormente mencionadas que consiguen mineralizar dichas sustancias orgánicas o generar compuestos intermedios biodegradables. Entre los procesos de oxidación avanzada, el estudio se centra en la fotocatálisis con dióxido de titanio. Cabe destacar que una de las mayores limitaciones de dicho proceso, a escala industrial, es la separación del catalizador cuando este se utiliza en suspensión.

Enmarcado en el proyecto titulado “Tecnologías innovadoras para el diagnóstico de contaminantes emergentes (antibióticos) de las aguas del territorio POCTEFA” (programa *Interreg POCTEFA 2014-2020*), es objetivo del presente trabajo presentar los resultados de foto-desinfección y foto-degradación que se consiguen a través de la reutilización de partículas de dióxido previamente separadas mediante procesos de coagulación-floculación y decantación física, para su aplicación en la regeneración de aguas residuales urbanas.

2. Experimental**2.1 Muestras**

Para la realización de los ensayos se utiliza agua residual sintética de salida de depuradora, fortificada con *E. Coli*, *Enterococcus spp* y/o cafeína, sustancia orgánica utilizada como modelo de otros contaminantes emergentes.

2.2 Procedimiento analítico

Para el análisis de *E. Coli* y *Enterococcus spp.* en concentraciones mayores a $4 \cdot 10^3$ CFU/100 ml, el cultivo y enumeración de bacterias se llevan a cabo de acuerdo a las directrices del método 9215 C. Para concentraciones menores a $4 \cdot 10^3$ CFU/100 ml, los análisis se siguen los métodos de filtración con membrana UNE-EN ISO 9308-1 para *E. coli* y UNE-EN ISO 7899-2 para *Enterococcus spp.* La determinación de cafeína se realiza por espectrofotometría de absorción molecular a 272 nm.

2.3 Ensayos de fotoinactivación y fotodegradación

Se estudia la fotoinactivación y fotodegradación utilizando dos TiO_2 comerciales (*Degussa P25* y *TiO₂ Levenger*) para la regeneración de efluentes de depuradora. Las muestras se irradian utilizando una cámara solar modelo *Suntest CPS+* de la casa comercial *Atlas* (cuya irradiancia se encuentra en el rango de longitud de onda de 300-825 nm). Todos los ensayos se efectúan a una intensidad de 500 W/m^2 y a una temperatura de 30°C .

2.4 Separación y reutilización del TiO_2

Se compara la diferencia entre la recuperación del catalizador por decantación simple y por coagulación-floculación-decantación mecánica, (200 rpm durante 4 min y 40 rpm durante 15 min). Para evaluar la separación del catalizador se determina la evolución de la turbidez en la fase clarificada por medio de un turbidímetro. Tras separar el catalizador, se reutiliza siguiendo las condiciones de operación mencionadas.

3. Resultados y discusión

En lo referente al estudio de separación del catalizador, se compara el tiempo de recuperación del catalizador mediante decantación simple con el tiempo resultante aplicando un tratamiento mecánico de coagulación-floculación-decantación. Los resultados indican que es necesario un día para recuperar el 97.5% de ambos catalizadores por decantación simple, mientras que, aplicando la coagulación-floculación-decantación mecánica se logra recuperar el 99.7% de ambos catalizadores en tan solo dos horas. Finalmente, se ha estudiado la reutilización de ambos catalizadores tras su separación. La Fig. 1a muestra que la fotodegradación porcentual de cafeína utilizando TiO_2 *Degussa P25* decrece considerablemente tras el primer uso, mientras que utilizando TiO_2 *Levenger*, no solo se obtiene una mayor degradación, sino que además permanece constante durante cuatro usos. Por el contrario, los resultados de inactivación (Fig 1b) muestran que el $\text{Log } N_t/N_0$ se mantiene prácticamente constante indistintamente del catalizador utilizado, siendo N_t la población bacteriana tras el ensayo y N_0 la inicial.

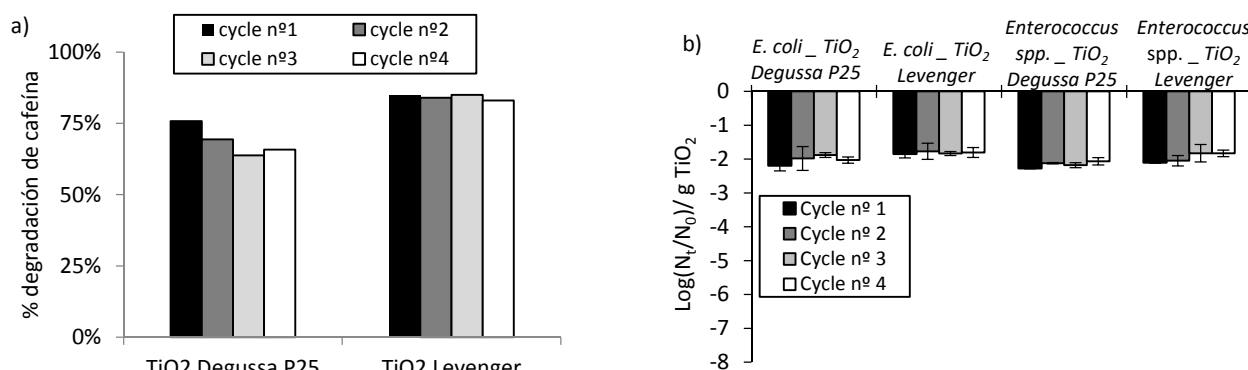


Figura 1. Reutilización de ambos catalizadores en fluyente de depuradora sintético, 60 min, 1 g TiO_2 /l para: (a) degradación de cafeína (b) inactivación bacteriana.

4. Conclusiones

- La coagulación-floculación-decantación mecánica permitió la recuperación del 99.7 % de ambos catalizadores en dos horas.
- Ambos catalizadores se reutilizan durante cuatro ciclos con una efectividad de desinfección constante.
- La efectividad de degradación de cafeína del TiO_2 *Degussa P25* decrece tras su primer uso, mientras que la del TiO_2 *Levenger* se mantiene prácticamente constante durante cuatro usos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno de Aragón (Grupo de Investigación de Referencia Agua y Salud Ambiental T51_17R) y cofinanciado con Feder 2014-2020 "Construyendo Europa desde Aragón" y por el Proyecto EFA 183/16/OUTIBOTICS (programa Interreg-POCTEFA 2014-2020).

Referencias

- [1]. R. Mosteo et al., *Water Sci. Technol.* 2013; 68(3): 575-583.
- [2]. WHO, *Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater*, WHO, Editor 2006.
- [3]. A.A. Adegoke, F.C. Adelunke, T.A. Stenström, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.* 2018; 105: 177-183.

P.1B.3

Valorización de la glicerina (subproducto de biodiésel) mediante el Procesado Acuoso a Presión (PAP): Desarrollo del catalizador y separación de los productos líquidos

R. Raso, C. Muñoz, J. Fortea, J. Ruiz, M. Oliva, L. García*, J. Arauzo

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Dpto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

* Autor principal: luciag@unizar.es

1. Introducción

Desde hace más de veinte años, los biocombustibles, como por ejemplo el biodiésel, se han incorporado a los combustibles de transporte, debido a sus ventajas medioambientales y a que su uso conlleva una menor dependencia del petróleo. En gran medida, la producción de biodiésel es llevada a cabo mediante transesterificación de triglicéridos (aceites y grasas); y en este proceso se genera la glicerina como subproducto. En la actualidad, por cada 10 toneladas de biodiésel producido se genera alrededor de 1 tonelada de glicerina. La elevada producción de biodiésel produce un exceso de glicerina generando un excedente cuando se consideran sus usos tradicionales. Es por ello que se estudian nuevas alternativas para valorizar la glicerina. El aprovechamiento de la glicerina presenta ventajas, por un lado, los beneficios de su valorización contribuyen a que la producción de biodiésel sea más competitiva y por otro lado se evita la generación de un residuo y su necesario tratamiento¹⁻³. En este contexto, se propone la conversión de glicerina en productos químicos, entre ellos puede citarse el 1,2-propanodiol, mediante el Procesado Acuoso a Presión (PAP). PAP es un proceso catalítico que se realiza a presiones moderadas de alrededor de 40 bar y temperaturas bastante bajas, de alrededor de 500 K, lo que permite la producción de gases y líquidos a partir de una materia prima renovable³⁻⁴. Este proceso no necesita de un aporte externo de hidrógeno, por lo que es menos costoso y más seguro que la hidrogenólisis convencional que requiere su aporte.

Los productos líquidos obtenidos en el PAP de glicerina van a estar disueltos en agua, en mayor o menor cantidad, dependiendo de la concentración de glicerina en la alimentación y el rendimiento al producto deseado. Los productos líquidos que se encuentran en mayor cantidad son: 1,2-propanodiol, etilenglicol, acetol y etanol. Para que el 1,2-propanodiol, producto deseado, tenga valor debe separarse. La aplicación del método tradicional de destilación para separar los productos líquidos conlleva un elevado gasto energético, ya que, excepto el etanol, el resto de los compuestos mayoritarios tienen una temperatura de ebullición mayor que el agua. Por lo que se necesitaría la evaporación de una gran cantidad de agua, al tratarse de disoluciones diluidas. Como alternativa a la destilación se va a estudiar la viabilidad de separar los productos líquidos mediante extracción líquido-líquido⁵⁻⁶ y adsorción⁷.

Los objetivos de este trabajo son desarrollar un catalizador para utilizarlo en el PAP con glicerina, que sea estable en las condiciones de operación establecidas, ya que la estabilidad de un catalizador es muy importante para su aplicación industrial, así como la separación de los productos líquidos mediante adsorción y extracción líquido-líquido. En estudios previos con catalizadores de Ni, se ha encontrado la formación de nuevas fases en el sólido como, por ejemplo, boehmita en catalizadores Ni-Al por la hidratación del Al_2O_3 y la formación de carbonatos en catalizadores soportados sobre CeO_2 . En este trabajo se pretende estudiar el comportamiento del catalizador Ni-Al y ver la influencia de incorporar Fe en su estructura.

2. Experimental

La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con catalizadores basados en Ni. Éstos se estudiaron en una instalación a pequeña escala de laboratorio que opera en continuo, diseñada

y desarrollada por PID Eng & Tech (España). Para la preparación de estos catalizadores se ha empleado el método de co-precipitación cambiando la relación Fe/Al. Tras ello se caracterizaron los catalizadores por diversas técnicas (BET, XRD, TPR y ICP-OES) para obtener una información detallada de los sólidos. Estos catalizadores se probaron durante 3 h en la instalación de PAP utilizando como reactivo una disolución de glicerina en agua con el fin de estudiar el efecto de los catalizadores sobre la conversión de glicerina y la distribución de los productos obtenidos. La corriente de gas fue analizada en línea por un micro-GC, calibrado previamente, equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) que permite cuantificar los gases generados. Los productos líquidos obtenidos en los condensadores fueron analizados por un GC, también calibrado previamente, empleando un detector de ionización de llama (FID).

Para el estudio de la separación de los productos líquidos se utilizan mezclas de agua y compuestos modelo (glicerina, etilenglicol, 1,2-propanodiol, acetol, ...) en las concentraciones presentes en la corriente de salida de la reacción. El disolvente de la extracción líquido-líquido debe ser inmiscible con el agua y con selectividad mayor de 1, es decir, que disuelva los solutos en mayor proporción que el diluyente, el agua. Además, se debe utilizar un disolvente que sea respetuoso con el medio ambiente y reciclable. Como adsorbente se va a estudiar el carbón activo.

3. Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización del catalizador por TPR mostraron que al aumentar el % de Fe en relación con Al, el catalizador se reduce a menor temperatura. Por otro lado, se observó que, con la incorporación del Fe, la superficie específica del catalizador disminuye.

Analizando los resultados del procesado acuoso a presión, tras la reacción, se vio que la presencia de Fe en el catalizador aumenta la conversión de glicerina y se favorece la producción de líquidos valiosos como el 1,2-propanodiol, producto de interés. Estos resultados son preliminares y requieren un análisis exhaustivo.

Los primeros resultados experimentales de separación de los productos líquidos mediante extracción líquido-líquido utilizando como disolvente acetato de isopropilo no muestran resultados satisfactorios.

4. Conclusiones

La presencia de Fe en el catalizador favorece la conversión de glicerina, obteniendo más conversión de carbono a líquidos, siendo el 1,2-propanodiol el producto líquido con más selectividad. Además, aumentando el contenido de Fe, el catalizador se reducía a menor temperatura que en ausencia de Fe. Sin embargo, presentaba menor superficie específica.

Es necesario seleccionar el disolvente adecuado para llevar a cabo la separación mediante extracción líquido-líquido.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su gratitud a AEI / FEDER, UE (proyecto CTQ2017-86893-R) por el apoyo financiero recibido.

Referencias

- [1]. X. Luo, X. Ge, Sh. Cui, Y. Li, *Bioresour. Technol.* 2016; 215: 144-154.
- [2]. C.H. Zhou, H. Zhao, D.S. Tong, L. M. Wu, W.H. Yu, *Sci. Eng.* 2013; 55: 369-453.
- [3]. J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, *Energy Convers. Manag.* 2016; 110: 90-112.
- [4]. L. García, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018; 43: 20392-20407.
- [5]. G.B. Hong, M.J. Lee, and H.M. Lin, *Fluid Phase Equilib.* 2002, 202: 239-252.
- [6]. D. Wischral, H. Fu, F.L. Pellegrini Pessoa, N. Pereira, and S.T. Yang, *Chinese J. Chem. Eng.* 2018, 26: 137-143.
- [7]. L. Peerboom, B. Koenigsnecht, M. Hunter, J.E. Jackson, D.J. Millera, *Carbon.* 2007, 45: 579-586.

P.1B.4

Characterization and reactivity with O₂ of soot samples obtained in the pyrolysis of the butanol isomers

A. Callejas, R. Pernía, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta*

Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

*Autor principal: uxue@unizar.es

1. Introduction

Different efforts are being done in order to develop alternative energies to fossil fuels that can satisfy our energy demand in the near future, in a sustainable manner. Biofuels can be considered as a possible alternative. Butanol is one of the most promising biofuels due to its superior fuel properties compared to current main biofuels, bioethanol and biodiesel. In addition to its ability to reduce particulate matter emissions, its higher energy content (almost 30% more than ethanol), its ability to blend with both gasoline and diesel, its lower risk of separation and corrosion, its resistance to water absorption, allowing it to be transported in pipes and carriers used by gasoline, it offers a very interesting advantage for its adoption as engines require almost no modifications for its use. During the reaction processes in the combustion device, different pollutants are produced from butanol combustion, such as soot, which poses important potential health risks and environmental problems¹. In order to control soot emissions into the environment, it is necessary a deep understanding of soot formation processes and its reactivity towards O₂, which is present in the combustion chamber.

In this context, soot-O₂ interaction experiments have been performed for soot samples obtained in the pyrolysis of the different butanol isomers (1-butanol, 2-butanol, isobutanol and tert-butanol) at different temperatures between 1323 to 1473 K for 1-butanol and at 1373 K for the rest of the isomers. Furthermore, selected soot samples have been characterized by different instrumental techniques.

2. Experimental

The interaction of the different soot samples with O₂ has been studied using the experimental installation and methodology described by Ruiz et al.¹, and only a brief description is given here.

Reactivity experiments have been carried out in a quartz tubular reactor at 1273 K for an inlet concentration of 500 ppm O₂. The reactant mixture (N₂/O₂) was fed into the reactor at a total flow rate of 1 L (STP)/min, in order to study the oxidation of 10 mg of soot. The reaction products were directed to CO/CO₂ Uras 14/IR continuous analysers, which provide uncertainty measurements below 5 %.

Soot samples have also been characterized by elemental analysis and BET surface area analysis. For these analyses, the samples were annealed at 1273 K in a stream of nitrogen, in order to remove adsorbed compounds on the surface of the particles².

A Tristar 3000 equipment has been used to conduct surface area measurements using standard BET methods with nitrogen at 77 K. From the adsorption isotherms, the surface area and micropore volume have been estimated. Elemental analysis has been determined using a Leco macro CHN 628 elemental analyser.

3. Results and discussion

Soot reactivity is analysed in this work through the carbon conversion (X_C), which is defined as the amount of carbon reacted at any time, related to the amount of carbon fed into the reactor (W_{CO}), Eq. 1:

$$X_C = \frac{W_{CO} - W_C}{W_{CO}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Being W_C the remaining carbon weight within the reactor at a given time.

During the interaction soot- O_2 , carbon is mainly released from the particles in the form of CO and CO_2 as reaction products. Thereby, W_{CO} and W_C , in mg, can be calculated from the measured time variation of CO and CO_2 concentrations (in ppm) at the reactor outlet, using the equations proposed in other previous works²⁻⁵. In this way, the evolution of carbon conversion (X_C) as a function of time can be calculated by Eq. 1.

The experimental data of X_C at any time, in the soot- O_2 interaction, have been fitted using the equations of the *Shrinking Core Model*⁶, which has already been successfully used to describe the non-catalytic gas-solid reactions in similar studies²⁻⁵. Equation 2 connects the carbon conversion (X_C) with the reaction time (t), for decreasing size particle and under chemical reaction control conditions, and allows to calculate the carbon total conversion time values (τ), which can be related inversely to the solid reactivity.

$$1 - (1 - X_C)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Eq. 2})$$

The soot samples with high τ values are less reactive than the soot samples with low τ values.

A good fitting of the experimental data to Eq. 2 has been achieved in all cases analysed, as the regression coefficient values obtained have been very high (R^2 between 0.98 and 1.00). The evolution of τ values for 1-butanol with soot formation temperature, between 1373 and 1473 K, has demonstrated that an increase in the soot formation temperature results into an increase of carbon total conversion time, i.e. soot samples are more reactive as they are formed at lower temperatures. The most reactive soot has been that formed in the pyrolysis of 1-butanol at 1373 K, and the least reactive has been the tert-butanol soot.

BET areas calculated have been low (between 6.1 and 20.6 m^2/g) compared to other soot materials, which surface area values range from 90 to 150 m^2/g ^{3,7,8}, but similar to the obtained ones for soot samples of acetylene-ethanol mixtures⁴. The surface areas reach a maximum value for the 2-butanol and isobutanol soot samples produced at 1373 K, but this maximum is not observed for the 1-butanol and tert-butanol soot samples. The micropore volume follows the same tendency that the BET surface area.

From the elemental analyses, it can be observed that the soot samples are mainly composed by carbon (more than 92 % in weight, in all cases). The hydrogen percentage in the soot decreases with increasing its formation temperature. Therefore, the C/H ratio increases with increasing soot formation temperature.

4. Conclusions

The study of the interaction with O_2 of soot samples, coming from pyrolysis of butanol isomers at different temperatures, has been carried out in order to determine their capability to interact with gaseous compounds present in the combustion chamber. Additionally, some soot samples have been characterized through elemental analysis and BET-surface area analysis, aiming to widen the database on soot structure and composition and analyse the influence of soot formation conditions on its properties.

Acknowledgement

This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654623. The authors also express their gratitude to Aragon Government and European Social Fund (GPT group).

References

- [1]. M.P. Ruiz, A. Callejas, Á. Millera, M.U. Alzueta, R. Bilbao, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2007; 79: 244-251.
- [2]. M.P. Ruiz, R.G. de Villoria, Á. Millera, M.U. Alzueta, R. Bilbao, *Chem. Eng. J.* 2007; 127: 1-9.
- [3]. C. Arnal, C. Esarte, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Chem. Eng. Trans.* 2010; 22: 251-256.
- [4]. C. Esarte, A. Callejas, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012; 94: 68-74.
- [5]. K. Alexandrino, J. Salinas, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Fuel.* 2016; 183: 64-72.
- [6]. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1999.
- [7]. M.B. Fernandes, J.O. Skjemstad, B.B. Johnson, J.D. Wells, P. Brooks, *Chemosphere.* 2003; 51: 785-795.
- [8]. I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Combust. Flame.* 2010; 157: 2086-2094.

P.1B.5

Estudio comparativo de la gestión tradicional de purines versus una hipotética gestión basada en pirólisis

D. Aznar, M.B. Murillo*, J.A. Mateo, O. Marín, G. Gea

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*Autor principal: murillo@unizar.es

1. Introducción

La gestión de los purines de ganado porcino, en la mayoría de los casos, dista mucho de la que debería ser una gestión adecuada desde el punto de vista medioambiental. Los purines se generan de forma continua almacenándose en una balsa, desde la que se gestionan, normalmente, en las explotaciones agrarias vinculadas a la explotación ganadera. En muchas zonas de ganadería intensiva, se genera un exceso de purines con relación a las capacidades agronómicas de absorción de nutrientes (N y P) que tienen las explotaciones agrarias vinculadas y por tanto receptoras de dichos residuos. En consecuencia, la gestión tradicional de los purines consistente en su aplicación a suelo agrícola, se muestra insuficiente dado que los costes de transporte hacen inviable su traslado a otras explotaciones agrarias más lejanas que pudieran ser deficitarias en nutrientes. Es por ello que desde hace tiempo se considera necesario explorar, investigar y desarrollar otras opciones de gestión. El eje central del trabajo de investigación que se resume en la presente comunicación, se basa en un análisis sistemático comparativo entre la gestión de los purines mediante su aplicación al suelo (sistema convencional que se lleva a cabo en las explotaciones ganaderas analizadas en este trabajo) y una gestión hipotética que incluya el procesado del purín mediante pirólisis. Dicho análisis considera aspectos ambientales, legales, energéticos y económicos, que quedan plasmados en un conjunto de variables o indicadores, que combinados mediante una herramienta informática de uso generalizado permiten hacer un análisis de la viabilidad legal, ambiental, económica y energética de los casos planteados, al menos desde la perspectiva de una primera aproximación. Una vez hecho esto para un caso base estudiado, se podría sistematizar dicha comparación para otros casos reales o supuestos, dado que las variables y parámetros a considerar estarían ya definidos.

Para llevar a cabo este estudio por una parte se ha desarrollado un trabajo de campo en el cual se han visitado diversas explotaciones ganaderas, seleccionando una como ejemplo del sistema tradicional de gestión de purines y de la cual se ha recabado todo tipo de información al respecto de su producción y gestión actual de los purines. Por otro lado, se han realizado experimentos de pirólisis del purín procedente de la explotación seleccionada en los laboratorios del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), lo que ha permitido realizar el estudio comparativo indicado.

2. Experimental

Para el trabajo de campo se han recopilado datos de la explotación porcina seleccionada: generación de purines ($\text{m}^3/\text{día}$), carga de nitrógeno (kg N/día), superficie de cultivo de la explotación agraria (ha), carga de nitrógeno aportada al suelo (kg N/ha), límite legal de carga de nitrógeno en la zona (170 kg N/ha), necesidades reales de los cultivos de la explotación agraria (kg N/ha). No todos los cultivos requieren el mismo aporte de N, el análisis anterior permitió establecer la capacidad real de asimilación de N y compararlos con la carga de N aportada, estimando así la cantidad real excedentaria de N aplicado.

Por otro lado, se han realizado experimentos de pirólisis del purín porcino secado previamente al sol generado en la explotación analizada, en un reactor discontinuo de lecho fijo. La pirólisis se ha llevado a cabo en atmósfera inerte de N_2 ($0,25 \text{ L(STP)/min}$), con una velocidad de calentamiento de $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ y una temperatura final de pirólisis que varía desde $550 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $875 \text{ }^\circ\text{C}$. Se han caracterizado los tres productos obtenidos: sólido carbonoso, líquido orgánico que consta de dos fases (acuosa y orgánica separadas por

centrifugación) y gas, analizando el efecto de la temperatura final de pirólisis sobre las propiedades de dichos productos. Finalmente, se ha realizado un análisis energético del proceso a partir de los resultados experimentales.

Considerando los datos recopilados y los obtenidos experimentalmente, se han contemplado y analizado tres casos de gestión de purines:

Caso 1. Gestión tradicional en la explotación estudiada, es decir aplicación a suelo agrícola.

Caso 2. Aplicación agrícola de la cantidad de purines que el suelo puede asimilar, y traslado a una planta de biometanización del exceso de purín.

Caso 3. Aplicación agrícola de la cantidad de purines que el suelo puede asimilar, y secado térmico y pirólisis del exceso de purín.

Los tres sistemas se han comparado desde un punto de vista ambiental, considerando la sobrecarga de N real generada al suelo, y desde un punto de vista económico, siendo el consumo energético la parte fundamental de este aspecto.

3. Resultados y discusión

El análisis del caso 1, ha mostrado que la aplicación al suelo de todo el purín generado en la explotación (131 kg N/ha), si bien cumple con los límites legales establecidos (170 kg de N/ha), supera la cantidad de N necesario para el ciclo vegetativo de los cultivos de la explotación (cebada, 75 kg N/ha), llegando el N excedentario a las aguas subterráneas por percolación, o incluso a las aguas superficiales por escorrentía. El coste unitario de este tratamiento de gestión se ha estimado en 3 €/m³. Para cubrir estrictamente las necesidades de N de los cultivos de la explotación solo se puede gestionar por el sistema tradicional un 60 % del purín generado.

En el caso 2, se ha valorado el coste que supondría el traslado del purín excedentario (40 %) a la planta de biometanización más cercana. Considerando el transporte a la planta y el precio en este tipo de instalaciones por tonelada de residuo tratado, el coste unitario estimado en este caso es 13 €/m³.

En el caso 3, se plantea la pirólisis como alternativa para tratar el purín excedentario. La pirólisis es todavía un proceso en fase de investigación, por lo que en este estudio ha sido necesario un trabajo experimental previo que ha permitido seleccionar como temperatura más apropiada para el procesamiento termoquímico 550 °C, obteniéndose un gas (23 % en peso) con un poder calorífico (12,0 MJ/m³N) suficiente para su aprovechamiento energético, un líquido que consta de una fase orgánica (7 % en peso) y una fase acuosa (41 % en peso) que es mayoritariamente agua (99 % de agua en peso), y un sólido (29 % en peso) con un alto contenido en cenizas (82 %). Un análisis económico muy preliminar en el que se considera la etapa de secado y posterior pirólisis muestra un coste unitario algo inferior al de la situación 2 (11 €/m³). Sin embargo, en este caso todavía quedan muchos aspectos por valorar antes de proponer su implementación.

4. Conclusiones

Este trabajo ha revelado que la gestión tradicional de los purines, aplicación a suelo agrícola, aunque en su mayoría cumple con la normativa y se respeta límite legal no es suficiente para proteger el suelo, es preciso tener en cuenta el ciclo vegetativo de los cultivos y por lo tanto su verdadera capacidad de asimilación de nutrientes. Existen zonas donde el terreno es deficitario de nutrientes pero los costes de transporte hacen inviable el traslado de los purines a dichas zonas. Esto unido al cierre en los últimos años de las plantas de biometanización hace necesario desarrollar otros métodos de gestión, tales como la pirólisis la cual reduce el volumen del residuo, lo estabiliza y proporciona tres productos valorizables. El estudio comparativo aquí realizado presenta esta última opción como una solución prometedora más viable desde el punto de vista ambiental, e interesante de estudiar como posible alternativa.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Gobierno de Aragón (Grupo GPT) y al MINECO y FEDER (CTQ2016-76419-R) por la financiación económica.

P.1B.6

A study of the aromatic and aliphatic hydrocarbon diffusion coefficients in ionic liquids

N. Delgado-Mellado*, N. García-Somoza, M. Ayuso, J. García, F. Rodríguez

Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain

*Autor principal: noemidelgado@ucm.es

1. Introduction

Ionic liquids are non-conventional salts widely studied as alternative solvents due to their negligible vapor pressure, high stability, and the possibility of tailoring their physical properties by selecting a suitable cation and anion¹. Among all the ionic liquid applications proposed so far, the aromatic separation is of major interest in the petrochemical industry. In the last two decades a large number of publications mainly focused on the aromatic liquid-liquid extraction from their mixture with aliphatic hydrocarbons has appeared², but experimental data on the molecular diffusion (mass transfer) of the hydrocarbons through the ionic liquids is still unavailable.

The diffusion coefficients (D_{12}) are useful in predicting rate-limiting factors for the chemical processes³. In the present work, the diffusion coefficients at infinite dilution of *n*-heptane and toluene in six ionic liquids, namely 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate ([emim][SCN]), 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([emim][DCA]), 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ([emim][TCM]), 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ([bmim][TCM]), 1-butyl-4-methylpyridinium tricyanomethanide ([4bmpy][TCM]), and 1-ethyl-4-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([4empy][Tf₂N]), have been determined by the Taylor dispersion method for temperatures ranging from 298.2 to 333.2 K at atmospheric pressure.

2. Experimental section

The experimental setup consists of a metering syringe pump which provides a constant laminar flow of the ionic liquid through a six-port injection valve and a long PEEK capillary tubing (10 m length and $0.375 \cdot 10^{-3}$ m inner radius), both within a thermostatic Peltier-cooled incubator. A refractive index detector Agilent 1260 Infinity II connected to the end of the diffusion tubing was used to record the concentration gradient signal of a very small amount of the {hydrocarbon + ionic liquid} solution injected in the pure ionic liquid. 20 μ L of solutions with hydrocarbon concentrations from (0.02 to 0.10) mol·dm⁻³ in excess were injected in ionic liquid flows of 50 μ L·min⁻¹ at temperatures from 298.2 and 333.2 K.

3. Results and discussion

The diffusion coefficients of *n*-heptane and toluene at infinite dilution in the six ionic liquids are represented in Figure 1. As might be expected, the diffusion of the hydrocarbons is highly affected by the viscosity of the ionic liquids, which obviously decreases with temperature. It is also seen that toluene diffuses faster than *n*-heptane because of its smaller molecular volume. In addition, it is seen that the values of the diffusion coefficient of *n*-heptane decrease when the molecular weight and molar volume of the ionic liquids increase. The same is observed for the diffusion coefficients of toluene in the most viscous ionic liquids ([bmim][TCM], [4bmpy][TCM] and [4empy][Tf₂N]) but, conversely, they increase for the least viscous ionic liquids ([emim][SCN], [emim][DCA], and [emim][TCM]). This behavior suggests that the strength of the toluene-ionic liquid interaction has a significant effect on the diffusion coefficients.

A new empirical correlation is proposed as an attempt to adapt the Wilke-Chang equation to the studied systems. Two additional variables have been introduced in this correlation; the molar fraction of the maximum hydrocarbon solubility (to take into account the toluene-ionic liquid interactions) and the molar volume of the ionic liquids (due to the great difference between them and the solute). The proposed correlation was tested with a total of 120 data points at infinite dilution and the algorithm was run by

means of the Solver tool of Microsoft Excel spreadsheet software. The constants were established giving the following correlation:

$$D_{12} = (a_1 + a_2 \cdot T) \cdot \frac{x_1^{0.08}}{\eta_2^{0.75} \cdot M_2^{0.59}} \cdot \frac{V_1^{0.31}}{V_2^{0.19}} \cdot T \quad (1)$$

where M_2 is the molecular weight of the ionic liquid in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, η_2 the ionic liquid viscosity in cP, V_1 the molar volume of the hydrocarbon in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, V_2 the molar volume of the ionic liquid in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, x_1 the maximum hydrocarbon solubility in each ionic liquid in molar fraction, T the temperature in K, and a_1 and a_2 the parameters for each ionic liquid, as shown in Table 1.

The predicted values obtained by the proposed empirical correlation for the studied ionic are shown in Figure 1 along with the experimental data. The average deviation of the data was $\pm 10\%$.

Table 1. Parameters for the empirical correlation (equation 1).

Ionic liquid	a_1	a_2	Ionic liquid	a_1	a_2
[emim][SCN]	$-1.26 \cdot 10^{-8}$	$5.14 \cdot 10^{-6}$	[bmim][TCM]	$-6.44 \cdot 10^{-9}$	$3.14 \cdot 10^{-6}$
[emim][DCA]	$-3.06 \cdot 10^{-9}$	$2.35 \cdot 10^{-6}$	[4bmpy][TCM]	$-6.18 \cdot 10^{-9}$	$3.24 \cdot 10^{-6}$
[emim][TCM]	$-6.76 \cdot 10^{-9}$	$3.46 \cdot 10^{-6}$	[4empy][Tf2N]	$-2.53 \cdot 10^{-10}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$

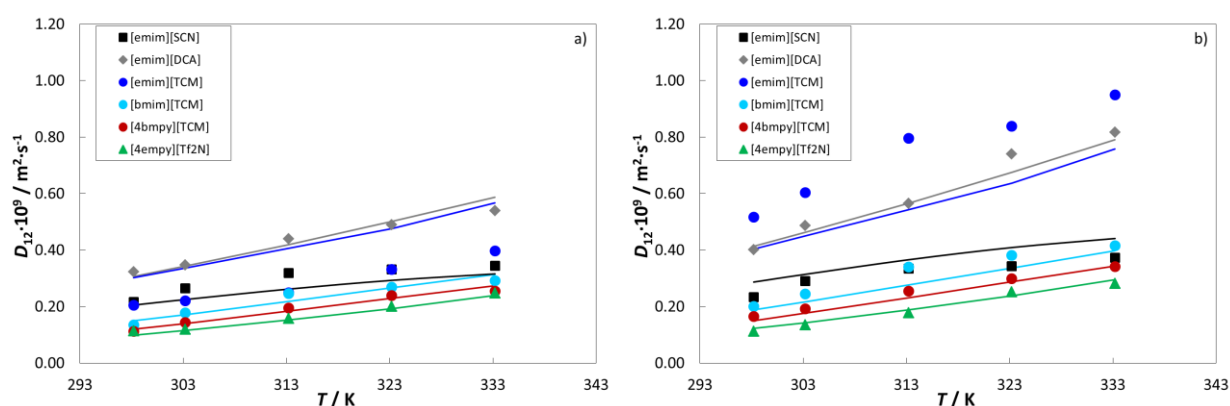


Figure 1. Diffusion coefficients of *n*-heptane (a) and toluene (b) at infinite dilution in the six studied ionic liquids at different temperatures and atmospheric pressure. Solid lines represent the proposed correlation (equation 1).

4. Conclusions

The Taylor dispersion method has been used to measure the diffusion coefficients of *n*-heptane and toluene at infinite dilution in six ionic liquids. The results have shown that the hydrocarbon-ionic liquid interactions have a significant influence on the diffusion coefficient. The large difference between the molar volumes of the ionic liquids and the hydrocarbons also has an important effect on diffusion. Thus, a new empirical correlation based on the Wilke-Chang equation including two additional variables, the maximum hydrocarbon solubility and the molar volume of the ionic liquids, has been proposed. This correlation satisfactorily fits the diffusion coefficients with an average deviation of $\pm 10\%$.

References

- [1]. T. Welton, *Chem. Rev.* 1999; 99: 2071-2084.
- [2]. P. Navarro, M. Larriba, N. Delgado-Mellado, M. Ayuso, M. Romero, J. García, F. Rodríguez, *Sep. Purif. Technol.* 2018; 201: 268-275.
- [3]. A. Safi, C. Nicolas, E. Neau, J. L. Chevalier, *J. Chem. Eng. Data* 2008; 53: 444-448.

P.1B.7

Generación de bioquelatos de Zn para la agricultura, a partir de posos de café no compostados

A. Cervera-Mata^{1*}, A. Fernández-Arteaga², G. Delgado¹, J.A. Rufián-Henares³

¹Departamento de Edafología y Química Agrícola, Universidad de Granada, España

²Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España

³Departamento de Nutrición y Bromatología, Universidad de Granada, España

*Autor principal: anacervera@ugr.es

1. Introducción

Los posos de café obtenidos al infusionar, por diferentes métodos esta bebida, son altamente contaminantes, aunque también poseen un alto valor de antioxidantes y otras sustancias requeridas por la industria química, agroalimentaria, nutracéutica¹, cosmética y farmacéutica. Actualmente el grado de revalorización de los posos de café (SCG) es mínimo, sólo existen algunas experiencias comerciales aisladas centradas en la valorización energética del mismo o en su utilización como sustrato. La valorización de este residuo puede cerrar el ciclo de utilización de este producto, una industria que es la segunda a nivel mundial en movimiento de mercancías, después del petróleo, cuya cifra de producción a escala mundial está en torno a los 9 millones de toneladas de grano de café. Uno de los métodos empleados para la reutilización de los SCG es como enmienda orgánica en agricultura. Se ha comprobado que los SCG limitan el crecimiento de las plantas^{2,3}, pero por otro lado enriquecen nutricionalmente los cultivos aumentando los contenidos minerales en planta⁴. Esto último puede atribuirse al carácter quelante de las melanoidinas⁵, estructuras poliméricas heterogéneas de elevado peso molecular, generadas al someter los granos de café a altas temperaturas⁶. El objetivo de este trabajo es comprobar si la adición de melanoidinas extraídas de SCG, enriquecidas en Zn, junto a fertilizantes inorgánicos que compensen las posibles limitaciones de estos productos al crecimiento vegetal, tendría como consecuencia un enriquecimiento en Zn en la planta similar al de los quelatos comerciales empleados para mejorar la absorción de micronutrientes. De forma paralela se estudia la optimización del procedimiento de extracción de las melanoidinas de cara a mejorar la rentabilidad del proceso.

2. Experimental

Como sustrato se emplearon los primeros 20 cm (capa arable) de un suelo de la Vega de Granada (Cambic Calcisol en FAO), tamizado a 5mm. Como cultivar se empleó *Lactuca sativa* var. *longifolia*, "Little Duende", con 30 días de edad. Las melanoidinas se obtuvieron de posos de café, procedentes de la cafetería de la Facultad de Farmacia (Granada), mediante ultrafiltración⁴. El quelato comercial de Zn fue suministrado por la empresa TRADE CORPORATION INTERNATIONAL, S.A.U (España) y consta de un 14% (p/p) de Zn soluble en agua y un 14% (p/p) de Zn quelatado por EDTA. El bioquelato de Zn (melanoidinas queladas con Zn) se obtuvo mezclando en fase acuosa, durante 24 h, 30 g melanoidinas con 1.5 g de ZnSO₄. Posteriormente el bioquelato se secó y se liofilizó.

Se realizaron mezclas de suelo con melanoidinas queladas con Zn (bioquelato de Zn) y con un quelato de Zn comercial hasta conseguir 400 g de mezcla. Como muestras control se emplearon el suelo de Vega sin adición de NPK (control-1), suelo de Vega + NPK (control-2) y melanoidinas + NPK (control-3). Las cantidades de bioquelato y quelato comercial se calcularon para que las concentraciones de Zn en el suelo fuesen de 10 mg/kg suelo. La cantidad de melanoidina añadida fue la misma que la de bioquelato. A todas las muestras se les adicionó 100 mg N/kg suelo mediante un fertilizante inorgánico de uso común (NPK 15:15:15). La mezcla fue transferida a macetas de PVC de 400 ml de capacidad las cuales fueron incubadas

en una cámara climática bajo condiciones controladas de humedad y temperatura. El tiempo de cultivo fue de 40 días.

La parte edible de las lechugas fue pesada (peso fresco) y secada a 60 °C en estufa y pesada (peso seco). El Zn fue determinado en planta mediante absorción atómica, previa mineralización ácida de la muestra. El Zn disponible en el suelo se extrajo con DTPA mediante el procedimiento de Lindsay Norvell⁶ e igualmente determinado con absorción atómica.

3. Resultados y discusión

Tanto las melanoidinas como las melanoidinas con Zn, en las cantidades empleadas, no limitan el crecimiento de las lechugas, lo que es un aspecto positivo, ya que se ha comprobado que algunos compuestos de los SCG limitan el crecimiento de las plantas¹. Cuando se aplica el bioquelato, se comprueba que el contenido de Zn en lechuga duplica su valor con respecto al control-1 y triplica el de las muestras control 2 y 3 (Tabla 1). Si se compara con el quelato comercial, se ve que tiene menor capacidad para facilitar la absorción por la planta. Además de aumentar los contenidos de Zn en planta, el bioquelato generó una reserva de Zn en el suelo al sextuplicar el Zn biodisponible de los controles, superando, aunque no significativamente, a la reserva de Zn que puede dejar el quelato comercial.

Estos resultados se pueden explicar dado la gran capacidad quelante de las melanoidinas procedentes de los SCG, lo que permitiría emplearlas para la generación de bioquelatos de Zn, Fe y otros micronutrientes. Estas melanoidinas permitirían la acumulación de estos elementos en formas, si no directamente asimilables, formas de reserva inmediata para las plantas, que liberarían los nutrientes durante su proceso de mineralización³.

Tabla 1. Resultados analíticos.

Muestra	Peso lechuga (g)		Zn en lechuga mg/100g	Zn asimilable en suelo (ppm)
	Fresco	Seco		
Control-1 (sin NPK)	12.90 ± 0.48 ^a	1.221 ± 0.072 ^a	0.181 ± 0.034 ^b	1.289 ± 0.129 ^a
Control-2 (+ NPK)	35.31 ± 0.69 ^b	2.520 ± 0.079 ^d	0.094 ± 0.005 ^a	1.256 ± 0.056 ^a
Control -3 (Melanoidinas+NPK)	34.20 ± 0.54 ^b	2.300 ± 0.036 ^{cd}	0.095 ± 0.08 ^a	1.301 ± 0.095 ^a
Bioquelato de Zn+NPK	32.33 ± 1.57 ^b	1.914 ± 0.167 ^b	0.261 ± 0.010 ^c	6.700 ± 0.859 ^b
Quelato de Zn+NPK (comercial)	31.95 ± 2.24 ^b	2.100 ± 0.170 ^{bc}	0.559 ± 0.015 ^d	5.872 ± 0.237 ^b

4. Conclusiones

La adición de un bioquelato elaborado con un componente de los SCG, las melanoidinas, aumenta la absorción de Zn por la planta, respecto a las distintas muestras control, sin limitar el crecimiento de las plantas. Por tanto, las melanoidinas, debido a su capacidad quelante, podrían ser utilizadas en procesos de biofortificación agronómica y permitirían la recuperación y reutilización de un residuo producido en grandes cantidades. Todo ello en el marco de una estrategia global de valorización de los SCG.

Referencias

- [1]. S. Pérez-Burillo, S. Pastoriza, A. Fernández-Arteaga, G. Luzón, N. Jiménez-Hernández, G. D'Auria, M.P. Francino, J.A. Rufián-Henares, *J. Agric. Food Chem.* 2019; 67: 2500-2509.
- [2]. A. Cervera-Mata, S. Pastoriza, J.A. Rufián-Henares, J.M. Martín-García, G. Delgado, *Arch. Agron. Soil Sci.* 2018; 64: 790-804.
- [3]. S.J. Hardgrove, S.J. Livesley, *Urban For. Urban. Gree.* 2016; 18: 1-8.
- [4]. A. Cervera-Mata, M. Navarro-Alarcón, G. Delgado, S. Pastoriza, J. Montilla-Gómez, J. Llopis, C. Sánchez-González, J.A. Rufián-Henares, *Food Chem.* 2019; 282.
- [5]. J.A. Rufián-Henares, S.P. de la Cueva, *J. Agric. Food Chem.* 2009; 57: 432-438.
- [6]. H.Y. Wang, H. Qian, W.R Yao, *Food Chem.* 2011; 128: 573-84.
- [7]. W.L. Lindsay, W.A. Norvell, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1978; 42: 421-428.

P.1B.8

Nueva tecnología de producción de biocarburantes para la recuperación de aceites de fritura y su utilización en la flota de autobuses urbanos de Sevilla

A. Urueña^{1,2*}, D. Díez^{1,2}, G. Antolín^{1,2}, P. Álvarez³, J.F. García-Martín³, C.C. Barrios⁴

¹CARTIF Centro Tecnológico, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain

²ITAP Institute, University of Valladolid, Valladolid, 47010, Spain

³Chemical Engineering Department, University of Sevilla, Sevilla, 41012, Spain

⁴Environmental Department, Research Centre for Energy, Environment and Technology (CIEMAT), Madrid, 28040, Spain

*Autor principal: anauru@cartif.es

1. Introducción

Los aceites de fritura son un residuo alimentario muy abundante en países del sur de Europa, como España, donde se producen gran parte de estos residuos tanto a nivel industrial (sector hostelero principalmente) como a nivel doméstico.

En España, el sector HORECA (Hoteles, Restaurantes y Hostelería) genera aproximadamente 400.000 t/año de aceites de fritura. Estas enormes cifras nos dan una idea del potencial de los aceites de fritura para futuros desarrollos, así como del problema medioambiental si se consideran como un residuo.

El proyecto LIFE BIOSEVILLE tiene como objetivo desarrollar un sistema integrado y sostenible de recuperación y procesamiento de los aceites de fritura generados en la ciudad de Sevilla para producir un nuevo biocarburante, más competitivo y eficiente, elaborado a partir de ésteres metílicos y ésteres de glicerina.

2. Experimental

LIFE BIOSEVILLE ha demostrado la viabilidad de una tecnología innovadora de producción de biodiesel como es el reactor de flujo oscilatorio. Se han determinado las condiciones óptimas de operación del módulo prototipo y se han analizado los ésteres metílicos obtenidos en cada una de las pruebas. Posteriormente, de la glicerina cruda obtenida, se han producidos aditivos oxigenados (triacetilglicerol (TAG)). Para ello, ha sido necesario purificar previamente la glicerina cruda con una primera acidificación con H_3PO_4 a pH 2 para eliminar las sales inorgánicas y la materia orgánica no glicérida (MONG) y una posterior extracción de la fase rica en glicerol con propanol. La pureza de la glicerina resultante osciló entre el grado técnico y la glicerina USP. A continuación, se esterificó la glicerina con ácido acético para obtener el TAG. Las condiciones de esterificación fueron 115 °C durante 3 h con ácido acético, usando Amberlyst-15 como catalizador.

Una vez obtenidos los aditivos oxigenados, se realizaron las formulaciones de los biocombustibles. Se probaron en un banco motor de 2.5 dCl normativa Euro 5 con 9 mezclas de diésel/bidiesel/aditivo. Se utilizó un ciclo 13 modos (Figura 1), especialmente diseñado para homologar motores pesados.

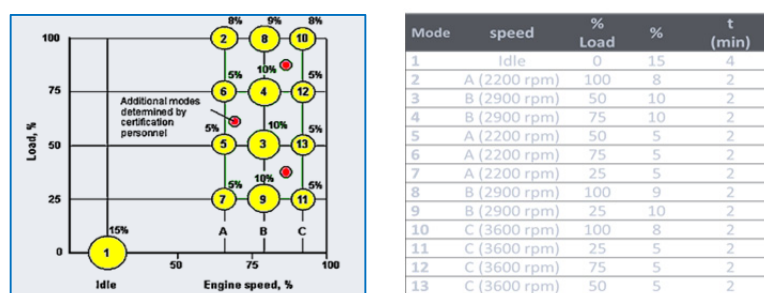


Figura 1. Condiciones operativas estacionarias y las 13 condiciones de par y régimen de giro del motor.

Por último, se realizaron pruebas de emisiones en un autobús de transporte urbano de Sevilla.



Figura 2. Autobús empleado en las pruebas de emisiones.

3. Resultados y discusión

- Demostrar la viabilidad de una nueva tecnología de producción de un nuevo biocombustible mediante pruebas en un autobús que ha circulado a lo largo de 3 rutas, y en el que se han ensayado distintos tipos de biocombustible.
- Desarrollo de un prototipo para la producción de ésteres metílicos y glicerina a partir de aceites de fritura, basado en un reactor de flujo oscilatorio, obteniéndose mejores rendimientos que con los reactores convencionales de mezcla completa.
- Producción del nuevo biocombustible de alta calidad de acuerdo con el estándar europeo EN 14214.
- Desarrollo de un proceso de producción de aditivo para su empleo en biocombustibles.
- Reducción de emisiones contaminantes en la flota de autobuses de Sevilla para cada uno de los biocombustibles ensayados variando la proporción de diésel comercial y el nuevo biocombustible producido.
- Evaluación cuantitativa de la reducción del impacto sobre las emisiones a la atmósfera.

4. Conclusiones

No hay diferencias muy significativas en términos de la emisión de óxidos de nitrógeno. Se observa que cuando se supera el umbral de 10% de aditivo aumenta entre un 10 y un 20% (dependiendo de la proporción de aditivo) las emisiones de NO_x. Esto es debido principalmente a dos motivos, al aumento de temperatura en la cámara de combustión y al mayor número de oxígeno susceptible de unirse a las moléculas de nitrógeno del aire.

El uso de biodiesel disminuye el número total de partículas, siendo su uso especialmente beneficioso en proporciones inferiores al 30% ya que no aumenta el número de partículas más pequeñas ($dp < 22$ nm). El uso de aditivo en proporciones inferiores al 10% aunque aumenta las partículas en modo nucleación no incrementa el número total de partículas. En cambio, la adición de aditivo en proporciones mayores del 10% (tanto con diésel comercial como con biodiesel), aumenta el número tal de partículas en un 50%, siendo estas en su mayor proporción partículas en modo nucleación.

Agradecimientos

Este proyecto ha recibido financiación del Programa LIFE+ de la Dirección General de Medio Ambiente de la Comisión Europea en virtud del acuerdo de subvención LIFE13 ENV/ES/001113 (LIFE BIOSEVILLE Project).

Referencias

- [1]. P.U. Okoye, A.Z. Abdullah, B.H. Hameed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017; 74: 387-401.
- [2]. S. Kongjao, S. Damronglerd, M. Hunsom, *Korean J. Chem. Eng.* 2010; 27(3): 944-949.

P.1B.9

Valorización de grasas porcinas para la producción de biodiesel por medio de reactores de cavitación de placa de orificio simple y múltiple

A. Urueña*, D. Díez, G. Antolín

CARTIF Centro Tecnológico, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain

ITAP Institute, University of Valladolid, Valladolid, 47010, Spain

*Autor principal: anauru@cartif.es**1. Introducción**

Europa es el segundo productor mundial de cerdos, con un censo de 147,3 millones de cabezas en 2016 (Eurostat). Se estima que la generación anual de canales de cerdo en Europa es de 920.000 t/año. Este problema es significativo en el caso de la gestión de los animales muertos en las explotaciones ganaderas. Para resolver este problema, este estudio propone la valorización de la grasa de fundición de cerdo de categoría 2, como fuente de biodiesel mediante reactores de cavitación con placas de orificio consecutivas. Este tipo de reactor ofrece mejores resultados que los reactores agitadores y los reactores de cavitación de placa de orificio simple que se utilizan en la producción de biodiesel. No se han encontrado referencias en la bibliografía sobre el tratamiento de este tipo de residuos con esta tecnología.

2. Experimental

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en una planta piloto de cavitación equipada con dos tipos de reactores de cavitación hidrodinámica (rotor/estator y placa orificio). La planta permite operar con diferentes tipos de configuraciones usando uno o dos reactores consecutivos, y también permite operar en modo continuo, discontinuo o de recirculación. Este estudio se ha realizado con un tipo de reactor de placa orificio con recirculación por lotes.

El sistema empleado consta de un reactor mezclador con un tanque agitado con aislamiento térmico y una bomba de presión Milton Roy MRB11L (69 bar máx). Esta bomba dosifica la mezcla reactiva a un tipo de reactor de cavitación de placa orificio con una capacidad de 1 litro, dentro del cual se pueden colocar una o dos placas orificio. La salida del reactor de cavitación descarga en un tanque. Desde este tanque, el fluido es recirculado al tanque de mezcla por medio de una bomba centrífuga. Una imagen de la planta se puede ver en la Figura 1.



Figura 1. Planta piloto de cavitación hidrodinámica para la producción de biodiesel.

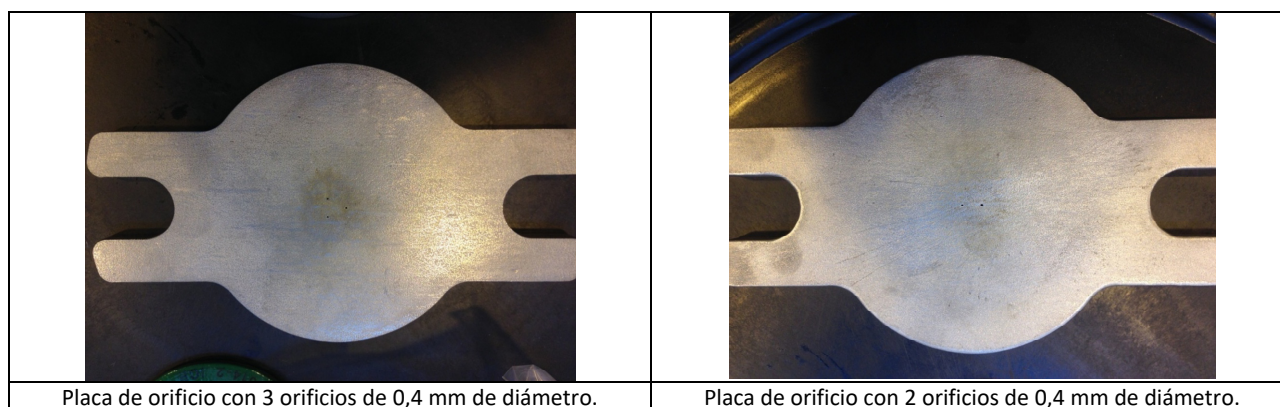


Figura 2. Placas de orificio.

La operación fue la siguiente: la grasa se introdujo inicialmente en el tanque de mezcla y se calentó a 60 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se añadió el metanol y el hidróxido de sodio disueltos. Posteriormente, se conectó la bomba de presión para transferir la mezcla reactiva al reactor de cavitación. Y finalmente, se recirculó de nuevo al reactor de mezcla para asegurar el tiempo necesario para lograr una conversión adecuada.

En el reactor de cavitación, se utilizaron 4 configuraciones de placas orificio para estudiar el efecto de la cavitación en la producción de biodiesel: sin placas orificio, con una placa orificio de 2 orificios, con una placa orificio de 3 orificios y con estas dos placas en serie (Figura 2).

3. Resultados y Discusión

- Caracterización de la grasa animal.
- Determinación del caudal mínimo de cavitación
- Producción de biodiesel mediante la planta piloto de cavitación hidrodinámica
- Determinar la evolución del contenido de FAME (%) de cada experiencia
- Determinar la eficiencia energética del reactor.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que es posible valorizar la grasa de cerdo para producir biodiesel por medio de reactores de cavitación hidrodinámicos. Los resultados obtenidos indican que es más eficiente utilizar reactores de cavitación con dos placas consecutivas en lugar de los tradicionales reactores de agitación o de placa de orificio único. En este sentido, es posible lograr un mayor contenido de FAME (90%), tiempos de reacción más cortos (5 min) y mayores eficiencias (9,05 g/kJ) que en el caso de los reactores de agitación tradicionales o los reactores de placa de orificio único. Por otro lado, una desventaja inherente del tipo de reactor de placa orificio es la posibilidad de bloquear los orificios en las placas orificio. Por lo tanto, se debe tener especial cuidado cuando se utilizan grasas residuales como las grasas procedentes de rendering, como es este caso, que deben ser previamente centrifugadas para eliminar pequeñas partículas de impurezas.

Agradecimientos

Este proyecto ha recibido financiación del Programa LIFE+ de la Dirección General de Medio Ambiente de la Comisión Europea en virtud del acuerdo de subvención LIFE 13 ENV/ES/001115 (LIFE VALPORC Project).

Referencias

- [1]. P.R. Gogate, *Chem. Eng. Process.* 2008; 47(4): 515-527.
- [2]. L.F. Chuah, J.J. Klemeš, S. Yusup, A. Bokhari, M.M. Akbar, *J. Clean. Prod.* 2017; 146: 181-193.
- [3]. D. Ghayal, A.B. Pandit, V.K. Rathod, *Ultrason. Sonochem.* 2013; 20(1): 322-328.

P.1B.10

Eliminación de fármacos de uso común en medio acuoso por adsorción sobre bagazo de caña de azúcar en modo batchM.E. Peñafiel^{1*}, D. Bermejo¹, J.M. Matesanz², M.P. Ormad²¹Centro de Estudios Ambientales, Departamento de Química Aplicada y Sistemas de Producción, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca. Ecuador²Grupo de Investigación Agua y Salud Ambiental, Instituto de Investigación en Ciencias Ambientales (IUCA), Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza. España*Autor principal: maria.penafiel@ucuenca.edu.ec**1. Introducción**

La presencia de contaminantes emergentes, especialmente fármacos, en aguas superficiales y subterráneas y en aguas residuales urbanas tratadas se ha vuelto prácticamente crónica debido al alto y continuo consumo de fármacos.

La necesidad de buscar tratamientos para lograr eliminarlos de las aguas ha sido una preocupación de la comunidad científica en los últimos años. Varias técnicas se han probado, entre ellas membranas, adsorción con carbón activado y nanomateriales, procesos foto catalíticos y más. Los procesos de adsorción con residuos vegetales químicamente modificados han sido probados para la remoción de metales pesados con buenos resultados, por lo que se presenta como una alternativa para la adsorción de fármacos en medio acuoso, sin embargo, el costo asociado a su preparación puede ser alto.

Fármacos como el sulfametoxazol (SMX) y ciprofloxacina (CPX) son ampliamente utilizado en medicina humana y veterinaria y reportados en aguas residuales, según lo informado por varios estudios^{1,2}. Por ejemplo, en España se afirma que la posibilidad de encontrar sulfametoxazol en aguas residuales es casi 100%³. En Ecuador, un estudio en los ríos Esmeraldas reveló la presencia de sulfametoxazol y muchos otros contaminantes emergentes⁴. Algunos investigadores demuestran que estos fármacos no se eliminan completamente en las plantas de tratamiento de agua y aguas residuales, registrando tasas de eliminación máximas de 20 a 50% según el tipo de tratamiento³.

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura FAO, en Ecuador se producen alrededor de 8 millones de toneladas al año de caña de azúcar, el bagazo es aproximadamente el 30% de la caña molida, por lo que este residuo usado como adsorbente proporcionaría un proceso de bajo costo y ambientalmente amigable, que permitiría dar valor al residuo aportado a la economía circular.

El objetivo del presente estudio es evaluar la capacidad de adsorción del bagazo de caña de azúcar sin modificación química para la eliminación de SMX y CPX en medio acuoso.

2. Experimental

Se usa fármacos de grado analítico, preparado en solución de metanol al 1% v/v en agua destilada. La cuantificación de los fármacos se realiza mediante espectrofotometría UV-VIS.

El bagazo de caña de azúcar (BCA) se lava, se seca en estufa, tritura en molino de martillos y se tamiza; las partículas menores a 0.4 mm se usan en un proceso de adsorción en discontinuo. La caracterización del bagazo se realiza por su área superficial (S_{BET}), punto de carga cero (pHpcc), los grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa (FTIR) y textura de la superficie (SEM).

Se analiza la influencia de la dosis de biomasa, influencia del pH, de la temperatura, concentración inicial del fármaco, velocidad de agitación y tiempo de contacto. Se estudia la cinética y el equilibrio del proceso.

3. Resultados y discusión

El bagazo tiene una S_{BET} de $2,52 \text{ m}^2/\text{g}$ y un pHpcc de 6.2. Las imágenes del SEM muestran una superficie macro porosa, al igual que lo reporta el análisis BET.

La dosis óptima de biomasa para la adsorción del SMX es de 20 g/L mientras que la CPX requiere una dosis de 3 g/L y alcanza un mayor porcentaje de remoción.

El estudio de la influencia del pH indica mejores resultados a pH entre 6 y 7.⁵ El porcentaje de eliminación de los fármacos aumenta al disminuir su concentración y la temperatura. La Fig. 1 muestra que el proceso es bastante rápido al inicio, logrando adsorber en los primeros 20 min. el 80% de la cantidad de fármaco posible de extraer y alcanza el equilibrio a los 60 min. Bajo unas mismas condiciones (dosis de biomasa utilizada, tiempo, pH y temperatura) se logra una eliminación del 50 % de SMX y 87 % de la CPX, diferencia que se asocia al carácter zwitterionico de la ciprofloxacina.⁶

La cinética del proceso se ajusta a modelo de pseudo segundo orden. Los datos obtenidos en el equilibrio muestran en la Fig. 2 isothermas favorables de tipo I y II que se ajustan al modelo de Freundlich en el rango de estudio para la CPX, lo que supone que el adsorbente contiene sitios activos heterogéneos y cada sitio puede adsorber varias moléculas y formar multicapas⁶ en un proceso de adsorción física. La isoterma del sulfametoxazol es del tipo II y se ajusta mejor al modelo de BET que supone un proceso en multicapas.

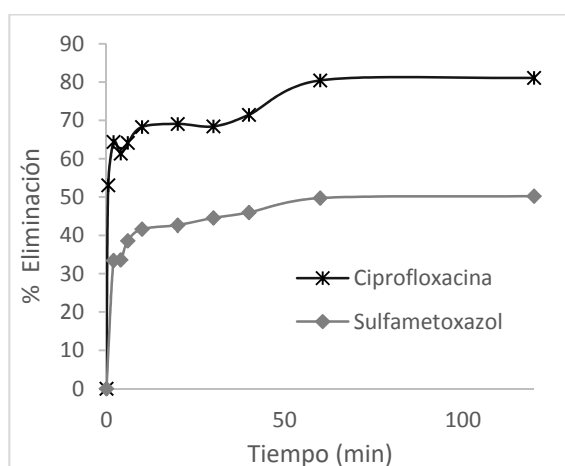


Figura 1. Influencia del tiempo de contacto.

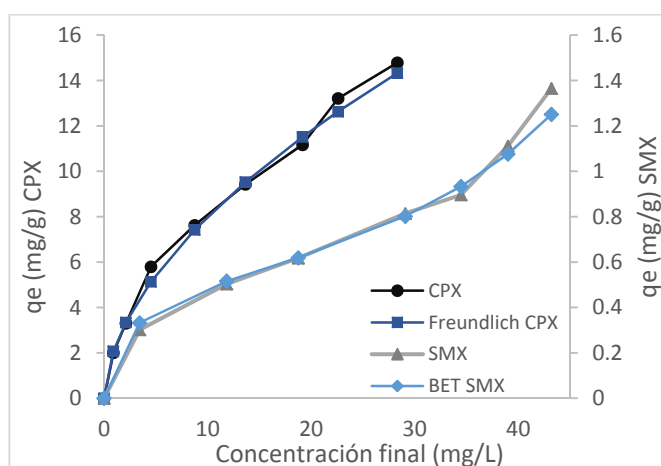


Figura 2. Isothermas de equilibrio.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el bagazo posee propiedades adsorbentes, siendo capaz de eliminar la ciprofloxacina y el sulfametoxazol del medio acuoso. Es un proceso físico, basado principalmente en la influencia del pH por atracción y repulsión electrostática y la hidrofobicidad de los fármacos.

Referencias

- [1]. T. Anumol, A. Vijayanandan, M. Park, L. Philip, S.A. Snyder, *Environ Int.* 2016; 92–93: 33–42.
- [2]. L. Patrolecco, J. Rauso, N. Ademollo, P. Grenni, M. Cardoni, C. Levantesi et al., *Sci. Total Environ.* 2018; 640: 1438–1446.
- [3]. M.J.M. Bueno, M.J. Gómez, S. Herrera, M.D. Hernando, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Environ. Pollut.* 2012; 164: 267–273.
- [4]. A. Voloshenko-Rossin, G. Gasser, K. Cohen, J. Gun, L. Cumbal-Flores, W. Parra-Morales et al., *Environ. Sci. Proc. Imp.* 2015; 17(1): 41–53.
- [5]. H. Chen, B. Gao, H. Li, *J. Hazard. Mater.* 2015; 282: 201–207.
- [6]. D. Yin, Z. Xu, J. Shi, L. Shen, Z. He, *J. Water Reuse Desal.* 2018; 8(3): 350–359.

P.1B.11

Influencia de la composición del medio en la producción de ácido glucónico empleando *Gluconobacter oxydans*

I.M. Santos-Dueñas^{1*}, A.M. Cañete-Rodríguez¹, J.J. Román-Camacho², T. García-Martínez², J.C. Mauricio², I. García-García¹

¹ Dpto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, Área de Ing. Quím., Universidad de Córdoba, Córdoba, España

² Dpto. Microbiología, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

*Autor principal: ines.santos@uco.es

1. Introducción

Las bacterias acéticas son un grupo de microorganismos que, debido a su especial metabolismo, tienen un alto interés biotecnológico. En particular, las especies de *Gluconobacter* poseen en su periplasma múltiples enzimas deshidrogenasas que permiten llevar a cabo oxidaciones incompletas de diversos compuestos: azúcares, ácidos y otros, obteniéndose así una gama muy variada de productos^{1,2}. Entre estos productos se puede destacar, por sus posibles aplicaciones, el ácido glucónico (AG) y algunas de sus sales. Si bien, en estos momentos, el AG se está produciendo a nivel industrial mediante el uso de *Aspergillus niger*, diversos problemas recomiendan la búsqueda de microorganismos alternativos que, con mayor rendimiento y velocidad puedan producir AG; en este contexto, existe una investigación en marcha que evalúa la posibilidad del aprovechamiento de diferentes sustratos de origen natural^{3,4} para la producción de AG mediante especies de *Gluconobacter*. Entre otros muchos aspectos, uno de los problemas a resolver, teniendo en cuenta la dificultad que presentan estas bacterias para su cultivo fuera de su entorno natural, es la conservación y preparación de los inóculos⁵ y, en este contexto, la composición del medio para su reactivación y trabajo posterior. Normalmente, los medios sintéticos típicos empleados se formulan a base de una fuente de carbono [glucosa (D) o manitol (M)], extracto de levadura (Y) y peptona (P). Pues bien, en esta comunicación se muestran algunos de los resultados obtenidos cuando se analiza el efecto de diferentes grados de enriquecimiento del medio en Y, P y D.

2. Experimental

Se ha trabajado con un cultivo puro refrigerado de *G. oxydans* ATCC 621H en tubos inclinados con medio YPM50-Agar (véase composición en Tabla 1) y menos de 4 semanas de antigüedad. Antes de cualquier experimento, el inóculo se reactiva en medio líquido YPM50 en agitador orbital a 29 °C y 180 rpm; a partir de este cultivo, se toma el volumen necesario (normalmente inferior a 1 mL) para que en el experimento en el que se pretende inocular haya una concentración inicial de $5 \cdot 10^6$ células/mL determinadas según el método propuesto por Baena-Ruano et al. (2006)⁶. Se ha investigado el efecto de la variación de la concentración de Y entre 1 – 10 g/L, de P entre 2 – 20 g/L y de D entre 9 – 54 g/L (50 – 300 mM), ver códigos de experimentos en Tabla 1, sobre el consumo de D y la producción de AG.

3. Resultados y discusión

Como aspectos más significativos cabe destacar que medios con valores de Y = 1 g/L y P = 2 g/L resultan claramente limitados (resultados no mostrados) para el desarrollo normal de proceso, por ello, en la Figura 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos para concentraciones mayores de Y y P. Como se observa (Fig. 1a), la mayor disponibilidad de Y y P se traduce en un aumento de la velocidad de consumo de D y producción de AG. Estos resultados, que a priori parecen sugerir la conveniencia de emplear valores de Y = 10 g/L y de P = 20 g/L, deben ser analizados más detenidamente si se tiene en cuenta el complejo metabolismo de la bacteria. En efecto, la formación de AG se lleva a cabo como una estrategia competitiva frente a otros microorganismos para la eliminación rápida de glucosa de medio que, convirtiéndola

rápida a AG, con la correspondiente disminución del pH, sitúan a la bacteria en una posición de ventaja, tanto por su resistencia a los bajos pHs como por su capacidad de asimilar posteriormente el AG y otros productos derivados. La propia bacteria, cuando los niveles de glucosa son bajos, puede seguir transformando el AG en sus cetoácidos, activando las correspondientes enzimas de la membrana; por lo tanto, si el objetivo principal es conseguir un inóculo plenamente activo para la oxidación de glucosa en AG, parece conveniente que las bacterias no comiencen a transformar el AG en los citados cetoácidos. Si se observa la Figura 1b, cuando la concentración de D es de 50 ó 150 mM, la mayor disponibilidad de Y y P incentiva la transformación de AG en cetoácidos (de hecho aumenta la concentración de 2-cetogluconato y 5-cetogluconato, resultados no mostrados).

Tabla 1. Codificación y composición de los medios empleados.

Código	Extracto de levadura (Y), g/L	Peptona bacteriológica (P), g/L	Glucosa (D)		Manitol		Agar, g/L
			g/L	mM	g/L	mM	
YPM50-Agar	5,0	3,0			9,11	50	20
YPM50	5,0	3,0			9,11	50	
Y1P2D50	1,0	2,0	9,010	50			
Y5P3D50	5,0	3,0	9,010	50			
Y10P20D50	10,0	20,0	9,010	50			
Y1P2D150	1,0	2,0	27,02	150			
Y5P3D150	5,0	3,0	27,02	150			
Y10P20D150	10,0	20,0	27,02	150			
Y1P2D300	1,0	2,0	54,05	300			
Y5P3D300	5,0	3,0	54,05	300			
Y10P20D300	10,0	20,0	54,05	300			

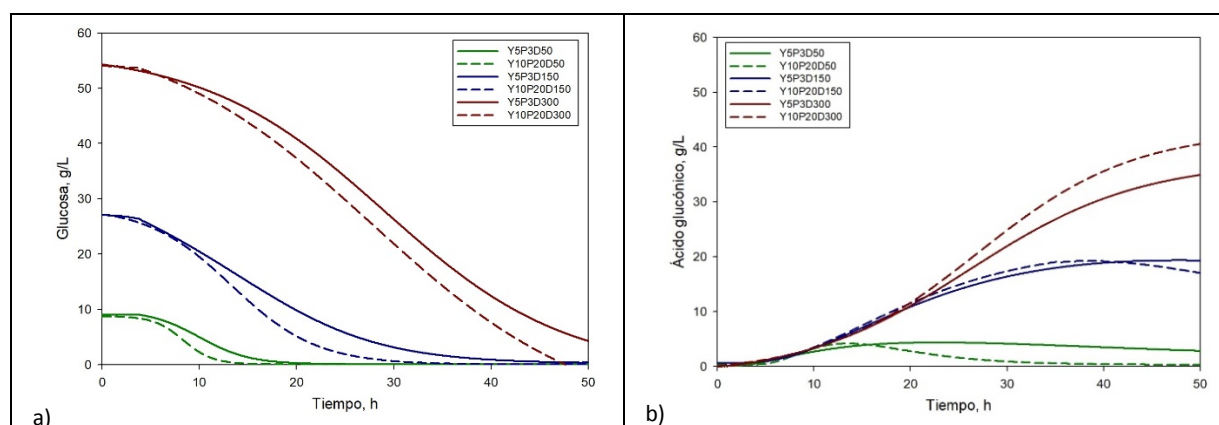


Figura 1. a) Evolución de la concentración de glucosa para diferentes medios. b) Evolución de la concentración de ácido glucónico.

4. Conclusiones

Se ha encontrado que los valores más altos de concentración de Y y P (entre los estudiados), incentivan la velocidad de consumo de D y producción de AG, sin embargo, también se incentiva la transformación del propio AG, algo que, en principio, no es deseable. Por lo tanto, niveles de Y = 5 g/L y P = 3 g/L podrían ser los más adecuados para definir el medio de cultivo.

Agradecimientos

Universidad de Córdoba, Programa Propio: 2016 Mod.4-1 y 2018 Mod. 4-2.

Referencias

- [1]. A.M. Cañete-Rodríguez et al., *Process Biochem.* 2016; 51: 1891-1903.
- [2]. M. Gullo, P. Giudici, *Int. J. Food. Microbiol.* 2008; 125: 46-53.
- [3]. A.M. Cañete-Rodríguez et al., *Food Bioprod. Process.* 2016; 99: 188-196.
- [4]. A.M. Cañete-Rodríguez et al., *Acetic Acid Bacteria.* 2017; 6(6458): 7-12.
- [5]. A.M. Cañete-Rodríguez et al., *Food Bioprod. Process.* 2015; 96: 35-42.
- [6]. S. Baena-Ruano et al., *Process Biochem.* 2006; 41: 1160-1164.

P.1B.12

Pirólisis oxidativa de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales

Á. Navarro, J. Ábrego*, M.B. Murillo, J.F. Mastral, G. Gea

Departamento Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza

*Autor principal: abrego@unizar.es

1. Introducción

La actividad humana genera una cantidad de residuos orgánicos muy superior a la que puede ser absorbida por la naturaleza, por lo que su correcta gestión es imprescindible para evitar graves problemas medioambientales. En España, uno de los residuos de origen orgánico más abundante son los lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) (1.2 Mt/año, b.s.). Debido a su contenido en nutrientes, el sistema de gestión más utilizado para estos residuos es su aplicación agrícola. Sin embargo, esta alternativa sólo es medioambientalmente sostenible cuando existe suficiente terreno cercano disponible para aplicar correctamente la cantidad de lodos generados. Para el caso de las grandes depuradoras, el elevado volumen de producción en áreas muy concretas hace necesario plantear alternativas de gestión para los lodos generados. La pirólisis por vía seca, proceso de descomposición térmica en atmósfera inerte, ha sido estudiada por muchos autores como una posible alternativa para el tratamiento de estos residuos, obteniéndose tres productos de mayor valor añadido, un gas combustible que puede aprovecharse en el propio proceso de pirólisis, un líquido que puede utilizarse como combustible o como materia prima para la obtención de productos químicos, y un sólido, comúnmente denominado char, cuyas principales aplicaciones son como material combustible o precursor de carbón activo. En este trabajo se plantea la pirólisis oxidativa, adición de pequeñas cantidades de oxígeno en la atmósfera de reacción, como una modificación de la pirólisis convencional. La presencia de pequeñas cantidades de oxígeno puede reducir las necesidades energéticas del proceso de pirólisis¹, lo que facilita su implementación a escala industrial, así como, favorecer la activación del char (formación de grupos funcionales oxigenados en su superficie), lo que podría aumentar su capacidad de adsorción para algunos contaminantes, como por ejemplo, el ion amonio.

Teniendo en cuenta que apenas existen estudios previos sobre la pirólisis de lodos en presencia de oxígeno, en este trabajo se planteó como objetivo estudiar la influencia de la temperatura (350 - 450 °C) y relación estequiométrica entre oxígeno y lodos (1-4.5 %) en la distribución y propiedades de los productos procedentes del proceso de pirólisis oxidativa de lodos de EDAR.

2. Experimental

Los experimentos se realizaron en un reactor continuo de tornillo sinfín (Auger), en el que se procesó 0.4 kg/h de lodos secos procedentes de la depuradora de Butarque (Madrid). La relación estequiométrica entre oxígeno y lodos deseada (RE: 1-4.5 %) se consiguió mezclando en las relaciones adecuadas aire y nitrógeno manteniendo constante el flujo total de gas alimentado (1 L(STP)/min). Una vez alcanzada la temperatura de pirólisis en el reactor (350 - 450 °C) se alimentaron lodos durante 70 min. Los vapores condensables generados en el proceso se recogieron en un sistema de refrigeración y los gases permanentes se analizaron continuamente en un micro-cromatógrafo de gases. El producto líquido contenía dos fases que se separaron por centrifugación (fase orgánica y fase acuosa).

Los rendimientos a los productos sólido y líquido se determinaron por diferencia de pesada y el rendimiento a gas a partir del análisis cromatográfico. El producto sólido se caracterizó mediante análisis elemental e inmediato, análisis FTIR, determinación del poder calorífico, pH y conductividad eléctrica. En las fases del producto líquido se determinó poder calorífico y contenido en agua. A partir de la composición del gas se calculó su poder calorífico. Los resultados se compararon con los obtenidos en la pirólisis convencional.

3. Resultados y discusión

La distribución de productos apenas se vio modificada por la adición de pequeñas cantidades de oxígeno. Se observó un ligero aumento del rendimiento a gas respecto de la pirólisis convencional, bajo las condiciones más severas (450 °C y 4.5 % de RE).

En cuanto a las propiedades del char, no se apreció un efecto importante de la adición de oxígeno en el contenido en cenizas, volátiles y carbono fijo, únicamente los sólidos obtenidos en pirólisis oxidativa con una RE de 4.5 % presentaron un aumento de carbono fijo respecto a los obtenidos en atmósfera inerte. Sin embargo, a diferencia de lo que se podría prever, el análisis elemental mostró un pequeño descenso en la relación O/C con respecto al char obtenido en pirólisis convencional, lo que podría significar que la pirólisis oxidativa, en las condiciones estudiadas, no favoreció el desarrollo de grupos oxigenados en la superficie del char. El análisis FTIR de los char obtenidos no presentó diferencias significativas, y ensayos preliminares de adsorción de amonio no mostraron mejoras en los char procedentes de la pirólisis oxidativa. El poder calorífico del char (PC_{char}) y su pH tampoco se vieron modificados de forma notable por la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno.

En cuanto a las fases líquidas, se detectó un descenso del contenido en agua de las fases orgánicas ($\% H_2O_{f. orgánica}$) y en consecuencia un aumento de su poder calorífico ($PC_{f.orgánica}$) en la pirólisis oxidativa. El contenido en agua de la fase acuosa no mostró modificaciones notables por la adición de oxígeno en la corriente gaseosa.

La composición del gas obtenido presentó pequeñas modificaciones al introducir oxígeno en la atmósfera de reacción, pero el poder calorífico inferior del gas (PCI_{gas}) obtenido no mostró cambios notables.

Tabla 1. Propiedades de los productos obtenidos.

RE	350 °C			450 °C		
	0 %	1 %	4.5 %	0 %	1 %	4.5 %
Cenizas (%)	68,0±0,3	69,1±0,3	67,3±0,3	72,5±0,3	72,7±0,3	72,4±0,3
Volátiles (%)	25,21±0,06	24,7±0,06	24,94±0,06	20,91±0,06	21,12±0,06	19,61±0,06
C fijo (%)	4,6±0,3	4,4±0,3	6,3±0,3	5,2±0,3	5,3±0,3	6,3±0,3
O/C	0,16±0,01	0,11±0,01	0,13±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01	0,01±0,01
PC_{char} (MJ/kg)	8,8±0,1	8,8±0,1	9,2±0,1	8,1±0,1	8,3±0,1	8,4±0,1
pH_{char}	8,2±0,2	8,1±0,2	8,2±0,2	8,6±0,2	8,7±0,2	8,8±0,2
$\% H_2O_{f. orgánica}$	9,68±0,09	8,46±0,09	5,73±0,09	5,11±0,09	4,79±0,09	2,77±0,09
$PC_{f.orgánica}$ (MJ/kg)	32,4±0,4	34,1±0,4	34,5±0,4	33,9±0,4	34,6±0,4	34,9±0,4
PCI_{gas} (MJ/Nm ³)	8,4±0,6	7,9±0,6	8,4±0,6	13,3±0,6	13,1±0,6	12,9±0,6

4. Conclusiones

La pirólisis oxidativa de lodos de depuradora, llevada a cabo en un reactor Auger, a temperaturas relativamente bajas (350-450 °C) y en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno (RE: 1-4.5 %) no mostró diferencias notables con respecto a la pirólisis convencional, lo que supone una ventaja desde el punto de vista operacional para la implementación a mayor escala del proceso de pirólisis de lodos de EDAR.

Agradecimientos

The authors acknowledge the funding from the Aragón Government (Ref. T22_17R), co-funded by FEDER 2014-2020 "Construyendo Europa desde Aragón". The authors also thank MINECO (Project CTQ2016-76419-R) for financial support.

Referencias

[1]. M. Amutio, G. López, R. Aguado, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy Fuels*. 2012; 26: 1353-1362.

P.1B.13

Dairy cattle manure char activation by oxidationS. Maranzano¹, M. Atienza-Martínez^{2*}, J. Ceamanos², L. Lázaro², G. Gea²¹ Ingegneria industriale e dell'informazione e di economia, Università degli Studi dell'Aquila, L'Aquila, Italia.² Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.*Autor principal: atienza@unizar.es**1. Introduction**

Dairy cattle manure is a potential source of nutrients and its land application is the conventional management method used. However, in some areas, the intensive livestock farming provokes that manure production exceeds the capacity of lands nearby. In that situation, land application is not suitable and can cause severe harmful effects on the environment such as odor problems, release of animal pathogens, surface and groundwater pollution, ammonia and methane emissions, and accumulation in soils of heavy metals, such as Cu and Zn. In this regard, anaerobic digestion can be considered a potential treatment process for dairy cattle manure, since it reduces the environmental hazards providing biogas for local energy needs. However, anaerobic digestion generates a by-product, called digestate, which is usually separated into solid (SFD) and liquid (LFD) fractions. The LFD generally contains a high ammonium concentration (1000 – 2000 mg·L⁻¹) which should be reduced before its land application to avoid nitrogen leaching and infiltration into the groundwater¹. Moreover, pyrolysis of the SFD leads to the production of char, which could be used as adsorbent solid² and that solid could be considered an economic method for removing ammonium from liquid streams.

Electrostatic adsorption to negatively charged oxygen-containing surface functional groups seems to be the main mechanism that explains the ammonium retention by char. Oxygen oxidation of char can increase the amount of these oxygenated functional groups on the char surface³. Improvements in ammonium adsorption following char oxidation have been reported for different lignocellulosic biomasses³. It is an interesting char surface modification method because it could be easily integrated into the char cooling step. The reduction of the ammonium concentration in the LFD by means of SFD char previously activated by oxygen could be incorporated into the anaerobic digestion processes. However, taking into account that the partial oxidation of organic matter involves several parallel and sequential reactions (direct burn-off, chemisorption of oxygen, and oxygenated functional groups decomposition) the operating conditions during the oxidation process should be carefully controlled to guarantee an increase of the oxygenated functional groups in the char.

The objective of this work was to evaluate the effect of the O₂ concentration during the activation at 200 °C of the SFD char on the properties of the resulting oxidized chars, related to its ammonium adsorption capacity.

2. Experimental

The SFD used in this work was supplied by the HTN Biogas Company located in Navarra (Spain) and was obtained by anaerobic co-digestion of dairy cattle manure with food and agro-industry wastes. The SFD was dried at 105 °C and ground and sieved to 250-500 µm. Firstly, around 20 g of SFD was pyrolyzed at 350 °C in a lab-scale fluidized bed reactor under N₂ atmosphere (2 L (STP)·min⁻¹), with a gas velocity around 6 times the minimum fluidization velocity. The final pyrolysis temperature was maintained for 30 min. Then, the temperature was decreased to 200 °C and the oxidation step began by introducing the air and nitrogen mixture required to obtain the desired oxygen concentration (5-21 vol. % O₂) with a constant ratio between gas velocity and minimum fluidization velocity around 6. The oxidation process was maintained for 50 min. Pyrolysis experiments without oxidation step were also performed. Thermogravimetric analyses (TGA) were

performed prior to the fluidized bed experiments under identical oxidation operating conditions, in order to evaluate the mass variation (TG) and its derivative with respect to time (DTG) during the oxidation step.

The non-oxidized and oxidized chars were characterized by elemental analysis, ash content, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), pH and electrical conductivity (EC). The composition of the exhaust gas was continuously monitored by Gas Chromatography (GC) during both pyrolysis and activation steps. The analysis of the gas composition allows calculating the percentage ratio between the stoichiometric amount of O_2 required to generate the CO_2 and CO produced and the O_2 consumed during the oxidation process ($O_{2Carbonlost}/O_{2consumed}$).

3. Results and discussion

The TGA results show a slight increase in the solid mass during the oxidation step at 200 °C with both 5% and 21% of O_2 (Figure 1). The mass gain during oxidation at 200 °C (mild oxidation) implies oxygen incorporation to the sample structure, which could provoke an increase in the amount of oxygenated functional groups. However, the oxidation of other compounds such as N and S, and the mineral elements present in the non-oxidized char (Al, Fe, Ca, K, Mg), could also contribute to the mass gain observed. The results obtained from the characterization of oxidized chars produced in the fluidized bed (carbon content, O/C ratio, ash content, FTIR analysis and EC) were not significantly different from the characteristics of the non-oxidized char (Table 1). However, oxidized chars showed lower pH than non-oxidized char (Table 1), which could indicate a slight increase in the concentration of oxygenated surface functional groups since carboxylic acids and phenolic groups are considered as sources of surface acidity. The $O_{2Carbonlost}/O_{2consumed}$ percentage ratio was lower than 100% for the runs, increasing with the O_2 concentration used for the oxidation, meaning that part of the O_2 consumed might be incorporated into the solid or might be used for the formation of H_2O .

Table 1. Non-oxidized and oxidized char properties.

	Non-oxidized	200_5	200_21
C (wt. %)	41±2	44±2	39±2
O/C	0.17±0.03	0.10±0.03	0.17±0.03
EC (mS·cm ⁻¹)	2.6±0.7	2.6 ± 0.7	3.0±0.7
pH	9.7±0.3	8.5±0.3	8.3±0.3

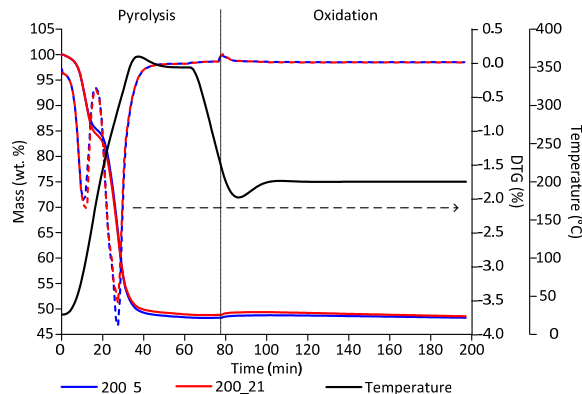


Figure 1. TG and DTG results.

4. Conclusions

The results obtained from the oxidized chars characterization do not endorse an effect of the oxidation step on the concentration of the oxygenated surface functional groups, except the pH values. The partial oxidation of the char manure at 200 °C with oxygen in a fluidized bed reactor might not be adequate for increasing the oxygenated surface functional groups, but ammonium adsorption tests with the oxidized chars are recommended to check it.

Acknowledgements

The authors acknowledge the funding from the Aragón Government (Ref. T22_17R), co-funded by FEDER 2014-2020 "Construyendo Europa desde Aragón". The authors also thank MINECO (Project CTQ2016-76419-R) for financial support.

References

- [1]. A. Akhiar, A. Battimelli, M. Torrijos, H. Carrere, Waste Manage. 2017; 59: 118-128.
- [2]. F. Monlau, C. Sambusiti, E. Ficara, A. Aboulkas, A. Barakat, H. Carrere, Energy Environ. Sci. 2015; 8: 2600-2621.
- [3]. J.R. Sanford, R.A. Larson, T. Runge, Sci. Total Environ. 2019; 669: 938-947.

P.1B.14

Transición hacia una agricultura más eficiente en materia de carbono y nutrientes en Europa

F. Corona*, D. Hidalgo, J.M. Martín-Marroquín

CARTIF Centro Tecnológico, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain

ITAP Institute, University of Valladolid, Valladolid, 47010, Spain

*Autor principal: fraenc@cartif.es

1. Introducción

La intensificación de la agricultura europea es crucial para el suministro de alimentos y la autosuficiencia de la UE, pero también genera retos medioambientales relacionados con las emisiones de gases de efecto invernadero y la presión relacionada con los nutrientes (eutrofización). Además, la agricultura europea se encuentra bajo presión económica debido a su gran dependencia de la importación de nutrientes primarios y energía. El nitrógeno (N) ha sido destacado como una de las tres "fronteras planetarias" que han sido superadas más allá de los niveles sostenibles junto con el cambio climático y la pérdida de biodiversidad.¹ El óxido nitroso (N_2O) es uno de los gases de efecto invernadero más potentes, cuyas concentraciones han aumentado en los últimos 50 años de 270 a 330 ppb.² El N_2O tiene un potencial de calentamiento global 300 veces superior al del CO_2 y que la agricultura es responsable del 60% de sus emisiones. El fósforo (P) ha sido destacado y colocado en la lista de "Materias Primas Críticas" por la Comisión Europea, considerando que el continente europeo depende de la importación (actualmente EU28 depende en un 92%) para asegurar su propia producción agrícola y la seguridad alimentaria. El carbono no ha sido suficientemente investigado e incluso pasado por alto en la investigación orientada a los nutrientes, sin embargo, los ciclos N, P y C están entrelazados y necesitan ser examinados dentro de un marco metodológico único.

2. Experimental

NUTRI2CYCLE aborda las lagunas actuales en los ciclos N, P y C de los diferentes sistemas agrícolas europeos y los problemas medioambientales relacionados mediante la implementación de sistemas de gestión optimizados, a la vez que se consigue un compromiso positivo con la productividad, la calidad y el impacto medioambiental. NUTRI2CYCLE es una asociación de institutos de investigación y universidades orientadas a la práctica aplicada, empresas agrícolas y asociaciones de stakeholders sin fines de lucro. El consorcio NUTRI2CYCLE y los puntos de vista centrales de investigación tienen su origen en el Focus Group EIP-AGRI sobre "Reciclaje de Nutrientes", que se desarrolló entre 2016 y 2017.

El informe final del Grupo de Enfoque EIP-AGRI³ plantea que, para mejorar los ciclos de nutrientes y carbono dentro de los sistemas agrícolas, se requiere un tercer pilar de la actividad agrícola: la elaboración de productos agrícolas (véase la Figura 1).

3. Resultados y discusión

- Mapear y presentar exhaustivamente los flujos actuales y las brechas en los ciclos C, N y P en 8 agrotipologías investigadas en tres grandes áreas agrícolas.

- Implementar herramientas con indicadores comprensibles por los stakeholders para medir la sostenibilidad y evaluar las compensaciones entre la práctica actual y los sistemas agrícolas innovadores y optimizados para las tipologías investigadas.

- Embudo de innovación:

- o Evaluación de 60 sistemas optimizados propuestos, destinados a cerrar los ciclos de nutrientes y medidas de mitigación eficientes.

o Preselección de las 24 innovaciones principales (3 por tipología agrícola investigada) de la evaluación anterior; destacando el mayor potencial para reducir las emisiones de GEI y las pérdidas de nutrientes, a la vez que se mejora o mantiene la productividad y la sostenibilidad general.

o Examinar y priorizar de 1 a 2 innovaciones por agro-tipo (12-16 en total) para una demostración a gran escala.

- Desarrollo y pruebas adicionales de un mínimo de 1 a 2 prototipos por tipología de explotación, teniendo en cuenta los diferentes aspectos agroclimáticos y socioeconómicos.

- Cálculo del impacto a nivel regional y de la UE, extrapolando la reducción potencial de GEI y el reciclado/reutilización de nutrientes desde el nivel de la explotación (derivado de las evaluaciones microeconómicas) al nivel regional y europeo.

- Evaluación de cómo los productos agrícolas obtenidos a través de procesos más sostenibles pueden tener como objetivo el ecoetiquetado, y cómo esto podría afectar el comportamiento de los consumidores.

4. Conclusiones

Así pues, la conclusión básica es que la producción vegetal y la ganadería se han intensificado de forma independiente durante el último siglo, lo que ha dado lugar a disyuntivas sobre los flujos de nutrientes y carbono orgánico entre estos dos pilares convencionales de la agricultura.

Para obtener la mayor productividad y eficiencia económica posibles, la producción vegetal ha requerido cada vez más nutrientes en forma de fertilizantes minerales que estén disponibles de forma directa, mientras que la producción animal se ha caracterizado por el aumento de la escala y las concentraciones de animales. NUTRI2CYCLE parte de esta interacción central de tres vías en la agricultura moderna e investiga las optimizaciones dentro de los sistemas de cultivo, dentro de la ganadería y entre la producción animal y vegetal a través de una gestión y tecnologías optimizadas, así como a través de los intermediarios de procesamiento agrícola.

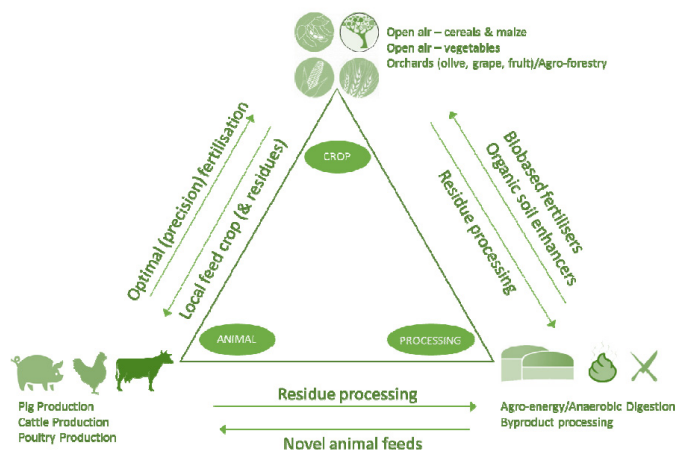


Figura 1. Los tres pilares de NUTRI2CYCLE y las 8 agro-tipologías clave bajo investigación.

Agradecimientos

Este proyecto ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención nº 773682 (proyecto NUTRI2CYCLE).

Referencias

- [1]. Steffen et al. Planetary Boundaries: Guiding human development on a changing planet. Science 347, 2015
- [2]. IPCC, Climate change 2014: synthesis report. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014; pp. 1-169.
- [3]. E. Meers, EIP-AGRI Focus Group Nutrient Recycling – Final Report. 2017. In press.

P.1B.15

Mejora de la hidroeficiencia en la industria agroalimentaria: tratamiento sostenible de efluentes salinosJ.A. Fernández-López^{1*}, R. Martínez-Vives², J.M. Angosto¹¹ Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena (Murcia), España² Useful Wastes S.L., Tudela (Navarra), España

*Autor principal: josea.fernandez@upct.es

1. Introducción

En un contexto mundial marcado por las consecuencias del cambio climático y la escasez de agua dulce, el uso eficiente del agua se ha convertido en una responsabilidad y se plantea como un desafío social. Como recurso natural finito necesario para el sustento de la vida y de los sistemas ecológicos, el agua es fundamental en las tres dimensiones del desarrollo sostenible: la social, la económica y la medioambiental. El binomio agua y desarrollo sostenible está implícito en el concepto de economía circular. A pesar de la mejora en la eficiencia en el uso del agua, en particular en los países en desarrollo, el continuo crecimiento de la población y la expansión de las actividades económicas hace que se vea incrementada la demanda de agua dulce, a la vez que también se multiplican los caudales de efluentes contaminados a tratar. La "Agenda 2030 por un Desarrollo Sostenible" de las Naciones¹ incide en que la gestión de los recursos hídricos requiere nuevas soluciones para contrarrestar los crecientes retos de la seguridad hídrica derivados del aumento de población y el cambio climático. A día de hoy, sensibilizar a la opinión pública sobre la importancia del agua para el hombre es una obviedad, y ya desde hace años se admite que el agua es mucho más que un bien común².

De modo genérico, la industria agroalimentaria demanda considerables volúmenes de agua, que en el caso de las conservas vegetales se estima que pueden alcanzar los 60 m³ por tonelada de materia prima³. Se generan por tanto una gran cantidad de efluentes, que en algunos casos como las industrias de encurtidos y salazones contienen mucha carga orgánica y muy elevada concentración de sales (2-10% de NaCl), lo que plantea problemas significativos cuando se someten a tratamientos biológicos de depuración⁴.

El reto es plantear una planta de vertido cero para el tratamiento de los efluentes salinos de la industria agroalimentaria.

2. Experimental

Se trata de desarrollar un proceso sostenible para el tratamiento de los efluentes salinos de la industria alimentaria que consiga mejorar la hidroeficiencia a la vez que se revaloriza la corriente de rechazo, generando subproductos con valor añadido y potencial de mercado. El efluente se transformaría así en una corriente de agua regenerada de elevada calidad por un lado, a la vez que la materia orgánica y las sales se precipitan, a excepción del NaCl, que se mantiene en disolución, para, o bien comercializarlo como tal, o mediante un tratamiento electroquímico oxidarlo hasta hipoclorito (lejía).

3. Resultados y discusión

El tratamiento, valorización y reutilización de los efluentes salinos generados en plantas de procesamiento de alimentos son retos para cerrar el ciclo del agua en la industria, lo que sin duda va a mejorar la gestión integral de los recursos, la sostenibilidad ambiental y la eficiencia económica global del proceso. Se ha diseñado un sistema integrado de tratamiento que va a permitir en una primera etapa eliminar contaminantes y también iones para obtener un agua con presencia casi exclusiva de Na⁺ y Cl⁻, que va a poder someterse a un tratamiento de ósmosis inversa para obtener agua regenerada de uso en la planta y una salmuera concentrada de rechazo que sometida a un proceso electrolítico integrado la va a

transformar en una lejía diluida (disolución de hipoclorito de sodio) susceptible también de ser aprovechada en la planta o de ser comercializada.

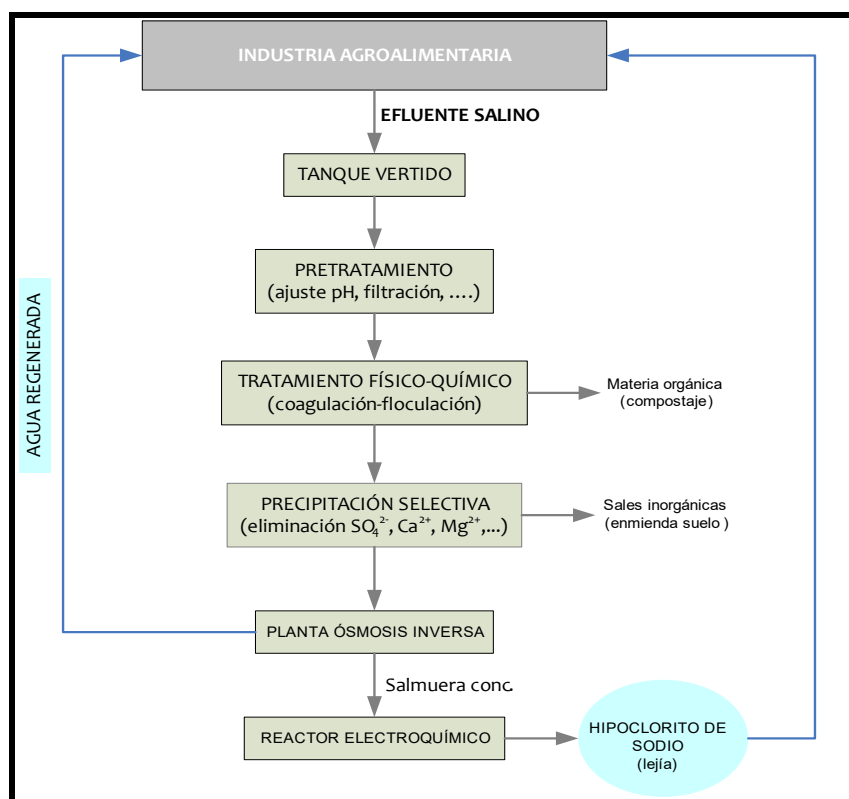


Figura 1. Diagrama del proceso de tratamiento.

4. Conclusiones

La gestión de efluentes salinos no es fácil de acometer en la mayoría de situaciones. Estos efluentes deben ser tratados previamente a su vertido y es aconsejable recuperar la máxima cantidad posible de agua para su posterior reutilización, directa o indirecta. Atendiendo a situaciones intrínsecas particulares (ubicación, caudal, presencia de otros contaminantes, etc.) se deberá escoger la opción más apropiada. En muchas ocasiones habrá que recurrir a tratamientos específicos en función de las características del efluente concreto a tratar. La productividad industrial del agua (relación entre el valor del agua que se utiliza y el valor de la producción industrial obtenida con ella) es un indicador general de rendimiento en el uso de la misma, y dados los actuales niveles de escasez hídrica, la regeneración y reutilización de caudales va sin duda en el camino del desarrollo sostenible que promueve la Agenda 2030 de la Asamblea de las Naciones Unidas.

Referencias

- [1]. ONU, *Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development*. 2015.
- [2]. W. Merkel, *Ing. Agua*. 2003; 10: 337-353.
- [3]. V.C. Arroqui, *Criterios generales para una gestión sostenible del agua en la industria agroalimentaria*. UPNA. 2011.
- [4]. F. Kargi, A.R. Dinçer, A. Pala, *Bioproc. Eng.* 2000; 23: 371-374.

P.1B.16

Eliminación de contaminantes en fase acuosa mediante procesos catalíticos y tratamientos biológicos

M. Tobajas*, E. Díaz, E. Gómez-Herrero, I.F. Mena, A. Polo, M.A. de la Rubia, I. Sanchís, A. Sarrión, J.D. Marín-Batista, J. Villamil, J.J. Rodríguez, A.F. Mohedano

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

*Autor principal: montserrat.tobajas@uam.es

1. Introducción

Una de las actividades principales del grupo de investigación Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental del Departamento de Ingeniería Química de la UAM se centra en la eliminación de contaminantes emergentes tales como herbicidas, compuestos clorados, fármacos y líquidos iónicos, mediante tratamientos biológicos y procesos de oxidación química. También se trabaja en la eliminación de nitratos del agua mediante procesos de reducción.

2. Resultados y Discusión

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se estudian como una alternativa eficiente para la eliminación de contaminantes persistentes. Los POAs se basan en la generación de radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), con alta capacidad oxidante y no selectiva, que ataca a los compuestos contaminantes y produce su eliminación del medio acuoso. En el presente trabajo, se utiliza el líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio (HmimCl) como compuesto modelo para su estudio. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de operación, así como los principales resultados de la eliminación de HmimCl mediante diferentes procesos de oxidación avanzada. Se estudia el proceso Fenton, usando peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como fuente de radicales y sales de hierro como catalizador de la reacción, consiguiendo la degradación del contaminante y un porcentaje de mineralización aceptable. Por su parte, la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO, siglas en inglés) utiliza catalizadores de hierro soportados en diferentes materiales como alúmina o carbón activo. Aunque las velocidades y el grado de mineralización obtenidos en este proceso son ligeramente inferiores, no se generan lodos de hierro que después deben ser tratados. En cuanto a la oxidación fotocatalítica, se realiza en un simulador solar siendo el catalizador óxido de titanio (TiO_2); permite la completa eliminación de HmimCl reduciendo los costes del proceso, aunque empleando tiempos de reacción elevados. Para terminar con los POAs estudiados, la oxidación anódica empleando electrodos de diamante dopado con boro consigue un alto grado de mineralización, aunque su principal desventaja es el consumo eléctrico asociado al tratamiento.

Tabla 1. Resultados y condiciones de operación para diferentes POAs.

Tratamiento	Condiciones	Eliminación LI	X _{COT} (%)
Fenton	[HmimCl] = 1 g L ⁻¹ ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (10:1 M/M); T = 70 °C; pH 3; t = 4 h	>99% (5 min)	54 %
CWPO	[HmimCl] = 0,20 g L ⁻¹ ; $[\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3]$ = 1 g L ⁻¹ ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = dosis estequiometrica, T = 90 °C; pH 3; t = 4 h	>99% (1 h)	42 %
Fotocatálisis	[HmimCl] = 0,35 g L ⁻¹ ; $[\text{TiO}_2]$ = 0,25 g L ⁻¹ ; intensidad luz = 600 W m ⁻² , t = 24 h	>99% (14 h)	35 %
Electrolisis	[HmimCl] = 0,20 g L ⁻¹ ; electrodos de diamante dopado con boro, 30 mA cm ⁻² ; T = 25 °C; pH libre; t = 8 h	96 % (8 h)	70 %

Los tratamientos biológicos también ocupan un área importante en la investigación del grupo. En concreto, se muestran los estudios de inhibición y biodegradabilidad de los líquidos iónicos (LIs) empleando fangos activos. Se obtienen ecotoxicidades variables que aumentan a medida que lo hace el número de carbonos de la cadena lateral del LI. En cuanto a los reactores biológicos, destacamos el uso de reactores biológicos secuenciales (SBR, siglas en inglés) empleando fangos activos, por la multitud de ventajas que presentan. En el caso de contaminantes recalcitrantes y LIs de escasa/nula biodegradabilidad, el grupo de investigación se ha especializado en el desarrollo de tratamientos combinados para su eliminación. Para ello, emplea etapa de oxidación química con el objetivo de eliminar el compuesto de partida y obtener una mineralización parcial de la materia orgánica presente de

mayor biodegradabilidad. En la Figura 1 se muestra la evolución de la velocidad específica de consumo de oxígeno (VECO) y los valores de COT a lo largo del ensayo para HmimCl. En naranja se muestran los resultados para el compuesto inicial mientras que en azul los resultados obtenidos tras un tratamiento de oxidación avanzada. El efluente obtenido se caracteriza por una baja toxicidad y una biodegradabilidad aceptable, pudiéndose someter a un tratamiento biológico en SBR. Fijando la concentración de fango en el reactor alrededor de 3 g L^{-1} y manteniendo la carga másica del reactor en torno a $0.15\text{-}0.3 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$, se han obtenido conversiones globales de COT y DQO superiores al 85 % en el tratamiento combinado de HmimCl.

Además, otra parte de la investigación del grupo se centra en la eliminación de nitrato (NO_3^-) mediante reducción catalítica (RCN). Este proceso se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores bimetálicos generalmente soportados (Al_2O_3 , SiO_2 , entre otros) constituidos por dos fases metálicas: un metal noble (Pd, Pt) y un metal de transición (Cu, Sn, In), utilizando H_2 como agente reductor. Estos catalizadores presentan alta actividad en la eliminación de NO_3^- , pero no evitan la formación indeseada de NH_4^+ , además de sufrir desactivación en presencia de sales. Se han utilizado catalizadores de Pd-Sn/ Al_2O_3 0,5-5% tanto en aguas sintéticas como en aguas reales, todas ellas dopadas con 100 ppm NO_3^- . Se evalúa la actividad y estabilidad del catalizador en presencia de aniones como HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} , usando reactores tipo batch y de lecho fijo. Los resultados obtenidos muestran que una presencia elevada de HCO_3^- , con respecto a Cl^- y SO_4^{2-} , afecta muy negativamente a la reducción de NO_3^- (Tabla 2, aguas A, C y D). Sin embargo, este efecto negativo se minimiza en presencia de Cl^- y SO_4^{2-} (aguas E y F). Además, la actividad del catalizador permaneció estable con aguas de mineralización débil (aguas B y G).

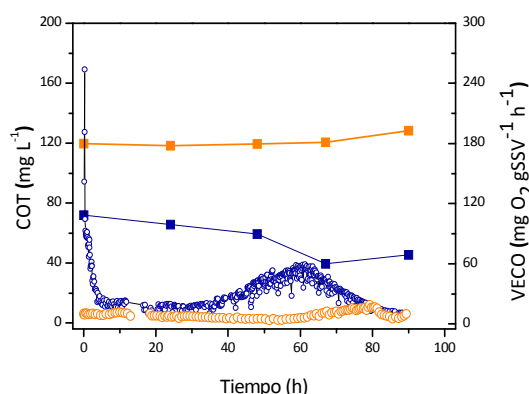


Figura 1. Evolución de VECO y COT empleando ensayos de biodegradabilidad con fangos activos.

Tabla 2. Resultados obtenidos de conversión de nitrato ($X_{\text{NO}_3^-}$) selectividad a amonio ($S_{\text{NH}_4^+}$) y a nitrógeno (S_{N_2}) de las diferentes aguas reales estudiadas en comparación con el agua sintética.

Agua real	Concentración (mg/L)					t = 360 min		
	NO_3^-	NO_2^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$X_{\text{NO}_3^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	S_{N_2} (%)
A	3	N.D.	7	23	255	10,8	8,3	91,7
B	7	N.D.	N.D.	3	9	87,0	4,2	95,8
C	4	N.D.	8	6	163	22,3	8,0	92,0
D	7	N.D.	2	40	370	29,9	6,0	94,0
E	5	N.D.	16	380	129	43,3	6,4	93,6
F	5	N.D.	170	39	244	46,6	6,7	93,3
G	2	N.D.	7	9	13	72,0	4,5	95,5
Agua sintética						92,5	4,1	95,9

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MICINN (CTM2013-43803-P), la Comunidad de Madrid (Remtavares, S2013/MAE-2716) y el convenio UAM-Santander (CEAL-AL/2015-08).

P.1B.17

Valorización de residuos orgánicos mediante carbonización hidrotermal y digestión anaerobia

M. Tobajas*, M.A. de la Rubia, E. Díaz, A. Polo, A. Sarrión, J.D. Marín-Batista, J. Villamil, J. Manzano, I. Sanchís, E. Gómez-Herrero, I.F. Mena, J.J. Rodríguez, A.F. Mohedano

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

*Autor principal: montserrat.tobajas@uam.es

1. Introducción

El grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental desarrolla una línea de investigación centrada en la valorización de residuos orgánicos mediante carbonización hidrotermal (HTC, siglas en inglés) y digestión anaerobia (Figura 1). En los últimos años se han tratado una amplia variedad de residuos (ganaderos, lodos de depuradora, digestato, alperujo, microalgas y fracción orgánica de los residuos urbanos), obteniéndose materiales carbonosos para la generación de energía y para su empleo como materiales adsorbentes y soportes de catalizadores. Además, se ha prestado atención en la recuperación de nutrientes en aquellos residuos con alto contenido en N y P.

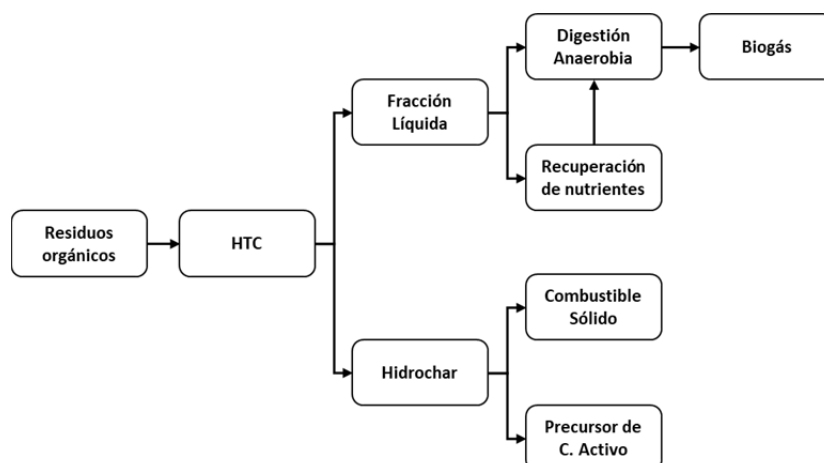


Figura 1. Proceso de valorización de residuos orgánicos por HTC.

2. Resultados y Discusión

La ruta de valorización comienza con la carbonización hidrotermal del residuo, proceso termoquímico económicamente atractivo para valorizar residuos biomásicos a temperaturas (140 y 250 °C) inferiores a las de la pirólisis convencional y sin necesidad de realizar un secado previo del material de partida. En el proceso se obtiene como producto principal un sólido denominado hidrochar (rendimiento másico >40%), el cual tiene valor como combustible sólido al presentar poderes caloríficos entre 15 y 30 MJ/kg, además de características químicas similares al lignito (Tabla 1). Por otra parte, se obtiene como subproducto una fracción líquida de baja viscosidad con valores de DQO en el intervalo 80-100 g/L, con potencial para ser valorizada por digestión anaerobia. La biodegradabilidad anaeróbica de esta fracción líquida ha presentado rendimientos de producción de metano cercanos al 70% (respecto a la producción teórica máxima de 350 mL CH₄/g DOQ). Al realizar un balance energético entre la energía recuperada en forma de biogás y la energía contenida en el hidrochar se consiguen valores de recuperación de energía >12,5 MJ/kg biomasa, el cual representa hasta un 70% del total de energía neta contenida en el material de partida.

Tabla 1. Características de los hidrochar obtenidos.

Material de partida	HHV (MJ/kg)	Rendimiento (%)	O/C	H/C	N (%)	P (%)
Lodo Activo	21,6	40	0,61	0,13	4,6	2,08
Digestato	14,9	67,8	0,64	0,14	4,1	4,58
Estiércol Bovino	19	57	0,53	0,12	2,1	0,27
Microalga	18,6	37,6	0,23	0,12	3,7	2,83
Pepita de uva	27,6	60	0,29	0,09	1,7	0,34
Hueso de aceituna	26,1	50	0,39	0,07	0,2	-

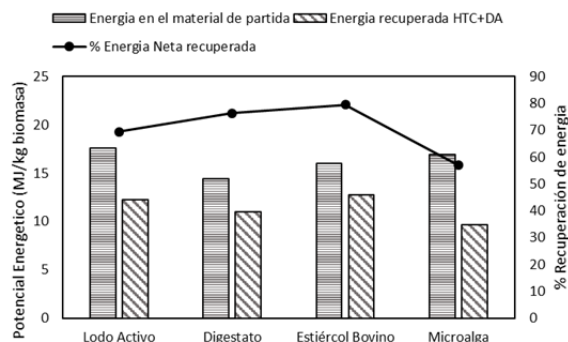


Figura 2. Eficiencia de la recuperación energética de la HTC.

Ligada a la valorización de la fracción líquida obtenida, se estudian dos vías de recuperación de nutrientes (fósforo y nitrógeno) para evitar su diseminación y concentrarlos para usos posteriores. Como primera vía, la carbonización del residuo de partida mediante HTC origina la retención del P en el hidrochar, que puede recuperarse mediante lavados ácidos. Como segunda vía de investigación, se somete a los residuos orgánicos a una carbonización mediada por ácidos, lo que permite recuperar en la fracción líquida resultante de fósforo (30-50%wt) y nitrógeno (50-70%wt). De esta manera, la fracción líquida puede ser utilizada como sustrato para cultivo de algas o tratada para recuperar de forma específica dichos nutrientes para otros usos. Esto último permite, además, reducir el contenido de nitrógeno de la fracción líquida, adecuándola para una posterior digestión anaerobia. Otra ventaja de esta vía de recuperación de nutrientes reside en que, paralelamente a la recuperación de fósforo y nitrógeno a través de la fracción líquida, se logra reducir el contenido de nitrógeno presente en el hidrochar obtenido, lo que supondría una reducción en la generación de las emisiones de NO_x producidas por la valorización energética del hidrochar.

Por último, se estudia el empleo de hidrochar como precursor de carbones activados funcionalizados. Esta línea de investigación se centra en la obtención de materiales carbonos preparados mediante activación física (aire) o química (KOH, CaCO₃, ZnCl₂, FeCl₃, entre otros) del hidrochar, llegándose a obtener carbones activados con un amplio intervalo de área superficial (100-1000 m²/g) y con una micro (0,16-0,4 cm³/g) y mesoporosidad bien desarrollada (0,1-0,27 cm³/g). Estas características (Tabla 2) confieren al material especial interés como adsorbente y/o soporte catalítico.

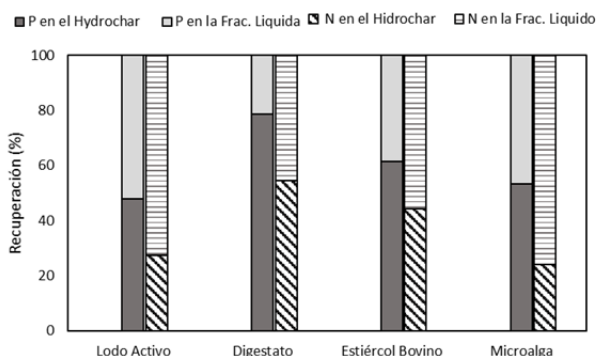


Figura 3. Recuperación de nutrientes después de la HTC.

Tabla 2. Características de los carbones activados obtenidos.

Biomasa	Activación (Agente / Ratio / T)	A _{BET} (m ² /g)	Volumen poros (cm ³ /g)
Lodo de depuradora	Aire / 30 mL N/min / 325°C	99	0,12
	KOH / 3:1 / 750°C	2.194	0,98
Pepita de uva	FeCl ₃ / 3:1 / 750°C	417	0,17
	H ₃ PO ₄ / 3:1 / 500°C	596	0,38
Hueso de aceituna	KOH / 3:1 / 750°C	2.122	0,96
	FeCl ₃ / 3:1 / 750°C	383	0,18
	H ₃ PO ₄ / 3:1 / 500°C	1.154	0,49

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MICINN (CTM2016-76564-R), la Comunidad de Madrid (Biotres-CM, P2018/EMT-4344) y el convenio UAM-Santander (2017/EEUU/07).

P.1B.18**Reformado en fase acuosa de aguas residuales industriales**

A.S. Oliveira, J.A. Baeza, B. Sáenz de Miera, L. Calvo*, F. Heras, J.J. Rodríguez, M.A. Gilarranz

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

*Autor principal: luisa.calvo@uam.es**1. Introducción**

El reformado en fase acuosa (APR, aqueous phase reforming) es un proceso catalítico que permite la valorización de compuestos orgánicos oxigenados a través de la producción de gases combustibles, fundamentalmente H_2 y/o alcanos. Este proceso se realiza en fase líquida en condiciones de operación (473–523 K, 15–50 bar) en las que la reacción de water gas-shift (WGS) se ve favorecida, lo que genera productos gaseosos con mayores rendimientos a H_2 y menores cantidades de CO ¹. En el proceso de APR se han probado diversas alimentaciones, estando favorecida la producción de H_2 para compuestos oxigenados con una estequiometría C:O de 1¹. Compuestos oxigenados de bajo peso molecular tales como azúcares, algunos ácidos orgánicos, glicoles o glicerina se encuentran cercanos a esa relación estequiométrica, por lo que un número importante de los trabajos existentes se han centrado en este tipo de alimentaciones^{2,3}. En APR, la actividad de los catalizadores está ligada al metal activo destacando el Pt. Se han empleado soportes de diferente naturaleza, tales como TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 o soportes carbonosos⁴⁻⁶, mostrando una influencia directa sobre la actividad catalítica. Entre ellos, los soportes carbonosos son los más utilizados debido a su bajo coste, accesibilidad, estabilidad en diferentes soluciones, su alta superficie específica, su superficie química modificable y la fácil recuperación del metal noble⁶.

Otra aplicación recientemente evaluada en el contexto de APR es el tratamiento de aguas residuales integrado con la valorización de estos residuos^{7,8}. Las industrias que producen grandes volúmenes de aguas residuales con altas cargas de compuestos orgánicos, como las plantas de elaboración de cerveza y de producción de zumos son candidatas interesantes para la implementación del tratamiento de aguas residuales por APR. La presencia de sales en estos efluentes podría dificultar el tratamiento y afectar los rendimientos del proceso. Asimismo, desde el punto de vista de la aplicación de APR al tratamiento de aguas residuales, las bases son relevantes, ya que están presentes debido a los procesos de limpieza en el lugar. Se producen aguas residuales básicas que no son aptas para tratamientos biológicos sin haber sido neutralizadas previamente. Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar la capacidad del APR para eliminar la materia orgánica presente en aguas residuales y la producción de gases que permita la autosuficiencia de este tratamiento.

2. Experimental

Las reacciones se realizaron en reactores tipo batch (BR100, Berghoff) a 493 K y 24-29 bar, durante 4 h, usando 15 mL de efluente y 0,3 g de catalizador, bajo agitación constante a 500 rpm y atmósfera de Ar. Los efluentes utilizados fueron aguas modelo de las industrias cerveceras y de producción de zumos, además de un agua residual real procedente de una industria cervecera. En algunos ensayos se adicionaron bases como NaOH y KOH. Los efluentes iniciales y finales se caracterizaron mediante análisis de carbono orgánico total (COT) (TOC-VCSH, Shimadzu) y demanda química de oxígeno (DQO); según el método estándar ASTM D1252. Los gases generados se analizaron mediante GC/FID/TCD (7820A, Agilent). El sistema catalítico empleado basado en Pt (3 % en masa) se preparó mediante impregnación a humedad incipiente empleando un carbon activado comercial (CAP), dos negros de humo (ENS250 y ENS350) y un negro de humo mesoporoso grafitizado (C-MESO) como soportes.

3. Resultados y discusión

En primer lugar, se ha evaluado el efecto de los soportes y de la carga orgánica de las aguas residuales modelo de la industria cervecera sobre los resultados alcanzados por APR (Tabla1). La eliminación más alta de TOC y DQO se observó para el catalizador soportado en los negros de humo altamente mesoporosos y con un alto valor de pH slurry. Se han utilizado aguas residuales con un amplio intervalo de carga orgánica (DQO 1500-11200 mg/L y COT de 500-4000 mg/L). Para el efluente que presentaba la carga orgánica más baja, se logró una eliminación de DQO y COT del 99 % y el 93 % del COT se convirtió en gases, con un porcentaje superior al 70 % en H₂ y alcanos, expresado en volumen. La eliminación de materia orgánica en la fase líquida disminuyó al aumentar su concentración, aunque se consiguió un mayor porcentaje de H₂ en el gas resultante.

Tabla 1. Volumen del gas, volumen, composición de la fracción gaseosa, CC gas y rendimiento a H₂ (YH₂) obtenidos en APR^a

Catalizador	T (K)	Volumen de gas (mL)	Gas composición (% mol)				CC gas (%)	YH ₂ (mmol H ₂ g DQO _i)
			H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆		
Blanco	473	2,2 ± 0,4	2,2 ± 0,4	87,5 ± 3,7	3,3 ± 3,5	1,6 ± 1,9	3,8 ± 0,8	<0,1
	498	3,3 ± 0,7	4,2 ± 1,9	80,1 ± 5,6	8,2 ± 4,0	2,0 ± 0,2	5,7 ± 1,0	0,1 ± 0,1
Pt/CAP	473	17,7 ± 0,5	5,7 ± 2,7	58,3 ± 1,2	33,9 ± 1,7	2,2 ± 0,2	28,9 ± 0,1	0,4 ± 0,2
	498	23,1 ± 2,5	19,1 ± 1,0	48,6 ± 1,8	30,4 ± 0,9	2,0 ± 0,1	32,3 ± 3,0	2,0 ± 0,3
Pt/ENS250	473	29,8 ± 2,1	35,4 ± 1,7	37,8 ± 3,6	23,9 ± 1,7	2,9 ± 0,2	34,0 ± 3,1	4,7 ± 0,1
	498	56,1 ± 4,6	48,9 ± 0,9	28,4 ± 0,5	21,0 ± 0,3	1,7 ± 0,1	50,0 ± 3,3	12,2 ± 1,2
Pt/ENS350	473	15,3 ± 1,6	19,2 ± 0,9	54,0 ± 3,7	22,6 ± 2,3	4,2 ± 0,4	22,0 ± 2,4	1,3 ± 0,1
	498	28,6 ± 0,9	34,3 ± 0,7	41,7 ± 1,5	20,6 ± 0,6	3,3 ± 0,1	33,3 ± 1,3	4,4 ± 0,1
Pt/C-MESO	473	19,4 ± 1,4	33,2 ± 1,6	45,5 ± 3,2	18,5 ± 1,3	2,8 ± 0,2	22,9 ± 2,1	2,9 ± 0,1
	498	25,0 ± 1,0	41,1 ± 1,2	39,2 ± 2,0	17,1 ± 0,7	2,5 ± 0,1	26,0 ± 1,5	4,6 ± 0,1

^a Condiciones de reacción: P Ar_{inicial}: 10 bar a 473 K y 5 bar a 498 K; P_{total}: 24-29 bar; COT_{inicial}: 1968 mg/L, DQO_{inicial}: 6229 mg/L

La adición de KOH o NaOH al agua modelo cervecera provocó una ligera disminución en la eliminación de COT y DQO, sin embargo, se obtuvieron mayores rendimientos a H₂ en aquellos casos en los que se adicionó KOH. El aumento en la concentración de KOH provocó una menor producción de CO₂ sin cambios significativos en el rendimiento a H₂. La concentración de aniones detectada en los efluentes líquidos varió con los catalizadores probados y con la concentración de base, lo que sugiere que existen distintos mecanismos de reacción. Los resultados globales obtenidos con el agua residual real procedente de la industria cervecera fueron similares a los indicados para el agua simulada. Sin embargo, el comportamiento de algunos catalizadores fue diferente, hecho que determina la necesidad de ajustar las propiedades de los catalizadores a la composición de las aguas residuales. Los experimentos realizados con el agua residual procedente de la industria de zumos mostraron que la salinidad ejercía un efecto negativo en el comportamiento catalítico, si bien no afectaba significativamente a la eliminación de COT.

4. Conclusiones

Los resultados indican que APR puede ser una tecnología prometedora para las aguas residuales derivadas de la biomasa a través de la producción de H₂ y alcanos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (CTQ2015-65491-R). A. S. Oliveira también agradece la financiación a través del contrato BES-2016-077244.

Referencias

- [1]. R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B-Environ.* 2005; 56: 171-186.
- [2]. A. Ciftci, D.A.J. Lighthart, A. Oben-Sen, A.J.F. van Hoof, H. Friedrich, E.J.M. Hensen. *J. Catal.* 2014; 311: 88-101.
- [3]. A.V. Kirilin, A.V. Tokarev, H. Manyar, C. Hardacre, T. Salmi, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin, *Catal. Today.* 2014; 223: 97-107.
- [4]. T. Nozawa, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015; 40: 412-414.
- [5]. B. Roy, H. Sullivan, C.A. Leclerc, *J. Power Sources.* 2014; 267: 280-287.
- [6]. W. Oberhauser, C. Evangelisti, R.P. Jumde et al., *J. Catal.* 2015; 325: 111-117.
- [7]. A.S. Oliveira, J.A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J. Lemus, J.J. Rodríguez, M.A. Gilarranz, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2018; 4: 1979-1987.
- [8]. A.S. Oliveira, J.A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J.J. Rodríguez, M.A. Gilarranz, *Appl. Catal. B Environ.* 2019; 245: 367-375.

1C. PROCESOS – SALUD



COMUNICACIONES ORALES

O.1C.1

Aplicación de fangos de depuradora en suelos agrícolas: evolución de indicadores microbiológicos de contaminación

N. Miguel^{1*}, A. López¹, J. Sarasa¹, J. Gómez², M.P. Ormad¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza. Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA).

² Navarra de Infraestructuras Locales, S.A.

*Autor principal: nmiguel@unizar.es

1. Introducción

La producción de fangos de depuración de aguas residuales ha aumentado significativamente durante los últimos años, siendo utilizados principalmente como enmienda agrícola. En España, en torno al 70-80% de los fangos generados en la depuración de aguas residuales se utilizan en agricultura. La presencia de gérmenes patógenos y otros contaminantes microbiológicos en aguas residuales puede provocar la contaminación de los suelos por este tipo de sustancias donde se aplican fangos de depuración de aguas. La legislación actual en España, referida al uso de fangos en agricultura, establece concentraciones máximas admisibles para algunos metales, pero no para contaminantes microbiológicos. Sin embargo, otros países europeos han incluido este tipo de contaminantes en su regulación¹. Los estudios llevados a cabo sobre el comportamiento de los contaminantes microbiológicos de los fangos de depuradora tras su aplicación en suelos agrícolas se centra principalmente en tres organismos: *Escherichia coli*, *Salmonella* y *Clostridium perfringens*^{2,3,4,5}. Sin embargo, en aguas residuales y fangos de depuradora se pueden encontrar otros microorganismos patógenos.

Por este motivo, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la presencia de diferentes indicadores microbiológicos de contaminación (coliformes totales, *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium perfringens* y *Salmonella* spp.) en fangos y en suelos abonados con estos fangos, así como su evolución temporal en condiciones reales.

2. Experimental

Se seleccionó un suelo de carácter arcilloso de 4 Ha ubicado en la Comunidad Foral de Navarra para aplicar los fangos (6.25 Tn/Ha) generados en una estación depuradora de aguas residuales urbanas localizada en las proximidades. Dichos fangos fueron tratados mediante digestión aerobia termófila. Se tomaron 5 muestras sólidas: fango, suelo (previamente a la aplicación de fango), suelo abonado con el fango el día de la aplicación (t_0) y suelo abonado con el fango tras 2 semanas (t_{2s}) y 42 semanas (t_{42s}) de la aplicación del fango, éste último coincidiendo con la cosecha del cultivo plantado en el terreno elegido (maíz). Además, se tomaron muestras del agua de riego utilizada en el campo de cultivo.

En todas las muestras se analizaron los siguientes contaminantes microbiológicos, por triplicado, a través de metodología estándar: coliformes totales, *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium perfringens* y *Salmonella* spp.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las características microbianas iniciales del fango y el suelo antes de la aplicación y del agua de riego. La evolución de los indicadores microbianos en función del tiempo se representa en la Figura 1.

Tabla 1. Concentración inicial de indicadores microbianos en el fango, suelo y agua de riego (Mayo de 2016).

Contaminante microbiológico	Concentración en el fango(UFC/g)	Concentración en el suelo(UFC/g)	Concentración en el agua de riego (UFC/100mL)
Coliformes totales	$3.7 \pm 0.7 \cdot 10^3$	$1.3 \pm 0.5 \cdot 10^6$	1.3 ± 10^3
<i>Escherichia coli</i>	$2.2 \pm 1.0 \cdot 10^3$	$2.0 \pm 1.1 \cdot 10^3$	$< 5.0 \cdot 10^1$
<i>Staphylococcus aureus</i>	$1.9 \pm 1.2 \cdot 10^5$	$2.1 \pm 0.9 \cdot 10^4$	$1.5 \pm 0.8 \cdot 10^2$
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$9.4 \pm 0.8 \cdot 10^3$	$1.1 \pm 0.6 \cdot 10^2$	$1.8 \pm 0.8 \cdot 10^3$
<i>Enterococcus faecalis</i>	$1.0 \pm 0.4 \cdot 10^6$	$1.3 \pm 1.2 \cdot 10^3$	$< 1.0 \cdot 10^1$
<i>Clostridium perfringens</i>	$2.2 \pm 0.4 \cdot 10^5$	$1.0 \pm 0.4 \cdot 10^3$	$< 1.0 \cdot 10^1$
<i>Salmonella</i> spp.	Ausencia	Ausencia	Ausencia

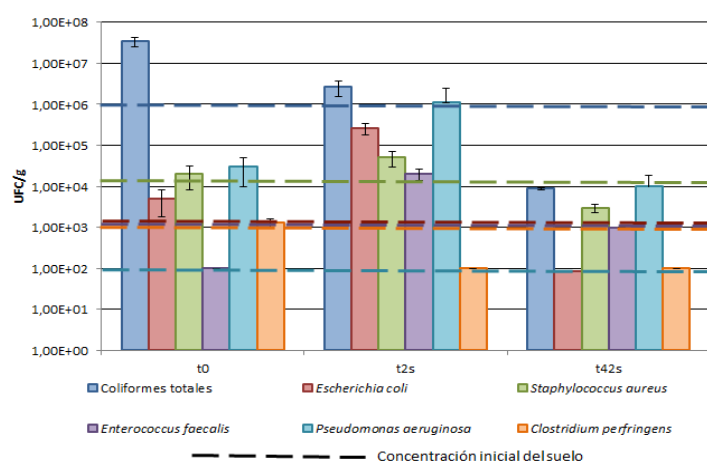


Figura 1. Evolución de la contaminación microbiológica en el suelo abonado con fango

En general, *Staphylococcus aureus* y *Enterococcus faecalis* son las bacterias que se encuentran en mayor concentración en el fango; los coliformes totales, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* son bacterias predominantes en el suelo; y los coliformes totales y *Pseudomonas aeruginosa* son las de mayor concentración en el agua de riego. No hubo presencia de *Salmonella* spp. en ninguna muestra. En el momento de aplicar el fango al suelo, únicamente la concentración de coliformes totales y *Pseudomonas aeruginosa* es mayor que la inicial del suelo, el resto presentan valores similares o incluso inferiores que los iniciales. Tras dos semanas de la aplicación, la concentración *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* y *Pseudomonas aeruginosa* aumentan mientras que la de coliformes totales, *Staphylococcus aureus* y *Clostridium perfringens* disminuye ligeramente o permanece prácticamente constante. En el momento de recogida del cultivo, las concentraciones de todas las bacterias analizadas han disminuido con respecto al momento inicial, a excepción de *Pseudomonas aeruginosa*.

4. Conclusiones

La aplicación del fango al suelo no produce una disminución de la calidad microbiológica del suelo durante el periodo de cultivo. Únicamente presenta una concentración superior a la inicial de *Pseudomonas aeruginosa*, bacteria de carácter ambiental, que puede ser debido al aporte del agua de riego.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer la financiación recibida por el grupo de investigación DGA-FSE "Agua y Salud Ambiental" (Ref. T51_17R).

Referencias

- [1]. G. Mininni, A.R. Blanch, F. Lucena, S. Berselli, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015; 22: 7361–7374.
- [2]. J. De las Heras, P. Mañas, J. Labrador, *J. Environ. Sci. Health A* 2005; 40: 437–451.
- [3]. N.L. Lang, M.D. Bellett-Travers, S.R. Smith, *J. Appl. Microbiol.* 2007; 103(5): 1868–1882.
- [4]. C. Xu, D. Wang, A. Huber, S.J. Weese, K. Warriner, *J. Appl. Microbiol.* 2015; 120: 312–320.
- [5]. C. Gondim-Porto, L. Platero, I. Nadal, F. Navarro-García, *Sci. Total Environ.* 2016; 565: 200–210.

O.1C.2

Evaluación de procesos en el tratamiento de aguas y fangos en EDARs para la reducción de microorganismos con riesgo sanitario y ambientalC. Menacho^{1,2*}, P. Goñi.², M. Benito², J. Gómez³, M.P. Ormad¹¹ Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, EINA, Universidad de Zaragoza – Instituto de Investigación en Ciencias Ambientales (IUCA), Zaragoza, España² Departamento de Microbiología, Medicina Preventiva y Salud Pública, Facultad de Medicina, Universidad de Zaragoza – Instituto de Investigación en Ciencias Ambientales (IUCA), Zaragoza, España³ Navarra de Infraestructuras Locales S.A. (NILSA), Pamplona, España

*Autor principal: carmen.menacho@outlook.com

1. Introducción

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) utilizan diversos procesos físicos, químicos y biológicos con el fin de eliminar sólidos, disueltos y suspendidos, así como para reducir la carga de materia orgánica y nutrientes. Algunas cuentan con tratamientos terciarios que persiguen eliminar sólidos suspendidos de menor tamaño y/o desinfectar los efluentes finales¹. Sin embargo y pese a que los tratamientos secundarios suelen reducir también la carga microbiológica, especialmente la bacteriana, las plantas de depuración no están diseñadas para eliminar los posibles microorganismos patógenos que se encuentren en las aguas residuales. De hecho, existen parásitos intestinales más resistentes que las bacterias a los tratamientos convencionales y cuya presencia no se correlaciona con la de los microorganismos indicadores. Así, protozoos infecciosos como *Cryptosporidium* spp., *Giardia duodenalis* y *Entamoeba histolytica*, son capaces de superar los procesos de depuración y permanecer en los efluentes y fangos de forma que, al reutilizarse, pueden infectar y propagarse entre la población humana y ganadera^{2,3}.

Por todo ello, resulta importante realizar estudios relacionados con la presencia de parásitos en las EDARs, ya que permiten conocer la frecuencia de aparición de los mismos, comprender su comportamiento en los diferentes procesos llevados a cabo en las plantas, valorar el riesgo potencial de infección e incentivar la toma de medidas necesarias y óptimas adaptadas a cada región y depuradora.

2. Experimental

Se tomaron muestras de agua y fangos en la entrada, salida y algunos puntos intermedios de cinco EDARs de la Comunidad Foral de Navarra, cuyos tratamientos se recogen en la Tabla 1. Para la detección de (oo)quistes de protozoos, se emplearon técnicas de microscopía óptica y biología molecular (PCR y secuenciación). Para el estudio de huevos de nematodos, se realizó observación directa por microscopio.

3. Resultados y discusión

Se detectaron (oo)quistes de protozoos y huevos de nematodos en todos los afluentes, efluentes y fangos de las EDARs estudiadas (Tabla 2), confirmando que este tipo de parásitos no se logran eliminar.

Los parásitos estudiados muestran dos comportamientos distintos según su ciclo de vida. Por un lado, se hallaron huevos de nematodos y quistes de *Entamoeba moshkovskii* en prácticamente todos los puntos de muestreo. Esto se relacionó con su capacidad de vivir como organismos de vida libre, gracias a la cual habitan las EDARs y, colaboran en el proceso de depuración al alimentarse de bacterias. Dado que no están reconocidos como patógenos humanos hasta la fecha, su permanencia en agua y fangos no supone un riesgo para la salud².

Por otro lado, *Cryptosporidium* spp., *G. duodenalis* y *Entamoeba histolytica/dispar* se encuentran en las aguas residuales en forma de (oo)quistes, su estadio de resistencia, tras ser excretados con las heces de individuos infectados. Poseen características similares y un tamaño, aunque diferentes entre ellos, similar a los sólidos suspendidos y por ende, su eliminación de la línea de aguas suele producirse principalmente por

agregación y sedimentación. Pese a sus semejanzas, los protozoos mostraron diferentes conductas frente a mismos tratamientos. Cabe destacar que, *E. dispar* se considera un protozoo comensal no patógeno, mientras que *E. histolytica* causa amebiasis, y nunca antes se había detectado en depuradoras de España³.

Atendiendo a los tratamientos secundarios, los reactores anaerobio, anóxico y aerobio en serie consiguieron eliminar los quistes de *G. duodenalis* pero no los ooquistes de *Cryptosporidium* spp. Aun así, resultaron más efectivos que los filtros percoladores debido a que éstos no eliminaron ningún parásito, probablemente debido a que los (oo)quistes se adhieren a los biofilms de los filtros⁴.

En cuanto a los tratamientos terciarios, el sistema de lagunas aireadas pareció ser eficiente eliminando quistes de *G. duodenalis* aunque no de *E. histolytica*, mientras que el filtro de arenas no resultó eficaz en la eliminación de ningún parásito. Incluso, provocó la contaminación del efluente con ooquistes de *Cryptosporidium* spp. que, probablemente, se adhirieron a biofilms del mismo⁴. Cabe recalcar por ello la necesidad de cumplir con el mantenimiento y la limpieza de los procesos de manera regular.

Los fangos originados en las depuradoras contenían ooquistes de *Cryptosporidium* spp. Sin embargo, se esperaba la presencia de *G. duodenalis* debido a su mayor prevalencia en la población y a su mayor velocidad de sedimentación; su ausencia infiere la posible inhibición de las PCR llevadas a cabo⁵.

Tabla 1. Procesos de las EDAR de estudio. EDAR: estación depuradora de aguas residuales; Pretratamiento: incluye tamices, desarenador y desengrasador; D.: decantación; T.: tratamiento; F.P.: filtros percoladores; Dig. Ae.: digestión aerobia; C.: centrifugación; Ana.: anaerobio; Anox.: anóxico; Esp.: espesador.

	PRETRATAMIENTO	D. PRIMARIA	T. SECUNDARIO	T. TERCIARIO	T. FANGOS
EDAR A	Sí + Rejas	Sí	F.P. + D.	No	Dig. Ae. + C.
EDAR B	Sí + Laguna aireada + Laguna de tormentas	Sí	F.P. + D.	Lagunas aireadas	Dig. Ae. + C.
EDAR C	Tamiz	No	Reactores Ana. + Anox. + Ae. + D.	No	Esp.
EDAR D	Rejas + Tamiz	Sí	F.P. + D.	No	Esp.
EDAR E	Imhoff (D. + Dig. Ae.)		F.P. + D.	Filtro arena	No

Tabla 2. Presencia de protozoos y nematodos en muestras de agua y fangos de las EDAR de estudio. EDAR: estación depuradora de aguas residuales; C: *Cryptosporidium* spp.; Ed: *E. dispar*; Eh: *E. histolytica*; Em: *E. moshkovskii*; G: *Giardia duodenalis*; HN.: huevos de nematodos; símbolo de guión (-): no se tomó muestra.

	ENTRADA DE AGUA	PUNTOS INTERMEDIOS	SALIDA DE AGUA	FANGOS
EDAR A	Ed, Em, G, HN	-	Ed, Em, G, HN	C, Ed, Em, HN
EDAR B	Ed, Eh, Em, G, HN	-	Ed, Eh, HN	C, Ed, Em, HN
EDAR C	C, Ed, Em, G, HN	-	C, Ed, Em, HN	C, Ed, HN
EDAR D	Ed, Em	-	Ed, Em, HN	C, Ed, Em
EDAR E	Ed, HN	Ed, HN	C, Ed, Em, HN	-

4. Conclusiones

Los procesos de las EDAR estudiadas no consiguieron eliminar protozoos ni nematodos del agua ni de los fangos, que por lo tanto persistieron en los efluentes; aunque el tratamiento terciario de lagunas aireadas mejoró la eliminación de protozoos. Por ello, se requieren tratamientos adicionales para reutilizar tanto el agua como el fango. Puesto que no se analizó su viabilidad, se desconoce si se inactivaron los (oo)quistes y/o huevos, por lo que sería interesante estudiar este parámetro en estudios futuros.

Agradecimientos

Este estudio fue financiado por NILSA y el grupo de investigación DGA-FSE T51_17R "Agua y Salud Ambiental".

Referencias

- [1]. B. Jiménez, D. Mara, R. Carr, F. Brissaud, *IWMI & IDRC*, London, UK. 2010; 149-169.
- [2]. R. Mosteo, M.P. Ormad, P. Goñi, J. Rodríguez-Chueca, A. García, A. Clavel, *Water Sci. Technol.* 2013; 68: 575-583.
- [3]. World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*. 2011; 4th ed. Geneva, Switzerland; 231-305.
- [4]. M.J. Abeledo-Lameiro, E. Ares-Mazás, H. Gómez-Couso, *Ultrason. Sonochem.* 2018; 48: 118-126.
- [5]. R. Rimhanen-Finne, P. Ronkainen, M.L. Hänninen, *J. Appl. Microbiol.* 2001; 91: 1030-1035.

1C. PROCESOS – SALUD



PÓSTERES

P.1C.1**Estudio termográfico del secado por atomización a escala laboratorio**J.M. Obón^{1*}, J.P. Luna-Abad², B. Bermejo¹, J.A. Fernández-López¹¹ Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España² Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España

*Autor principal: josemaria.obon@upct.es

1. Introducción

El secado por atomización es una técnica empleada en un gran número de industrias, y permite por ejemplo la fabricación de materiales para electrodos de pilas de iones litio o sodio¹, de materiales cerámicos², la formulación de compuestos farmacéuticos y biofarmacéuticos³, o la obtención de alimentos en forma de polvo⁴. Esta técnica se basa en atomizar un líquido en una cámara de secado para conseguir gotas de un pequeño tamaño, que se ponen en contacto con aire caliente. En ese momento el disolvente se evapora, y se obtiene el producto en polvo. Los diversos dispositivos de atomización, las variadas geometrías de la cámara de secado, y las distintas formas de poner en contacto los flujos de atomización y aire caliente, dan lugar a que se pueda obtener un producto en polvo de diferente tamaño, morfología, densidad, solubilidad o humedad⁵.

El reto es conocer en detalle cómo tiene lugar el secado por atomización a escala de laboratorio, de forma que esta información se pueda aplicar en la optimización de las condiciones de operación. En este sentido, el objetivo de este trabajo ha sido conocer, mediante termografía, los mapas de temperatura de la superficie de un equipo a escala laboratorio utilizando diferentes condiciones de operación. Las conclusiones que se extraen con esta técnica pueden aplicarse en instalaciones industriales.

2. Experimental

Se ha trabajado con un equipo de secado por atomización Mini Spray Dryer B-290 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) que se modificó para trabajar bajo condiciones de flujo co-corriente y de flujo mixto. Así, el equipo tiene como cámara de secado por atomización un cilindro de vidrio (50 x 15 cm) que permite situar la boquilla de atomización en la zona superior para operar en flujo co-corriente o inferior para operar en flujo mixto, ya que el aire de secado va siempre en sentido descendente y la salida del aire es lateral. La boquilla de atomización es de doble fluido, y utiliza aire para conseguir la atomización. El equipo tiene a la salida del aire de la cámara de secado una ciclona de alta eficacia. Se estudió el secado por atomización de agua utilizando una temperatura de aire de secado de 200 °C. Se realizaron fotografías y videos con el modelo de cámara termográfica de alta resolución infrarroja FLIR T400 (Portland, Oregón, USA). La cámara termográfica permitió seguir la temperatura en puntos definidos de la cámara de secado y ciclona. Debido a la disposición del equipo solo se pudieron seguir las temperaturas frontales y laterales de la cámara de secado, pero no las traseras.

3. Resultados y discusión

Se han realizado experimentos utilizando condiciones habituales de secado por atomización consistentes en un caudal de agua atomizada de 0,5 L/h, y un caudal de aire de secado de 18 m³/h a una temperatura de 200 °C. En primer lugar, se hizo el estudio termográfico trabajando solo con la corriente de aire de secado, y posteriormente se puso en marcha la atomización de agua para así observar los cambios de temperatura en las paredes de la cámara de secado y en la ciclona. Trabajando solo con aire los tiempos de estabilización de la temperatura de la superficie se alcanzaron en unos 30 minutos, y tras ese tiempo se pudo observar que había una estratificación de temperaturas a lo largo del cilindro de secado, estando como podía esperarse más fría la parte inferior (Figura 1). Los valores máximos de temperatura se midieron en la parte alta de la

ciclona donde incide el aire caliente a alta velocidad. Las temperaturas de las paredes de la ciclona alcanzan unos valores significativamente mayores que las del cilindro de secado debido de nuevo a la mayor velocidad del aire caliente al pasar por la ciclona. Las temperaturas menores se alcanzan en el frasco recolector de producto y en la parte más baja del cilindro de secado donde no hay prácticamente flujo de aire. Se observa también una asimetría de temperaturas para una misma altura del cilindro de secado especialmente en la parte superior donde sale el aire caliente indicando la dirección preferente que adoptan las corrientes de flujo de aire en la salida.

Al operar con agua atomizada las temperaturas en la superficie del equipo disminuyeron de manera significativa alcanzándose el estado estacionario al cabo de unos 20 minutos. No se encontraron diferencias significativas en las termografías al operar con flujo co-corriente o con flujo mixto. Se observaron dos zonas claramente diferenciadas, la superior más caliente donde no tiene lugar prácticamente evaporación y la inferior donde si tiene lugar. En el caso de flujo co-corriente esta zona superior más caliente es algo menor, pero por el contrario la temperatura absoluta de la zona inferior es algo mayor que en el caso del flujo mixto.

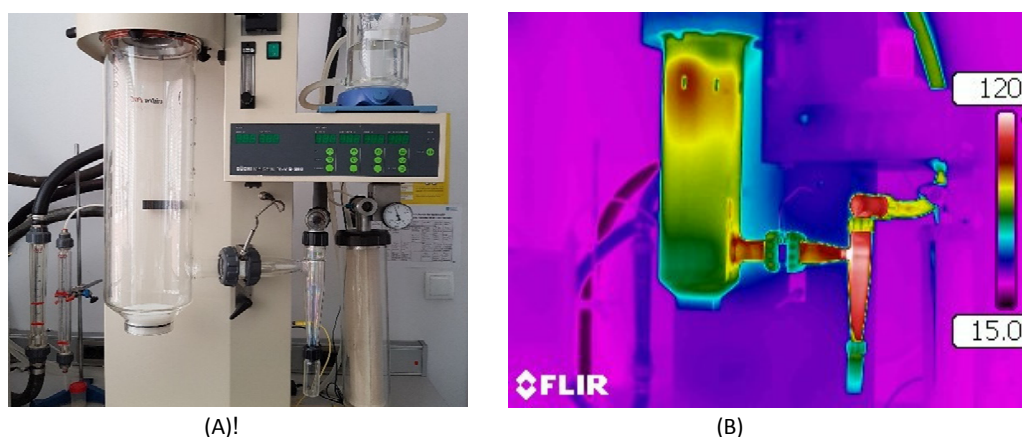


Figura 1. (A) Fotografía del equipo de secado por atomización apagado y (B) termografía trabajando con aire a 200 °C.

4. Conclusiones

La técnica de termografía ha permitido conseguir interesantes mapas de temperatura de la superficie de un equipo de secado por atomización a escala laboratorio marcando las zonas calientes y frías cuando está en operación, permitiendo valorar los flujos de aire y condiciones hidrodinámicas que se dan en el interior del equipo que son muy importantes para establecer las características de los productos en polvo que se obtienen.

Este equipo a escala laboratorio es uno de los más vendidos y se encuentra distribuido en un gran número de centros de investigación de Universidades y empresas, por lo que estas conclusiones permiten mejorar la optimización de las condiciones de operación y el buen uso de esta importante técnica. Atendiendo a los resultados se sugiere el uso de esta técnica para su aplicación en instalaciones industriales.

Referencias

- [1]. B. Vertruyen, N. Eshraghi, C. Piffet, J. Bodart, A. Mahmoud, F. Boschini, *Materials*. 2018; 11: 1076-1127.
- [2]. A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, L. Berzina-Cimdina, *Ceram. Int.* 2017; 43: 11543-11551.
- [3]. A. Ziaee, A.B. Albadarin, L. Padrela, T. Femmer, E. O'Reilly, G. Walker, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2019; 127: 300-318.
- [4]. M. Rezaul, I. Shishir, W. Chen, *Trends Food Sci. Tech.* 2017; 65: 49-67.
- [5]. G.S.V. Raghavan., V. Orsat, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2007; 2: 20-29.

P.1C.2**Preparación y conservación de inóculos para la acetificación de vinagre de vino**

I.M. Santos-Dueñas¹, A.M. Cañete-Rodríguez¹, J.J. Román-Camacho², T. García-Martínez², J.C. Mauricio², I. García-García^{1*}

¹ Dpto. Quím. Inorg. e Ingeniería Química, Área de Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

² Dpto. Microbiología, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

*Autor principal: isidoro.garcia@uco.es

1. Introducción

La elaboración de vinagre de vino es un proceso alimentario complejo en el que la etapa de biotransformación es una operación clave para la mejora y optimización del proceso¹. Esta etapa se lleva a cabo por la acción de bacterias acéticas, que producen ácido acético a partir del etanol del medio. El biorreactor necesario para el proceso es un ejemplo interesante de integración de aspectos bioquímicos, microbiológicos y físico-químicos que la Ingeniería Bioquímica ha abordado desde diferentes puntos de vista y, muy especialmente, para su modelización²⁻⁷. El carácter aerobio estricto de estas bacterias y la gran demanda de oxígeno del proceso, han dado lugar a que el diseño del biorreactor se haya dirigido, en gran medida, a la optimización de la transferencia de oxígeno desde el aire. A nivel industrial, en el biorreactor se desarrolla una microbiota compleja constituida por las especies de bacterias que mejor se han ido adaptando al medio y condiciones operativas empleadas a lo largo de los ciclos semicontinuos que se siguen en el proceso. Estas bacterias son bien conocidas por la dificultad que presentan para ser cultivadas en medios sólidos fuera del entorno en el que desarrollan su actividad; a día de hoy, todavía no se ha resuelto de forma adecuada la identificación de todas las especies presentes así como su actividad a lo largo de los ciclos. El arranque del biorreactor, siempre que sea posible, se lleva a cabo empleando inóculos, tomados minutos antes y plenamente activos, procedentes de otros biorreactores en funcionamiento, se procura que dichos inóculos se mantengan aireados o bien que el tiempo sin aireación sea mínimo. Sin embargo, por múltiples razones, no siempre es posible disponer de inóculos frescos, por lo que es necesario: a) tomar, de fermentadores en plena actividad, volúmenes de medio para ser conservados y utilizados posteriormente como inóculos, o bien, b) si se ha de realizar una parada del proceso, hacerlo en las condiciones adecuadas para que los cultivos que se mantienen en los biorreactores de producción puedan reiniciar su actividad lo antes posible. Tanto en un caso como en otro, las condiciones de conservación: concentración de etanol, de ácido acético, tiempo y temperatura, parecen ejercer una influencia importante en el tiempo necesario para la plena reanudación del proceso. En esta comunicación se muestran algunos de los resultados preliminares de un estudio más amplio sobre el problema en el que se cambian las concentraciones iniciales de etanol y ácido acético para la conservación de inóculos.

2. Experimental

Trabajando con vino blanco de la zona Montilla-Moriles con un contenido alcohólico del 12% v/v, los experimentos se han realizado, en modo semicontinuo, con un acetificador (Frings Co., Bonn, Alemania) de 8 L de capacidad efectiva. Las operaciones de descarga y carga se realicen de forma autónoma siguiendo las especificaciones establecidas. El modo rutinario de trabajo ha consistido en descargar el 50% del volumen del reactor (4 L) cuando la concentración de etanol alcanzaba un valor de 1.5% v/v, a continuación, sobre los restantes 4 L se carga vino fresco a una velocidad de 0.02 L/min hasta alcanzar una concentración de etanol de 5% v/v, a partir de ese momento la carga es semicontinua para no superar esa concentración de etanol y hasta llegar de nuevo a un volumen final de 8 L. El caudal de aire empleado es de 7.5 L aire/(h L de medio) y la temperatura 31 °C. Alcanzado un estado estable de funcionamiento, se procede a la parada del fermentador durante una semana en condiciones diferentes de niveles de etanol, entre 1.5 – 5% v/v y una graduación total (suma del % etanol v/v más % ácido acético m/v) entre 6 – 12%. Tras el periodo de parada,

se pone en funcionamiento y se estudia el tiempo necesario para que vuelvan a reactivarse las células y alcanzar de nuevo un modo estable de funcionamiento.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el mejor resultado obtenido entre cinco combinaciones diferentes siguiendo un diseño experimental dentro del rango de variación indicado en el apartado anterior.

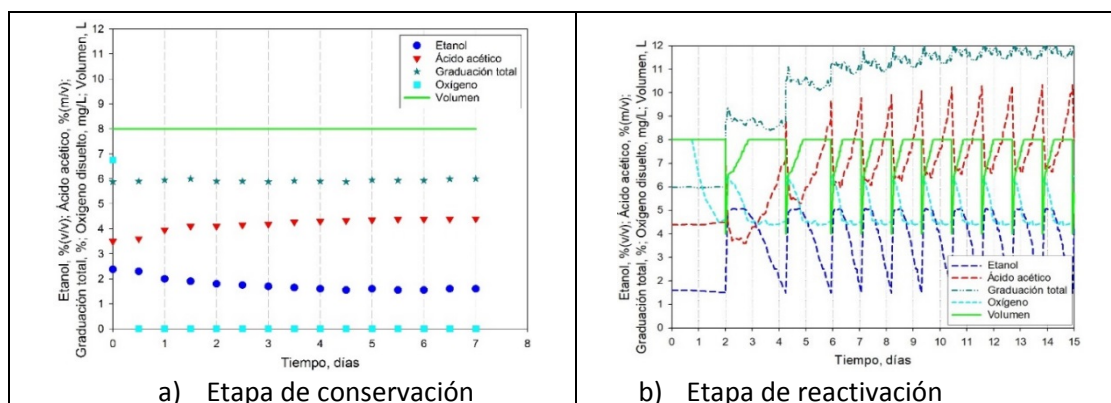


Figura 1. a) parada del sistema y dilución con agua hasta una graduación total del 6% para conseguir concentraciones iniciales del 2.5 % v/v y 3.5 % m/v de etanol y ácido acético respectivamente. b) arranque

En concreto, cuando se reduce a la mitad la graduación total, empleando agua para diluir el medio, y la concentración de etanol al principio del almacenamiento es del $E_i = 2.5\%$ v/v, se consigue, aparentemente, una relación entre la acidez al principio del almacenamiento ($A_i = 3.5\%$ m/v) y la disponibilidad de etanol que permite alcanzar una importante actividad de acetificación en tan sólo dos días tras el arranque del sistema. Por el contrario, la peor situación (resultados no mostrados) se obtiene cuando $E_i = 3.0\%$ v/v y $A_i = 9.0\%$ m/v; en este caso, se necesitan unos diez días para reactivar el sistema. Parece, por tanto, que valores altos de acidez tienen un efecto muy importante en la disminución de la capacidad para reactivarse tras el periodo de conservación. Sin embargo, como ocurre cuando la acetificación está en pleno funcionamiento, los efectos de los niveles de etanol y acidez están muy interrelacionados⁴, en este caso, no es sólo una cuestión de mantener bajos los niveles de acidez sino, también, de mantener niveles adecuados de disponibilidad de etanol; por ejemplo, en otro de los experimentos realizados ($E_i = 1.5\%$ v/v y $A_i = 4.5\%$ m/v), fueron necesarios unos ocho días para reactivar claramente el cultivo, parece, por tanto, que el escaso contenido en etanol puede tener también un efecto negativo.

4. Conclusiones

A pesar de la conocida sensibilidad de las bacterias acéticas a la falta de aireación durante cortos periodos de tiempo, es posible mantener cultivos sin aireación que pueden reactivarse tras una fase lag más o menos larga dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la parada. De las condiciones estudiadas, las mejores para la reutilización del cultivo tras la parada es cuando la concentración inicial de etanol es 2.5% v/v y la acidez 3.5% m/v.

Agradecimientos

Universidad de Córdoba, Programa Propio: 2018 Mod.4-2.

Referencias

- [1]. I. García-García, I.M. Santos-Dueñas, C. Jiménez-Ot, J.E. Jiménez-Hornero and J.L. Bonilla-Venceslada. Chapter 6: Vinegar Engineering. In: Vinegars of the World, ed. L. Solieri and P. Giudici, 2009; 97-120. Italia: Springer-Verlag.
- [2]. S. Baena-Ruano, C. Jiménez-Ot, I.M. Santos-Dueñas, J.E. Jiménez-Hornero, J.L. Bonilla-Venceslada, C. Álvarez-Cáliz, and I. García-García. *J Chem Tech Biot.* 2010; 85: 908-912.
- [3]. J.E. Jiménez-Hornero, I.M. Santos-Dueñas, and I. García-García. *Math Biosci.* 2008; 216: 154-162.
- [4]. J.E. Jiménez-Hornero, I.M. Santos-Dueñas, and I. García-García. *Biochem Eng J.* 2009-I 45: 1-6.
- [5]. J.E. Jiménez-Hornero, I.M. Santos-Dueñas, and I. García-García. *Biochem Eng J.* 2009-II 45: 7-21.
- [6]. J.E. Jiménez-Hornero, I.M. Santos-Dueñas, and I. García-García. *Biochem Eng J.* 2009-I 45: 22-29.
- [7]. I.M. Santos-Dueñas, J.E. Jiménez-Hornero, A.M. Cañete-Rodríguez, and I. García-García. *Biochem Eng J.* 2015; 99: 35-43.

P.1C.3

Impregnación supercrítica de apósitos de carboximetilcelulosa con extracto de *Annona Muricata*

L. Casas*, T. Fernández, C. Cejudo, A. Montes, C. Mantell, C. Pereyra, E. Martínez de la Ossa

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real, Cádiz, España.

*Autor principal: lourdes.casas@uca.es

1. Introducción

Las anonáceas (Annonaceae) son una familia de angiospermas del orden Magnoliales, que se distribuyen fundamentalmente por las zonas tropicales y subtropicales. En la estación experimental "La Mayora", ubicada en Málaga, se cultivan muchas especies diferentes de esta familia. El principal interés económico se centra en los frutos comestibles, sin embargo, es importante destacar también, que los extractos de hojas, semillas y/ cortezas se han utilizado durante mucho tiempo como medicina popular para el tratamiento de la epilepsia, problemas cardíacos, hemorragia, infección bacteriana, fiebre y úlceras, entre otras aplicaciones. Recientes estudios han demostrado la citotoxicidad de extractos en metanol de hojas y semillas de *Annona muricata*, lo que representan una fuente de fármacos contra el cáncer¹.

En los últimos años está creciendo la investigación en la modificación y generación de nuevos materiales que presenten propiedades mejoradas por la adición de sustancias con propiedades de interés. Así es posible encontrar en la bibliografía trabajos en diversos temas tales como la deposición de sustancias en apósitos, para la creación de vendajes con propiedades inmunológicas o antiinflamatorias; la impregnación de sustancias con propiedades antioxidantes y bactericidas en plásticos, con el objetivo de preservar las propiedades de un alimento durante un periodo de tiempo mayor; la impregnación directa en hortalizas y moluscos, evitando modificar sus propiedades organolépticas y con el objetivo de aumentar la fecha de caducidad de esos productos^{2,3}.

El objetivo general del proyecto es tanto el estudio de proceso de extracción de sustancias con alto potencial activo a partir de hojas y tallos de *Annona muricata* (Guanabana), así como la aplicación de dicho extracto en procesos de impregnación, utilizando una matriz porosa con aplicación en el sector farmacológico.

2. Experimental

El extracto de *Annona muricata* (Guanabana) se realizó utilizando la técnica de extracción mejorada la cual combina el uso de un solvente orgánico (etanol o acetona) con otro solvente de alta fluidez o baja viscosidad, como el CO₂. Al utilizar altas concentraciones de disolventes líquidos el punto crítico de la mezcla es muy superior al del CO₂ y resulta necesario trabajar en condiciones subcríticas. Las condiciones de extracción fueron: 80 °C de temperatura, 100 bar de presión, y un caudal total de la mezcla etanol: CO₂ (1:1 v/v) de 10 g/min, durante 2 horas.

Los extractos se caracterizaron teniendo en cuenta las propiedades antioxidantes utilizando el método del 2,2-difenyl-1-picrylhydrazyl⁴, así como las propiedades antimicrobianas utilizando el método del cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio⁵.

Las impregnaciones se llevaron a cabo sobre carboximetilcelulosa sódica de la casa Aquacel que es un apósito utilizado con fines médicos. Se ensayaron diferentes condiciones de presión (200-300 bar) y temperatura (35-55 °C). Ambos procesos: extracción e impregnación con CO₂ supercrítico se llevaron a cabo en un equipo de la casa comercial Thar Technologies Modelo SFE 500.

3. Resultados y discusión

El extracto de *Annona muricata*, obtenido bajo las condiciones previamente descritas, mostró un rendimiento de extracción de 18 % con una capacidad antioxidante fuerte (1,27)⁴. El ensayo antimicrobiano mostró los resultados que aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del ensayo antimicrobiano para las bacterias estudiadas.

Cultivo	% Inhibición
<i>E. coli</i>	57,2
<i>P. aeruginosa</i>	45,8
<i>S. enteritidis</i>	23,35
<i>S. aureus</i>	78,2

Una vez evaluadas las propiedades bioactivas del extracto, éste se utilizó para llevar a cabo el proceso de impregnación sobre apósitos de carboximetilcelulosa sódica. La Figura 1 muestra el resultado del procesamiento estadístico (STAGRAPHS Plus 4.0) al variar las condiciones de presión y temperatura del CO₂. Las dos variables estudiadas, así como la interacción entre ellas, resultan significativas, siendo la temperatura la que ejerce el mayor impacto, seguida de la presión y de la interacción temperatura-presión. Por lo tanto, se confirma la importancia del control de dichas condiciones para el proceso de impregnación.

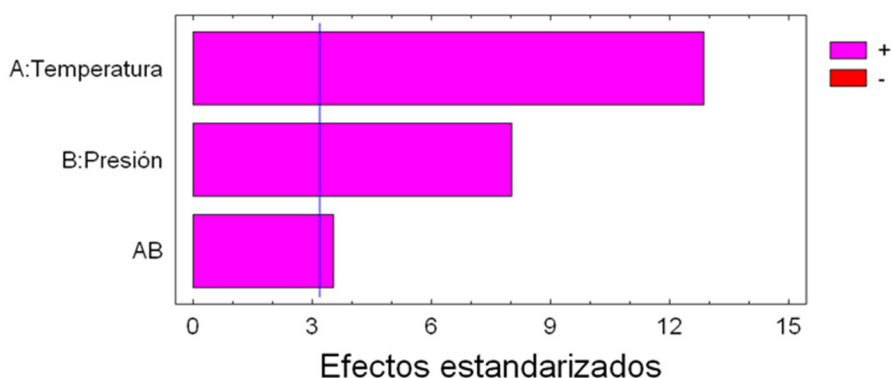


Figura 1. Diagrama de Pareto para el proceso de impregnación sobre apósitos de carboximetilcelulosa sódica.

4. Conclusiones

El extracto de *Annona muricata* obtenido mediante una mezcla etanol: CO₂ mostró elevadas propiedades antioxidantes y antimicrobianas lo que lo hace factible para llevar a cabo el proceso de impregnación.

Los apósitos impregnados mostraron diferente comportamiento en función de las condiciones de presión y temperatura utilizadas en el experimento, siendo las más favorables 55 °C y 300 bar.

Referencias

- [1]. V. Kuete, J.K. Dztam, I.K. Voukeng, A.G. Fankam. SpringerPlus. 2016; 5(1). Article number 1666.
- [2]. M. Champeau, J.M. Thomassin, T. Tassaing, C. Jérôme, *Journal of Controlled Release*. 2015, 209: 248-259.
- [3]. J.W. Kang, D.H. Kang, *Food Control*. 2017; 82: 126-135.
- [4]. R. Scherer, H.T. Godoy, *Food Chem*. 2009; 112: 654-658.
- [5]. S.H. Moussa, A.A. Tayel, A. Al-Hassan, A. Farok, *Journal of Mycology*. 2013; ID753692,7 pages.

P.1C.4

Magnetic classification: proofs of concept, and chemical engineering applicationsP.A. Augusto^{1*}, T. Castelo-Grande², D. Barbosa², A.M. Estevez¹¹ APLICAMA Research Group, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos 1-5, 37008 Salamanca, SPAIN² LEPABE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

*Autor principal: pauloaugusto@usal.es

1. Introduction

There is a clear need to develop processing techniques that may allow us to selectively separate and purify several substances at the same step and in the same device, especially in what concerns biomedical applications (ranging from diagnostics until treatment of diseases), as modern technologies are still very limited regarding this goal. Magnetic separation is a classical technique that may be applied nowadays to separate and purify potentially any substance, when allied to magnetic tagging and carrier technologies. However it also has the same limitation as regards to selective separation of one particle/substance in one step.

To overcome this limitation, we have been developing an area which is denominated as magnetic classification, that is potentially capable of selectively separating substances (applying or not magnetic tags) from each other using only one single step and one machine. The research on this area so far has been limited. In this work we present an indirect proof of concept on magnetic classification in wet mode, in such a way that we were able to show its feasibility for biological and biomedical media.

2. Experimental

The proof of principle consists on proving that magnetic classification of magnetic particles of different magnetic susceptibility can be achieved. Therefore we must achieve scientific extrapolations, based on experimental evidence, that MAGCLA device may classify particles with different magnetic susceptibilities, whose magnitude difference is not higher than 50-100.

Low expensive approximation :

For maximum efficiency the Magnetic Field Configuration should be like the one presented in Figure 1. Simple low-cost magnetic array with a set of five N42 magnets, supported in an Aluminum profile. The profile was painted matt black to diminish laser light reflection. These systems were constructed in a way that could be resistant to salty water submersion.

In order to determine the influence of the main variables in the MAGCLA, we needed to visualize the behavior of the particles in the system, so we have used a macro-microfluid imaging system.

Superparamagnetic Particles were used with 212-250 μm in diameter.

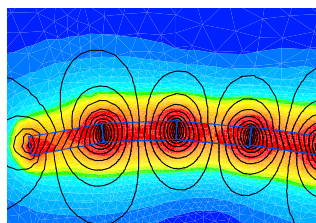


Figure 1. Magnetic field configuration used.

3. Results and discussion

Bearing in mind the systems and trajectories obtained we were able to conclude that magnetic classification was able to be achieved with the differences shown in Table 1.

Table 1. Results obtained.

Magnetic array touching the walls		$\frac{F_{m1}}{F_{m2}} = \frac{BVB_1}{BVB_2}$	$\frac{F_{m1}}{F_{m2}}$	$extrapolated \frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{F_{m1}}{F_{m2}}$	Magnetic array touching the walls		$\frac{F_{m1}}{F_{m2}} = \frac{BVB_1}{BVB_2}$	$\frac{F_{m1}}{F_{m2}}$	$extrapolated \frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{F_{m1}}{F_{m2}}$
B (T)	BVB (T ² /m)	1.4073	1.4073	1.4073	B (T)	BVB (T ² /m)	1.7452	1.7452	1.7452
0.0972	-2.5936				0.0972	-2.5936			
Magnetic array about 2mm of the wall					Magnetic array about 5mm of the wall				
B (T)	BVB (T ² /m)				B (T)	BVB (T ² /m)			
0.0824	-1.8430				0.0676	-1.4861			

Magnetic array about 2mm of the wall		$\frac{F_{m1}}{F_{m2}} = \frac{BVB_1}{BVB_2}$	$\frac{F_{m1}}{F_{m2}}$	$extrapolated \frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{F_{m1}}{F_{m2}}$
B (T)	BVB (T ² /m)	1.7112	1.7112	1.7112
0.0995	-3.1058			
Magnetic array about 5mm of the wall				
B (T)	BVB (T ² /m)			
0.0812	-1.8150			

4. Conclusions

The indirect proof of concept has proven that we are able to achieve magnetic classification of substances with differences in magnetic susceptibilities ratio as low as 1.4. This is an important milestone for the development of magnetic classification as a all.

Acknowledgements

This work was the result of the project:

- (i) MAGPRO2LIFE, European Project
- (ii) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy – UID/EQU/00511/2013) funded by the European Regional Development Fund (ERDF), through COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) and by national funds, through FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.
- (iii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 – LEPABE-2-ECO-INNOVATION, supported by North Portugal Regional Operational Programme (NORTE 2020), under the Portugal 2020 Partnership Agreement, through the European Regional Development Fund (ERDF).

P.1C.5

Synthesis of ibuprofen monoglyceride in solventless medium with Lipozyme 435: A kinetic modelling analysis

M. Ravelo, V.E. Santos, M. Ladero*

Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain

*Autor principal: mladerog@ucm.es

1. Introduction

Glycerol is produced as a by-product of biodiesel manufacturing process (approximately, a 10% weight based on the raw material). Owing to the saturation of the existing glycerol market, the price of this chemical has dropped in the last 15 years. Therefore, new uses of glycerol are looked for as glycerol is look upon as a new platform chemical¹.

Novozym 435 (Lipozyme 435) is a commercially available heterogeneous biocatalyst obtained from *Candida antarctica* lipase B. This enzyme has been used in the esterification of profens such as naproxen, ibuprofen, flurbiprofen, and ketoprofen for the synthesis of prodrugs; it has also been used in the production of biodiesel, and in the development of polymerization bioprocesses^{2,3}. To avoid or diminished the secondary effects of profens, prodrugs can be obtained by esterification with monosaccharides, including glycerol.

The aim of this work is to study the esterification of glycerol with ibuprofen catalyzed by immobilized *Candida antarctica* lipase B (Lipozyme 435) in a solventless medium, using glycerol both as a reagent and as a solvent, and finally selecting the most adequate kinetic model. With this objective, a preliminary study was undertaken regarding the effects of operational conditions as temperature, reagents concentration, and enzyme concentration, and, also, the influence of external and internal mass transfer over the overall rate of reaction. Furthermore, the study of the kinetics and the chemical equilibrium in those conditions was performed. Finally, in order to discriminate the most adequate kinetic model among several proposed based on previously observed phenomena, the candidate models were fitted to all experimental data available, applying afterwards several physical and statistical criteria in the discrimination process.

2. Experimental section

Runs were performed in Erlenmeyer flasks at temperatures ranging from 50 to 80 °C, changing stirring speeds (when studying external mass transfer effects) from 100 till 840 r.p.m., and ibuprofen concentration from 50 to 100 g·L⁻¹. Lipozyme 435, an immobilized industrial form of lipase CALB, was added at 10-40 g·L⁻¹. Samples were withdrawn at several times during the reaction processes and analyzed by RF-HPLC using a S18-Mediterranea column and a mixture of methanol: H₂SO₄ 5 mM (pH 2.2) in a volume ratio of 83:17 as eluent flowing at 0.8 mL·min⁻¹. Detection of ibuprofen and its esters was performed with a JASCO diode array detector (model MD 2010) at 220 nm. For the kinetic analysis, two kinetic models were fitted to experimental data using numerical integration (4th order Runge-Kutta) and non-linear regression (NL2SOL-adaptive nonlinear least square) tools in Aspen Custom Modeler v10. Both of them included a reversible Michaelis-Menten equation and a first-order deactivation step for the enzyme, but one of them considered the limited solubility of ibuprofen in glycerol.

3. Results and discussion

External mass transfer runs showed that Mears' criterion suggests that the reaction is not controlled by the external mass transfer if $CM < 0.15$, being mass transfer faster than chemical reaction. Me values at stirring speed of 720 r.p.m. were 9.35×10^{-5} (50 °C) and 23.7×10^{-5} (80 °C). These results were considerably smaller than the critical value of 0.15, indicating that external mass transfer resistance was no longer significant at this stirring speed value at both temperatures. However, the analysis of the internal mass

transfer hindrance indicated that the effectiveness factor ranged from 0.06 to 0.16, being the associated We-Pt number in excess of 3 in all cases. Therefore, the system always worked under a notable internal mass transfer limitation.

In these conditions, up to 15 runs at several temperatures and ibuprofen concentrations were performed to retrieve kinetic data to further fit a kinetic model adequate for the experimental range under study. The great excess of glycerol involved that its concentration could be considered constant in all cases, while the reaction rate was a function of temperature and ibuprofen concentration. However, ibuprofen is scarcely soluble in glycerol, while the biocatalyst is a solid supporting the enzyme, so the triphasic reacting system is a L-S-S one. As the ester obtained during the reaction probably enhances the solubility of the ibuprofen in glycerol by turning the liquid phase less polar, two kinetic models were considered to test the hypothesis. In one of them, ibuprofen is treated as a soluble species, while, in the other, the ibuprofen concentration changes if it is lower than its solubility. For simplification, this solubility value is kept constant and a parameter of the global model. Results of the model fit are collected in Table 1, being all goodness-of-fit parameters notably better for the second model (including the sum of squares, Fisher's F, all information criteria and the percentage of variance explained).

Table 1. Kinetic models with their kinetic constants and the standard error for each constant, tested by fitting to retrieved data of the enzymatic esterification of ibuprofen and glycerol.

Model	Rate equations	Parameters	Value	Error
1	$r = \frac{k'_1 \cdot C_{E0} \cdot a_R \cdot C_I - k'_2 \cdot C_{E0} \cdot a_R \cdot C_{MG}^2}{1 + K_I \cdot C_I}$ $-\frac{da_R}{dt} = k_d \cdot a_R \cdot C_I$	$\ln k'_{10}$	13.14	0.32
		$Ea_{k'1}/R$	6999	107
		$\ln k'_{20}$	22.57	3.88
		$Ea_{k'2}/R$	10679	1311
		$\ln k_{d0}$	85.43	1.86
		Ea_{kd}/R	33111	654
		K_I	17.97	1.02
2	$r = \frac{k'_1 \cdot C_{E0} \cdot a_R \cdot C_{IR} - k'_2 \cdot C_{E0} \cdot a_R \cdot C_{MG}^2}{1 + K_I \cdot C_{IR}}$ $S_{IR} = C_{IR0} + k_s \cdot C_{MG}$ $\text{Si } C_I \geq S_{IR} \Rightarrow C_{IR} = S_{IR}$ $\text{Si } C_I < S_{IR} \Rightarrow C_{IR} = C_I$ $-\frac{da_R}{dt} = k_d \cdot a_R \cdot C_I$	$\ln k'_{10}$	15.45	0.44
		$Ea_{k'1}/R$	7800	148
		$\ln k'_{20}$	19.58	2.35
		$Ea_{k'2}/R$	9562	794
		$\ln k_{s0}$	-31.3	2.45
		Ea_{ks}/R	-10610	812
		$\ln k_{d0}$	89.13	1.97
		Ea_{kd}/R	32408	690
		K_I	11.14	0.58

4. Conclusions

The production of ibuprofen-glycerol monoesters with the *Candida Antarctica* lipase B is possible under solventless conditions using the enzyme as an industrial immobilized product, Lipozyme 435. The scarce solubility of ibuprofen in glycerol, as observed in [4], resulted in a two-stage reaction process, where the reaction progressed, during the first stage, at a constant ibuprofen concentration equal to its solubility at each temperature, to become a decreasing concentration during the second stage. In both stages, the enzyme is progressively deactivated following a first-order reaction till a totally deactivated species. As the deactivation is not due to the acid (as proven in [4]), probably the substitution of the reactive species near the enzyme by products is a major reason for its deactivation.

References

- [1]. M. Ayoub, A.Z. Abdullah, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012; 16(5): 2671-2686.
- [2]. M.L. Foresti, M. Galle, M.L. Ferreira, L.E. Briand, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009; 84(10): 1461-1473.
- [3]. S. Hama, H. Noda, A. Kondo. *Current Op. Biotechnol.* 2018; 50: 57-64.
- [4]. M. Ravelo, E. Fuente, A. Blanco, M. Ladero, F. García-Ochoa, *Biochem. Eng. J.* 2015; 101: 228-236.

2A. MODELADO – ENERGÍA



COMUNICACIONES ORALES

O.2A.1

Thermochemical properties of hetero-atom substituted cycloalkanesH.-H. Carstensen^{1,2*}, M.U. Alzueta^{2,3}¹ Fundación Agencia Aragonesa para la Investigación y Desarrollo (ARAID), Zaragoza – Spain² Department of Chemical and Environmental Engineering, Engineering and Architecture School, University of Zaragoza (Spain)³ Aragón Institute of Engineering Research (I3A), University of Zaragoza (Spain)

* Autor principal: hcarsten@posta.unizar.es

1. Introduction

The energy sector experiences rapid fundamental changes due to the problem of global warming and related regulatory policies to control CO₂ emissions. While the long-term solution might be to completely shift from hydrocarbon fuels to alternative energy carriers such as hydrogen or ammonia, the transition to a “carbon-free” economy – if possible – will require some time. For the foreseeable future, hydrocarbon based fuels will still dominate the transportation sector and short-term efforts to reduce the emission of greenhouse gases have to focus on improvements in energy efficiencies and the use of carbon-neutral energy carriers such as lignocellulosic biomass, biodiesel, algae-derived fuels and so on. Such fuels differ from conventional fuels in the chemical composition, e.g. biomass derived fuels generally contain significant amounts of oxygen. Other hetero-atoms such as nitrogen (e.g. from protein-containing bio liquids) and sulphur (e.g. from biogas or gasification gases) can also be present in notable amounts. Consequently, pyrolysis and combustion processes of hetero-atom containing fuels require attention and have increasingly been the subject of recent kinetic studies.

Detailed kinetic models present an important tool for process optimization. Adaptation of those models towards the combustion of hetero-atom containing molecules requires the knowledge of thermodynamic properties of large numbers of species and kinetic parameters for their reactions. The present study addresses one aspect: the impact of four hetero-atoms (O, N, S, P) on the stability of 3, 5 and 6 membered rings and their reaction barriers for abstraction reactions.

2. Theoretical methods

The thermodynamic properties of molecules, radicals and transition states of H abstraction reactions have been calculated with the CBS-QB3¹ ab initio method as incorporated in the Gaussian 16 suite of programs². This method provides structural information at the B3LYP/6-311G(2d,d,p) level, which is also used to calculate the frequencies of internal modes using the harmonic oscillator approximation. Internal modes representing rotations around single bonds are separately treated as hindered rotors. The CBS-QB3 energies are converted to heats of formation with the atomization method. More details on the calculation method used can be found in previous publications³. Some additional calculations at the W1 level of theory⁴ are performed to validate the accuracy of the CBS-QB3 method for the hetero-atoms studied.

3. Results and Discussion

Bond dissociation energies (BDE) of CH₂ moieties adjacent to the hetero atom (colored columns) are compared in Figure 1 to those in pure hydrocarbons (grey columns) for non-cyclic molecules and those containing a 3, 5, or 6 membered ring. All four hetero-atoms reduce the bond dissociation energy, hence radicals are easier formed and the substituted molecules should be more reactive. Particularly the BDE of ‘N’ and ‘S’ containing molecules are clearly lower than the pure hydrocarbon homologues. Another result is that the CH₂ bonds in 5-membered rings are lower than those in the corresponding non-cyclic molecules, while those in 3-membered rings are significantly higher. This points to the fact that the ring strain in 3-membered rings increases when they contain a radical site. The BDE in 6-membered rings are, as expected, similar to those of open-chain molecules.

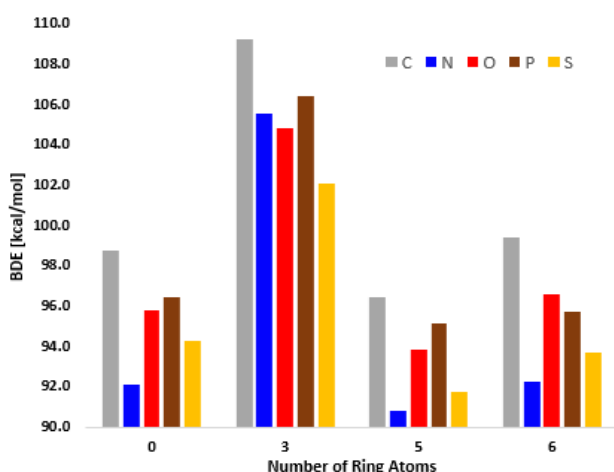


Figure 1: The impact of hetero atoms on bond dissociation energies of noncyclic (0 ring atoms) and cyclic molecules

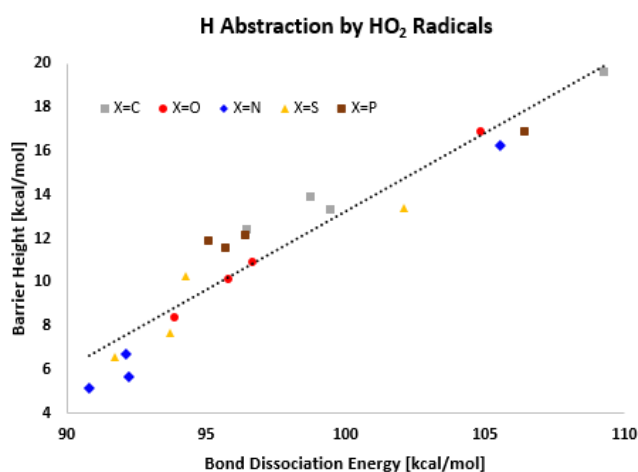


Figure 2: Evans-Polanyi plot for H abstraction by HO_2 radical from the CH_2 group adjacent to the hetero-atom

W1 calculations are currently performed to validate the accuracy of CBS-QB3 calculations. The few already available preliminary results are promising in the sense that good agreement between all methods of theory is observed. Since for hydrocarbons CBS-QB3 calculations present a good compromise between accuracy and CPU demand, it would be of great value if the same methodology could be used reliably for all the hetero-atoms studied in this work. A more complete set of evaluations will be presented in the meeting.

The second part of the study focuses on H abstraction reactions by H atoms and CH_3 and HO_2 radicals. The most interesting results are obtained for the abstraction reactions by HO_2 , which play an important role in the low-temperature oxidation chemistry. Very low barriers are found for H abstraction from cycloalkanes containing a 'N' hetero-atom. The barriers are even below the values suggested by an Evans-Polanyi relation. Since those rings contain the NH moiety which can form a H bond with the abstracting HO_2 radical, these results are reasonable. Incorporation of a sulfur atom also leads to low barriers. This indicates that fuels containing N and S substituted cycloalkanes are very reactive. Of course, a full kinetic analysis is required to confirm this interpretation.

4. Conclusions

Based on the CBS-QB3 method of theory, it is shown that the incorporation of hetero-atoms into cyclic hydrocarbons clearly alters the ring strain and thermochemical properties. Kinetic models need to account for these changes in order to allow accurate predictions of the combustion process. The use of analogous information from pure hydrocarbons can lead to substantial errors. Therefore, more studies on the reactivity of hetero-atom containing hydrocarbons are needed. W1 calculations are on the way to thoroughly test the accuracy of the CBS-QB3 method for the four hetero-atoms investigated in this study.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to Aragón Government and European Social Fund (GPT Group) for financial support.

References

- [1]. G.A. Petersson, D.K. Malick, W.G. Wilson, J.W. Ochterski, J.A. Montgomery, M.J. Frisch, *J.Chem.Phys.* 1998; 109:10570-10579.
- [2]. M.J. Frisch et al. G16 Rev. B01, *Gaussian, Inc.*, Wallingford, CT, 2010.
- [3]. H.-H. Carstensen, A.M. Dean, *J. Phys. Chem.A* 2009; 113: 367-380.
- [4]. J.M.L. Martin, G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* 1999; 111:1843-1856.

2A. MODELADO – ENERGÍA



PÓSTERES

P.2A.1

Numerical study on the effect of reaction conditions on the methanol yield from CO₂ and H₂ in a packed bed membrane reactor

W.A. Mejía, J. Herguido, M. Menéndez*

Department of Chemical and Environmental Engineering. Aragón Institute of Engineering Research (I3A). University of Zaragoza. Spain

*Autor principal: qtmiguelqtmiguel@unizar.es

1. Introduction

The economic development of our society strongly depends on fossil fuels. Nevertheless, their depletion as well as the emission of Green House Gases compromise the environment. In this context, methanol is considered as an environmental and economic alternative to fossil fuels¹. Methanol can be synthesized from H₂ and CO₂ in Packed Bed Reactors. However, it is necessary an alternative to enhance yields. From the perspective of Process Intensification, membrane reactors were proposed² to improve CO₂ conversion and selectivity to methanol and/or to lower operating pressure. This work is part of the efforts to simulate and enhance the performance of such alternative reactors.

2. Experimental

A one dimensional model for a Packed Bed Membrane Reactor (PBMR) was developed following the next hypothesis: steady state, isothermal operation and plug flow. The membrane was considered to be inert. A pseudo homogeneous model was assumed for the packed bed (retentate side). For the permeate side two configurations were analyzed: co-current and counter-current flow of the sweep gas. In order to validate the model, experimental data, geometrical characteristics of the PBMR and kinetics were collected from *Gallucci et al.*³ The set of ordinary differential equations was solved using a Runge-Kutta-Fehlberg numerical method implemented in Python. For the counter-current mode, where the model becomes a boundary value problem, the shooting method was used. A good agreement between the simulation results and literature data was found.

Once validated, a 2⁴ factorial experimental design was applied in order to analyze the effect of the process variables on the yield to Methanol in both PBMR configurations, co-current and counter-current (Table 1). In each simulation, the kinetics from *Buscche et al.* and *Graff et al.* were employed⁴. For realistic results, experimental permeances of Methanol and Water were collected from experiments in a Linde Type A zeolite tested in the Aragon Institute of Engineering Research.

The results obtained in the simulations were analysed statistically with algorithms implemented in R. First, a Pareto chart of standardized effects was used to elucidate the importance of each variable. Second, an analysis of variance (ANOVA) was performed. Data were fitted to a first order model employing the Ordinary Least Squares algorithm. Only the principal and the interaction effects were included. The p-values of each coefficient of the model were contrasted with the results of the Pareto Chart. The R-squared and adjusted R-squared statistics were used to measure the goodness of the fit of the regression models.

Table 1. Variables analyzed in the 2⁴ factorial experimental design.

Variables	Symbol	Levels	
		Low	High
Retentate Pressure	Pr	5bar	50bar
Temperature	T	200°C	250°C
H ₂ /CO ₂ ^a	H ₂ /CO ₂	3:1	6:1
Sweep gas /Feed gas ^b	Sweep/Feed	2:1	3:1

^aThe total volumetric flow rate of feed was maintained at 400 cm³STP/min during the numerical experiments. ^bVolumetric flow rates in cm³STP/min

3. Results and Discussion

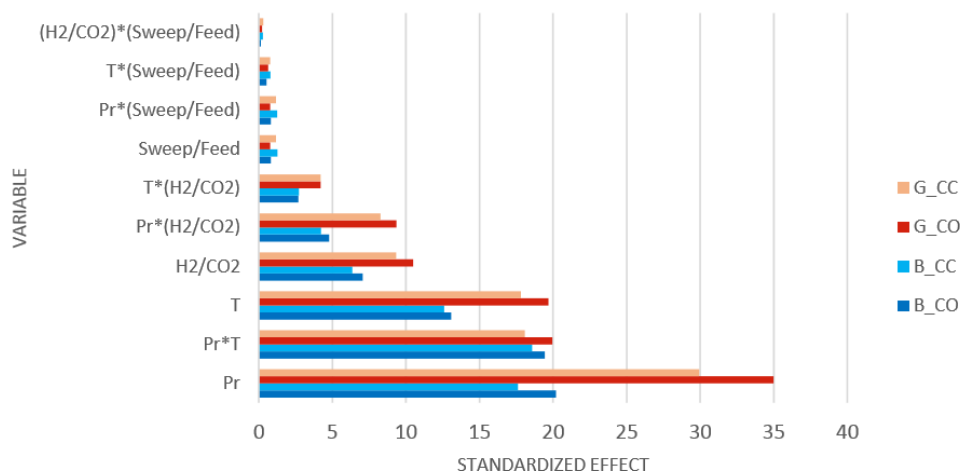


Figure 1. Pareto chart of standardized effects. G and B represent PBMR simulations with *Graff et al.* and *Bussche et al.* kinetics, respectively. CO and CC symbolize co-current and counter-current configurations of the PBMR.

The Pareto Chart of standardized effects (Figure 1) showed that Pr and T were the most relevant variables that affected the yield to methanol from CO₂ and H₂ in a PBMR in both configurations. It was noticeable that the effect of the interaction between Pr and T was even more intense than the individual effect of T (Figure 1). The results of the ANOVA are given in Table 2. Only the meaningful effects are showed.

Table 2. P-values from the ANOVA.

	<i>Busche</i> kinetics		<i>Graff</i> kinetics	
	Co-current	Counter-current	Co-current	Counter-current
Retentate Pressure	0.000	0.000	0.000	0.000
Temperature	0.000	0.001	0.000	0.000
H ₂ /CO ₂	0.003	0.024	0.003	0.005
Retentate Pressure*Temperature	0.000	0.000	0.000	0.000
R ² _{adj}	0.943	0.934	0.973	0.965

As expected, the results of ANOVA and the Pareto Chart were in agreement. All the coefficients of the models were positives, which revealed that the analyzed variables had a synergistic effect on the yield to methanol. It is important to notice that the statistics R² and R²_{adj} were greater than 0.90, which meant that a first order model was enough to explain all the variability present in the PBMR simulation in a broad range of pressures and temperatures.

4. Conclusions

Process temperature, pressure, and their interaction play a significant role in the methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a PBMR in both, co-current and counter-current configurations. Due to their synergistic effect, an increment in the cited variables leads to a raise in the yield to methanol and vice versa. However, the increment in pressure has a stronger effect in the yield to methanol in comparison with an increase in temperature.

References

- [1]. G.A. Olah, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005; 44: 2636-2639.
- [2]. M. Menéndez, E. Piera, J. Coronas, J. Santamaría, Zeolite membrane reactor for the production of methanol and other alcohols from synthesis gas, Spanish Patent ES 2164544B1 (2003).
- [3]. F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile, *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* 2004; 43: 1029-1036.
- [4]. G. Bozzano, F. Manenti, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2016; 56: 71-105.

P.2A.2

Oxidación de H_2S a alta presión y su interacción con óxidos de nitrógeno (NO_x)

J.M. Colom-Díaz, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta*

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Depto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: uxue@unizar.es

1. Introducción

El potencial como combustible del gas ácido o “sour gas”, o el gas de esquisto (gas natural con cantidades significativas de H_2S y CO_2 , hasta un 30% de contenido en volumen de cada uno¹) ha atraído el interés hacia su utilización, desarrollando tecnologías y procesos que hagan viable económicamente su explotación. Los esfuerzos se han centrado principalmente en el conocimiento y comprensión del proceso de conversión del H_2S a altas presiones.

Debido a la naturaleza corrosiva de los compuestos de azufre y al bajo poder calorífico del CO_2 , se ve mermada la viabilidad económica de los pozos de gas natural que contienen estos gases y plantean problemas medioambientales. Normalmente, se utilizan caros procesos de separación para usar el gas natural, pudiéndose utilizar el CO_2 para la extracción mejorada de petróleo, así como el H_2S para su transformación en azufre elemental en el proceso Claus, donde se lleva a cabo una oxidación parcial del H_2S . No obstante, recientemente han surgido otras opciones interesantes como la oxi-combustión del gas ácido en turbinas², la conversión catalítica de éste en productos de alto valor añadido como: CS_2 , H_2 , C_2H_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, o la combustión directa del gas ácido *in situ* seguida de la limpieza posterior de los gases. Estos procesos incluyen la oxidación del H_2S bajo diferentes condiciones de operación como altas presiones, desconociéndose por el momento diferentes aspectos de la propia oxidación del H_2S o de su interacción con otras moléculas. Por ejemplo, el NO, conocido contaminante en procesos de combustión, puede formarse por la oxidación de NH_3 , presente en el gas ácido, o a partir del nitrógeno del aire (NO térmico).

En este contexto, este trabajo se centra en el estudio de la oxidación de H_2S a altas presiones y su interacción con NO_x , tanto desde un punto de vista experimental, utilizando para ello un reactor tubular de cuarzo en condiciones controladas de laboratorio, como de modelado cinético, desarrollando un mecanismo cinético para predecir la oxidación del sulfuro de hidrógeno bajo diferentes condiciones de operación: temperatura, presión y concentración de oxígeno.

2. Experimental

Previo a este estudio, se investigó la oxidación de H_2S (500 ppm) y su interacción con NO (500 ppm) a presión atmosférica y para diferentes relaciones de exceso de aire (atmósfera reductora, estequiométrica y oxidante), en un reactor tubular de cuarzo. Se observó un ligero efecto inhibitor del NO en la oxidación de sulfuro de hidrógeno, desplazando la conversión de H_2S 25 K a temperaturas más altas. Al mismo tiempo, se actualizó un mecanismo cinético desarrollado por el grupo para predecir la oxidación del H_2S ³, con reacciones de nitrógeno/azufre, con el cual se pudieron simular satisfactoriamente los resultados experimentales de la oxidación de H_2S , en presencia de NO, a presión atmosférica.

En este trabajo, se han realizado experimentos a alta presión (20 bar) de la oxidación de H_2S en presencia y ausencia de NO, para diferentes relaciones de exceso de aire ($\lambda=2$ y $\lambda=6$), así como simulaciones del proceso con un modelo cinético actualizado. El mecanismo de reacción cuenta con un *subset* de reacciones de NO para trabajar a altas presiones, desarrollado para explicar la oxidación de H_2 y su interacción con NO a altas presiones⁴. Las simulaciones han sido realizadas con el software Chemkin-Pro, utilizando los perfiles de temperatura de la instalación a presión.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra un ejemplo de los resultados de la oxidación de H_2S (500 ppm) en ausencia y presencia de NO (500 ppm), bajo condiciones ligeramente oxidantes ($\lambda=2$) y 20 bar de presión manométrica. Como se puede observar, la conversión de H_2S se ve inhibida por NO a altas temperaturas ($T \geq 700$ K). Este comportamiento se debe a la presencia de NO y NO_2 a altas presiones, ya que parte del NO se convierte a NO_2 en presencia de oxígeno, los cuales forman un ciclo que consume los radicales necesarios para la oxidación del H_2S . No obstante, a menores temperaturas ($T < 700$ K), el H_2S reacciona con NO_2 para formar NO y S, de acuerdo con la reacción: $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_2 = \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. En estas condiciones, el balance de azufre ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) se halla entre el 80-90% a todas las temperaturas de la Figura 1. Este efecto es mayor conforme aumenta la concentración de oxígeno ($\lambda=6$). En los experimentos de presión atmosférica el balance de azufre era del 100%.

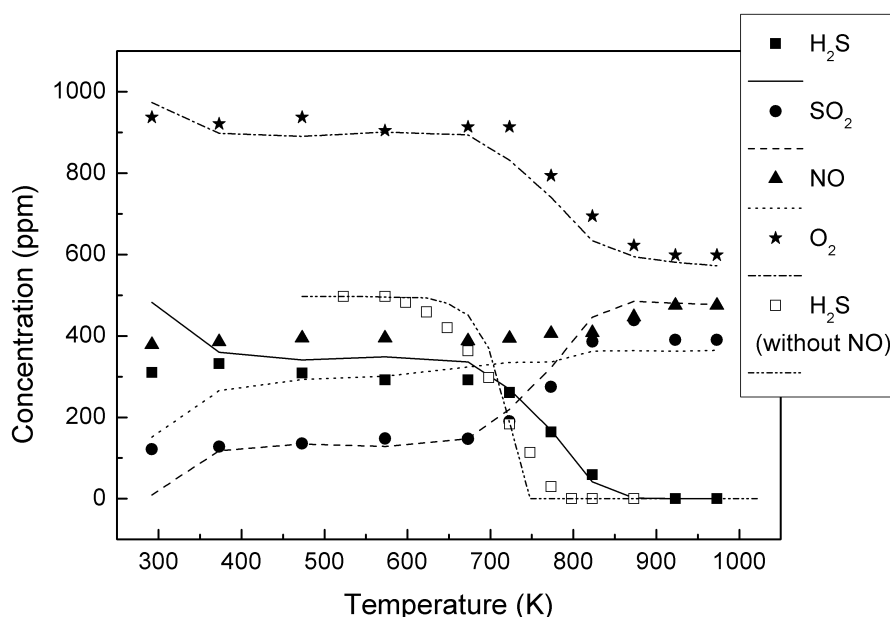


Figura 1. Concentraciones de H_2S , NO, O_2 y SO_2 , en presencia y ausencia de NO, en función de la temperatura (P manométrica=20 bar, $\lambda=2$). Los símbolos representan datos experimentales y las líneas simulaciones del modelo.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la oxidación de H_2S a alta presión (20 bar) y para diferentes relaciones de exceso de aire ($\lambda=2$ y $\lambda=6$), en presencia y ausencia de NO, realizándose simulaciones del proceso con un mecanismo cinético actualizado. La conversión de H_2S se ve inhibida por NO a altas temperaturas, debido a la interconversión de NO/ NO_2 . A bajas temperaturas, H_2S reacciona principalmente con NO_2 para producir S y NO, siendo mayor el efecto conforme aumenta la concentración de O_2 y la presión. El modelo cinético desarrollado predice razonablemente las tendencias observadas experimentalmente.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Gobierno de Aragón y al Fondo Social Europeo (grupo GPT), y a MINECO y FEDER (proyecto CTQ2015-65226 y beca BES-2016-076610) por la financiación recibida.

Referencias

- [1]. G. Hammer, T. Lübcke, R. Kettner, M.R. Pillarella, H. Recknagel, A. Commichau, H.-J. Neumann, B. Paczynska-Lahme, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012; Vol. 23; Chapter Natural Gas, 739-792.
- [2]. D. Bongartz, A.F. Ghoniem, *Combust. Flame* 2015; 162: 544-553.
- [3]. J.M. Colom-Díaz, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Proc. Combust. Inst.* 2019; 37: 727-734.
- [4]. J.M. Colom-Díaz, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Int. J. Hydrog. Energy* 2019; 44: 6325-6332.

P.2A.3

Development of a new Automated Mechanism Generation ToolH.-H. Carstensen^{1,2*}¹ Fundación Agencia Aragonesa para la Investigación y Desarrollo (ARAID), Zaragoza – Spain² Department of Chemical and Environmental Engineering, Engineering and Architecture School, University of Zaragoza

*Autor principal: hcarsten@posta.unizar.es

1. Introduction

The development of detailed reaction networks has become an integral part of modern reaction engineering because simulations done with such kinetic models help to optimize existing technical processes and to design new applications in an efficient and cost effective way. Detailed kinetic mechanisms are often large, containing thousands of reactions among hundreds of species. Manual development of those mechanisms is tedious and prone to errors. Furthermore, the maintenance of such reaction sets, e.g. to ensure completeness and consistency, is anything but straightforward. These reasons provided and still provide the motivation to develop automated mechanism generators in industry and academia, and a considerable number of such programs is nowadays available. However, most mechanism generators have limited scopes and capabilities and are therefore restricted in their application range.

For automated mechanism generating software to produce reliable predictions it has to be able to represent molecules and radicals in a unique way and to retrieve, calculate or estimate thermodynamic properties for those. In addition, the code has to be able to identify all possible reactions and to assign appropriate rate parameters to those. Finally, criteria need to be implemented to decide which species and reactions to incorporate into the kinetic model and when to terminate the generation process. In the framework of my ARAID appointment, a new automated mechanism software (TRAMGEN, Truly Rate-based Automated Mechanism GENERator) will be developed. The poster presentation will outline the concept and the status of this project.

2. Theoretical methods

Benson's Group Additivity (GA) is a well-established method to rapidly calculate thermodynamic data of species for which reliable experimental or theoretical data is not available. This method is based on the assumption that a thermodynamic function (and some other properties) can be calculated from contributions (GAV) of all substructures (groups) a molecule is made of. Further additive terms ('non-next neighbour interactions', NNI) are introduced to correct for non-local contributions such as steric interactions, cis- or trans- orientations or resonance effects. In this study high-level quantum mechanical methods are used to create the GAV and NNI databases needed for Benson's method. More specifically, the CBS-QB3 level of theory is used as implemented in the Gaussian G09 and G16 suites of programs¹. The obtained electronic energy is converted with the atomization method to the heat of formation. Statistical mechanic functions allow to calculate the entropy, heat capacities and thermal contribution to the enthalpy. Full details about the procedure can be found in a previous publication².

The CBS-QB3 method combined with transition state theory is used to calculate the rate coefficients of reactions. For each reaction class, rate coefficients are calculated for a series of analogous molecules and the results are generalized as "Rate Rules" or again through Group Additivity. QRRK or RRKM theory is used to investigate the pressure-dependence of reactions.

3. Results and discussion

The basic program structure of automated mechanism generating software is shown in Figure 1. The user specifies the inlet composition, pressure, temperature, reaction time and reactor type (batch or

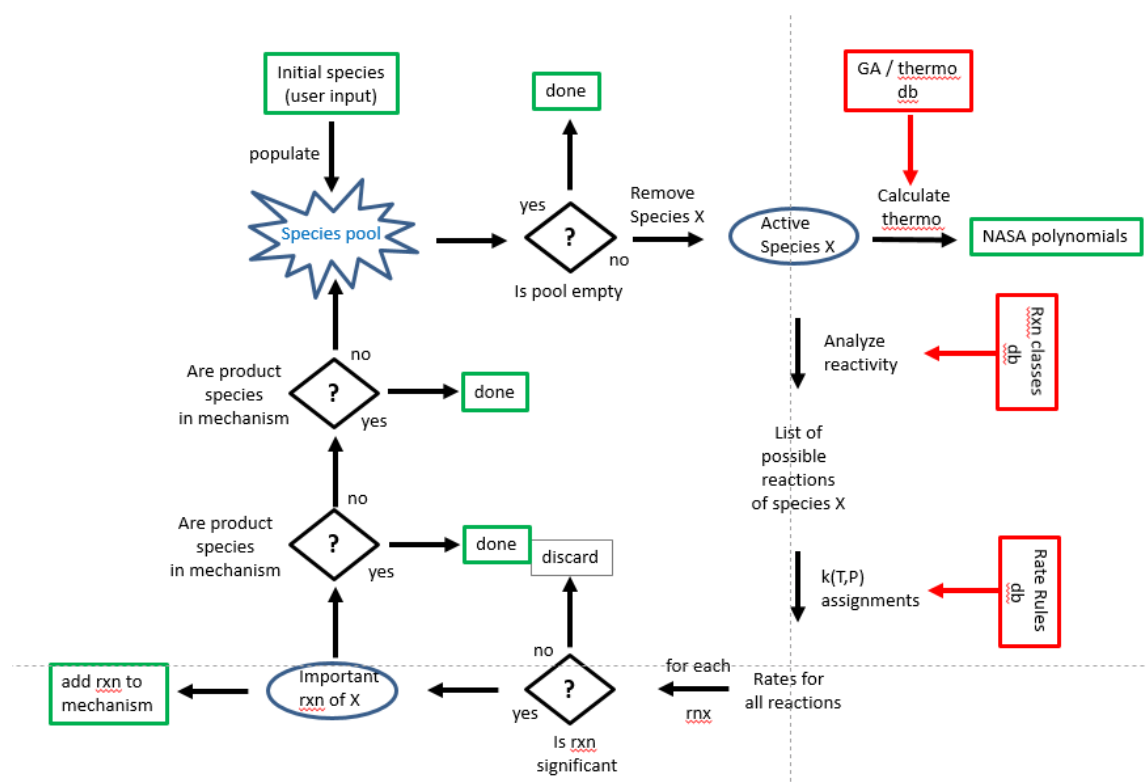


Figure 1. Conceptual flow diagram of TRAMGEN, a new automated mechanism generator.

plug flow). The reactant species are used to populate the species pool. Each iteration, a single species is taken from this pool (active species X) until the pool is empty and the program terminates. With the help of the Group Additivity database the thermodynamic properties are determined and stored as NASA coefficients. The structure of the species is analyzed and all its possible reactions are identified based on criteria stored in the Reaction Class database. Rate Rules retrieved from databases are employed to determine the reaction rates at the given temperature and pressure condition. An objection function is evaluated to determine if a given reaction is important. Unimportant reactions are ignored and the important ones are added to the kinetic mechanism. New product species are added to the species pool. This rate based algorithm ensures that the kinetic model is complete and at the same time concise.

Besides coding, the main challenge is to create the required databases. Previous work by the author and others developed Group Additivity parameters for many H/C/O containing species (see e.g. in [2] and references therein) and more parameters will have to be calculated in the future. The same is true for reaction families, which have been largely identified in the past. Some Rate Rules can be found in the literature; others will be determined as part of this project with the ab initio methodology discussed earlier.

An important aspect is validation. Experiments will be carried out at the University of Zaragoza to produce accurate speciation data. Combined with data sets from the literature these will serve as a stringent test to demonstrate the reliability of predictions by TRAMGEN-generated models.

4. Conclusions

A new automated mechanism generator is being developed. Compared to existing ones, it will be fully rate based, meaning that only reactions that contribute significantly to the chemistry are kept. The user will have very limited influence on the final model, making it “truly rate based and truly automatic”. The poster will present the actual status of this project.

References

- [1]. M.J. Frisch et al. G09 Rev. D01 and G16 Rev. B01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [2]. A. Ince, H.-H. Carstensen, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, *AIChE Journal*. 2015; 61:3858 - 3870.

2B. MODELADO – MEDIO AMBIENTE



COMUNICACIONES ORALES

O.2B.1

Estudio de la pirólisis de ácido glutámico y determinación de su cinética química

I. Fonts^{1,2,3*}, M. Abián^{1,3}, N. Gil-Lalaguna^{1,3}, M.U. Alzueta^{1,3}, A. Monzón^{1,4}

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

² Área de Química y Medio Ambiente, Centro Universitario de la Defensa, Zaragoza, España

³ Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

⁴ Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: isabelfo@unizar.es

1. Introducción

Algunos residuos de origen biológico tienen un elevado contenido en nitrógeno, lo que dificulta enormemente encontrar métodos para su gestión que presenten un bajo impacto ambiental. Entre los residuos de origen biológico con mayor contenido en nitrógeno, se encuentran los residuos de matadero, también denominados SANDACH (Subproductos Animales No Destinados A Consumo Humano) y los lodos de depuradora, los cuales presentan contenidos en nitrógeno de entre un 3 y un 10% en peso de materia seca, nitrógeno que se concentra fundamentalmente en la fracción proteica de estos residuos. De hecho, en España se genera una gran cantidad de ambos residuos, alcanzándose valores similares para cada uno de ellos de 1.2 millones de toneladas secas anuales¹. Durante la gasificación de estos residuos, solo un porcentaje muy pequeño del nitrógeno contenido en la materia prima queda en el producto sólido, ya que la mayoría se transforma en N₂, NH₃, HCN y alquitrans nitrogenados, pudiéndose alcanzar conversiones del nitrógeno de la materia prima a NH₃ de alrededor del 75%^{2,3}. No obstante, este rendimiento de transformación a NH₃ está influenciado tanto por las distintas variables del proceso de gasificación, tales como temperatura o atmósfera de reacción,⁴ como por la forma en la que el nitrógeno se encuentra combinado en los residuos.

En las etapas iniciales del proceso de gasificación de la biomasa, se produce la pirólisis o devolatilización primaria del combustible, donde éste se descompone en compuestos volátiles y en un sólido carbonoso denominado char. En esta etapa, el nitrógeno del combustible se distribuye entre los volátiles (N-volátiles) y el sólido (N-sólido). Teniendo en cuenta que el ácido glutámico (C₅H₉NO₄) se ha propuesto en la literatura como modelo representativo de los aminoácidos constituyentes de las proteínas en los residuos de origen biológico⁵, el presente trabajo engloba el estudio del proceso de descomposición térmica en atmósfera inerte del ácido glutámico en un reactor termogravimétrico (TGA) en condiciones de operación que permitan determinar la cinética del proceso, así como la identificación de la distribución del nitrógeno del combustible entre los productos de la pirólisis del mismo (volátiles y residuo carbonoso).

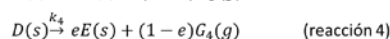
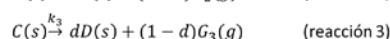
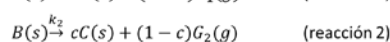
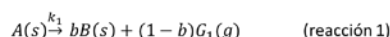
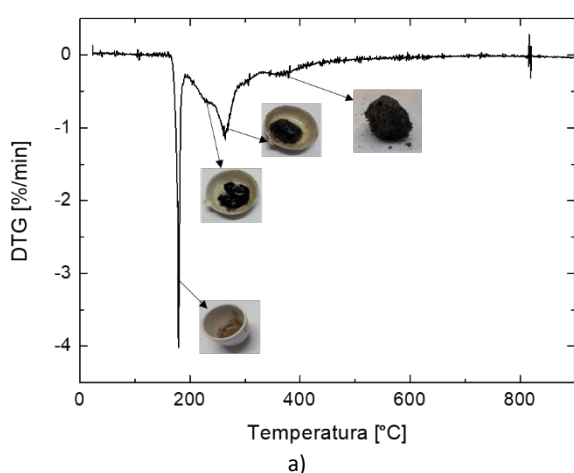
2. Experimental

Para conocer la cinética de descomposición del ácido glutámico se ha llevado a cabo un estudio de pirólisis del mismo en un reactor termogravimétrico (TGA, Netzsch STA 449 F1 Jupiter) a una velocidad constante de calentamiento hasta diferentes temperaturas de reacción. Una vez alcanzadas estas temperaturas se ha mantenido a la misma durante una hora. En primer lugar, se han realizado experimentos a 2, 5 y 10 °C·min⁻¹ hasta 900 °C y se ha establecido que la velocidad de calentamiento que entre estas velocidades de calentamiento, 2 °C·min⁻¹ es la que en mayor medida minimiza los efectos de la transmisión de calor. Una vez seleccionada esta velocidad de calentamiento, se han realizado experimentos hasta temperaturas máximas de reacción de 175, 220, 260, 350 y 900 °C. Posteriormente, para determinar la distribución del nitrógeno del combustible entre N-volátiles y N-sólido (char) en función de la temperatura de reacción, se ha recogido el sólido remanente a cada temperatura de reacción y se ha realizado un análisis elemental de los mismos, mediante la utilización de un Analizador elemental Carlo Erba 1108.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo, la curva de la derivada de pérdida de masa frente a tiempo (DTG) en función de la temperatura de reacción obtenida en la pirólisis del ácido glutámico (rampa de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno).

Los primeros resultados indican que el proceso de devolatilización del ácido glutámico se produce en al menos cuatro etapas con temperaturas de pico de: $177\text{ }^{\circ}\text{C}$, $244\text{ }^{\circ}\text{C}$, $267\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $369\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cada una de estas etapas se ha obtenido un sólido con características químicas y físicas claramente diferenciadas. En una primera aproximación, y teniendo en cuenta que se trata de una sustancia pura, se ha delineado un mecanismo de reacción compuesto por cuatro reacciones en serie. Se van a determinar los parámetros cinéticos de este mecanismo (energía de activación, constante preexponencial y orden de reacción), además de los coeficientes estequiométricos de los productos sólidos de la reacción mediante un método de iteración basado en la minimización de mínimos cuadrados.



$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1 \cdot A^n \\ \frac{dB}{dt} &= b \cdot k_1 \cdot A^n - k_2 \cdot B^m \\ \frac{dC}{dt} &= c \cdot k_2 \cdot B^m - k_3 \cdot C^p \\ \frac{dD}{dt} &= d \cdot k_3 \cdot C^p - k_4 \cdot D^q \\ \frac{dE}{dt} &= e \cdot k_4 \cdot D^q \end{aligned}$$

Figura 1. a) Curva DTG y aspecto de los sólidos obtenidos en la pirólisis del ácido glutámico a 180 , 220 , 250 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Reacciones de devolatilización y mecanismo cinético de acuerdo a cuatro reacciones en serie.

4. Conclusiones

Los primeros resultados de este estudio muestran que el proceso de devolatilización del ácido glutámico transcurre en, al menos, cuatro etapas diferenciadas. Los resultados del análisis elemental del sólido obtenido a las distintas temperaturas de reacción han permitido determinar qué elementos y en qué cantidad se han liberado durante el análisis en termobalanza. La combinación de ambos resultados (TGA y análisis elemental) se han utilizado para analizar la pérdida de masa de cada elemento durante la reacción de pirólisis, así como, para determinar las fórmulas empíricas tanto del producto sólido como del producto gaseoso que se generan en cada reacción. Por último, se han determinado los parámetros cinéticos del mecanismo de reacción propuesto, el cual consta de cuatro reacciones en serie.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Gobierno de Aragón, al Fondo Social Europeo (grupo GPT), al MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2015-72475-EXP) y al Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza (Proyecto UZCUD2018-TEC-01) por su apoyo financiero.

Referencias

- [1]. España. ORDEN PRE/468/2008, de 15 de febrero, por la que se publica el Acuerdo de Consejo de Ministros, por el que se aprueba el Plan Nacional Integral de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano.
- [2]. N. Paterson, Y. Zhuo, DR. Dugwell, R. Kandiyoti, *Energy Fuels*. 2005; 19: 1016-1022.
- [3]. FJ. Tian, J. Yu, L. McKenzie, J. Hayashi, CZ. Li, *Energy Fuels*. 2007; 21: 517-521.
- [4]. N. Abdoulmoumine, A. Kulkarni, S. Adhikari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014; 53: 5767-5777.
- [5]. H. Chen, Y. Si, Y. Chen, H. Yang, D. Chen, W. Chen, *Fuel*. 2017; 187: 367-375.

2B. MODELADO – MEDIO AMBIENTE



PÓSTERES

P.2B.1

Heat transfer model in a rotary kiln for the pyrolysis of biomass

J. López-Ordovás*, K. Chong, T. Bridgwater

European Bioenergy Research Institute (EBRI), Aston University, Birmingham, United Kingdom

*Autor principal: j.ordovas@aston.ac.uk

1. Introduction

As one of the thermochemical routes for the conversion of biomass, pyrolysis is one of the most promising technologies for energy production due mainly to its flexibility. The solid product of pyrolysis is char (also called charcoal or biochar), and it is the target product of slow pyrolysis and a very valuable material due to its wide range of applications, from amendment for the soil to energy production. To produce the char, a wide range of technologies have been studied and analysed and the results suggest that the most promising technology in a developed country is the rotary kiln.

For the design of the rotary kiln, one of the critical parameters that should be studied in depth is the heat transfer to the bed of solids. In the case of pyrolysis, the heat is transferred from the wall, which is usually heated externally by combustion gases, and also from the vapours inside the reactor, composed of the carrier gas and the vapours produced during pyrolysis. The model of the heat transfer to the bed of solids is the main aim of this work.

2. Experimental work

The source of heat for the bed of solids is the inner wall of the kiln, and this transfers the heat not only to the bed of solids but also to the gases inside the reactor through conduction by direct contact, convection due to a movement of the solid and gas, and the rotation of the kiln. Furthermore there is radiation because of the temperature difference between the heat transfer medium. The heat absorbed by the gas could be another source of heat to the solid if its temperature is higher than the one from the solid, that heat would be transferred through conduction and convection mainly.

In this model, the kiln angle is 1°, the radius is 2.5 meters, reactor length of 25 meters and the initial and final filling degree are 0.25 and 0.1, respectively. These filling degrees represent the fraction of the cross surface areas occupied by the bed of solid at the beginning and at the end. The input of the solid is 3 dry tonnes per hour with a moisture content of 10 wt. % and the feedstock is woodchips. The reactor is rotating at 1.9 rpm and the residence time is 37 minutes. All this data with different contact areas has been formulated and is used for the calculation of the heat provided to the solid.

To model the reactor, it is divided into several steps that are calculated individually to make up the overall reactor. The conditions at the exit are calculated, while the entrance conditions are given as inputs. The calculations start with a hypothetical value of the exit temperatures of the gas, the solid and the wall temperature. Having the temperatures in and out, the average value of some properties such as conductivity, viscosity, density and calorific value are calculated for the vapours and the bed of solids. Then the velocity of the gas and, consequently, its Reynolds number can be calculated together with the Peclet number of the bed of solids. With the correlations, it is possible to obtain the Nusselt number to calculate the convective heat transfer between the solid and the wall and the gas and the wall. To calculate the heat transferred by each method, the following equations are used:

Table 1. Formulas for the calculation of the heat transferred to the bed of solids

Conduction ¹	Convection ²	Radiation ³
$Q^{cond} = \frac{\lambda \cdot (T_2 - T_1)}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{A(x)}}$	$Q^{conv} = h \cdot A \cdot (T_2 - T_1)$	$Q^{rad} = \frac{\sigma \cdot (T_2^4 - T_1^4)}{\frac{(1 - \varepsilon_1)}{A_1 \cdot \varepsilon_1} + \frac{1}{A_2 \cdot F_{21}} + \frac{(1 - \varepsilon_2)}{A_2 \cdot \varepsilon_2}}$

Once the wall-solid, wall-gas and gas-solid heat flows have been calculated, the exit temperatures are recalculated and the process starts again until it converges. This calculations are done for each step and the temperatures calculated are the inputs to the next step.

3. Results and discussion

The results of the model are the temperature profile of the wall, the vapours inside the reactor and the bed of solids shown in the Figure 1:

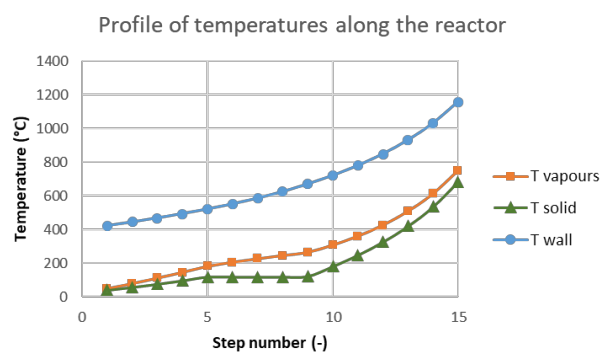


Figure 1. Temperature profile along the reactor.

Also, as part of the calculations, the percentage of heat received by the bed of solids is calculated and represented in the Figure 2:

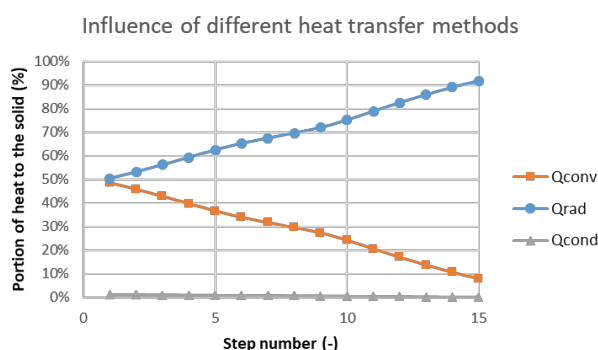


Figure 2. Influence of each heat transfer method.

As can be observed from the results, the radiation becomes more and more important when the temperature difference increases and this variation increases in each step due to a higher influence of the radiation.

4. Conclusions

From the results, it is seen that heat transfer by conduction is almost negligible and the influence of convection decreases along the reactor. This model will be developed further to introduce some aspects such as the kinetics to become a complete tool for the simulation of a rotary kiln. In addition, some aspects such as the voidage, porosity and the flights distribution have to be studied deeper to estimate their influence and see the changes it may produce.

References

- [1]. J.M. Marín Herrero et al. Transferencia de calor, Zaragoza: Kronos. 2007; 2ª ed.
- [2]. A.A. Boateng, A. A. Rotary kilns: transport phenomena and transport processes, Amsterdam; Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann. 2008.
- [3]. Z. Visak. Module CE2004: Transfer Processes. Aston University. 2018.

P.2B.2**The use of a pilot-scale continuous fermentor and the response surface methodology for evaluating the effect of key factors involved in industrial acetic fermentation processes**

C. Pizarro*, J.M. González-Sáiz, I. Esteban-Díez

Department of Chemistry, University of La Rioja, Logroño, Spain.

*Autor principal: consuelo.pizarro@unirioja.es**1. Introduction**

In this work, a continuous pilot system was developed for studying the industrial process of acetic fermentation. A Doehlert design is applied to the five variables involved in the pilot process: overpressure, air flow supply, agitation, temperature and ethanol concentration. This experimental design allows reduction of the experimental burden and the maximum amount of information to be obtained, studying the factors at different levels depending on their significance. The statistical model calculated for the specific growth rate is used to generate response surfaces that allow explanation of the influence of the process variables over the cell growth rate, inferring the inhibition effect caused by the strong oxygenation conditions. The robustness in the assessment of the specific growth values support the conclusions inferred for the acetic acid production and the application of the data to build future models for the acetic fermentation.

2. Experimental

The experimental work was made using a New Brunswick (BioFlo IV) fermentor, shown in Figure 1, with a maximum working volume of 10 L, equipped with PID controllers of agitation and temperature in ranges of 50-1000 rpm and 5-85 °C, respectively. Ethanol, acetic acid, ethyl acetate, and suspended matter concentrations were measured online by near-infrared spectroscopy. Air flow measurements were provided by a mass flow sensor, and overpressure was measured with a barometer. Dissolved oxygen concentration was monitored by a sterilisable dissolved oxygen electrode, whereas pH was controlled by a pressurized pH electrode. A gas chromatograph Hewlett-Packard 5890 series II was connected to the gas outlet to measure online the concentration of oxygen, ethanol, acetic acid, and ethyl acetate in the exhaust line.

A second-order polynomial was used as statistical model to represent the impact of the five process variables studied. The experimental design applied to study the variables and solve the quadratic model was the Doehlert design. Table 1 shows the levels and the range studied for each process variable.

The experimental plan was covered by continuous processes maintaining constant the values of the studied variables for each experiment. The input volumetric flow rate of wine and the output volumetric flow rate of vinegar was controlled to keep the ethanol concentration constant at the established value. This control approach is one of the novelties of the experimental system, since the flows were not imposed, but they were the result of the adaptation of the system to the requirements of the bacteria. In the steady state, the flow rates are constant, which allowed us to calculate the dilution rate in a robust manner. This parameter is also related to the specific growth rate, taking into account Sinclair's general model of bacterial growth. The rest of consumption and production rates in the fermentor were calculated from the dilution rate. As the consumption of ethanol and acetic acid due to the production of ethyl acetate, as well as the losses through the output air flow, were taken into account, the experimental system robustly evaluated the ethanol consumption and acetic acid production rates only due to bacterial activity. Oxygen consumption was calculated by establishing a balance between oxygen in the air flow entering the fermentor and oxygen in the output flow measured with the gas chromatograph. This pilot system is suitable for the study of the kinetics of acetic fermentation since each stationary state can be considered a snapshot of the fermentation under certain process conditions.



Figure 1. Pilot fermentation system.

Table 1. Process variables.

Variable	Range	Levels
X_1 = overpressure	0 – 1 atm	5
X_2 = ethanol	1 – 50 g/L	7
X_3 = air flow rate divided by reactor working volume – vvm	3 – 37 h ⁻¹	7
X_4 = agitation	200 – 1000 rpm	7
X_5 = temperature	26 – 33 °C	3

3. Results and discussion

The values of the yield factors, calculated from experimental data points, suggest a linear relationship between the growth rate and the rate of substrate consumption and the rate by which product is secured, i.e., growth-associated kinetics of substrates and product. The bacteria oxidize ethanol with oxygen to meet the energy requirements of the multiplication process. Other consumptions of ethanol or oxygen due to the maintenance energy or cell respiration, respectively, are insignificant. The effect of the process variables over the specific growth rate explains the influence of the process variables over the industrial acetic acid production by fermentation.

The effect of the substrates (ethanol and oxygen) over the acetic acid production is very important, and very low levels of ethanol or oxygen cause the acetification rate to decrease. On the other hand, a saturation effect with high levels of ethanol or oxygen, without a significant increase in the acetic acid production, is also evidenced.

The inhibition of the acetic acid production due to the oxygen is proven by the response surfaces of the specific growth rate over the variables involved in the air supply and the behaviour of the dissolved oxygen in the medium. The inhibitory effects of high levels of substrates (ethanol and oxygen) increase with high temperatures.

4. Conclusions

The pilot system developed, i.e., the continuous fermentor, is an invaluable tool for studying the kinetics of acetic fermentation with guarantees in the assessment of the robustness of the specific growth rates and the other rates evaluated. The experimental cost is high, and the Doehlert design is justified. On the basis of the results obtained in this work, it has been possible to infer a model for the fermentation process. The model is a hybrid approach that combines two blocks. The first is the mechanistic relationship between the growth cell and the kinetics of substrate consumption and product formation. The main mechanistic statement inferred is based on the fact that the cells oxidize ethanol to acetic acid to obtain the energy they need to multiply. The model includes the experimental yield factor $Y'_{X/E}$ and the stoichiometric rates of the oxidation, inferred from the values of the yield factors $Y'_{X/O}$, $Y'_{E/O}$, $Y'_{A/O}$, and $Y'_{A/E}$. The stoichiometric constraints allow the model to predict logical and realistic results. Second, the behaviour of the specific growth rate is complex, as it is deduced from the response surfaces generated over the process variables. A black-box approach will be necessary to model the specific growth rate. The robustness of the data provided by the pilot system makes the matrix studied in this work very suitable for use in the development of a black-box model.

$$r_X = \mu_g X \quad (1)$$

$$r_E = \left(-\frac{1}{Y'_{X/E}} \right) \mu_g X \quad (2)$$

$$r_{O_2} = \left(-\frac{1}{Y'_{E/O}} \cdot \frac{1}{Y'_{X/E}} \right) \mu_g X \quad (3)$$

$$r_A = Y_{A/E} \frac{1}{Y'_{X/E}} \mu_g X \quad (4)$$

P.2B.3

Study of the effect of hydrogen sulfide in combustion processes of different gas mixtures and its impact on the emission of pollutants

M.U. Alzueta*, Á. Millera, R. Bilbao, J.M. Colom-Díaz, I. Adánez-Rubio, M. Abián

Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

*Autor principal: uxue@unizar.es**1. Introduction**

Conventional natural gas, as well as different non-conventional fuel mixtures (e.g. sour refinery gas or biogas generated in anaerobic digestion), may contain different amounts of hydrogen sulfide in their composition. While traditionally cost-expensive H_2S treatments have been applied to purify the gas, nowadays, an important tendency involves not to pretreat the raw gases and devote the main efforts to the development of optimized technologies and combustion processes, taking the advantage of using heat of combustion of H_2S , together with the downstream cleaning of the gases. During the combustion of those mixtures, hydrogen sulfide is mainly oxidized to sulfur dioxide and it can interact, during this conversion process, with hydrocarbons thus modifying their conversion regime and/or the emissions of pollutants, both of sulfur compounds and unburned compounds, including soot and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

In this context, the main objective of the work performed in our group has been to increase the knowledge of the effect of the presence of hydrogen sulfide in combustion processes of different gas mixtures, both on the conversion of the mixtures and on the formation of pollutants.

2. Experimental and modelling methodology

The conversion of H_2S and hydrocarbon- H_2S mixtures representative of sour gas has been studied, at either atmospheric or high pressure, in well-controlled experimental installations described elsewhere¹⁻³. The main influencing variables, i.e. temperature (700-1500 K), stoichiometry ($\lambda=0.3-20$), and pressure (from atmospheric to 60 bar) have been varied, and the presence of water vapour (0-1%), hydrocarbons, and pollutants such as NO (500 ppm) has also been considered. Results obtained include the concentration of the main species of H_2S and hydrocarbon- H_2S mixtures conversion: H_2S , SO_2 , COS, CS_2 , CO, CO_2 , H_2 , NO, including the generation of unburned products, such as soot and PAH (including oxy-PAH and S-PAH) for the gas mixtures considered.

The results have been simulated and interpreted using a chemical kinetic model progressively developed in our group, which includes the work of Colom-Díaz et al.² for describing H_2S conversion at atmospheric pressure, reactions related to the interaction of carbon and sulfur species from the work by Alzueta et al.⁴ on the inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO_2 , the study on CS_2 and COS conversion under different combustion conditions⁵, and the work of Abián et al.⁶ where the impact of SO_2 on the formation of soot from ethylene pyrolysis was evaluated, together with different literature updates, such as the work of Gersen et al.⁷ on CH_4 oxidation at high pressures and its interaction with H_2S , the work of Zeng et al.⁸ on the $CH_4/CS_2/O_2$ system and in-house improvements^{9,10}.

3. Results and discussion

The main results obtained in the oxidation study of H_2S at atmospheric pressure indicate that the conversion of H_2S increases, for a given temperature, when the concentration of oxygen does, while the

onset temperature for such conversion is not, in general, very dependent on the oxygen availability. Water presence does not affect significantly the results, which indicates the little or none relevance of catalytic reactions in the present experiments, contrary to what was mentioned in the literature¹¹ for the oxidation of SO₂. The NO presence appears to have a certain influence on the H₂S conversion, shifting the conversion regime of H₂S to lower temperatures.

The formation of PAH (including oxy-PAH and S-PAH apart from the classical EPA-PAH) and soot has been quantified in pyrolysis experiments, analyzing the impact of the presence of H₂S (as compound present in sour gases) and SO₂ (as main sulfur product formed in the combustion of sour gas) on the formation of such pollutants. Results indicate that the presence of sulfur compounds modifies the formation regime of the different PAH and soot, diminishing, in general, their formation and producing as product gases CS₂ and COS (in the SO₂ mixtures) that remove carbon from the typical pathways leading to PAH and soot formation. Given the relevance of CS₂ and COS, the experimental and modelling work has included as well as study of the conversion of those compounds under combustion conditions in order to know their oxidation regime and include the corresponding reaction subsets in the global mechanism developed.

The study of influence of pressure has involved different manometric pressure values (0.6, 10, 20, 40 y 60 bar) at which the conversion of hydrogen sulfide has been studied. An increase in pressure results in a shift towards lower temperatures of the conversion regime of H₂S. Since pressure and residence time are directly related in the experiments performed, a specific study to isolate the influence of each variable indicates that the impact of residence time is considerably higher than the effect of pressure alone on the conversion of H₂S. The experimental results obtained have been used to extend the mechanism developed to be valid under high pressure conditions.

4. Conclusions

The studies made in the frame of the present work, both from experimental and modelling points of view, have allowed to determine the conversion regime of H₂S and hydrocarbon-H₂S mixtures oxidation, under different operating conditions, at both atmospheric and high pressure conditions, and to obtain a kinetic mechanism for describing the conversion of H₂S and the different mixtures considered. Also, the formation of pollutants, including soot and PAH, under different operating conditions, and the interaction between pollutants (NO) and reactants have been assessed. Additionally, the detailed reaction mechanism developed and validated with the present experimental results constitutes a useful tool in order to be applied in the simulation of the conversion process of different gas mixtures of industrial interest, for representative conditions of real combustion chambers and processes.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to Aragón Government and European Social Fund (GPT Group), and to MINECO and FEDER (Project CTQ2015-65226 and grant BES-2016-076610) for financial support.

References

- [1]. L. Marrodán, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Energy Fuel*. 2014; 28: 6107-6115.
- [2]. J.M. Colom-Díaz, M. Abián, M.Y. Ballester, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Proc. Comb. Inst.* 2019; 37: 727-734.
- [3]. I. Adánez-Rubio, F. Viteri, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Fuel Proc. Technol.* 2018; 182: 68-76.
- [4]. M.U. Alzueta, R. Bilbao, P. Glarborg, *Combust. Flame*. 2001; 127: 2234-2251.
- [5]. M. Abián, M. Cebrián, Á. Millera, R. Bilbao, M. U. Alzueta, *Combust. Flame*. 2015; 162: 2119-2127.
- [6]. M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, *Fuel*. 2015; 159: 550-558.
- [7]. S. Gersen, M. van Essen, H. Darneveil, H. Hashemi, C. T. Rasmussen, J. M. Christensen, P. Glarborg, H. Levinsky, *Energy Fuel*. 2017; 31: 2175-2182.
- [8]. Z. Zeng, B. Z. Dlugogorski, I. Oluwoye, M. Altarawneh, *Proc. Combust. Inst.* 2019; 37:677-685.
- [9]. M.U. Alzueta, R. Pernía, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, *Combust. Flame*. 2019; 203: 23-30.
- [10]. J.M. Colom-Díaz, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta. *In preparation*. 2019.
- [11]. T.L. Jorgensen, H. Livbjerg, P. Glarborg, *Chem. Eng. Sci.* 2007; 62: 4496-4499.

2C. MODELADO – SALUD



COMUNICACIONES ORALES

O.2C.1

Molecular design of Lipid A - LBP interaction as a tool for sepsis control

C. González-Fernández, E. Bringas, I. Ortiz*

Chemical and Biomolecular Engineering Department, University of Cantabria, Santander, Spain

*Autor principal: inmaculada.ortiz@unican.es

1. Introduction

The removal of disease-causing agents from bloodstream is considered to be the most direct conceivable treatment for infectious illnesses such as sepsis. In this regard, the use of functionalized magnetic nanoparticles has attained great attention for efficiently capture the component of Gram-negative bacteria responsible for sepsis triggering (Lipid A or endotoxin) with both high selectivity and affinity^{1,2}. A potential candidate to be employed as functionalization agent is the Lipopolysaccharide Binding Protein (LBP), which is part of the human innate immune system, and thus, is known to interact with endotoxins when pathogenic bacteria invasion takes place³. Nevertheless, the interaction mechanism of LBP (receptor) and Lipid A (ligand) at atomic level has not been explored yet, which is key for determining the strength of the interaction between such molecules and hence, for assessing the feasibility of LBP to sequester the endotoxin.

2. Experimental

In this study, Molecular Dynamics (MD) simulations combined with binding free energy calculations have been used to elucidate the interaction mechanism of LBP and Lipid A. Simulations were performed using the software GROMACS, with the GROMOS96A force field and the TIP3P water model. The molecular structures of the biomolecules were obtained from the Research Collaboratory for Structural Bioinformatics (RCSB), PDB entry code 4M4D and 3FXI for LBP and Lipid A respectively. The simulations were run under NPT ensemble with periodic boundary conditions. A temperature of 298 K was maintained by a Nose-Hoover thermostat with time constant 0.2 ps. The Parrinello-Rahman coupling algorithm was employed to keep the system pressure at 1 atm, with time constant 0.5 ps. The LINCS algorithm was applied to preserve bond lengths and the Reaction Field method was employed to compute the long range Coulomb interactions. A cut-off distance of 14 Å was used for both electrostatic and van der Waals interactions. Production runs were preceded by energy minimization using the conjugate gradient method. Then, equilibration runs were performed under position restraint for 3 ns, using a temperature rescaling scheme to gradually increase the temperature 0.298 K each time step.

To gain quantitative insights into the affinity for complexation of endotoxin and LBP, the Linear Interaction Energy (LIE) method was selected to estimate the binding free energies of these molecules. Since the binding process accounts for the transfer of the ligand from one medium (i.e. free in solution) to the binding site of the water-solvated receptor, MD simulations were used to compute the electrostatic and van der Waals interaction energies when the endotoxin is bound to the protein and when it is free. The parameters of this method, that scale the van der Waals (α) and the electrostatic (β) energies, were set to the values considered in other studies for calculating the interaction energy of Lipid A and several proteins involved in the immune system response (0.18 and 0.09 respectively).²

3. Results and discussion

The amphipathic nature of endotoxins with a negative net charge greatly influences the driving forces for endotoxin-LBP binding. The electrostatic energy component is very favorable for the interaction of Lipid A and water ($-2095.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), which accounts for the hydrophilicity of the ligand. In contrast, the lower van der Waals energy value reflects the repulsion of the aliphatic tails of the ligand towards water ($-325.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

It is expected that the endotoxin-LBP binding will be dominated by hydrophobic interactions (i.e. van der Waals component), between the aliphatic tails of Lipid A and hydrophobic amino acids of the protein. This fact is also reflected in the low value of the parameter β , which weights the electrostatic interactions. Salt-bridges within the negative phosphoryl groups of Lipid A and the exposed positively charged domain of LBP also promote the effective binding of such molecules through electrostatic interactions. In Fig 1. the binding of Lipid A and LBP along a generalized reaction coordinate has been represented.

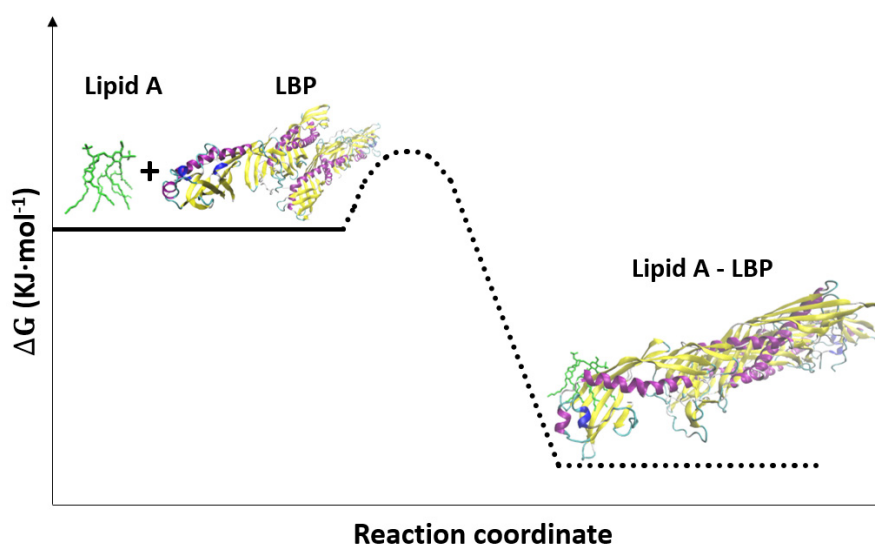


Figure 1. Lipid A - LBP interaction pathway.

4. Conclusions

This study sheds lights on the interaction mechanism of a disease-causing molecule (Lipid A) and a capture agent (LBP), which seems promising for developing novel therapeutic agents against bacterial infections, such as sepsis.

References

- [1]. J. Gómez-Pastora, E. Bringas, M. Lázaro-Díez, J. Ramos-Vivas, I. Ortiz, *Drug Delivery Systems*. 2017; 1: 207-243.
- [2]. J.A. Garate, C. Oostenbrink, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* 2013; 81: 658-674.
- [3]. K. Brandenburg, L. Heinbockel, W. Correa, K. Lohner, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* 2016; 1858: 971-979.

3A. MATERIALES – ENERGÍA



COMUNICACIONES ORALES

O.3A.1

Estudio de la reacción de metanación de CO₂ con catalizadores de Ni soportado en carbones biomorficos

P. Tarifa, J. Espino, F. Cazaña, V. Sebastián, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón*

Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: amonzon@unizar.es

1. Introducción

Una de las estrategias para reducir el CO₂ atmosférico es utilizarlo como reactivo en la síntesis de combustibles. En concreto, la hidrogenación de CO₂ es una alternativa con un renovado interés para la obtención de metano, también denominado como gas natural sintético (SGN)¹.

Esta reacción está limitada termodinámicamente y también cinéticamente, por lo que es necesario el uso de catalizadores para alcanzar productividades adecuadas². Los catalizadores más utilizados en la metanación de CO y CO₂ están basados en Ni, por su alta actividad y menor coste. Sin embargo, estos catalizadores pueden desactivarse por sinterización de las partículas de Ni, o por deposición de coque. Se ha encontrado que promotores como Mg o Ce mejoran su estabilidad a aumentar la interacción entre el Ni y el soporte³.

Por otro lado, los soportes carbonosos de origen renovable, obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica presentan excelentes propiedades texturales. Así, mediante mineralización biomórfica de la biomasa, usada como bio-plantilla, se pueden preparar soportes que conservan la estructura jerárquica inicial. Además, si previamente se impregna la biomasa original con una disolución que contenga los precursores metálicos, en un solo paso, se puede obtener un catalizador con las Nanopartículas metálicas bien dispersas sobre el soporte carbonoso⁴. En este trabajo se presentan los resultados de actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de Ni-Mg(Ce) soportados en carbón biomorfico(CB), en la hidrogenación de CO₂ a metano.

2. Experimental

Los catalizadores se preparan mediante impregnación a humedad incipiente de celulosa con una disolución acuosa de los metales precursores (3,5% en peso de Ni y con relación atómica Ni/Mg=1/1, NiMg, y Ni/Mg/Ce=1/0,5/0,5, NiMgCe). Tras secado a 80°C durante 12h, el sólido se descompuso térmicamente a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 50°C/min, durante 3h en atmósfera reductora (50%H₂, 50%N₂). Finalmente, el catalizador se pasiva a temperatura ambiente en atmósfera inerte durante toda la noche y posterior flujo de CO₂ durante 1h (50 mL/min de CO₂ y 250 de N₂).

La hidrogenación de CO₂ se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se utilizan 0,1 g de catalizador previamente reducido a 500°C durante 10 min (50%H₂, 50%N₂). Las condiciones de reacción son las siguientes: relación molar en la alimentación: H₂/CO₂/N₂=4/1/2; temperatura=325 °C; caudal total=700 mL/min (equivalente a 0,0446 mol CO₂/gcat·min; WHSV=83600 h⁻¹). Antes y después de reacción, los catalizadores han sido caracterizados mediante adsorción de N₂, TGA, XRD, XPS, espectroscopía Raman, SEM-EDX y TEM.

3. Resultados y discusión

Mediante adsorción de N₂ se ha obtenido que el catalizador NiMg/CB tiene una superficie específica de 228 m²/g. Al sustituir parte del Mg por Ce, el catalizador obtenido casi duplica este valor llegando a 403 m²/g. Por otra parte, la presencia de Ce reduce notablemente el volumen de poros (pasando de 0,556 cm³/g del NiMg/CB a 0,387 cm³/g del NiMgCe/CB), y además aumenta el % de microporosidad (pasando del 21% del NiMg/CB al 48% del NiMgCe/CB).

Los difractogramas mostrados en la Figura 1 indican la presencia de Nanopartículas de Ni, MgO y/o CeO₂ dispersas sobre un soporte carbonoso amorfo. En cuanto al tamaño de cristalita, el NiMgCe/CB muestra tamaños mucho menores (pasando de Ni de 17 nm en el NiMg/CB a 8 nm en el NiMgCe/CB), llegando a no ser detectable el MgO. Las imágenes SEM-EDX y TEM (no mostradas) indican además que, en ambos catalizadores, estas Nanopartículas se encuentran homogéneamente dispersas sobre el soporte y en alta interacción. Así, por ejemplo, para la muestra NiMg/CB la mayor parte de las partículas (~63%) presentan diámetros entre 6 y 14 nm.

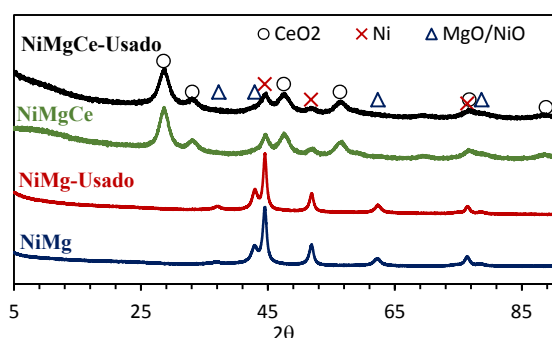


Figura 1. XRD de los catalizadores antes y después (Usado) de reacción.

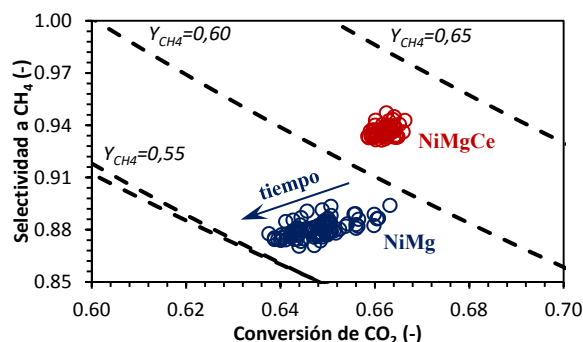


Figura 2. Evolución de la conversión, selectividad y rendimiento a metano obtenidos para los catalizadores.

En la Figura 2 se muestran los resultados de Selectividad a CH₄ vs. Conversión de CO₂, indicando también las líneas de isorrendimiento a CH₄ (Y_{CH_4}). El mayor rendimiento a metano (ca. 62%) se obtiene con el catalizador NiMgCe/CB dado que es el más activo ($X_{CO_2} > 66\%$) y selectivo a CH₄ (ca. 94%), siendo además el más estable durante la reacción. Por el contrario, el catalizador de NiMg/CB, que es igual de activo inicialmente, se desactiva con el tiempo. De análisis de los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM realizadas después de reacción se observa que su distribución de tamaño es más ancha, indicando que la sinterización de las Nanopartículas de Ni durante la reacción pueden ser la causa de la pérdida a actividad. Así, la frecuencia relativa de las partículas mayores a 16 nm aumenta mientras que de las de menor tamaño disminuye. Estos resultados están en concordancia con los resultados de XRD donde el tamaño de cristalita del Ni aumenta de 17 a 19 nm y de 9 a 13 en el caso del MgO.

4. Conclusiones

La técnica de mineralización biomórfica en una sola etapa de celulosa impregnada con precursores de Ni, Mg y/o Ce es efectiva para la preparación de catalizadores metálicos soportados con propiedades texturales adecuadas. Las Nanopartículas de Ni, MgO y CeO₂ presentan distribuciones de tamaño relativamente estrechas, quedando bien dispersas sobre el soporte carbonoso.

Los catalizadores obtenidos han mostrado ser muy activos en la metanación de CO₂ trabajando a elevados valores de WHSV (83600 h⁻¹). Así, con el catalizador de NiMgCe/CB se alcanza un 62% de rendimiento a metano, manteniendo una selectividad del 94%. Además, este catalizador es estable tras 8h de reacción. El catalizador sin Ce, NiMg/CB, muestra una caída del 3% de conversión a 8 horas debido a la sinterización de las nanopartículas metálicas. Este fenómeno probablemente está causado por la menor interacción desarrollada entre las nanopartículas de Ni y el soporte en el catalizador de NiMg/CB. La presencia de Ce favorece dicha interacción y permite obtener catalizadores más estables.

Referencias

- [1]. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* 2011; 40: 3703-3727.
- [2]. J-N. Park, E. McFarland, *Journal of Catalysis*. 2009; 266: 92-97.
- [3]. Le T. A., Kim M.S., Lee S.H., Kim T. W., Park E. D., *Catal. Today*. 2017; 293: 89-96.
- [4]. F. Cazaña, A. Galetti, C. Meyer, V. Sebastián, M.A. Centeno, E. Romeo, A. Monzón, *Catal. Today*. 2018; 301: 226-238.

O.3A.2

Polyoxometalates as Mo precursors for methane non-oxidative coupling on Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22 catalystsN. Lara¹, I. Julian^{1,2*}, S. Mitchell², J.L. Hueso^{1,2}, R. Mallada^{1,2}, J. Santamaria^{1,2}¹ Institute of Nanoscience of Aragon (INA) and Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza (Spain)² Institute of Materials Science of Aragon (ICMA) and Spanish National Research Council (CSIC), Zaragoza (Spain)*Autor principal: ijulian@unizar.es**1. Introduction**

Dehydroaromatization of methane through a non-oxidative coupling process (MNOC) is a promising reaction path to directly convert methane into aromatics and hydrogen. MNOC is an endothermic process and, accordingly, it is carried out at high temperatures in combination with selective catalysts to obtain a sufficient yield of aromatics, mainly benzene, as well as other coupling products, e.g. light C₂ hydrocarbons. The benchmark catalyst for this reaction is based on Mo/zeolite materials, i.e. 10-membered ring zeotypes such as ZSM-5 and MCM-22 structures, due to their high activity and aromatics selectivity. The main drawback of this reaction, however, is the rapid deactivation of the catalyst due to the formation of highly dehydrogenated carbon deposits, i.e. coke, on its surface. Other potential stability problems are related to the high temperatures used (600-800 °C) that can induce partial sintering, leading to a poorer dispersion of the Mo phase on the support.

The present work focuses on the development of active and selective catalysts for methane conversion into light aromatics, preferentially benzene, providing enhanced stability and coke resistance. For this purpose, a selection of different polyoxomolybdates¹ were synthesized and employed as Mo precursors under the assumption that the different structural arrangement of their Mo atoms within the polyoxometalate (POM) molecules would minimize the formation of Mo agglomerates on the zeolite surface while simultaneously favoring a better metal dispersion (Figures 1.b and 1.c), a key factor to reduce catalyst coking and improve stability. ZSM-5 and MCM-22 zeotype structures were selected as catalytic supports whereas different Mo loadings from three different polyoxomolybdate anion types were used as active metals.

2. Experimental

Two polyoxometalates, tetrabutylammonium hexamolybdate ("Mo₆") and tetrabutylammonium octamolybdate ("Mo₈"), were synthesized via sol-gel method to be employed as Mo precursors in the preparation of Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22 catalysts for MNOC. For the sake of comparison, commercial ammonium heptamolybdate tetrahydrate ("Mo₇") was also employed as precursor to prepare a series of 18 catalysts, namely x%Mo_y/ZSM-5 and x%Mo_y/MCM-22, being "x" = 5, 8 and 10% wt. Mo and "y" = 6, 7, 8, respectively. Commercial NH₄-ZSM-5 zeolite (Zeolyst, Si/Al = 23) and in-house synthesized MCM-22 zeotype (Si/Al = 20) were used as catalyst supports. The series of catalytic powders were thoroughly characterized and tested for MNOC reaction under conventional heating at standard operational conditions: 700 °C, 1500 mL/g_{cat}·h and fixed-bed configuration (Figures 1.a and 1.d).

3. Results and discussion

The catalysts prepared with the "Mo₆" precursor, i.e. [(n-C₄H₉)₄N]₂(Mo₆O₁₉), especially the 5% Mo₆/MCM-22 (Si/Al = 20), showed an excellent stability with a nearly constant 5.8% benzene yield (>80% selectivity) for 18 hours on stream, which is among the best reported long-term yields in literature for the MNOC process (Figure 1.c). The results obtained using the "Mo₆" polyoxometalate as Mo precursor surpassed both the aromatics yield and stability observed for the samples prepared using the same support and the standard

Mo salt, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, as metal precursor. However, the use of more complex polyoxoanions, e.g. “Mo₈” $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$, strongly decreased MNOC performance, thereby highlighting the influence of the ligand and spatial configuration of the starting precursors. The home-synthesized MCM-22 support outperformed the commercial ZSM-5 zeolite in terms of stability (lower coking) and benzene yield (main product of interest).

4. Conclusions

This work discussed the role of the Mo precursor in the preparation of the benchmarking catalysts for MNOC. The use of comparatively smaller polyoxometalates as Mo source (“Mo₆”), with respect to the size of the Mo anions from commercial salts (“Mo₇”), enhanced metal dispersion and, thus, catalytic activity and stability either employing ZSM-5 or MCM-22 as catalyst support.

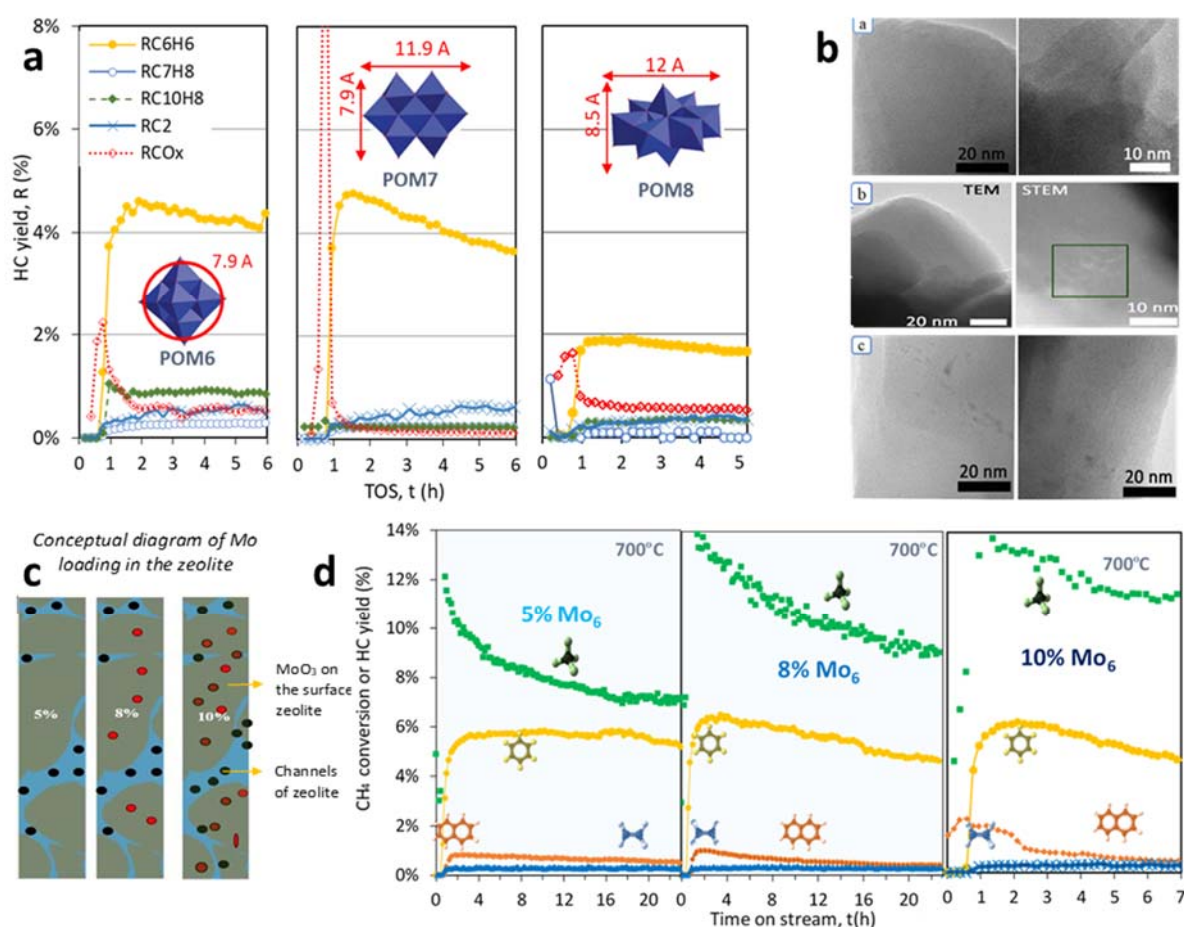


Figure 1. a) Overall hydrocarbon yield (Y_{C_2+}) for 5%Mo/ZSM-5 samples prepared using Mo₆, Mo₇ and Mo₈ as molybdenum precursors; b) TEM micrographs of fresh 5%Mo/ZSM-5 samples prepared with Mo₆ (a), Mo₇ (b) and Mo₈ (c); c) conceptual Mo species distribution in 5%, 8% and 10% Mo₆/MCM-22 catalysts; d) methane conversion and hydrocarbon yield for Mo₆/MCM-22 catalysts containing 5%, 8% and 10% wt. Mo, respectively

Acknowledgement

This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 636820.

References

[1]. S.G. Mitchell, J. M. de la Fuente, *J. Mater. Chem.*, 2012; 22: 18091-18100.

O.3A.3

Nanofibras de carbono como soporte catalítico en procesos de biorefinería

J.L. Pinilla*, E. Ochoa, E. Frecha, J. Gracia, J. Remón, D. Torres, I. Suelves

Instituto de Carboquímica (ICB), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Zaragoza, España

*Autor principal: jlpinilla@icb.csic.es

1. Introducción

Las nanofibras de carbono (NFC) presentan una combinación única de características entre las que destacan una buena conductividad eléctrica, alta estabilidad química en medios no-oxidantes, excelentes propiedades texturales y mecánicas, y la posibilidad de modificar su química superficial a la carta. Estas propiedades les confieren una gran versatilidad en muy diversas aplicaciones en las áreas de energía y materiales, entre las que destaca su utilización como soporte catalítico.

La investigación en el desarrollo de tecnologías relacionadas con un uso más eficiente de los recursos energéticos es un interesante nicho para la utilización de catalizadores basados en NFC. En particular, la utilización de biomasa lignocelulósica para la síntesis de biomateriales y la generación de biocombustibles y energía, en lo que conceptualmente se denomina como biorefinería, presenta una serie de desafíos derivados principalmente de la complejidad de su estructura y su notoria resistencia a las transformaciones químicas. Además, muchos de los procesos de conversión de moléculas derivadas de la biomasa conllevan el uso de condiciones muy exigentes para los catalizadores, principalmente derivadas de la presencia de agua sobrecalentada en medio ácido o básico, lo que provoca el colapso estructural de los soportes convencionales y una drástica reducción en su área superficial específica, lo que se traduce en la sinterización y/o lixiviación de la fase activa. Esto hace que la transformación eficiente de biomasa en combustibles líquidos y moléculas plataforma mediante catalizadores constituya un gran reto. Las NFC, gracias a sus excepcionales propiedades mencionadas anteriormente, permiten solventar estos desafíos, abriendo la posibilidad al desarrollo de catalizadores que sean activos, selectivos y estables en condiciones de reacción relevantes para la conversión de recursos lignocelulósicos.

En este trabajo, se presentan distintos ejemplos en los que las NFC son utilizadas como soportes catalíticos de distintas fases metálicas (Mo_2C , metales nobles, Ni), y los resultados más relevantes obtenidos en distintas reacciones de interés en el contexto de la "biorefinería", tales como la hidrodeshidrogenación (HDO) de líquidos de pirólisis o la hidrogenación hidrolítica de celulosa en polialcoholes.

2. Experimental

Las NFC usadas en este trabajo se obtuvieron mediante descomposición catalítica de mezclas sintéticas de biogás¹. Posteriormente, fueron sometidas a distintos tratamientos de funcionalización en medio ácido con el objetivo de eliminar las partículas metálicas utilizadas para su crecimiento y generar grupos oxigenados superficiales que sirvieran como puntos de anclaje de las partículas metálicas. Los catalizadores se prepararon mediante distintas técnicas de impregnación incipiente de los precursores metálicos, y posterior reducción/carborreducción con hidrógeno.

Los catalizadores se probaron en un reactor autoclave bajo las condiciones específicas de cada tipo de reacción: en la HDO de guaiacol (compuesto modelo de las moléculas presentes en los líquidos de pirólisis), se usó una disolución al 3% (v/v) en decano, 300 °C y 20 bar de presión de H_2 ; en el caso de la conversión de celobiosa (unidad representativa de la estructura de la celulosa), se usó una disolución acuosa (0.25% en peso), 180 °C y 40 bar de presión de H_2 . En ambos casos, los productos líquidos fueron analizados mediante técnicas cromatográficas (HPLC y CG-FID).

3. Resultados y discusión

La HDO catalítica consiste en la eliminación del excesivo contenido en O de los líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa, lo que permite obtener combustibles con propiedades similares a los convencionales. Las NFC se usaron como soporte de catalizadores de Mo_2C (10 % de Mo en peso), observándose la dependencia existente entre las propiedades del catalizador y las condiciones de la carborreducción: el uso de rampas de calentamiento bajas ($1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) y temperaturas altas ($750\text{ }^\circ\text{C}$) promovieron la formación de cristales de Mo_2C de $\sim 11\text{ nm}$ altamente dispersados sobre la superficie de las NFC, resultando en un comportamiento óptimo en la HDO². Además, se estudió la influencia del tiempo de carborreducción, lo que reveló una relación directa entre el área superficial específica del Mo_2C y el rendimiento a productos desoxigenados (fenol, anisol, benceno y ciclohexano), así como el impacto negativo de la utilización de tiempos de carborreducción prolongados, que resultan en la gasificación del soporte (Figura 1a)³.

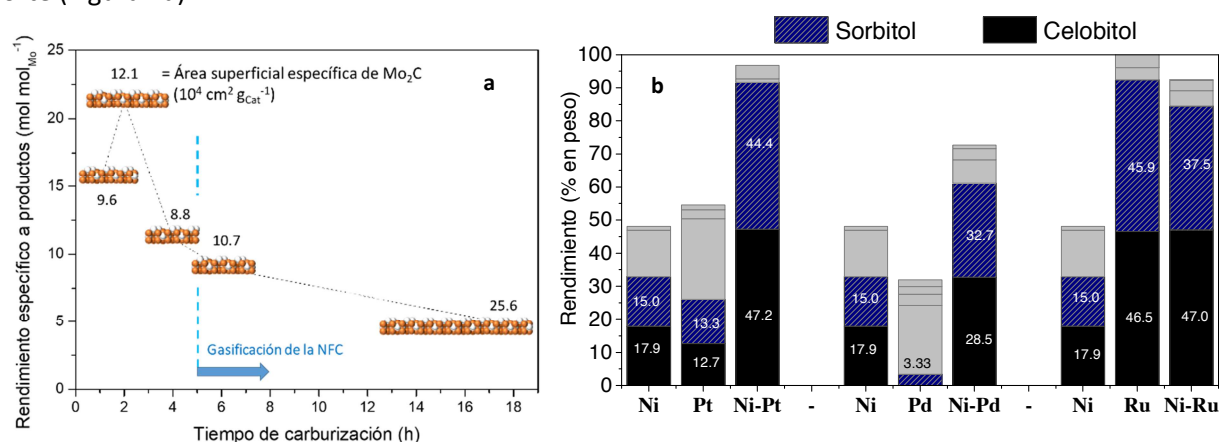


Figura 1. a) Relación entre el rendimiento a productos de la HDO, el tiempo de carburización y el área superficial específica del Mo_2C obtenido; b) rendimiento de catalizadores bimetálicos Ni-metal noble en la hidrogenación hidrolítica de celobiosa.

La hidrogenación *in situ* del grupo aldehído de la glucosa durante la despolimerización ácida de la celulosa se plantea como una estrategia efectiva para controlar la reactividad de los azúcares y mejorar la productividad del proceso. El empleo de fases metálicas activas de bajo coste como el Ni (monometálico y/o dopado con bajas cargas de metal noble) acercan al proceso a la realidad comercial. Mediante el uso de catalizadores bimetálicos basados en (Pt, Pd, Ru)-Ni soportados en NFC (metal noble:Ni = 0.5:3; % en peso) se consiguió la transformación directa de celulosa a productos químicos de alto valor añadido, principalmente sorbitol, con alto rendimiento (Figura 1b). Mientras que el catalizador de Ru permitió la práctica total hidrogenación de la celobiosa, haciendo innecesaria la formación de la aleación Ni-Ru, se encontró un notable efecto sinérgico para los catalizadores Ni-Pt/NFC y Ni-Pd/NFC, ya que el rendimiento a los productos hidrogenados (96.0 y 61.2%, respectivamente) excedió la suma de sus constituyentes puros.

4. Conclusiones

En este trabajo se muestran algunos ejemplos de aplicaciones de las NFC como soporte catalítico en reacciones de conversión de biomasa lignocelulósica que evidencian la relevancia que estos materiales de carbono nanoestructurado pueden tener en el desarrollo de las futuras biorefinerías.

Referencias

- [1]. J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, *Appl. Catal., B*, 2017; 200: 255-264.
- [2]. E. Ochoa, D. Torres, R. Moreira, J.L. Pinilla, I. Suelves, *Appl. Catal., B*, 2018; 239: 463-474.
- [3]. E. Ochoa, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves, *Catal. Today*, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.030>.

O.3A.4

Síntesis de nanomateriales carbonosos mediante CCVD de CH₄ usando catalizadores Ni-Cu soportados sobre grafito expandidoW. Henao¹, F. Cazaña¹, P. Tarifa¹, N. Latorre¹, J.J. Delgado², M.A. Centeno³, E. Romeo¹, A. Monzón^{1*}¹ Instituto de Nanociencia de Aragón & Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, Zaragoza, España.² Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica., Universidad de Cádiz, Puerto Real, España.³ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, España

*Autor principal: amonzon@unizar.es

1. Introducción

El uso de nanomateriales de carbono (NMCs), e.g. nanotubos, nanofibras o materiales grafénicos, ha recibido un gran interés industrial y científico durante los últimos años debido a sus excelentes propiedades físico-químicas¹. Entre los actuales métodos de producción, la descomposición catalítica de hidrocarburos (CCVD) es el más idóneo para la síntesis de láminas de grafeno de gran tamaño sobre obleas o soportes modelo². No obstante, uno de los principales desafíos continúa siendo la producción de estos nanomateriales a gran escala. En este sentido, se están realizando grandes avances para obtener las condiciones de operación óptimas, desarrollándose catalizadores más adecuados, que alcancen una mayor productividad y selectividad^{3,4}.

En este trabajo se presentan los resultados de la producción selectiva de materiales de carácter grafénico mediante la deposición catalítica de metano. Para ello se ha utilizado un catalizador Ni-Cu soportado sobre grafito expandido. La elección de este soporte gráfico se debe a la estructura laminar que posee, lo que a priori podría facilitar la formación de materiales grafénicos. Con objeto de optimizar el proceso CCVD se ha estudiado cómo afectan las principales variables de operación (temperatura de reacción, composición de la alimentación) sobre la cinética de crecimiento de los NMCs y sobre la calidad de estos materiales.

2. Experimental

El catalizador Ni(24%)-Cu(6%)/GExp se preparó a partir de una suspensión que contenía 500 mg de grafito comercial (Grado 3772, Asbury Carbons), previamente expandido en microondas, y una disolución acuosa que contenía los precursores metálicos. Posteriormente la suspensión se sonicó durante 30 minutos y la mezcla se secó en estufa a 100 °C. Finalmente, el sólido fue calcinado a 900 °C durante 15 minutos en atmósfera reductora (15% H₂, 85% N₂).

La descomposición catalítica de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en una termobalanza (CI Electronics Ltd., modelo MK2) operada como reactor diferencial. El rango de temperatura evaluado fue de 900–950 °C, mientras que la relación CH₄/H₂ en la alimentación se varió de 1 a 2 (N₂ como gas de balance). El caudal total fue de 700 cm³/min y el tiempo de reacción, 120 min. La composición y propiedades estructurales del catalizador fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y de Transmisión (TEM). La calidad y estructura de los nanomateriales carbonosos obtenidos se caracterizó por espectroscopía Raman y TEM.

3. Resultados y discusión

La carga metálica, evaluada mediante TGA, del catalizador preparado es de un 24% Ni y de un 6% de Cu.

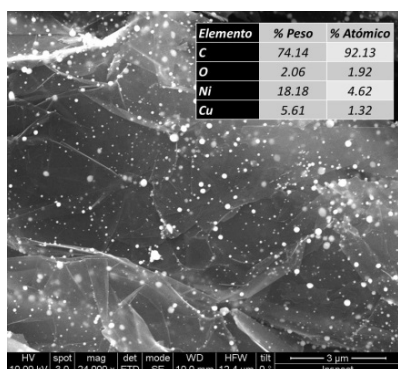


Figura 1. Imagen SEM del catalizador Ni-Cu/3772 ExpM. Inserto: Resultado de espectroscopía EDS.

La imagen SEM de la Figura 1 muestra que el soporte presenta una estructura gráfica laminar y que las nanopartículas (NPs) metálicas están uniformemente distribuidas a lo largo del mismo. Además, en la tabla insertada en la Figura, se muestra que la relación atómica Ni/Cu es 3,5; muy próxima a la relación nominal de 4. Mediante XRD se corroboró que probablemente los metales están formando una aleación, no observándose picos asociados a los óxidos. El espectro Raman obtenido del catalizador fresco (ver Figura 2-Dcha) confirma la estructura gráfica del soporte.

El efecto de las condiciones de operación sobre la productividad del catalizador estudiado se muestra en la Figura 2-Izda. De manera general, la producción y velocidad de formación de NMCs se ve favorecida al aumentar la relación $\text{CH}_4:\text{H}_2$ y la temperatura de reacción. El incremento de la concentración de CH_4 favorece la carburización de las NPs metálicas, aumentándose la cantidad de átomos de carbono disueltos en dichas NPs. Por su parte, el incremento de la temperatura promueve una mayor velocidad de difusión de los átomos de carbono a través las NPs, aumentando la velocidad de formación de los NMCs. Sin embargo, ambos factores, temperatura y mayor relación CH_4/H_2 , favorecen la desactivación del catalizador. La combinación todos estos factores hace que la máxima productividad (0,37 gC/gcat·h) se obtenga operando a 900 °C con una relación $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 2$.

Respecto al tipo de los NMCs obtenidos, los espectros Raman mostrados en la Figura 2-Dcha indican que a 900 °C la mayor parte de los NMCs formados tiene carácter gráfico; mientras que a 950 °C los NMCs se corresponden mayoritariamente a grafeno y/o grafeno de pocas capas⁴ (FLG), obteniéndose un valor de $I_G/I_D=4,8$ y de $I_{2D}/I_G=0,92$ al operar con una relación $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 2$.

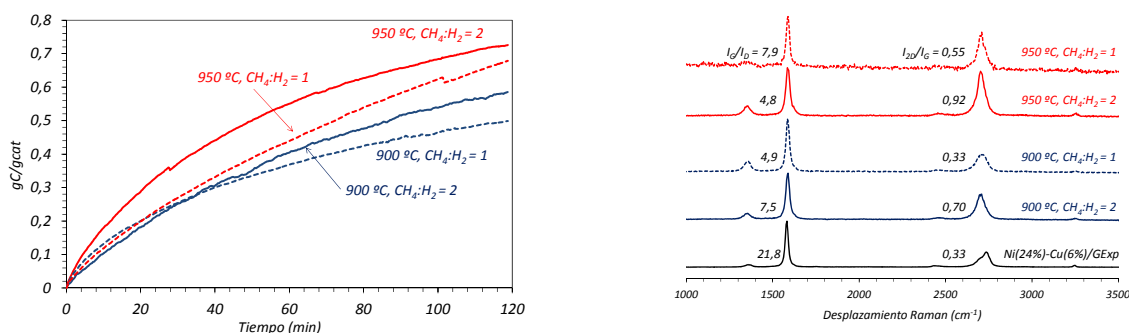


Figura 2. (Izda) Evolución de la concentración del NMC, gC/gcat, con el tiempo. (Dcha) Espectros Raman obtenidos tras reacción

4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado la capacidad del catalizador Ni(24%)-Cu(6%)/GExp para la síntesis de grafeno y FLG mediante la descomposición de metano. Los resultados obtenidos indican que la productividad del catalizador aumenta con la temperatura y la relación $\text{CH}_4:\text{H}_2$. Finalmente, se ha observado la existencia de un óptimo en la productividad y calidad de los nanomateriales carbonosos obtenidos dado a 950 °C y para una relación $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 2$.

Referencias

- [1]. W-W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, *J. Ind. Eng. Chem.* 2014; 20: 1171-1185.
- [2]. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* 2009; 9: 30.
- [3]. S.L. Pirard, S. Douven, J.P. Pirard, *Front. Chem. Sci. Eng.* 2017; 11: 280-289.
- [4]. F. Cazaña, N. Latorre, P. Tarifa, J. Labarta, E. Romeo, A. Monzón, *Catal. Today* 2018; 299: 67-79.

O.3A.5

Electrodos avanzados para baterías de nueva generación hierro-aire

C. Alegre^{1*}, N. Villanueva¹, R.D. McKerracher², H.A. Figueredo-Rodríguez², C. Ponce de León², A.S. Aricò³, V. Baglio³, M.J. Lázaro¹

¹ Instituto de Carboquímica, CSIC, Zaragoza (España)

² Energy Technology Group, University of Southampton, Southampton (Reino Unido)

³ Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia, CNR-ITAE, Messina (Italia)

*Autor principal: cinthia@icb.csic.es

1. Introducción

Las energías renovables son actualmente el modo más sostenible y limpio de producción de energía. Sin embargo, su naturaleza intermitente es uno de los factores limitantes para su mayor expansión e implementación en las redes de suministro eléctrico. Las baterías recargables son óptimas candidatas para el almacenamiento de dicha energía debido a su elevada eficiencia, su escalabilidad y flexibilidad¹, siendo las baterías de flujo redox o las de plomo-ácido las más empleadas, junto con las baterías de ion litio, utilizadas principalmente en vehículos y dispositivos eléctricos. En las últimas décadas, la investigación en dispositivos de almacenamiento de energía se centra en desarrollar baterías de nueva generación con mayor potencia, mayor densidad energética y cuyos materiales sean seguros, económicos y abundantes. Las baterías metal-aire (MABs) pertenecen a esta nueva generación de baterías: con densidades de energía teóricas entre 1000 y 11000 Wh/kg (frente a los 250 Wh/kg aprox. de las baterías de ion litio), menores costes, y el uso de materiales abundantes, reciclables y sin los problemas de seguridad del litio².

Las MABs generan electricidad a través de una reacción redox entre el metal (electrodo negativo) y el oxígeno del aire (que reacciona en el electrodo positivo), que, al no estar directamente almacenado en la celda, hace estas baterías mucho más ligeras. Existen diversos tipos de MABs, según sea el metal que empleen en el electrodo negativo: Zn, Al, Mg, Li, Na o Fe. De entre todos ellos, el sistema Fe-aire es uno de los más atractivos. El Fe es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre, se produce en todo el mundo, su producción posee la menor huella de carbono de todos los metales, y, además, es fácilmente reciclable. Las baterías hierro-aire (FAB), con un voltaje de celda de 1,28 V, presentan hasta 764 Wh/kg de densidad de energía, así como la reversibilidad de la electroquímica del hierro, la simplicidad del diseño, y una gran durabilidad (resisten más de 1000 ciclos)³. No obstante, las FABs presentan una serie de retos que todavía requieren mayor investigación y desarrollo. El electrodo positivo debe ser un catalizador bifuncional, es decir, capaz de desarrollar la reducción de oxígeno (descarga) y la evolución de oxígeno (carga), ésta última con el problema añadido de su elevado potencial, lo que compromete la estabilidad de la mayoría de catalizadores, generalmente basados en materiales carbonosos⁴. Por otro lado, el electrodo negativo presenta una baja eficiencia coulombica de los ciclos carga-descarga (debido a la reacción parásita de evolución de hidrógeno, HER) y la pasivación del hierro (debida a la formación de productos de la descarga como Fe(OH)₂ o FeOOH que no son conductores)³.

Este trabajo tiene como objetivo investigar y desarrollar nanomateriales avanzados para la fabricación de electrodos negativos para baterías hierro-aire, compuestos de Fe, S y C. La idea principal es desarrollar composites basados en hierro de fácil obtención, dopados con azufre (para suprimir los problemas derivados de la HER) y soportados en materiales porosos y conductores, que eviten la pasivación del electrodo.

2. Experimental

Se han obtenido nanopartículas de óxido de hierro mediante distintos métodos de síntesis, empleando tanto FeCl₂ como Fe(NO₃)₂ como precursores de Fe, mientras que como agentes complejantes/dispersantes se han empleado ácido oxálico, ácido tartárico o isopropanol. En todos los casos, se llevó a

cabo un tratamiento en aire a 500 °C, con el fin de obtener las nanopartículas de Fe_2O_3 . Posteriormente, los distintos óxidos de hierro se mezclaron en un molino de bolas durante 4 horas a 100 rpm con un negro de carbono poroso (Vulcan o Ketjenblack) así como con Bi_2S_3 , éste último con el fin de suprimir la evolución del hidrógeno. Los electrodos de hierro se obtuvieron por prensado en caliente (140 °C and 625 kPa) mezclando el composite de Fe_2O_3 -C-S con un 10 % (peso) de una disolución de PTFE entre dos mallas de acero inoxidable. Dichos electrodos se ensayaron en una celda de tres electrodos mediante ciclado galvanostático (velocidad = C/5).

3. Resultados y discusión

En todos los casos, los distintos métodos de síntesis dieron lugar a un Fe_2O_3 con estructura de hematita. En la Figura 1 se muestra un ejemplo del ciclado galvanostático (carga y descarga) para dos electrodos obtenidos con distintos composites: Fe_2O_3 /C-Adams, obtenido con FeCl_2 e isopropanol como precursor/dispersante, respectivamente, y otro Fe_2O_3 /C-Oxalate obtenido con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y ácido oxálico como precursor/agente complejante, respectivamente.

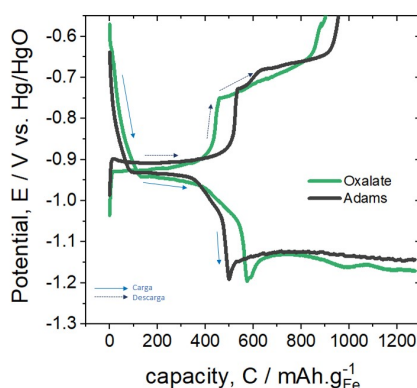


Figura 1. Ejemplo de ciclo de carga/descarga de dos de los composites Fe_2O_3 /C obtenidos.

Se han obtenido capacidades de descarga en ambos casos superiores a los 450 mAh/g_{Fe} (a potenciales de - 0.75 V vs Hg|HgO), lo que representa un 47 % de la capacidad teórica de descarga. El método oxalato genera un material con un mejor potencial inicial, mientras que el método Adams, proporciona un material con mayor capacidad de descarga. Según estudios previos⁵, podrían obtenerse densidades de energía de hasta 450 Wh/kg_{Fe} con este material (59% de la densidad energética teórica), lo que a priori, se presenta como un resultado prometedor.

4. Conclusiones

En este trabajo, se han obtenido composites Fe/C/S con capacidades de descarga cercanas al 50% teórico, con perspectivas prometedoras en su aplicación en un dispositivo real.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Unión Europea, a través del proyecto NECOBAUT (New Concept of Metal-Air Battery for Automotive Application based on Advanced Nanomaterials). Grant agreement no: 314159. C. Alegre agradece al CNR-ITAE la beca Short-Term-Mobility para la Universidad de Southampton. Los autores agradecen al Gobierno de Aragón la financiación aportada al Grupo de Investigación Conversión de Combustibles (T06_17R). N. Villanueva agradece al Gobierno de Aragón la financiación de su contrato pre-doctoral.

Referencias

- [1]. S. Hameer, J.L. van Niekerk, *Int. J. Energy Res.* 2015; 39 (9): 1179–1195.
- [2]. Y. Li, J. Lu, *American Chemical Society*, 2017; 2: 1370–1377.
- [3]. R.D. McKerracher, C. Ponce de Leon, R.G.A. Wills, A.A. Shah, F.C. Walsh, *Chempluschem* 2015, 80 (2), 323–335.
- [4]. Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44 (8), 2060–2086.
- [5]. H.A.A. Figueredo-Rodríguez, R.D.D. McKerracher, M. Insausti, A.G.G. Luis, C.P. de León, C. Alegre, V. Baglio, A.S.S. Aricò, F. C.C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* 2017; 164 (6):A1148–A1157.

O.3A.6

Catalizadores libres de metal para el cátodo de las pilas de combustible basados en materiales grafénicos dopadosG. Lemes^{1*}, D. Sebastián¹, E. Pastor², M.J. Lázaro¹¹ Instituto de Carboquímica, CSIC, Zaragoza, España² Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, La Laguna, España

*Autor principal: glemes@icb.csic.es

1. Introducción

Los materiales nanoestructurados de carbono han recibido un creciente interés para ser utilizados como electrocatalizadores debido a que su configuración electrónica superficial presenta abundantes electrones tipo π . Esta configuración es de relevancia para reacciones con alta demanda de electrones como las que ocurren en los dispositivos electroquímicos de conversión de energía (baterías, pilas de combustible, etc.). En este sentido las pilas de combustible permiten la conversión directa de energía química (por ejemplo del hidrógeno) en energía eléctrica con una eficiencia elevada y representan una solución para una producción eléctrica no contaminante. Sin embargo, la cinética lenta de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), que ocurre en el cátodo, hace necesaria la utilización de electrodos basados en platino, que debido a su coste y escasez, limita la implementación a gran escala de estos dispositivos.

Se han estudiado diversas estrategias para sustituir al platino, y entre ellas, los materiales de carbono dopados aparecen como una alternativa prometedora en cuanto a disponibilidad y coste, pero que en la actualidad muestran aún baja actividad y estabilidad¹. En particular, se espera que las estructuras derivadas de grafeno presenten gran actividad catalítica debido a su especial morfología 2D con elevada área superficial, buena conductividad eléctrica y resistencia mecánica y química. Además, las estrategias de dopado con heteroátomos como N, S, P y B modifican la distribución electrónica creando defectos puntuales que facilitan la adsorción de la molécula de O_2 ². En este trabajo se aplican distintas estrategias de síntesis de electrocatalizadores de grafeno dopados con N, S, P o B y se investiga la relación entre sus propiedades y su actividad para la ORR.

2. Experimental

El óxido de grafeno (GO) se ha sintetizado según el método de Hummers modificado en el que se produce la exfoliación de grafito en polvo una vez oxidado. Los materiales grafénicos dopados se han preparado mediante tratamiento térmico de una mezcla de GO y el precursor de N, S, P o B (urea, azufre elemental, ácido fosfórico y ácido bórico, respectivamente) en atmósfera inerte a 800 °C durante dos horas. Con fines comparativos, también se ha obtenido óxido de grafeno reducido (rGO) sin dopar siguiendo el procedimiento anterior, pero sin añadir precursor.

Las muestras preparadas se han caracterizado mediante difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopía Raman y análisis elemental (EA).

La actividad electrocatalítica hacia la ORR se ha determinado utilizando una celda de tres electrodos en medio alcalino 0, 1M de NaOH, con electrodo de disco rotatorio (RDE) de carbón vítreo como electrodo de trabajo, una barra de carbono como contraelectrodo y un electrodo de referencia reversible de hidrógeno.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de XRD (no incluidos) evidencian un pico principal correspondiente a la señal del carbono (002). Para el GO la señal se encuentra a $2\theta = 11^\circ$, mientras que tras el tratamiento térmico se desplaza hasta $2\theta = 26^\circ$, ocurriendo en todos los materiales dopados y sin dopar. Estos resultados

demuestran que el GO se ha reducido durante el tratamiento térmico y, por tanto, las láminas de grafeno se han empaquetado a distancias similares a las del grafito.

Los resultados de EA indican la presencia de hasta 13 % de N y 8 % de S. Además, los resultados de XPS confirman que todos los heteroátomos (N, S, P y B) se encuentran enlazados al carbono.

Las curvas de polarización (Figura 1) muestran la actividad de los materiales sintetizados y de un catalizador comercial de Pt hacia la reacción de ORR. Por un lado, el potencial al que la corriente se hace negativa (denominado *onset*) indica el sobrepotencial necesario para comenzar la ORR. Por otro lado, una mayor densidad de corriente refleja una mejora de la actividad hacia la reacción de interés. La Figura 1 recoge que los catalizadores dopados mejoran al rGO, ya que presentan menor sobrepotencial y mayor densidad de corriente, confirmando la influencia positiva de los heteroátomos en la matriz carbonosa del grafeno. De entre todos los heteroátomos, el nitrógeno es el de mayor incremento de actividad, aproximándose al comportamiento de un catalizador de Pt comercial.

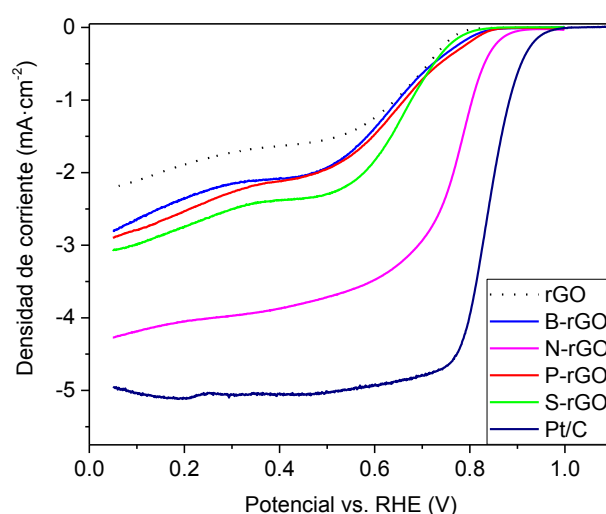


Figura 1. Curvas de polarización de electrocatalizadores a 1600 rpm en electrolito de NaOH 0.1M saturado en O₂.

4. Conclusiones

Se han sintetizado electrocatalizadores no metálicos de óxido de grafeno reducido y dopados con N, S, P y B. La caracterización fisicoquímica demuestra que el dopado se ha realizado con éxito, en tanto que todos los heteroátomos presentan enlace con átomos de carbono. Los estudios electroquímicos ponen de manifiesto que la incorporación de los heteroátomos aumenta la actividad para la ORR. Destaca el caso del nitrógeno, que presenta mejor comportamiento electrocatalítico que el resto de materiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) y FEDER por el apoyo a través del Proyecto ENE2017-83976-C2-1-R y 2-R. G.L. agradece al Gobierno de Aragón por su subvención doctoral. D.S. agradece al MICINN la concesión de su contrato Ramón y Cajal RyC-2016-20944.

Referencias

- [1]. J.M. Luque-Centeno, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, G. Lemes, E. Pastor, M.J. Lázaro, *Renewable Energy*. 2018; 125: 182-192.
- [2]. M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, *Appl Catal B Environ*. 2014; 147: 369-376.

3A. MATERIALES – ENERGÍA



PÓSTERES

P.3A.1

Caracterización de las bandas de energía de semiconductores nanocristalinos empleando diversas técnicas y comparativa entre ellas

L. Montañés¹, S. Aina¹, M.P. Lobera^{1,2,3}, M. Bernechea^{1,2,3,4*}

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente - Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

² Networking Biomedical Research Centre of Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), Madrid, España

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón-CISC, Zaragoza, España

⁴ ARAID, Zaragoza, España

*Autor principal: mbernechea@unizar.es

1. Introducción

Los nanosemiconductores inorgánicos coloidales presentan una serie de propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y magnéticas diferentes a los mismos materiales en tamaño normal debido al tamaño de partícula¹. Además ofrecen la facilidad de trabajar a bajas temperaturas y en disolución, lo cual simplifica y abarata los procesos de fabricación de dispositivos. Sin embargo, una de las mayores ventajas que ofrecen estos materiales frente a los convencionales radica en la posibilidad de adecuar sus propiedades en función de su aplicación variando el tamaño de partícula. De esta forma, con solo variar el tamaño de los nanocristales se puede modificar el rango de longitudes de onda del espectro solar que absorben. Esto los hace muy atractivos para diversas aplicaciones desde la producción y almacenamiento de energía hasta la fotocatalisis. No solo esto, además, recientemente se ha demostrado que dependiendo de los ligandos presentes en la superficie de los nanocristales, se puede modificar la posición del nivel de Fermi (que el material se comporte como semiconductor de tipo-n o tipo-p), o la posición de los niveles de energía: banda de valencia y banda de conducción (Figura 1)².

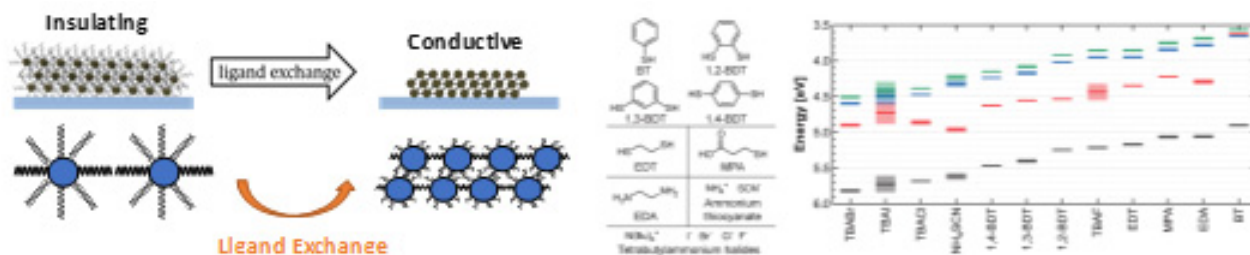


Figura 1. Modificación del nivel de Fermi (rojo), de la banda de valencia (negro) y de la banda de conducción (azul/verde) de nanocristales de PbS tratados con distintos ligandos.²

La posibilidad de modificar las bandas de energía mediante estos tratamientos superficiales es una herramienta muy poderosa y única de este tipo de semiconductores nanocrystalinos, que se ha empleado con éxito en el diseño celdas solares más eficientes³, y en procesos fotocatalíticos^{4,5}.

A partir de los resultados prometedores obtenidos de la aplicación de los nanocristales de AgBiS_2 en celdas solares⁶, y su posible uso en fotocatalisis, se plantea la caracterización, mediante diferentes técnicas, de los niveles de energía y el salto electrónico o '*bandgap*' del sulfuro mixto de bismuto y plata con diferentes ligandos incorporados. Para esta caracterización se llevará a cabo la optimización de tres técnicas: espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS), microscopía de sonda local en condiciones ambientales (AFM), voltametría cíclica (CV).

2. Experimental

La síntesis de nanocristales de AgBiS_2 se llevó a cabo según el método descrito en la bibliografía, y se caracterizaron fisicoquímicamente mediante las técnicas habituales: XRD, TEM, etc.⁶. Para el intercambio de ligandos se emplearon disoluciones en metanol o acetonitrilo de varias moléculas, por ejemplo, benceno-1,4-ditio (0.5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), ácido 3-mercaptopropiónico (1%), etilendiamina (2%), etanoditio (2%), o yoduro de tetrametilamonio (1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)².

Los sustratos de vidrio cubiertos con ITO, necesarios para las medidas de UPS y AFM, se limpiaron por sonicación sucesiva en agua jabonosa, acetona e isopropanol durante 10 minutos cada uno. Las películas se hicieron crecer capa por capa, empleando un *spin-coater*, a partir de una disolución filtrada de AgBiS_2 en tolueno de concentración 20 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y la disolución del ligando correspondiente en cada caso. Según el grosor requerido por la técnica, se depositaron más o menos capas. Para las medidas de voltametría cíclica se empleó un sistema de tres electrodos, usando electrodos serigrafiados, en disoluciones desoxigenadas de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo y empleando el sistema ferroceno/ferricinio como referencia. Se depositaron 5 o 10 μL de la disolución de AgBiS_2 sobre el electrodo de trabajo y se dejaron evaporar, para posteriormente sumergirlo en la disolución correspondiente de ligando.

3. Resultados y discusión

Las técnicas de caracterización empleadas permitieron determinar la distribución del tamaño de partículas y su morfología por TEM, el nivel de fermi y la banda de valencia por UPS y las bandas de valencia y las de conducción por CV. Resultados iniciales han demostrado que, al contrario de otros materiales, en el caso de AgBiS_2 lo único que se modifica es el nivel de fermi y no la posición de las bandas de energía. Diferentes técnicas que trabajan a ultra-alto vacío o en condiciones ambientales parecen mostrar diferentes valores apuntando a efectos importantes derivados de la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie de los nanocristales.

4. Conclusiones

Estas técnicas (AFM, UPS, CV) son fundamentales para caracterizar y determinar los niveles de energía de los semiconductores y al combinarlas podemos conocer mejor el comportamiento de los mismos y su posible uso en diversas aplicaciones.

Referencias

- [1]. M.V. Kovalenko, L. Manna, A. Cabot, Z. Hens, D.V. Talapin, C.R. Kagan, V.I. Klimov, A.L. Rogach, P. Reiss, D.J. Milliron et al., *ACS Nano*. 2015; 9 (2): 1012–1057.
- [2]. P.R. Brown, D. Kim, R.R. Lunt, N. Zhao, M.G. Bawendi, J.C. Grossman, V. Bulović, *ACS Nano*. 2014; 8 (6): 5863–5872.
- [3]. C.M. Chuang, P.R. Brown, V. Bulović, M. Bawendi, *Nat. Mater.* 2014; 13: 796.
- [4]. S. Yang, D. Prendergast, J.B. Neaton, *Nano Lett.* 2012; 12 (1): 383–388.
- [5]. R. Abargues, J. Navarro, P.J. Rodríguez-Cantó, A. Maulu, J.F. Sánchez-Royo, J.P. Martínez-Pastor, *Nanoscale*. 2019; 11 (4): 1978–1987.
- [6]. M. Bernechea, N.C. Miller, G. Xercavins, D. So, A. Stavrinadis, G. Konstantatos, *Nat. Photonics*. 2016; 10: 521–526.

P.3A.2**Influencia de la atmosfera sobre el reformado con vapor de componentes modelo del alquitrán, mediante el empleo de hidróxidos dobles laminares**D. Díez^{1,2*}, A. Urueña^{1,2}, G. Antolín^{1,2,3}, R. Martínez³, A. Goicoechea³¹ CARTIF Centro Tecnológico, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain² ITAP Institute, University of Valladolid, Valladolid, 47010, Spain³ Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid, 47011, Spain*Autor principal: davdie@cartif.es**1. Introducción**

La gasificación de la biomasa es una tecnología prometedora para el desarrollo de un sistema energético mundial sostenible. El producto principal de este proceso es un gas combustible, que se puede emplear para la obtención de energía eléctrica y térmica, o como precursor de la síntesis de diferentes productos. Sin embargo, este gas también contiene algunas impurezas, como los alquitranes, que deben ser eliminados antes de su empleo. El contenido de alquitrán limita las aplicaciones del gas, porque puede causar varios problemas operacionales, como la obstrucción de equipos y tuberías (debido a reacciones de condensación, polimerización) o la desactivación de catalizadores.

Entre las diferentes estrategias para eliminar los alquitranes del gas, el reformado catalítico con vapor destaca como una alternativa prometedora, ya que permite obtener un gas con un alto grado de pureza y, al mismo tiempo, transformar el alquitrán en gases combustibles incrementando así el poder calorífico del producto¹. Sin embargo, para mejorar el proceso es necesario desarrollar catalizadores que sean baratos y activos.

En ese sentido, los hidróxidos dobles laminares (HDLs) pueden jugar un papel importante, debido a que permiten conjugar un bajo coste, con excelentes propiedades catalíticas. Los HDLs, que pueden ser tratados térmicamente para dar una mezcla estable y homogénea de óxidos con un tamaño de cristal muy pequeño^{2,3}. Estos materiales al ser reducidos favorecen una alta dispersión de los metales, lo que contribuye a evitar la desactivación del catalizador.

En este contexto, el objetivo ha sido estudiar el reformado con vapor de compuestos modelo de alquitrán sobre catalizadores de níquel del tipo HDL, bajo diferentes atmosferas mezclas de N₂, vapor de agua y CO₂.

2. Experimental

El HDL se preparó mediante coprecipitación lenta, a pH constante (9-10), variando la relación molar entre metales⁴. Los catalizadores empleados tuvieron como fase activa principal Ni.

Los ensayos de actividad se realizaron mediante reformado con vapor en un reactor tubular de lecho fijo (10 mm). En el interior del reactor se depositaban aprox. 500 mg de catalizador, y seguidamente se hacía circular una corriente de N₂, con el fin de inertizar la instalación. Posteriormente, se calentaba el reactor hasta 900 °C en presencia de H₂ con el fin de promover la reducción de la fase metálica y potenciar su actividad. Tras un enfriamiento con N₂ hasta la temperatura de reacción de 700 °C, se procedía al suministro de los gases reactivos y los compuestos modelo del alquitrán.

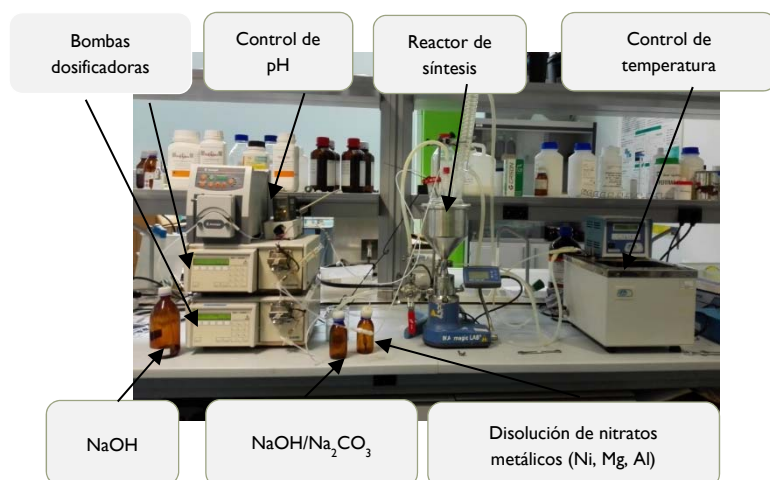


Figura 1. Equipo empleado en la síntesis de HDLs.



Figura 2. Reactor catalítico.

Al final de la experimentación se analizó el % de conversión de los compuestos modelo, mediante análisis por GC-TCD, al tiempo que se determinó la cantidad de carbono depositada en los catalizadores mediante análisis térmico.

3. Resultados y discusión

Se analizó la influencia que diferentes atmosferas (N_2 , CO_2 y vapor de agua), pueden ejercer sobre la eficiencia del catalizador. En este sentido, se pudo observar como la presencia de CO_2 previene la desactivación del catalizador por reacción de gasificación de éste con el carbono depositado en el catalizador.

4. Conclusiones

Los resultados muestran un alto rendimiento catalítico en el reformado con vapor de compuestos de alquitrán en términos de actividad catalítica, mediante el empleo de HDLs basadas en Ni. Al tiempo que mezclas vapor de agua - CO_2 adecuadas pueden ayudar a incrementar la vida de los catalizadores.

Referencias

- [1]. D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Bioresource technology*. 2015; 178: 53-64.
- [2]. H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa, M.E. Gálvez, *Fuel*. 2016; 182: 8-16.
- [3]. K. Świrk, M.E. Galvez, M. Motak, T. Grzybek, M. Rønning, P. Da Costa, *Journal of CO₂ Utilization*. 2018; 27: 247-258.
- [4]. M.V. Bukhtiyarova, *Journal of Solid State Chemistry*. 2019; 269: 494-506.

3B. MATERIALES – MEDIO AMBIENTE



COMUNICACIONES ORALES

O.3B.1

Fotocatálisis para la oxidación de COVs: Estrategias para el uso de luz visible

D. Sanz*, R. Mallada

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: dsanzca@unizar.es; diego.sanz.ca@gmail.com

1. Introducción

La fotocatálisis es una alternativa limpia a los tratamientos convencionales para limpiar el aire de compuestos tóxicos, utilizando únicamente luz. Entre estos compuestos tóxicos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs) responsables de la contaminación de ambientes exteriores e interiores, dando lugar al "síndrome del edificio enfermo"¹.

De entre los semiconductores usados como fotocatalizadores, el TiO_2 es de los más efectivos y más estudiados, pero tiene una importante limitación que es su elevado *band-gap* (3.2 eV) que restringe su actividad al rango UV. El TiO_2 es inactivo bajo luz blanca ($\lambda > 420$ nm) y su actividad bajo luz solar se debe a la pequeña fracción UV (~5-6%) de esta radiación. Para poder incrementar la eficiencia fotocatalítica con luz solar o permitir su uso en ambientes de interior (en ausencia de luz UV) se busca extender el rango de absorción del TiO_2 al visible, intentando mejorar en el proceso otros factores importantes para la fotocatálisis como es la separación de cargas reduciendo la recombinación de pares electrón-hueco.

Con este fin, se pueden tomar diversas estrategias como son: (i) el dopaje con metales, que puede ser sustitucional, introduciendo niveles energéticos bajo la banda de conducción para reducir el *band-gap*², o superficial, decorando la superficie del TiO_2 con clústers o NPs de metales que actúan como sitios de captura de portadores de carga pero también pueden proporcionar otras ventajas como la catálisis plasmónica o reacciones de tipo foto-Fenton³; (ii) el dopaje con no-metales, introduciendo niveles energéticos sobre la banda de valencia para reducir el *band-gap*³; (iii) la formación de heterouniones entre TiO_2 y semiconductores de menor *band-gap* que den lugar al aprovechamiento de la luz visible⁴.

En este trabajo se han aplicado dichas estrategias con el objetivo de obtener un fotocatalizador basado en TiO_2 que sea eficiente y activo bajo la luz blanca de ambientes interiores.

2. Experimental

Se sintetizaron muestras de TiO_2 por un procedimiento solvothermal asistido por microondas (TiO_2 MW), y se doparon in-situ con Nd (Nd-TiO_2 MW) y con N mediante un procedimiento modificado con urea (N-TiO_2 MW(U)). Se prepararon también muestras dopadas con N mediante un tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco a partir de TiO_2 MW (N-TiO_2 MW) y TiO_2 P25 comercial (N-P25). Además, algunos de los catalizadores anteriores se impregnaron con Cu (Cu/P25 , Cu/N-P25 , Cu/N-TiO_2 MW, Cu/N-TiO_2 MW(U)). Por último, se sintetizó un catalizador compuesto $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediante termopolimerización de una suspensión de urea y P25.

Los catalizadores se depositaron en membranas porosas de PVDF mediante un procedimiento simple de filtración, formándose una torta del sólido sobre la membrana.

Para los ensayos fotocatalíticos se empleó un sistema experimental operando de forma discontinua, utilizando una corriente de aire húmedo (RH=60%) con 200 ppm de COV (acetaldehído). En la celda de reacción, la membrana con el catalizador se irradió con un LED de luz blanca ($\lambda=420-775$ nm, $I=735$ W/m²) para observar la actividad fotocatalítica bajo luz visible (sin UV).

3. Resultados y discusión

Se consiguieron mejoras de la actividad fotocatalítica bajo luz visible con todas las estrategias, frente a las actividades de TiO_2 MW y P25, tal y como se puede observar en la *Figura 1*. El dopaje con Nd fue la estrategia menos efectiva por su escaso efecto sobre la absorción visible de la muestra, pero la mejora de separación

de cargas fue suficiente para conseguir un importante incremento de actividad. El dopaje con N permitió extender el rango de absorción del TiO_2 al visible mejorando mucho su actividad³, aunque se pudo observar que el dopaje químico era más efectivo que el tratamiento térmico al permitir conservar una mayor área superficial. La impregnación con Cu resultó ser muy efectiva debido a la reacción foto-Fenton que tiene lugar sobre el cobre potenciando la generación de radicales e incrementando la velocidad de foto-oxidación³. El efecto combinado de estas dos estrategias (impregnación con Cu y dopaje con N) es beneficioso dando lugar a los menores tiempos de conversión total observados en este trabajo, tanto en P25 como en TiO_2 MW. La fabricación de una heterounión entre P25 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (nitruro de carbono gráfico, band-gap de 2.7 eV) permite el aprovechamiento de la luz visible, capturada por el nitruro, al ser transferidos los portadores de carga al TiO_2 ⁴, pero la mejora de actividad observada no es muy alta.

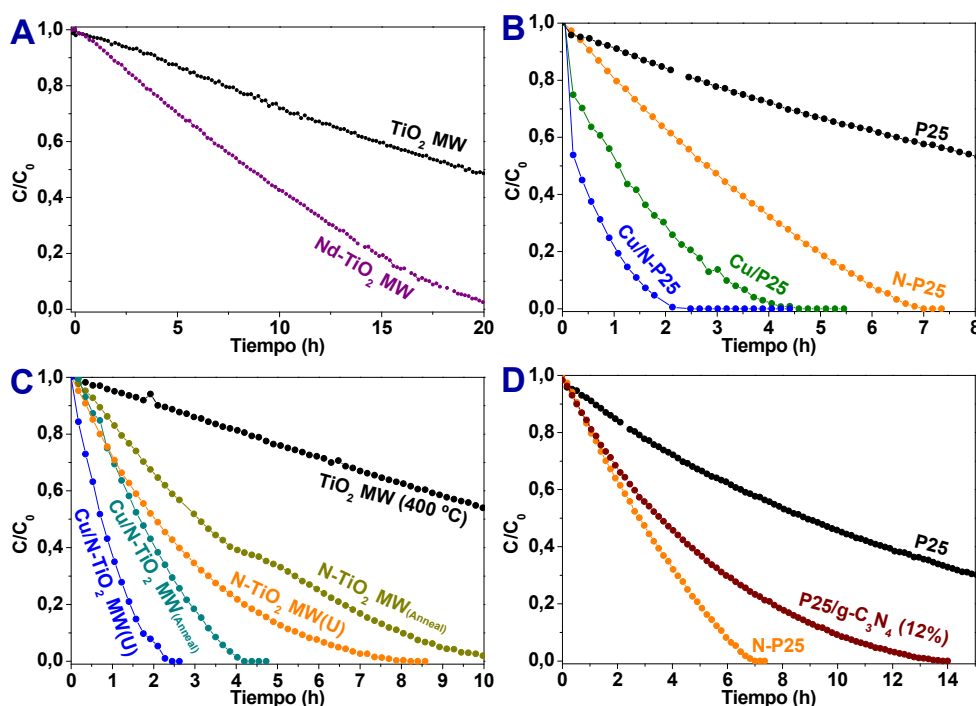


Figura 1. Ensayos de fotooxidación de acetaldehído (200 ppm) con un LED de luz blanca ($I = 735 \text{ W/m}^2$) en sistema discontinuo: A) TiO_2 MW, y dopado con Nd; B) P25, P25 dopado con N, e impregnado en Cu y combinando ambas estrategias; C) TiO_2 MW, y dopado con N por síntesis solvotermal o tratamiento térmico, y combinado con impregnación en Cu; D) Heterounión P25/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ comparada con P25 y N-P25.

4. Conclusiones

Tanto el dopaje de TiO_2 con metales, con no-metales, y la formación de heterouniones con otros catalizadores de menor *band-gap* son estrategias válidas para lograr la absorción de luz visible y la degradación de COVs con luz blanca (sin componente UV). Algunas de estas estrategias, sin embargo, son más efectivas que otras. En concreto, la modificación superficial de TiO_2 con Cu es la estrategia más efectiva individualmente de las mostradas, logrando reducir en un 90% el tiempo necesario para la total mineralización del acetaldehído. La combinación de varias de estas estrategias y sus efectos beneficiosos, como por ejemplo la impregnación con Cu y el dopaje con N, permite mejorar aún más la actividad del fotocatalizador bajo luz blanca frente a las estrategias individuales, logrando reducciones superiores al 95% en el tiempo de reacción para la degradación total a CO_2 .

Referencias

- [1]. S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, *Environ. Int.* 2007; 33: 694–705.
- [2]. P. Mazierski, *Appl. Catal. B Environ.* 2018; 233: 301–317.
- [3]. T. Morikawa, T. Ohwaki, K.-i. Suzuki, S. Moribe, S. Tero-Kubota, *Appl. Catal. B Environ.* 2008; 83: 56–62.
- [4]. Y. Li et al., *J. Hazard. Mater.* 2015; 292: 79–89.

O.3B.2

Eliminación de la Actividad Antibiótica de una fluoroquinolona de extenso uso farmacológico mediante fotocatalisis con ZnO modificado con Ag

S.D. Jojoa-Sierra^{1,2*}, C. Jaramillo-Páez⁴, M.C. Hidalgo³, J.A. Navío³, M.P. Ormad¹,
R.A. Torres-Palma², R. Mosteo¹

¹ Grupo Agua y Salud Ambiental, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Investigación en Ciencias Ambientales (IUCA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

² Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis (GIRAB), Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Medellín, Colombia.

³ Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, España.

⁴ Departamento de Química, Universidad del Tolima, Ibagué, Colombia

*Autor principal: sindyjojoa@unizar.es

1. Introducción

Recientemente, la detección en aguas de compuestos farmacéuticos con actividad antimicrobiana (AA) genera una preocupación a nivel global. La presencia permanente en las fuentes hídricas de estos antibióticos puede ocasionar efectos adversos en el medio ambiente y convertirse en un gran riesgo para la salud pública porque, aún en dosis mínimas, pueden inducir resistencia antimicrobiana¹. La levofloxacin (LEV) es una fluoroquinolona usada ampliamente para el tratamiento de enfermedades respiratorias. Sin embargo, no es metabolizada completamente en el organismo. Diversos estudios sustentan que hasta un 87% de la LEV ingerida se excreta de forma inalterada². Además, se ha demostrado que los procesos de tratamiento convencionales no son adecuados para la degradación de este tipo de contaminantes y por tanto es común hallarla tanto en aguas residuales como en efluentes de plantas de tratamiento. En este sentido, resulta de elevado interés desarrollar procesos efectivos para su correcta eliminación del agua.

En este trabajo se evalúa el uso fotocatalizadores de ZnO y ZnO modificados con Ag para la degradación de la LEV. Inicialmente, los catalizadores se caracterizaron utilizando DRX y se determinó el efecto del dopaje con Ag en la absorción de luz visible (análisis DRS UV-Vis). Posteriormente la evolución de la actividad antimicrobiana (AA) fue determinada a lo largo del proceso con el objetivo de asegurar que los compuestos intermedios generados no contribuyen con la proliferación de bacterias resistentes.

2. Experimental

Las nanopartículas de ZnO se preparan mezclando soluciones acuosas de Zn (CH₃COO)₂·2H₂O y de Na₂CO₃; el precipitado obtenido, posteriormente, se calcina a 400 °C durante 2 h. El ZnO-Ag se obtiene por el método de deposición fotoquímica, usando diferentes proporciones de Ag. Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un simulador solar-Suntest a escala de laboratorio con una superficie de iluminación de 500 Wm⁻² de intensidad solar. Se trataron 150 mL de solución de LEV (18 mg L⁻¹) bajo agitación constante y se emplearon 10 mg L⁻¹ del catalizador correspondiente. Se llevaron a cabo experimentos de control en la oscuridad y la AA se determinó mediante una prueba de sensibilidad de difusión en agar usando *S. aureus*.

3. Resultados y discusión

Los análisis XRD de los catalizadores preparados muestran la fase hexagonal wurtzita de ZnO. Cuatro picos característicos adicionales aparecieron en el análisis de ZnO-Ag, que pueden atribuirse a planos cristalinos de Ag cúbica (Fig. 1a). Respecto al análisis UV-Vis DRS para ZnO se observó que la presencia de Ag en los materiales aumenta la absorción en el rango de luz visible (Fig. 1b), lo que sugiere la intervención de bandas de plasmón de superficie.

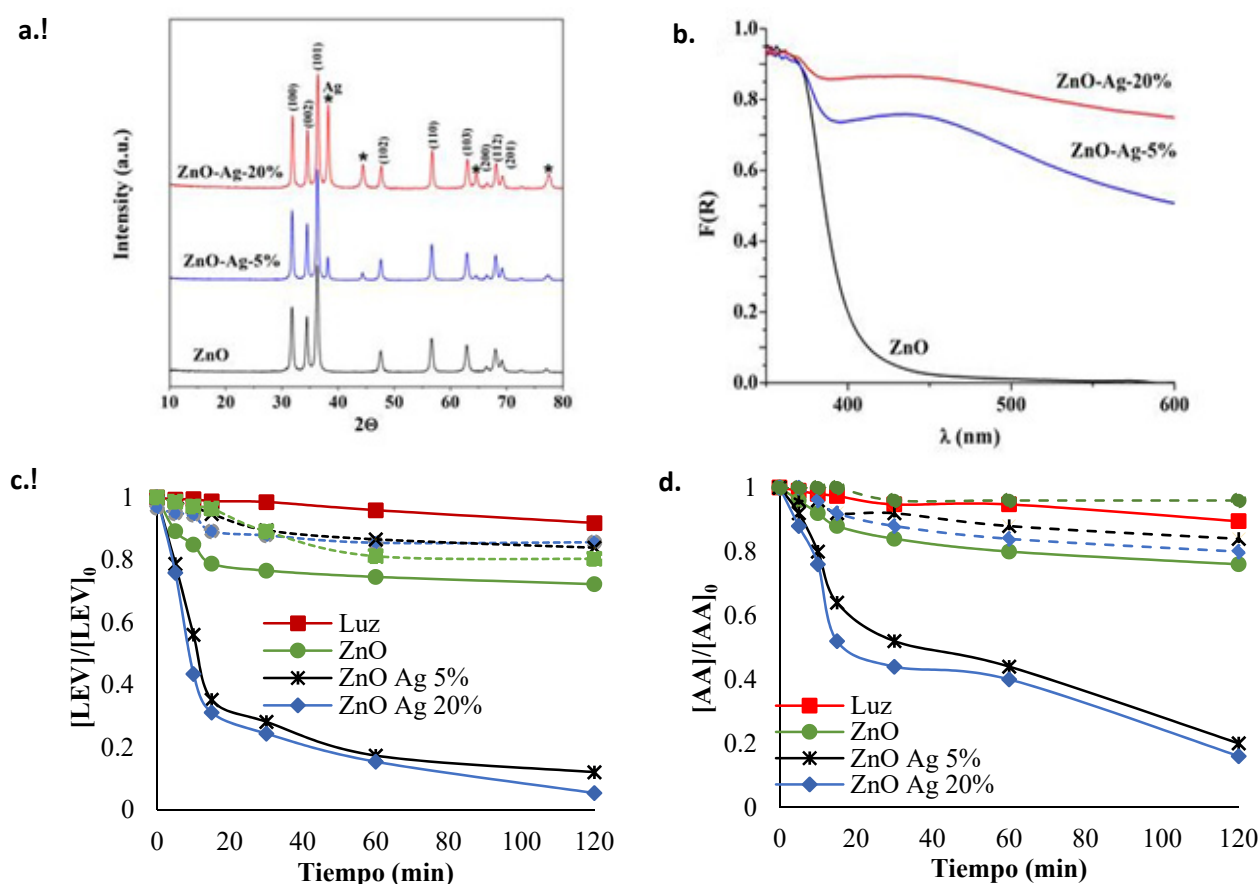


Figura 1. a. Patrones de XRD de ZnO y ZnO-Ag. **b.** DRS-UV-Vis de ZnO y ZnO-Ag. **c.** Evolución de LEV bajo diferentes tratamientos fotocatalíticos basados en ZnO. **d.** Evolución de AA asociada a la LEV bajo diferentes tratamientos fotocatalíticos basados en ZnO. (líneas de puntos: controles en la oscuridad). $[LEV] = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Fotocatalizadores]: $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 6.5$

Por otro lado, de acuerdo con los resultados de la degradación, se detectaron mejores eficiencias para los materiales de ZnO-Ag (Fig. 1c) en comparación con el material sin modificación. De hecho, los catalizadores modificados eliminaron más del 70% de LEV en 30 min bajo radiación visible. Sin embargo, diferentes proporciones de Ag en ZnO demostraron solo una ligera contribución en la transformación de la molécula (Fig. 1c). Experimentos de control, realizados en la oscuridad, mostraron una baja contribución de la adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador. Mientras que la exposición de la solución a la luz no tiene un rol preponderante en la degradación de la LEV. Como se observa en la Fig. 1d, luego de 2 h, se logra la eliminación de un 90% de la AA en presencia de los materiales modificados.

4. Conclusiones

Bajo las condiciones de síntesis usadas se logra la modificación efectiva del ZnO, por adición de Ag a la estructura del fotocatalizador base, consiguiendo la absorción óptica en el rango visible.

Los catalizadores modificados con Ag producen siempre mejores rendimientos en la degradación de la LEV y la eliminación de la AA asociada en comparación con el material no modificado.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el grupo de Investigación DGA-FSE "Agua y Salud Ambiental" (T51_17R), Banco Santander (becas de movilidad para est. de doc. iberoamericanos), Proyectos: EFA 183/16/OUTBIOTICS, programa Interreg-POCTEFA 2014-2020, financiado por FEDER y proyecto Ref. CTQ2015-64664-C2-2-P (MINECO/FEDER UE). Agradecemos a los servicios de investigación de la Universidad CITIUS de Sevilla y a la Universidad del Tolima su apoyo económico a César Augusto Jaramillo Páez.

Referencias

- [1]. M. Danner, A. Robertson, V. Behrends, and J. Reiss, *Sci. Total Environ.* 2019; 664: 793–804,
- [2]. D.N. Fish and A.T. Chow, *Clinical pharmacokinetics.* 1997; 32 (2): 101–119.

O.3B.3**Decontamination of wastewater and leachates by using magnetic particles**

P.A. Augusto^{1*}, T. Castelo-Grande², J. Rico¹, R. Iglesias¹, J. Marcos¹, L. Merchán¹, L. Hernández¹, D. Barbosa², A.M. Estevez¹

¹ APLICAMA Research Group, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos 1-5, 37008 Salamanca, SPAIN

² LEPABE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, PORTUGAL

*Autor principal: pauloaugusto@usal.es

1. Introduction

The treatment of leachates as pollutant concentrated wastewaters, is still an open issue, and although several different methods are applied for this goal, we are still far way from obtaining low-cost and at the same time efficient processes. Even for wastewater and water, removal of specific contaminants is far from being economical.

Magnetic particles (nano or micron-sized), namely those based on iron oxides, have shown good sorption capabilities, which may be useful for removal/concentration of pollutants/nutrients. Joining this sorption capabilities with their magnetic properties, and with potential functionalization, makes the application of these particles for wastewater or leachate treatment very interesting, specially as we may use magnetic separation methods to further remove, recover and reuse these particles.

2. Experimental

In this work we have tested three different kind of magnetic particles, in order to remove/concentrate organic matter (DQO reduction), Nitrogen (Total Nitrogen) and Phosphorous (Total Phosphorous), during several time periods, being successful in removing between 4 and 65 % of them, depending on the controlled parameter, sorption time and type of particle.

3. Results and discussion

We have applied the same particles in three different water streams with different degrees of pollution, so we would be able to analyze the pollutant concentration influence: these being water, wastewater and leachate. In Figure 1 we present as example the case of removal for wastewater resultant from sludge centrifugation, by one of the three different magnetic particle systems we have used.

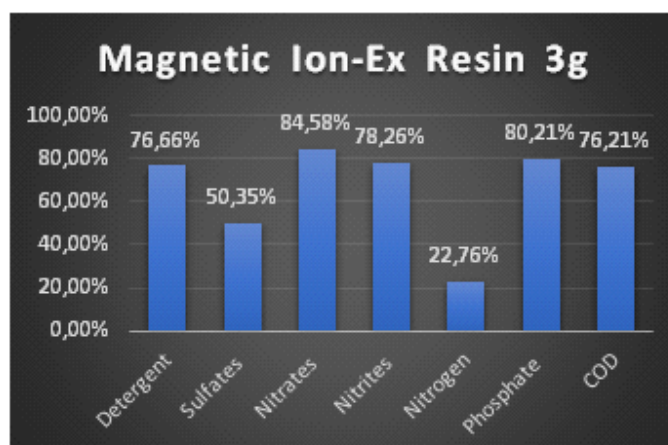


Figure 1. Treatment results.

4. Conclusions

We have successfully applied magnetic particles for the treatment of watery effluents by removing their pollutant content. Particles were recycled, regenerated and reused.

Acknowledgements

This work was the result of the project:

- (i) MAGPRO2LIFE, European Project
- (ii) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy – UID/EQU/00511/2013) funded by the European Regional Development Fund (ERDF), through COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) and by national funds, through FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.
- (iii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 – LEPABE-2-ECO-INNOVATION, supported by North Portugal Regional Operational Programme (NORTE 2020), under the Portugal 2020 Partnership Agreement, through the European Regional Development Fund (ERDF).

O.3B.4

Desarrollo de sustratos SERS para la detección de trazas en fase gas: Aplicación a la identificación de agentes neurotóxicos

M. Lafuente^{1,2,3}, D. Sanz^{1,2,3}, E. Bernad^{1,2,3}, F. Almazán^{1,2,3}, M. Urbiztondo⁴, J. Santamaría^{1,2,3}, M.P. Pina^{1,2,3*}, R. Mallada^{1,2,3**}

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

² Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, Zaragoza, España.

⁴ Centro Universitario de la Defensa (CUD) Zaragoza. Academia Militar General (AGM), Zaragoza, España.

Autor principal: *mapina@unizar.es, **rmallada@unizar.es

1. Introducción

La espectroscopía SERS (del inglés *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), se está consolidando como técnica ultrasensible para la identificación de especies a partir de su huella vibracional¹. El efecto SERS resulta de la amplificación localizada del campo electromagnético en las proximidades de una nanoestructura metálica debido al acoplamiento entre la frecuencia de la radiación incidente y la de oscilación de los electrones libres de la superficie metálica (efecto de resonancia del plasmón de superficie). La aplicación de sustratos para SERS en el campo de los sensores químicos está experimentando un notable auge por sus siguientes atributos: capacidad de detección multiplexada (bandas vibracionales de distintas moléculas), elevada sensibilidad (gracias al empleo de nanoestructuras plasmónicas muy eficientes), alta velocidad de muestreo, coste comparativamente bajo y portabilidad (actualmente existen en el mercado espectrofotómetros Raman portables con suficiente resolución).

Concretamente, el desarrollo de estrategias de detección que permitan la identificación en tiempo real de cualquier amenaza de riesgo químico es crucial para prevenir, responder o mitigar sus efectos. La presión de vapor, estabilidad y toxicidad aguda de los agentes nerviosos son suficientemente altas para que una exposición a sus vapores sea letal en cuestión de pocos minutos. A modo de ejemplo, el nivel de concentración letal para gas Sarín es de 0.064 ppmV (0.38 mg·m⁻³) para una exposición de 10 min. En este contexto, la aplicación de SERS es desafiante ya que el efecto SERS es un fenómeno de superficie; es decir, sólo las moléculas de analito confinadas en las regiones donde se amplifica el campo electromagnético ó "hot spots" (a distancias de la nanoestructura plasmónica < 10 nm) van a ser detectadas. Por lo tanto, es necesario que las moléculas diana interactúen con la superficie metálica, y es aquí donde los fenómenos clásicos de fisosorción y quimisorción adquieren importancia.

En este trabajo, se describen los diferentes sustratos SERS que se han desarrollado en nuestro laboratorio para la detección de agentes neurotóxicos en fase gas a nivel de ppmV. En particular, se ha estudiado la detección de metilfosfonato de dimetilo (DMMP) como molécula modelo de la serie-G de agentes neurotóxicos. Los agentes neurotóxicos son, en general, difíciles de medir con Raman-SERS debido a su baja *cross-section* y pocos son los ejemplos que se pueden encontrar en literatura².

2. Experimental

Las medidas Raman-SERS en fase gas se realizaron dentro de una celda de gases (27 µL) donde se alimentan de manera continua los vapores de DMMP diluidos en N₂, que se generan con un tubo de permeación calibrado (2.5 ppmV). Las medidas se realizaron con un Alpha Raman 300 spectrometer de WITec acoplado a un microscopio confocal y un Raman portable BWTEK i-Raman Pro. En ambos equipos se utilizó el láser de 785nm. El tiempo de adquisición y la potencia fueron optimizadas para cada sustrato y la señal obtenida normalizada para su adecuada comparación (cts mW⁻¹ s⁻¹).

3. Resultados y discusión

La primera plataforma SERS se basa en el empleo de nanopartículas de oro estabilizadas con citrato (22 nm de diámetro) (AuNP@citrato) y electrostáticamente auto-ensambladas sobre un sustrato plano de Si/SiO₂ (Fig. 1A) modificado con un polielectrolito catiónico. La capa de citrato que recubre la partícula metálica actúa como trampa molecular de las moléculas de DMMP con las que interacciona mediante puentes de hidrógeno. Esta aproximación mostró un gran potencial en la detección en tiempo real debido a: su sencilla fabricación, reproducibilidad en su respuesta, alta sensibilidad (límite de detección teórico, LOD, 130 ppmV)³ y fácil reutilización mediante barrido con inerte a temperatura ambiente. La segunda plataforma utiliza una metodología análoga para la deposición de una monocapa de nanopartículas de AuNP@citrato sobre un espejo de plata metálica sobre estructuras fractales en Si que se propagan en 3D (Fig. 1B). Gracias a los *hot-spots* generados en las puntas de los fractales-3D, dos modos vibracionales del DMMP fueron identificados aumentando la sensibilidad de la plataforma⁴. La tercera aproximación fueron nanotriángulos de plata (AgPlates) autoensamblados sobre sustratos de grafito (Fig. 1C). Los principales beneficios de este sustrato SERS derivan del uso de Ag, metal con mayor factor de calidad que el Au y que interacciona directamente aunque de modo irreversible con el DMMP; y del bajo coste, versatilidad y flexibilidad de los sustratos de grafito. De este modo se obtuvo una huella completa del DMMP manteniendo la sensibilidad y reproducibilidad de sus predecesoras. La detección de DMMP con este sustrato se realizó usando un espectrofotómetro portable. En la cuarta plataforma sensible se han combinado las propiedades de adsorción de sílice mesoporosa con las propiedades plasmónicas de nanopartículas de Au. Para ello, semillas de oro, fueron ancladas y recrecidas sobre la superficie aminada de nanopartículas esféricas de MCM48 (Au@MCM48) (Fig. 1D). Posteriormente estas NPs se depositan por *spin-coating* sobre la superficie grabada de microchips de silicio que tras su sellado anódico son utilizados como dispositivos microfluídicos. Esta aproximación permite la pre-concentración y la detección simultánea de trazas de DMMP con las ventajas de una huella completa del compuesto lo que mejora la capacidad de reconocimiento, un menor LOD y un uso continuo del mismo mediante regeneración del sustrato por calentamiento a 200 °C. Esta plataforma también ha sido testada con un equipo Raman portable.

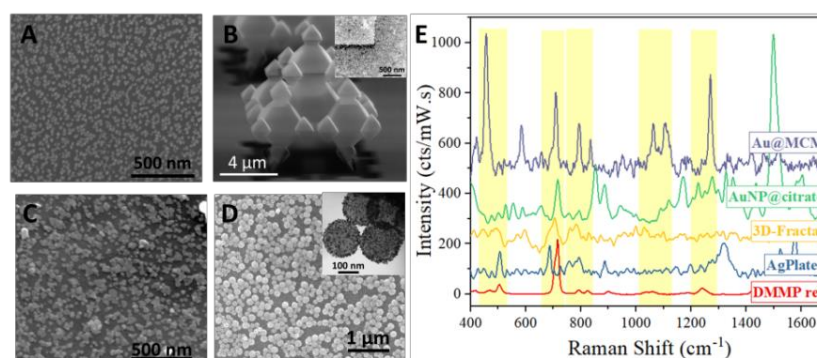


Figura 1. (A-D) Imágenes SEM de los diferentes sustratos SERS descritos: (A) AuNP@citrato sobre sustrato plano de Si/SiO₂; (B) y sobre estructuras fractales-3D con espejo de Ag. Inserto: parte superior de una punta del fractal; (C) AgPlates sobre sustrato de grafito.; (D) Au@MCM48 sobre la cavidad de microchip de Si. Inserto: imagen TEM de las nanopartículas. (E) Espectros SERS de DMMP obtenidos con los cuatro sustratos estudiados y comparados con el espectro normal Raman de DMMP puro (líquido).

4. Conclusiones

Los cuatro diferentes sustratos SERS desarrollados han permitido la detección en fase gas de 2.5 ppmV del simulante de agentes neurotóxicos. La metodología de trabajo puede ser extrapolada a cualquier otro tóxico industrial. De entre ellos destaca la plataforma basada en nanopartículas Au@MCM48 por su elevada sensibilidad (dada su mayor superficie específica de adsorción), su selectividad (proporciona huella vibracional completa) y su carácter reutilizable.

Referencias

- [1]. A. Hakonen, et al. *Analytica chimica acta*, 2015; 893, 1-13.
- [2]. N. Taranenko, et al. *Raman Spectroscopy*, 1996; 27: 379.
- [3]. M. Lafuente, et al. *Sensors and Actuators B*. 2018; 267: 457.
- [4]. M. Lafuente, et al. *Micromachines*. 2018; 9: 60.

O.3B.5

Design and fabrication of μ -preconcentrators for chemical warfare agents sampling at trace levelF. Almazán^{1,2}*, M. Lafuente^{1,2}, L. Val^{1,2}, M.A. Urbiztondo^{1,3}, J. Santamaría^{1,2}, M.P. Pina^{1,2}¹ Institute of Nanoscience of Aragon, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain² Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, Spain³ Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, Zaragoza, Spain

*Autor principal: feralm@unizar.es

1. Introduction

Terrorist attack using Chemical Warfare Agents (CWAs) constitutes one of the most feared threat in Homeland Security. Most CWAs are odorless, colorless, highly persistent, volatile and lethally even at very low concentration. Particularly, G-Series Nerve agents, which includes sarin and soman gas, have been used against civilian population in shocking terrorist attacks. Sarin gas, agent GB, is the only G agent for which sufficient human data are available to directly derive acute exposure guideline levels. The results of Sarin vapor exposure studies conducted with human volunteers indicate that the threshold for miosis and other minimal toxic effects falls in the range of 0.05-0.5 mg/m³ for 10 – 30-minute (min) exposures¹.

Since the potential threat that CWAs constitute against the population, many efforts have been dedicated to its early detection. This challenging task involves the ability to identify traces of hazardous gases in a reasonable span of time and with enough anticipation to safely intervene. In order to improve limit of detection of available equipment, one common solution is to implement a preconcentration-sorption unit upstream the detector. During the preconcentration stage, the target compounds present in the sampling volume are being adsorbed by the sensitive material – adsorbent – in a set lapse of time and finally released in a short pulse of concentrated gas by desorption at high temperature. In this work, we review our progress in the design and fabrication of novel microfluidic devices coated with a wide range of traditional and novel adsorbents – zeolites, mesoporous materials, metal-organic frameworks, polymeric films – as well as proper coating techniques for each case – spin-coating, layer-by-layer synthesis, electrosynthesis, in-situ hydrothermal synthesis, in-situ polymerization. The preconcentration performance of the as-developed microdevices has been assessed for dimethyl methylphosphonate (DMMP), nerve agent surrogate, at ppmV level. Finally, although the presented microdevice can be integrated in any available equipment, we aim for the integration on a custom, self-developed microcantilever array detector².

2. Experimental

The microdevices consist on an open microchannel of 5 mm x 33 mm and 20 to 40 μ m depth. Our fabrication process, as previously described³, involves the anisotropic wet etching of a microchannel on undoped <100>-oriented, polycrystalline Si wafer. The adsorbent material is deposited according its nature (Table 1). Traditional strategies – spin-coating of nanoparticles suspension– as well as novel approaches have been explored, such as: in-situ synthesis (hydrothermally o electrochemically assisted), layer-by-layer synthesis or *in-situ* UV polymerization of ionic liquid moieties. Lastly, the microdevice is sealed either by anodic bonding or by gluing using a thermal resistive silicone (Silcoset 158, ACC Silicones) to a Borofloat wafer. Inlet/outlet ports are mechanized by sand blasting and fused silica capillaries are inserted on high temperature silicone septum glued to the inlet/outlet ports.

3. Results

The thickness of the adsorbent coatings varies from 1 to 5 μ m, which maximizes exposed surface – sorbent volume ratio, reduces mass transfer limitations and thus improving gas-solid contact. The sorption

performance of the μ -preconcentrators was assessed for 162 mg/m³ DMMP in a dry N₂ stream and results were compared with those reported in literature for commercial adsorbents in fixed-bed configurations^{4,5} (Figure 1). All of the materials tested in our work exhibit higher DMMP sorption capacity than commercial reported materials. In general, MOF type materials present the highest capacity; but MOF-5 is clearly outstanding due to its hydrophobic character and high thermal stability⁶.

Table 1. The μ -preconcentrators studied in this work.

Adsorbent	Coating technique	BET Surface (m ² /g)	Layer thickness (μm)	Adsorbent mass (μg)
Silicalite	<i>In situ</i> synthesis ³	334	4.0	1184
MCM-48	Spin coating	1233	2.8	527
HKUST-1	Electrosynthesis ⁷	1800	4.7	113
MOF-5	Layer by layer ⁸	1200	0.8	17
ZIF-8	Atomic layer deposition of metal precursor and synthesis ⁹	1986	1.0	51
Poly(ionic liquid)	<i>In situ</i> polymerization	-	4.6	1270

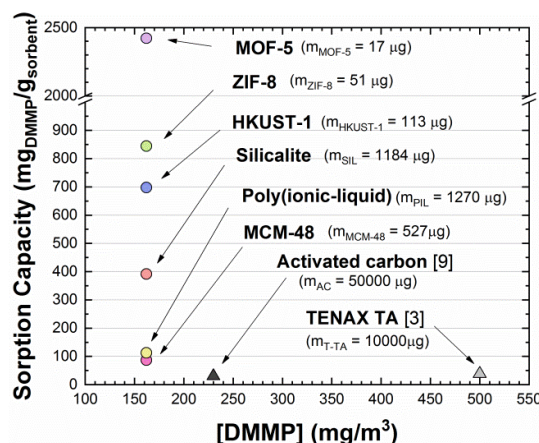


Figure 1. Equilibrium sorption capacity of developed microdevices and commercial adsorbents.

4. Conclusion

Herein, we have highlighted the wide range of possibilities of integration of very different sorbents/solvents in our sampling microdevice. Since most of these materials are fairly novel, the traditional fabrication process has been adapted for a straightforward incorporation of the functionalization step. Such fabricated devices have been validated for CWA adsorption, leading in higher sampling performance than traditional counterparts. Although we have focused on homeland security application, the true potential of our devices lies on their versatility and vast possibilities of combinations between selective sorbent and target molecule.

References

- [1]. US EPA, O. Agent GB (Sarin) Results - AEGL Program. Accessed on March 2019.
- [2]. M.P. Pina et al., *IEEE Sens. J.* 2016; 16: 3435–3443.
- [3]. F. Almazán et al., *J. Micromechanics Microengineering*. 2016; 26.
- [4]. Q. Han, L. Yang, Q. Liang and M. Ding, *Carbon*. 2017; 122: 556–563.
- [5]. A.T. Vu, K. Ho and C.H. Lee, *Chem. Eng. J.* 2016; 283; 1234–1243.
- [6]. F. Almazán et al., *2nd European Conference on Metal-Organic Frameworks & Porous Polymers*. 2017.
- [7]. A. Bossche et al. *Small*. 2017; 13: 1604150.
- [8]. A. Bétard, S. Wannapaiboon and R.A. Fischer, *Chem. Commun.* 2012: 48, 10493–10495.
- [9]. M. Drobek et al., *J. Memb. Sci.* 2015: 475, 39–46.

3B. MATERIALES – MEDIO AMBIENTE



PÓSTERES

P.3B.1**Production of physically activated biochars from wheat straw-derived biochars: Effect of activation pressure on their textural properties**

C. Di Stasi*, G. Greco, M. Videgain, B. González, J.J. Manyà

Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Technological College of Huesca, University of Zaragoza, Huesca, Spain

*Autor principal: christiandistasi@unizar.es**1. Introduction**

Activated carbons are characterized for being highly porous materials with a large surface area. These structural properties make these materials ideal for being used in several fields, such as energy production, catalysis, and gas or liquid cleaning processes, among others. However, its production usually involves expensive processes; arch discharge¹, vapor deposition², and carbonization of synthetic polymers³ are some of them. This is the reason why it is necessary to find an alternative and cheaper way to produce these activated carbons. One possibility is the use of biochar, the solid fraction derived from the pyrolysis of a biomass, as precursors. Although pristine biochar is usually characterized by a low value of specific surface area, which is generally characterized by the presence of narrow micropores, there is a possibility to increase its surface area and get a proper pore size distribution through an activation process⁴. This activation could be carried out through different ways. In this work, wheat straw derived biochars produced in a bench-scale fixed bed reactor, were physically activated to improve their specific surface area and pores size distribution. Despite the fact that a number of previous studies have focused on the physical activation of biochar^{5,6}, there is no research on the effect of the operating pressure⁷. Therefore, the specific aim of this work is to study the effect of the operating pressure on the resulting surface area and pore size distribution of wheat straw-derived activated biochars.

2. Experimental setup

Wheat straw-derived biochar was produced using a bench-scale fixed-bed reactor. Details regarding the pyrolysis device are available elsewhere⁸. Slow pyrolysis (at an average heating rate of 5 °C min⁻¹) was conducted at a highest temperature of 500 °C, a soaking time at this temperature of 60 min, and a gas residence time of around 100 s. The produced raw pellet-shaped biochars were then crushed and sieved to obtain particle sizes within the range of 0.212–1.41 mm. During physical activation, around 20 g of biochar is heated up to 800 °C in a fixed-bed reactor placed within a tubular furnace (model EVA 12/300 from Carbolite Gero, UK) under pure N₂ atmosphere. Once this temperature is reached, the inlet gas stream is switched from N₂ to pure CO₂. With the aim of studying the effects of the absolute pressure on the textural properties of the obtained materials, activation runs at 0.1, 0.5 and 1.0 MPa will be conducted. Furthermore, three different activation times (30, 45 and 60 min at 800 °C under CO₂) will be tested to obtain different extents of gasification (i.e., burn-off degrees). N₂ and CO₂ adsorption isotherms, performed at –196 °C and 0 °C, respectively, will be used to determine the specific surface area and pore size distribution of both raw and activated biochars.

3. Results and discussion

The physical activation runs at 0.1 MPa have already been done. From the main textural properties of activated biochars at 0.1 MPa (see Table 1), it can be seen that the non-activated biochar exhibited a very low specific surface area. In addition, an activation process at mild conditions (burn-off = 15 %) seems to be enough to develop a relatively high surface area (455 m² g⁻¹). A further increase in the burn-off degree leads to higher surface areas, which mainly contain micropores. For physical activation at 0.1 MPa, the largest

surface area ($S_{BET} = 815 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) was obtained for the activated biochar having the highest degree of burn-off (40%).

Table 1. Surface area and pore volume of the produced activated carbons and non-activated biochar.

Burn-off (%)	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)		Specific pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)			
	S_{BET}^1	S_{BET}^2	V_t^1	V_{mic}^1	$V_{mic} (<0.7 \text{ nm})^2$	V_{mes}^1
N.A ³	2	72	ND	ND	0.023	ND
15	455	351	0.196	0.145	0.141	0.010
30	637	414	0.283	0.234	0.140	0.018
40	815	440	0.366	0.306	0.151	0.024

¹ Determined from N_2 adsorption data at -196°C .

² Determined from CO_2 adsorption data at 0°C .

³ Non-activated biochar.

4. Conclusions

The preliminary results obtained during the first stage of this work are very promising, since a high increase in specific surface area and microporosity were obtained. During the next stage of the study, physical activation at 0.5 and 1.0 MPa will be carried out and the main results will be presented during the course of the conference.

References

- [1]. O. Volotskova, I. Levchenko, A. Shashurin, Y. Raitses, K. Ostrikov, M. Keidar, *Nanoscale*. 2010; 2: 2281–2285.
- [2]. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science*. 2009; 324: 1312–1314.
- [3]. Z. Yang, J. Shen, N. Jayaprakash, L.A. Archer, *Energy Environ. Sci.* 2012; 5: 7025–7032.
- [4]. W.-J. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, *Chem. Rev.* 2015; 115: 12251–12285.
- [5]. R. Azargohar, A.K. Dalai, *Microporous Mesoporous Mater.* 2008; 110: 413–421.
- [6]. C.F. Chang, C.Y. Chang, W.T. Tsai, *J. Colloid Interface Sci.* 2000; 232: 45–49.
- [7]. M. Malekshahian, J.M. Hill, *Energy and Fuels* 2011; 25: 5250–5256.
- [8]. G. Greco, M. Videgain, C. Di Stasi, B. González, J.J. Manyà, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018; 136: 18–26.

P.3B.2

Interaction between surfactants and silica nanoparticles in aerobic biodegradation processes

M. Lechuga*, M. Fernández-Serrano, J.A. Morales, A. Fernández-Arteaga

Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences, University of Granada, Campus Fuentenueva s/n. 18071 Granada. Spain

*Autor principal: nlvillen@ugr.es

1. Introduction

Silica nanoparticles are subject of great scientific interest in recent years^{1,2}. The special properties of particles of colloidal size (1 nm up to several tens of micrometers) and the advantages they offer in the processes associated with detergency, have led to their increasing use in detergent products for many different uses. Several detergent formulations containing silica particles have been patented^{3,4}.

In this work the aerobic biodegradation of solutions containing hydrophilic fumed silica nanoparticles of different size (7 nm and 12 nm), anionic surfactant (ether carboxylic acid) and a non-ionic surfactant (alkyl polyglucoside) were evaluated. The interfacial and adsorption properties during the biodegradation process were also evaluated. This work discusses the adsorption of surfactant onto particle surface and evaluate the effects of silica particles on the surface tension, interfacial tension and biodegradation of these anionic and non-ionic surfactants. Ultimate aerobic biodegradability was screened by means of dissolved organic carbon determinations at different initial surfactant and nanoparticles concentrations. The ultimate biodegradation was studied at different initial concentrations below and above the CMC. The increasing concentration of surfactant from 25 to 50 mg/L resulted in a decrease in the relative maximum mineralization for both types of nanoparticles and surfactants. As result, it is obtained that silica particles reduce biodegradability of mixtures anionic-non ionic surfactants solutions, being this effect more pronounced for nanoparticles of smaller size.

2. Materials and methods

Two types of hydrophilic fumed silica nanoparticles (Aerosil 380 and Aerosil 200) were used. Both nanoparticles were supplied by Evonik Industries AG (Essen, Germany). Table 1 shows some physico-chemical properties of nanoparticles used in this study. Zeta potential (ZP) of nanoparticles was measured in Milli-Q® water using Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, United Kingdom). Both nanoparticles have amorphous structures and are approximately spherical in shape as observed in TEM images. TEM analyses were performed by ultra-high resolution scanning 94 transmission electron microscope (S/TEM) and high-angle annular dark-field imaging 95 (HAADF) FEI TITAN G2 60-300.

Table 1. Physico-chemical properties of silica nanoparticles.

Name	Abbreviation	D _m , nm	S, m ² /g	d, g/L	pH value	ZP, mV
Aerosil® 380	A380	7	380 ± 30	50	6.24-6.72	-36.0 ± 2.27
Aerosil® 200	A200	12	200 ± 25	50	6.14-6.54	-25.5 ± 1.89

Two commercial surfactants and a binary mixture (1:1) of them were tested: a non-ionic surfactant alkyl polyglucoside (APG) manufactured by Henkel KgaA (Düsseldorf, Germany) and provided by Sigma-Aldrich (St.

Louis, MO, USA) and an anionic surfactant ether carboxylic acid (EC) supplied by KAO Corporation (Tokyo, Japan). Surface tension and interfacial tension measurements were determined for surfactants and nanoparticles. Also, surface tension and interfacial tension were determined during the biodegradability test. Surface tension measurements were measured at 25°C using the Wilhelmy Plate Method (BS EN 14370:2004) with a Krüss K11 tensiometer equipped with a 2-cm platinum plate (Krüss GmbH, Hamburg, Germany). The biodegradation tests were carried out according to the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) 301 E test, which is based on the removal of organic compounds measured as dissolved organic carbon (DOC)⁵. Adsorption tests were carried out measuring the surface tension and interfacial tension with time when a solution of the surfactants is in contact with nanoparticles.

3. Results and Discussion

When comparing the influence of the size of the nanoparticles on the biodegradability it is observed that the larger particles cause an increase of the biodegradability independently of the character of the surfactant (Fig. 1). To corroborate this fact the following parameters, which are characteristic of the biodegradation profiles were evaluated: latency time (t_L), half-life time ($t_{1/2}$), mean biodegradation rate (V_M), percentage of primary biodegradation reached at the end of the assay (B) and mineralization (Min).

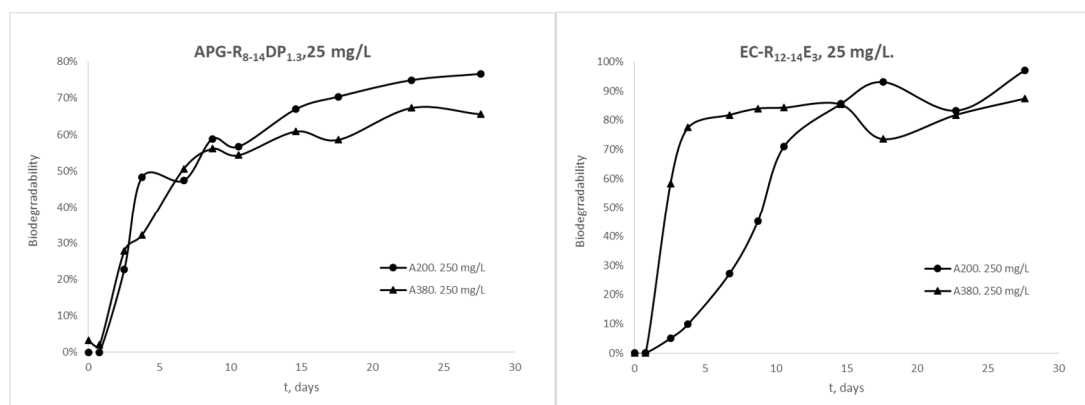


Figure 1. Time course of the ultimate biodegradation at different size of nanoparticles.

4. Conclusions

Results show in general that the presence of nanoparticles decreases biodegradability, the higher nanoparticles concentration the lower biodegradability is. The surface and interfacial tension is approximately constant during the adsorption tests independently of the character of the surfactant and the size of the nanoparticles. In the adsorption tests, the results indicate that the contribution of the abiotic process in the degradation of the surfactant can be neglected even in the presence of nanoparticles. It is observed that in presence of surfactants-nanoparticles in the adsorption tests, the surface and interfacial tension is lower for the larger nanoparticles. If several adsorption experiments are compared according to the surfactant character, it is observed that the interfacial and surface tension is lower for the anionic surfactants even in the presence of nanoparticles.

References

- [1]. I.I. Slowing, J.L. Vivero-Escoto, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin, *J. Mater. Chem.* 2010.
- [2]. V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, *Adv. Drug Deliv.* 2013.
- [3]. B. Orlich, B. Richtee, T. Plantenberg, 2007; Patent US20070256251. Washing and cleaning products comprising immobilized active ingredients. Henkel KGaA, Germany.
- [4]. N.P. Sommerville, 2013; Patent CA 2696324C. Process for making a detergent composition. Procter and Gamble, EEUU.
- [5]. OCDE (2001). OECD Environmental Health and Safety Publications. Series on Testing and Assessment. Nº 27. Guidance document on the use of the harmonised system for the classification of chemicals which are hazardous for the aquatic environment, OCDE. Paris. Francia.

P.3B.3

Nanocristales laminares de MIL-53(Al) en membranas mixtas de PDMS para separación de CO₂/N₂ y CO₂/CH₄A. Perea-Cachero¹, J. Sánchez-Láinez¹, B. Zornoza², E. Romero³, C. Téllez¹, J. Coronas^{1*}¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) e Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Zaragoza, España² Grupo de Combustión y Gasificación, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza, España³ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Zaragoza, España

*Autor principal: coronas@unizar.es

1. Introducción

En los últimos años ha aumentado de forma notable el interés por los MOF, unos compuestos organometálicos llamados así por sus siglas en inglés (*metal-organic frameworks*). Los MOF nacen de la combinación de iones o clústeres metálicos y moléculas orgánicas a través de enlaces de coordinación, dando origen a estructuras uni-, bi- o tridimensionales (1D, 2D o 3D) caracterizadas por poseer una elevada porosidad¹. Aunque esta es su propiedad más conocida, no es la única, puesto que además cuentan con un rango amplio de tamaños de poro², altas estabilidades mecánica y térmica y flexibilidad estructural³. Entre los MOF flexibles destaca el denominado MIL-53 (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*), cuyo volumen de celdilla unidad depende de la molécula contenida en sus poros⁴.

En este trabajo se obtienen nanocristales laminares de MIL-53(Al) (con Al como metal) a partir de varios tratamientos en agua en diferentes condiciones (temperatura ambiente, 60 °C, agitación, ultrasonidos, reflujo) de una mezcla de MIL-53(Al) y MIL-68(Al). Con los nanocristales 2D y el polímero poli(dimetilsiloxano) (PDMS) se preparan membranas de matriz mixta (MMM) sobre poliimida P84®. Los resultados de separación de las mezclas de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ indican una mejora de la permeoselectividad al emplear las MMM de nanocristales 2D respecto a las membranas de microcristales de MIL-53(Al).

2. Experimental

La deslaminación del producto que resultó ser una mezcla de MIL-53(Al) y MIL-68(Al) produjo nanocristales 2D de MIL-53(Al). Esta deslaminación se llevó a cabo mediante tres tratamientos en agua: ultrasonidos, agitación y reflujo.

Las membranas de MOF se fabricaron filtrando a vacío una dispersión de PDMS y nanoláminas de MIL-53(Al) o nanocristales de MIL-53(Al) activado (MIL-53(Al)np) sobre soportes circulares de poliimida P84®.

Los experimentos de separación de gases se llevaron a cabo por el método Wicke-Kallenbach. Al módulo que contenía la membrana se alimentaron a 3 bar mezclas de gases de CO₂/CH₄ al 50/50 % y CO₂/N₂ al 10/90 % en volumen. En el lado del permeado se introdujo una corriente de barrido de He a 1 bar.

3. Resultados y discusión

La inmersión en agua de una mezcla de MIL-68(Al) y MIL-53(Al) se produjo en distintas condiciones (agitación, reflujo, ultrasonidos, temperatura ambiente, 60 °C). La caracterización de los productos desveló que los tratamientos en agua provocaban la deslaminación de los cristales con forma de aguja del material MIL-68(Al)/MIL-53(Al), formándose nanoláminas de MIL-53(Al). Con los nanocristales 2D de MIL-53(Al) se prepararon MMM con PDMS soportadas sobre poliimida P84® mediante filtración a vacío. Se prepararon de forma similar una membrana sin carga de MOF y otra con microcristales de MIL-53(Al)np. La filtración a vacío causó que el PDMS penetrara en el soporte de poliimida, sellando sus defectos (Figura 1). Las MMM se aplicaron en la separación de las mezclas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂, mejorando la selectividad conseguida con las

membranas sin MOF y con microcristales de MIL-53(Al)np. No obstante, la permeación fue menor que la de la membrana sin MOF, pero mayor que la de la MMM de MIL-53(Al)np. Las cadenas poliméricas del PDMS penetraron en los poros exteriores de los cristales (2D y 3D) de MIL-53(Al), bloqueándolos parcialmente. Los microcristales de MIL-53(Al)np se encontraban orientados con sus canales 1D paralelos y/o a 45° de la superficie del soporte de poliimida, obstaculizando el flujo de gas. La permeación de las MMM preparadas con los nanocristales 2D fue coherente con la disposición preferencial paralela al soporte de las nanoláminas, con sus poros alineados con la dirección del flujo, favoreciendo el transporte selectivo del gas.

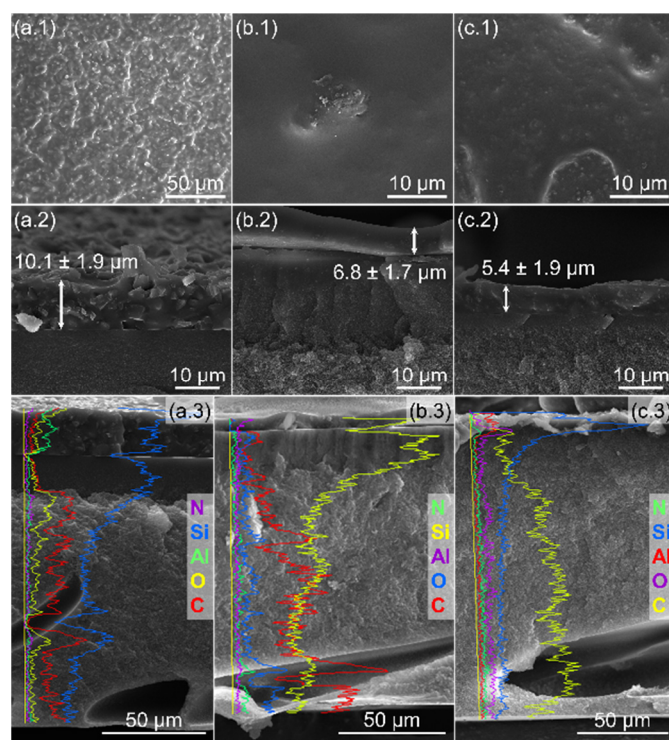


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie (1), sección transversal (2) y líneas de composición (3) de las MMM de MIL-53(Al)np (a) y de nanocristales 2D de MIL-53(Al) obtenidos en agua con agitación (b) y reflujo (c).

4. Conclusiones

La mejora en la eficiencia de las MMM preparadas con los nanocristales laminares de MIL-53(Al) se atribuye no solo a la morfología y orientación de los cristales, sino al conjunto de varios factores, como el uso del MOF MIL-53(Al), que mejora la solubilidad del CO₂ en las membranas por sus propiedades de adsorción, la microporosidad del material, el fenómeno de bloqueo de los poros y el soporte de poliimida perfectamente sellado con PDMS y cubierto uniformemente con cristales de MOF envueltos en PDMS. En el campo de las MMM, los MOF 2D crean la posibilidad de producir membranas delgadas con una cantidad mínima de material, además de aumentar la eficacia de la separación.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), FEDER (MAT2016-77290-R), Fondo Social Europeo (ESF) y Diputación General de Aragón (DGA, T43_17R). Asimismo, A. P.-C. y J. S.-L. muestran su agradecimiento a la DGA y al Ministerio de Educación, respectivamente, por sus becas predoctorales.

Referencias

- [1]. P. Amo-Ochoa, F. Zamora, *Coord. Chem. Rev.* 2014; 276: 34-58.
- [2]. G. Yilmaz, A. Ozcan, S. Keskin, *Mol. Simul.*, 2015; 41: 713-726.
- [3]. M. Shah, M.C. McCarthy, S. Sahdeva, A.K. Lee, H.K. Jeong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012; 51: 2179-2199.
- [4]. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Ferey, *Chem. – Eur. J.* 2004; 10: 1373-1382.

P.3B.4

A versatile one-pot procedure to synthesize metallic nanoclustersR. Manno¹, V. Sebastian^{1,2}, R. Mallada^{1,2}, J. Santamaría^{1,2*}¹ Nanoscience Institute of Aragon and Chemical and Environmental Engineering Department, University of Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain² Networking Research Center CIBER-BBN, 28029 Madrid, Spain*Autor principal: jesus.santamaria@unizar.es**1. Introduction**

Metallic clusters present a size smaller than 2nm, comparable with Fermi wavelength of electrons. The main consequence of size reduction is an increase in the percentage of atoms distributed on the external surface, responsible for an extraordinary improvement of catalytic behavior¹. Unfortunately, the tendency to agglomerate strongly affects their stability. For this reason, a good alternative may be the deposition of the clusters over a non-catalytic support, such as a mesoporous substrate². In this work, we report an innovative procedure to synthesize clusters of Ag, Pd and Cu directly into the channels of mesoporous SBA 15.

2. Experimental

For the synthesis of SBA 15 and its subsequent amine-grafting we adopted the protocol reported by Uson et al.³ The mesoporous substrate impregnated by precursors was injected in a quartz tube. Polyacrylic acid dispersed in water was combined with different metallic salts, acting both as reducing agent and ligand⁴. The external surface of the reactor was surrounded by ice water. In this way, microwave irradiation heated the reagents, promoting the synthesis of clusters. The ice water, transparent to microwave, rapidly reduced the temperature, avoiding further growing. The particles were subsequently centrifuged in water and dried at 70 °C overnight.

3. Results and discussion

The procedure adopted allowed to obtain clusters, smaller than 2nm, homogeneously distributed over the inner channels of SBA 15, as clearly reported in TEM images of figure 1. Furthermore, N₂ adsorption analysis confirmed that the mesoporous substrate still presented a pore diameter higher than 7nm, without pore obstruction. This aspect guaranteed the entrance of several molecules into the channel to perform different catalytic reactions.

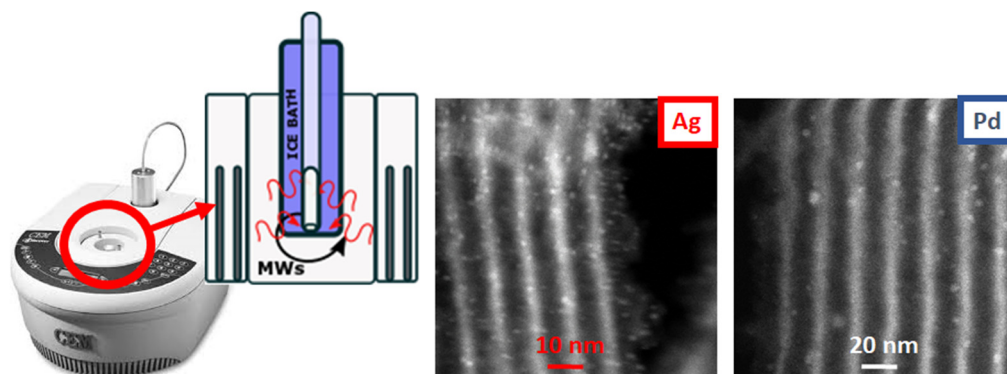


Figure 1. Reactor Design and TEM images for Ag and Pd clusters deposited over SBA 15.

The setup presented a high versatility, guaranteeing excellent results with all the metals analyzed. However, different parameters influenced the distribution of the catalysts, such as pH value, metallic precursor and the concentration of polyacrylic acid. For example, in the case of Pd nanoclusters, an increase of three times of molar fraction of PAA generated agglomerations of clusters. Their dimensions, bigger of the pore channels, blocking their homogeneous distribution over the substrate, as reported in Figure 2. On the other hand, a decrease of PAA to 33 μM allowed to obtained well dispersed metallic clusters over the entire surface of porous substrate.

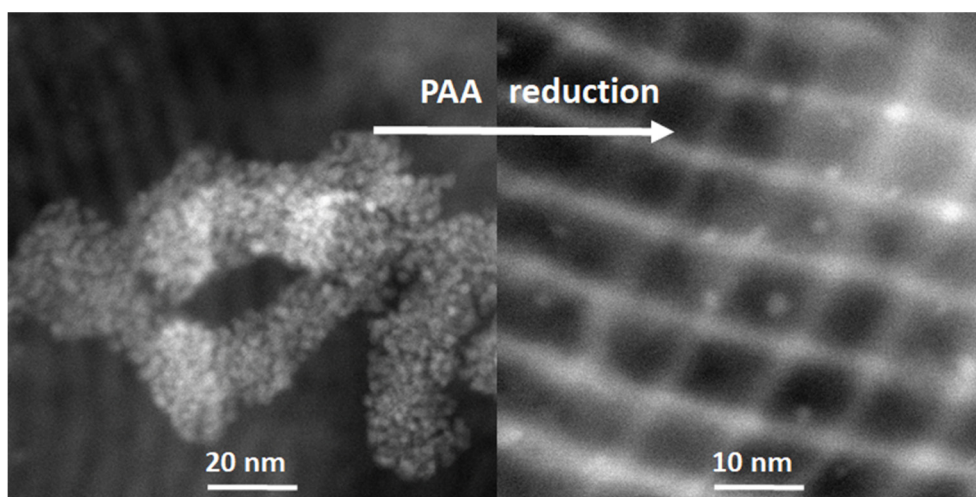


Figure 2. Pd clusters distribution at different concentration of PAA, 96 μM on the left and 33 μM on the right.

4. Conclusions

An innovative and versatile one-pot procedure was adopted for the synthesis of several metallic nanoclusters directly into a mesoporous substrate. The clusters synthesized presented a narrow size distribution. The combination of microwaves and a fast cooling strongly reduced following aggregation of the clusters, electrostatically fixed both over the internal and the external surfaces of the support. Furthermore, the effects of PAA concentration on the agglomeration of the clusters were evidenced.

Acknowledgments!

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 721290. This publication reflects only the author's view, exempting the Community from any liability. Project website: <http://cosmic-etn.eu/>.

References

- [1]. K.-H. Meiwes-Broer, Metal Clusters at Surfaces -Structure, Quantum Properties, *Physical Chemistry*. 2000.
- [2]. S. Singh, R. Kumar, H.D. Setiabudi, S. Nanda, and D.V.N. Vo, *Appl. Catal. A Gen.* 2018; 559: 57–74.
- [3]. L. Uson et al., *Catal. Commun.* 2017; 100: 93–97.
- [4]. Y. Tao, Y. Lin, Z. Huang, J. Ren and X. Qu, *Talanta*. 2012; 88: 290–294.

P.3B.5

Síntesis de sorbentes plasmónicos para su aplicación en detección de trazas en fase gas mediante SERS

E. Bernad^{1,2,3}, M. Lafuente^{1,2,3}, F. Almazán^{1,2,3}, M. Urbiztondo^{1,2,3,4}, M.P. Pina^{1,2,3*}, R. Mallada^{1,2,3}

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

² Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, Zaragoza, España.

⁴ Centro Universitario de la defensa (CUD), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*Autor principal: mapina@unizar.es

1. Introducción

La espectroscopía Raman SERS (del inglés Surface Enhanced Raman Spectroscopy) aprovecha la denominada resonancia del plasmón de superficie (SPR) de nanoestructuras metálicas para aumentar la intensidad de la respuesta Raman del analito de interés. La aplicación de sustratos SERS en el campo de los sensores químicos está experimentando un notable auge por sus siguientes atributos: capacidad de detección multiplexada (bandas vibracionales de distintas moléculas), elevada sensibilidad (gracias al empleo de nanoestructuras plasmónicas muy eficientes), alta velocidad de muestreo, coste comparativamente bajo y portabilidad (actualmente existen en el mercado espectrofotómetros Raman portables con suficiente resolución). A pesar del progreso alcanzado en la fabricación de sustratos SERS, su aplicación a la detección de trazas en fase gas es desafiante ya que el efecto SERS es un fenómeno de corto alcance, es decir, sólo las moléculas de analito a distancias de la nanoestructura plasmónica < 10 nm, van a ser detectadas. Este trabajo describe una de las estrategias propuestas en nuestro laboratorio y que se basa en el empleo de sorbentes plasmónicos con estructura core-shell constituidos por sílice mesoporosa tipo MCM48 decorada con nanopartículas de oro. El objetivo que se persigue es una combinación sinérgica de ambas propiedades: i) elevada superficie específica para adsorción de vapores en ausencia de control difusional proporcionada por la sílice mesoporosa; e ii) intensa resonancia del plasmón de superficie (SPR) proporcionada por nanopartículas de Au de tamaño adecuado ancladas en su superficie externa.

2. Experimental

La síntesis de las partículas core-shell MCM48-Au se fabrican siguiendo un protocolo que envuelve 5 de etapas. En primer lugar, se lleva a cabo la síntesis de partículas esféricas de sílice mesoporosa, siguiendo un protocolo conocido¹. A continuación, se procede a la funcionalización de su superficie con grupos amino terminales². Por otro lado, se lleva a cabo la síntesis de semillas de oro³ (dp = 4nm) utilizando H₂AuCl₄, como precursor de oro, y cloruro de tetrakis (hidroximetil) fosfonio (THPC), como agente reductor y estabilizante de las nanopartículas. En tercer lugar, se procede al anclaje de las nanopartículas de oro a la superficie de la sílice funcionalizada (MCM48SAu). Por último, se recrecen estas semillas de oro⁴ durante 50 min hasta alcanzar un tamaño de 15 ± 3 nm (MCM48SAuR) para aumentar la intensidad de SPR (λ = 558 nm) y por ende, su respuesta en Raman-SERS. La última etapa de recrecimiento es crítica, ya que lo interesante es tener un tamaño lo suficientemente grande para intensificar el SPR pero sin llegar a la coalescencia de NPs adyacentes que obstruyan y/o dificulten la adsorción y difusión de los vapores en la superficie de la MCM48. Como sustrato rígido para inmovilizar el sorbente plasmónico se utilizó un soporte Si/SiO₂ de 3 mm x 3 mm. Sobre este se depositaron las partículas core-shell MCM48-Au mediante un protocolo de espineado de una disolución etanólica al 0.15 % wt.

El equipo Raman utilizado es un Alpha Raman spectrometer de WITec que combina el espectrómetro Raman con un microscopio óptico confocal de alta resolución. Las medidas se realizaron con la línea láser de

633 nm, potencia de 0.06 mW, tiempos de adquisición de 1 s y el objetivo del microscopio de 20x. La respuesta SERS de los sustratos se caracteriza utilizando la molécula del cromóforo rodamina 6G (R6G) como patrón. Para ello, los sustratos se incubaron en una disolución 1 μM de R6G durante 12 h y tras su secado fueron medidos. Las medidas Raman-SERS se realizaron sobre áreas de $250 \times 150 \mu\text{m}$ en las cuales se monitoriza la intensidad de la banda a 1510 cm^{-1} característica de la R6G. El parámetro utilizado en este trabajo para evaluar la respuesta SERS es la ganancia SERS, que expresa el aumento promedio de la respuesta Raman obtenida con el sustrato SERS, respecto a la medida Raman en condiciones normales.

3. Resultados y discusión

Los espectros mostrados en figura 1A indican que las nanopartículas esféricas de MCM48 han sido aminadas. Por otro lado, en la figura 2 se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de disoluciones de MCM48 aminada y semillada antes (MCM48SAu) y después del recrecimiento del oro (MCM48SAuR). Se observa cómo se acentúa el SPR tras la etapa de recrecimiento en consonancia con el tamaño de las NPs de Au observado por TEM. La figura 1B muestra los espectros SERS promedio de la R6G en cada una de las áreas medidas. La intensidad media para el pico a 1510 cm^{-1} fue de $20900 \pm 3433 \text{ cts mW}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (16 % SD), lo que se traduce en una ganancia SERS de 1.6×10^8 .

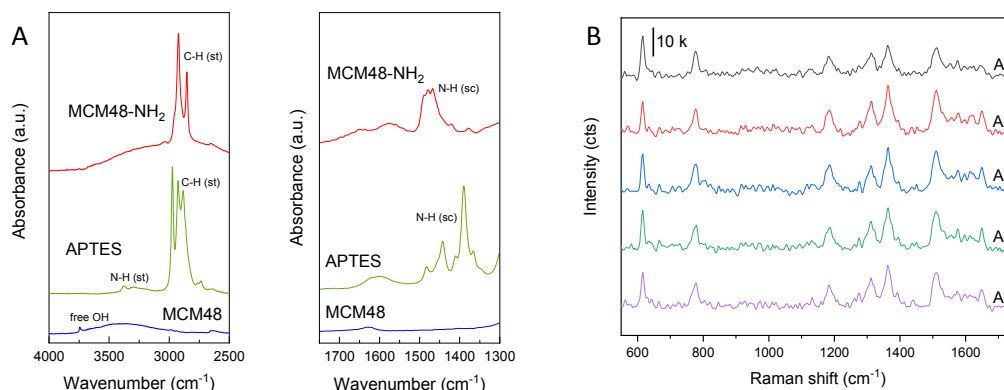


Figura 1. A: Espectro FTIR de MCM48, MCM48-NH₂ y APTES(puro en estado líquido). B: espectro SERS de R6G en MCM48SAuR.

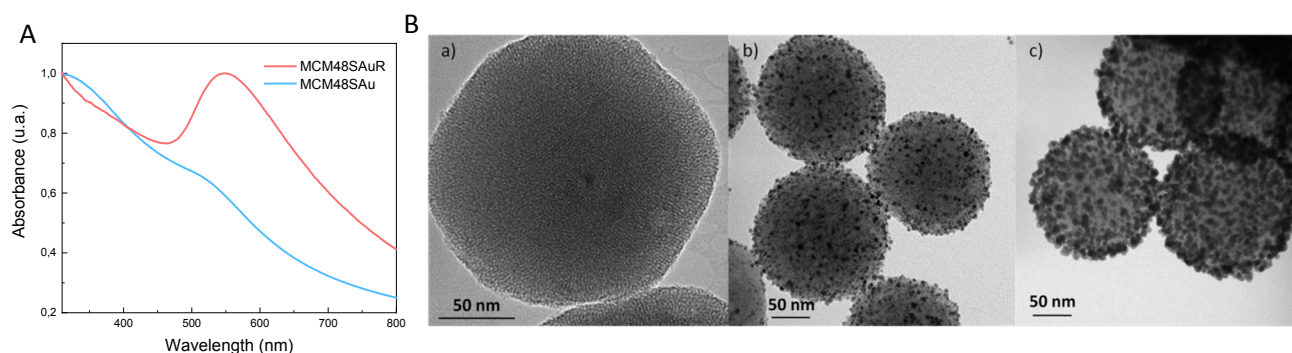


Figura 2. A: espectro UV-Vis de MCM48SAu y MCM48SAuR. B: imágenes de TEM; a) MCM48, b) MCM48SAu; c) MCM48SAuR.

4. Conclusiones

El protocolo de síntesis descrito de sorbente plasmónico MCM48-Aues reproducible y conduce a un SPR localizado en 558 nm. La actividad en Raman-SERS de los sustratos SERS preparados por espineado del sorbente plasmónico es similar a la descrita en la literatura; de ahí que se estén estudiando para detección SERS de agentes neurotóxicos en fase gas.

Referencias

- [1]. T.-W. Kim, *Chemistry of Materials*. 2010; 22 (17): 5093–5104.
- [2]. H. Nigar, *AIChE Journal*. 2016; 62 (2): 547–555.
- [3]. D.G. Duff, *Langmuir*. 1993; 9 (9): 2301–2309.
- [4]. L. Gomez, *Journal of Materials Chemistry*. 2012; 22 (40): 21420.

P.3B.6

Revalorización del PET Opaco en materiales innovadores.

C. Yus-Argón^{1,2*}, V. Sebastián^{1,2}, S. Irusta^{1,2}, E. Matxinandarena³, A. Mugica³, M. Zubitur⁴, A.J. Müller^{3,5}

¹ Department of Chemical and Environmental Engineering, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro – Edificio I+D, C/ Poeta Mariano Esquillor S/N, 50018 – Zaragoza, España.

² Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine, CIBER-BBN, 28029-Madrid, Spain.

³ POLYMAT and Polymer Science and Technology Department, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU, Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain.

⁴ Chemical and Environmental Engineering Department, Polytechnic School, University of the Basque Country UPV/EHU, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain

⁵ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Bilbao, Spain.

*Autor principal: cyargon@gmail.com

1. Introducción

Debido al incremento en el uso y la fabricación de envases de plástico, una gran parte de la investigación actual está centrada en el tema del reciclaje. Un problema en el reciclaje planteado en los últimos años se encuentra en el polietilentereftalato (PET) opaco. Los envases compuestos por PET opaco conservan durante mucho más tiempo los alimentos que los compuestos por PET puro que, al ser transparentes, exponen los alimentos a la acción de la radiación ultravioleta sometiendo a vitaminas o proteínas a degradación lumínica. El aditivo más comúnmente utilizado son las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) agregado al PET puro en el proceso de producción y que le confiere al envase opacidad y color blanco.

Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta el polímero PET opaco, resulta difícil su reciclado junto al resto de plásticos industriales, ya que los aditivos producen un aumento de densidad de los polímeros fundidos, haciendo luego que las fibras sean más frágiles, es decir, empeora las propiedades térmicas y mecánicas de los plásticos reciclados. Las instalaciones de reciclaje no son capaces de clasificar PET puro y PET opaco por separado, ya que dicha separación de plásticos se basa en diferencias de densidades y el PET opaco no ve modificada su densidad por la adición de estas nanopartículas, por lo que sería necesaria una separación sistémica y manual, lo que encarecería el proceso de reciclado de los plásticos. Además, actualmente esta inversión tampoco resulta altamente atractiva debido a que no existen, por el momento, aplicaciones específicas del polímero PET opaco reciclado.

En el proyecto RevalPET se pretende dar una utilidad al PET opaco reciclado mediante su mezcla con polipropileno (PP) o polietileno (PE). Estos polímeros son inmiscibles, lo que repercute considerablemente en las propiedades físicas y mecánicas de la mezcla, al formarse esferas del polímero en una matriz del polímero mayoritario, sin ningún tipo de estabilidad entre las fases. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es mejorar las propiedades de las mezclas poliméricas recicladas tratando de conseguir una miscibilidad de las fases.

2. Experimental

Se han estudiado diversas mezclas de PP con el polímero PET opaco. El proyecto planteó como posibilidad de estabilización de la mezcla de fases la localización de las nanopartículas de TiO₂, basándose en teorías propuestas que afirman que cuando dichas nanopartículas se encuentran en la interfase de ambos polímeros, éstas reducen la energía libre de la mezcla, lo que estabiliza y mejora las propiedades del nanocomposite resultante^{1,2}. Para ello se añaden en las mezclas poliméricas, a la hora de la extrusión, nanopartículas de TiO₂ modificadas para lograr su ubicación en la interfase³.

Se funcionalizaron las partículas con la finalidad de modificar la polaridad de las nanopartículas adicionadas. Para ello se funcionalizaron mediante una reacción sol-gel⁴, en la que se ancla en la superficie de la nanopartículas moléculas de octadeciltrimetoxisilano (TMOS), haciéndolas superhidrófobas.

Se adicionaron las partículas en diferentes proporciones (1%, 3%, 5% (w/w)) por extrusión en fundido y se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido.

3. Resultados y discusión

Se confirmó la superhidrofobicidad de las nanopartículas funcionalizadas mediante la medida del ángulo de contacto resultando $>120^\circ$. Además, se cuantificó el grado de funcionalización, siendo $19,57 \pm 2,37\%$ (w/w).

Cuando se añadieron las diferentes proporciones de estas nanopartículas modificadas a las mezclas poliméricas, pudo comprobarse que se localizaban preferentemente en la interfase polimérica actuando como un emulsificante tipo 'pickering'. Las partículas en la interfase consiguen reducir el tamaño de las gotas de PET, por lo que disminuyen la tensión superficial entre las fases inmiscibles durante el proceso de extrusión, es decir previniendo la coalescencia de las mismas durante el procesado. Conforme aumenta la cantidad adicionada de TiO_2 modificado se observa mayor cobertura de la interfase, actuando ésta como barrera que previene la coalescencia, razón por la cual se observa una reducción de tamaño de las gotas de PET directamente proporcional a la cantidad de partículas extra.

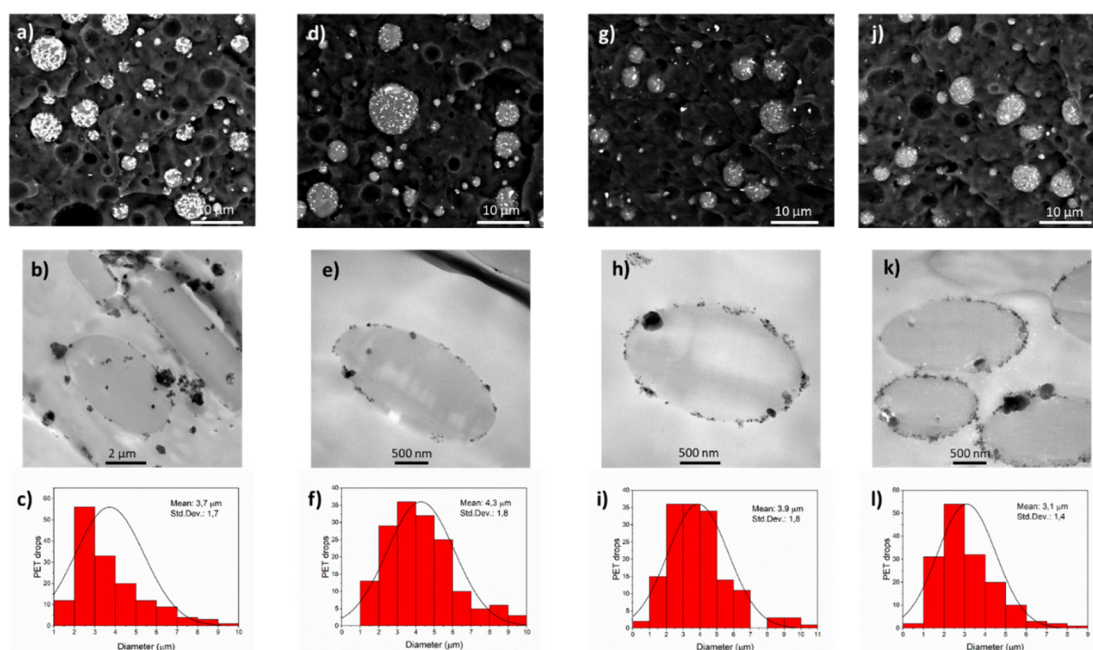


Figura 1. a,b,c) imagen SEM, imagen TEM y distribución de tamaño de gotas de PET de la muestra PET20/PP80 + 5% TiO_2 , d,e,f) muestra PET20/PP80/1% TiO_2 hidrófobo modificado, g,h,i) PET20/PP80/3% TiO_2 hidrófobo modificado, j,k,l) muestra PET20/PP80+5% TiO_2 hidrófobo modificado.

4. Conclusiones

En el trabajo se concluye que la modificación de las nanopartículas de TiO_2 , es clave para la mejora de la estabilidad de las mezclas de polímero con el PET opaco reciclados, pudiéndose aprovechar como nuevos materiales con propiedades mejoradas e interesante.

Referencias

- [1]. W. Li, J. Karger-Kocsis, R. Thomann, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2009; 47: 1616–1624.
- [2]. L. Sangroniz, J. L. Ruiz, A. Sangroniz, M. Fernández, A. Etxeberria, A.J. Müller, A. Santamaria, *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, DOI: 10.1002/APP.46986.
- [3]. L. Sangroniz, M.A. Moncerrate, V.A. De Amicis, J.K. Palacios, M. Fernandez, A. Santamaria, J.J. Sanchez, F. Laoutid, P. Dubois, A.J. Muller, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2015; 53: 1567–1579.
- [4]. S.Pazokifard, S. Farrokhpay, M. Mirabedini, M. Esfandeh, *Progress in Organic Coatings.* 2015; 87: 36–44.

P.3B.7

Eliminación de contaminantes emergentes por oxidación avanzada con catalizadores de hierro soportados en arcillas modificadas

E. Sanz-Santos*, C.B. Molina, C. Belver, J.J. Rodríguez

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

*Autor principal: eva.sanzsantos@estudiante.uam.es

1. Introducción

Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente puede no ser nueva pero sí lo son sus posibles consecuencias perjudiciales ya que causan problemas ambientales y de riesgo para la salud. Estos compuestos se encuentran en cualquier medio, habiendo sido también detectados en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable. Son compuestos de los que relativamente se conoce poco respecto a su presencia, impacto y tratamiento, y en la mayoría de los casos su control no está regulado por las administraciones públicas. Su detección en el medio ha sido posible sólo recientemente gracias al desarrollo de nuevas y más sensibles técnicas analíticas. Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua destacan, por su peligrosidad e incidencia, fármacos, pesticidas, hormonas y productos de cuidado e higiene personal.

Entre los diferentes métodos en estudio para eliminar contaminantes emergentes de aguas, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) han dado lugar a una eficiente eliminación de los mismos trabajando en condiciones ambientales de presión y temperatura. La oxidación con peróxido de hidrógeno (CWPO) es uno de los métodos de oxidación más utilizados. Se trata de un método que emplea hierro soportado sobre catalizadores sólidos del mismo modo que el proceso Fenton emplea el hierro en disolución en su versión homogénea. En ambos casos se generan radicales $\text{OH}\cdot$ de gran poder oxidante, capaces de oxidar la materia orgánica, consiguiendo elevados niveles de mineralización de las muestras tratadas. Como soportes para el hierro en los catalizadores sólidos pueden encontrarse diferentes materiales en la bibliografía como carbón¹, alúmina², zeolitas³ o arcillas modificadas⁴.

En este trabajo se han comparado diferentes catalizadores de hierro soportado en arcillas modificadas para su empleo en la CWPO de dos contaminantes emergentes, dos fármacos como son el acetaminofeno (paracetamol, con actividad analgésica y antipirética) y la antipirina (antipirético, analgésico y antirreumático), tanto en modo discontinuo como continuo para estudiar su estabilidad. Se ha estudiado el efecto del soporte en la actividad catalítica de los materiales y, en el caso de los catalizadores obtenidos a partir de arcillas deslaminadas, la cantidad de surfactante empleada y de titanio añadido a la estructura de la arcilla.

2. Experimental

Las arcillas modificadas empleadas como soporte catalítico fueron de dos tipos. Por una parte, arcillas pilareadas con Al (Al-PILC) que se prepararon añadiendo una disolución pilareante de Al a una suspensión de arcilla siguiendo el método descrito anteriormente⁵ dando lugar a catalizadores Fe-Al/PILC. Por otra parte, arcillas deslaminadas que se han obtenido a partir del tratamiento de arcilla con surfactante CTAB en diferentes cantidades (0,5; 1 y 2 veces la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla). En algunos casos se introdujo también titanio (5 o 10 mmol Ti/g arcilla) en la estructura de la arcilla con objeto de preparar materiales que puedan utilizarse en procesos de oxidación fotoasistida. En todos los casos, tanto con arcillas pilareadas como arcillas deslaminadas, el hierro se incorporó al soporte mediante impregnación húmeda partiendo de una disolución acuosa de FeCl_3 hasta obtener una concentración de hierro en el catalizador alrededor del 7 % en peso. Se denomina arcilla Fe-AD a la arcilla deslaminada con una cantidad

de surfactante 2 veces la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla y Fe-Ti-AD a la arcilla Fe-AD a la que también se han incorporado 10 mmol/g arcilla de titanio.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por adsorción-desorción de N_2 (método BET, Tristar 3000) y por fluorescencia de rayos X (TXRF, EXTRA-II).

Los experimentos catalíticos en modo discontinuo se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 1 L encamisado. En todos los casos se empleó la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , 23,6 mg/L en el caso del acetaminofeno y 28,9 mg/L para la antipirina. El pH del medio de reacción se ajustó inicialmente a 3, pH óptimo de las reacciones de oxidación basadas en el proceso Fenton.

En el caso de los estudios de estabilidad, éstos se desarrollaron en un reactor de lecho fijo de vidrio Pyrex con un caudal de fase líquida de 0,42 mL/min y una cantidad de catalizador de 0,1 g.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados alcanzados en la CWPO de los dos fármacos estudiados empleando los diferentes materiales sintetizados. Como puede observarse la arcilla Fe-Ti-AD es la que da lugar a la mayor eliminación tanto de acetaminofeno como de antipirina del medio. Ello puede deberse a sus propiedades texturales ya que es la arcilla que presenta uno de los mayores valores de área superficial de todas las arcillas deslaminadas sintetizadas.

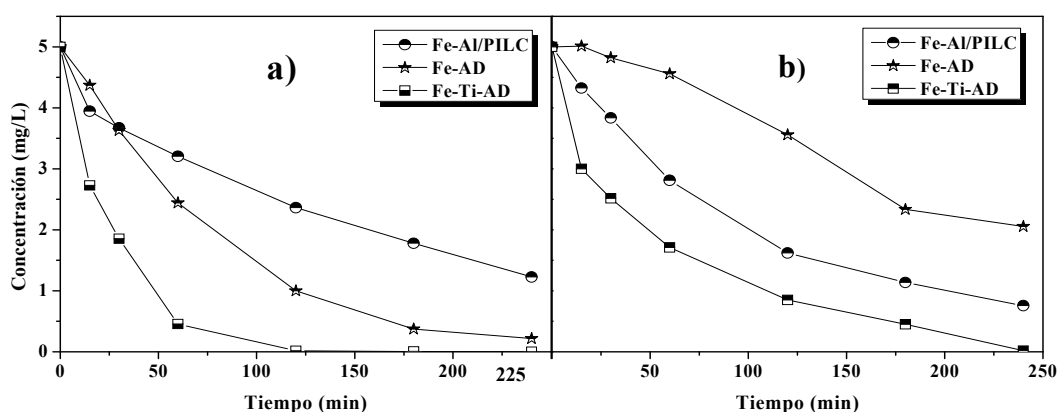


Figura 1. CWPO de acetaminofeno (a) y antipirina (b) empleando diferentes catalizadores de hierro soportado (25 °C, pH₀: 3, concentración inicial de fármaco: 5 mg/L, concentración inicial de catalizador: 1 g/L; dosis estequiométrica de H_2O_2).

Respecto a la estabilidad de estos catalizadores de hierro soportados en arcillas deslaminadas, dichos catalizadores presentaron una elevada estabilidad con el tiempo de reacción de hasta 7 días. De nuevo la eliminación de acetaminofeno conseguida fue superior a la de antipirina, lo que puede deberse a la estructura molecular de ambos compuestos, ya que la antipirina presenta una molécula de mayor tamaño que el acetaminofeno, dificultando tanto su entrada en los poros del catalizador como la posterior salida de los productos de reacción.

4. Conclusiones

Los catalizadores de hierro soportados sobre arcillas deslaminadas con presencia de titanio en su estructura dieron lugar a los mejores resultados en la CWPO de los fármacos estudiados, acetaminofeno y antipirina. Dichos catalizadores mostraron una elevada estabilidad catalítica de hasta 7 días.

Referencias

- [1]. S.A. Messele, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Orfao, C. Bengoa, J. Font, *Environm. Technol.* 2018; 39: 2951-2958.
- [2]. M. Munoz, Z.M. de Pedro, N. Menendez, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Appl. Catal. B: Environm.* 2013; 136: 218-224.
- [3]. X.X. Ou, F. Piliotis, Y.L. Jiao, Y. Zhang, S.J. Xu, M. Jennings, Y. Yang, S.F.R. Taylor, A. Garforth, H.P. Zhang, C. Hardacre, Y. Yan, X.L. Fan, *Chem. Eng. J.* 2019; 362: 53-62.
- [4]. A.H. Pizarro, C.B. Molina, M. Munoz, Z.M. de Pedro, N. Menendez, J.J. Rodriguez, *Appl. Catal. B: Environm.* 2017; 216: 20-29.
- [5]. A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.J. Rodriguez, F. Epron, *J. Environm. Chem. Eng.* 2015; 3: 2777-2785.

P.3B.8**Silicatos laminares y otros materiales para separación de gases**

C. Rubio*, V. Berned, A. Perea-Cachero, C. Téllez, J. Coronas

Dpto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, INA, ICMA, Universidad de Zaragoza-CSIC, Zaragoza, España

*Autor principal: cesar.rubio@unizar.es

1. Introducción

Los materiales exfoliados obtenidos a partir de materiales laminares, como los silicatos, son útiles para la fabricación de membranas de matriz mixta (MMM) poliméricas debido al pequeño tamaño de partícula con gran relación de aspecto que poseen y su tamaño de poro permitiendo aumentar la selectividad en separación de gases. El JDF-L1 es un titanosilicato microporoso que contiene pirámides de base cuadrada de TiO_5 en la que cada oxígeno de la base está unido a tetraedros SiO_4 formando láminas continuas de poco más de 1 nm de espesor¹. Estas capas tienen anillos de cinco miembros paralelos a las direcciones [100] o [010], mientras que a lo largo de la dirección [001] presentan anillos de seis miembros formados por dos pirámides de base cuadrada y dos pares de tetraedros. Estos anillos de seis miembros permiten el paso de moléculas muy pequeñas, como la de hidrógeno, lo que haría posible en la forma adecuada su separación de otros gases. El JDF-L1 puede hincharse y exfoliarse dando lugar al material deslaminado UZAR-S1¹.

Otros materiales interesantes para esta aplicación son UZAR-S3², "metal organic frameworks" (MOF) o derivados grafíticos³ como el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido o grafeno. UZAR-S3 es un estañosilicato laminar de reciente síntesis² y que, al igual que el JDF-L1, puede hincharse y exfoliarse obteniéndose el material llamado UZAR-S4.

2. Experimental

Para obtener JDF-L1¹ se realizó una primera síntesis empleando TiCl_3 como fuente de titanio. Esta síntesis hidrotermal se realizó a 230 °C durante 93 h. El JDF-L1 obtenido se añadió molido como siembra a la segunda síntesis en una cantidad correspondiente al 0,3 % en peso del gel. El tiempo de reacción de la segunda síntesis fue de 24 h. Para la obtención del material UZAR-S1¹ a partir de JDF-L1, se procedió a una etapa de hinchamiento del JDF-L1, con nonilamina a 60 °C durante 12 h, seguida de otra extracción química con HCl/etanol durante 8 h a 55 °C. Finalmente se lavó y secó. El procedimiento para la síntesis de UZAR-S3² y la obtención de UZAR-S4 a partir de este último es similar a la descrita para UZAR-S1. Los materiales se caracterizaron principalmente por adsorción de N_2 , análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microscopías electrónicas de barrido y transmisión.

Un ejemplo de preparación de membranas mixtas poliméricas para separación de gases con UZAR-S1 sería con Polisulfona UDEL® P-3500. Para ello, se dispersó el material deslaminado en diclorometano en baño de ultrasonidos y se añadió la cantidad correspondiente de polisulfona según la proporción de material inorgánico que se desea tener en la membrana polimérica mixta. Esta mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente en un recipiente cerrado durante 1 día para dispersar la fase inorgánica de manera homogénea en el polímero y finalmente se vertió sobre una placa Petri tapada parcialmente de modo que el secado fuese en condiciones controladas.

3. Resultados y discusión

Los distintos materiales obtenidos en el proceso de deslaminación se caracterizaron por XRD para determinar su estructura cristalina permitiendo determinar que cada proceso había sido llevado a cabo de manera adecuada. El estañosilicato que se obtuvo, de fórmula molecular $\text{Na}_4\text{SnSi}_5\text{O}_{14} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, presentó una difracción de Rayos X distinta a la de cualquier estañosilicato reportado hasta la actualidad. Por SEM, se

observó que UZAR-S3 está formado por agregados esféricos de láminas de un tamaño entre 3 y 4 μm con un espesor de 100 nm y en el caso de JDF-L1, se constató una importante disminución en el tamaño de los cristales de JDF-L1 al utilizar siembra (Figura 1a), además de la reducción en el tiempo de síntesis. Mediante análisis termogravimétricos se cuantificó la cantidad de amina que quedaba en el proceso de hinchamiento y deslaminación, viendo que en el material deslaminado la cantidad de amina había disminuido de manera considerable. Mediante adsorción de N_2 se corroboró que la amina se había eliminado en el material deslaminado ya que el área BET aumentó de 34 m^2/g del JDF-L1 hinchado a 160 m^2/g del UZAR-S1 y de 20 m^2/g del UZAR-S3 hinchado a 269 m^2/g del UZAR-S4. Por tanto, como era de esperar, con la exfoliación se consigue aumentar notoriamente la superficie BET debido a la alta relación de aspecto (anchura/altura) que presentan los materiales deslaminados. En ambos casos, se corroboró por TEM la exfoliación de JDF-L1 y UZAR-S3. En la Figura 1b se pueden apreciar las láminas de UZAR-S1 con un grosor de 4 nm y en la Figura 1c las láminas de UZAR-S4 de 1 nm de espesor con una distancia interlaminar de 2,5 nm.

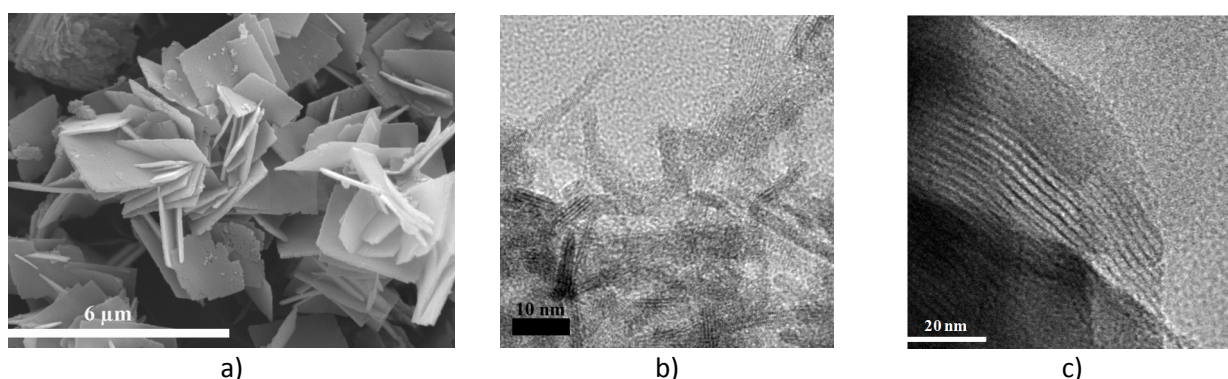


Figura 1. a) Imagen SEM de JDF-L1 sintetizado con siembra; b) Imagen TEM de UZAR-S1; c) Imagen TEM de UZAR-S4

Para estudiar la separación de gases de las membranas se escogió una mezcla equimolar de H_2 y CH_4 , que son moléculas que poseen unos diámetros cinéticos de 0,29 y 0,38 nm, respectivamente. En el caso de las membranas con un 4 % en peso de UZAR-S1, se analizaron 3 membranas de UDEL® puro y 4 membranas mixtas de UDEL®-UZAR-S1. Mientras que la permeabilidad de H_2 descendió ligeramente de 11,8 Barrer de la polisulfona pura a 11,5 Barrer de la membrana mixta, la selectividad H_2/CH_4 aumentó de 58,9 de la polisulfona pura hasta 69,2 de la membrana polisulfona-UZAR-S1.

4. Conclusiones

En este trabajo, se presenta la síntesis, hinchamiento y deslaminación de dos silicatos laminares. UZAR-S1 se obtiene de la deslaminación del titanosilicato JDF-L1, mientras que UZAR-S4 proviene de la exfoliación del estañosilicato UZAR-S3. Tanto UZAR-S1 como UZAR-S4 muestran partículas finas con una alta relación de aspecto y dos ventajas importantes en comparación con materiales de características similares: su preparación en condiciones hidrotermales sin el uso de agentes estructurantes orgánicos y que no necesitan de un proceso de calcinación. UZAR-S1 se ha aplicado a la separación de gases, lo que hace que las membranas de UZAR-S1-polisulfona hayan aumentado la selectividad H_2/CH_4 en comparación con las membranas de polisulfona pura.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, la Agencia Estatal de Investigación y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (MAT2016-77290-R) y al Gobierno de Aragón (T43-17R).

Referencias

- [1]. C. Rubio, C. Casado, P. Gorgojo, F. Etayo, S. Uriel, C. Téllez, J. Coronas, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010: 159-163.
- [2]. C. Rubio, B. Murillo, C. Casado-Coterillo, Á. Mayoral, C. Téllez, J. Coronas, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *Int. J. Hydrog. Energy* 2014; 39 (25): 13180-13188.
- [3]. C. Rubio, B. Zornoza, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, *Curr. Org. Chem.* 2014; 18: 2351-2363.

P.3B.9

Novel photosensitization of TiO₂ films and study of their catalytic activity on phenolic compounds photodegradation under solar light irradiationJ.C. Ramirez¹, R. Boix¹, M.P. Lobera^{1,2,3*}, M. Bernechea^{1,2,3,4}¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente - Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España² Networking Biomedical Research Centre of Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), Madrid, España³ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón-CISC, Zaragoza, España⁴ ARAID, Zaragoza, España

*Autor principal: plobera@unizar.es

1. Introduction

Phenols are persistent water pollutant extremely difficult to eliminate. They are employed as raw material for the production of products as cosmetics, medical, cleaning products, polycarbonate plastic industries and epoxy resins, principally in food and drinks packaging. Variations in temperature and pH in products that contain phenols can cause leaching to the water used to clean food and drink packaging. This causes big health and environmental concerns since, for example, bisphenol-A is an endocrine disruptor that mimics estrogen structure¹. Moreover, they are difficult to eliminate using standard purification methods like physicochemical or biologic treatments.

In recent years, the advanced oxidation processes (AOPs) and specifically the heterogeneous photocatalytic processes have grown in importance thanks to their effectiveness in removing persistent organic pollutants (POPs) in wastewater using the solar UV and visible-light spectrum. Nevertheless, they are expensive because they require high consumption of energy (UV-light) and/or expensive reactants (ozone or hydrogen peroxide)².

Many semiconductors have been studied as photocatalysts for the photodegradation of POPs, nevertheless, titanium dioxide (TiO₂) has shown the best results as a semiconductor for photodegradation due to its chemical stability, harmlessness and low cost. For this reason, TiO₂ is a reference for a lot of photocatalytic wastewater treatments. However, TiO₂ only absorbs UV light, thus having low efficiency when using solar irradiation, and forcing the use of a high intensity UV lamp that increases the cost of operation.

To solve this issue, in this work we have proposed to sensitize TiO₂ with a semiconductor to increase the light adsorption in the visible and even the infrared range. Specifically, we propose AgBiS₂ nanocrystals as sensitizer, and use the composite in the photodegradation of phenolic compounds under visible or solar light^{3,4}. On the other hand, from a practical point of view, it is interesting to easily separate photocatalyst nanoparticles from water after treatment, which is not easy. To solve this problem, studies on immobilized sensitized TiO₂ films on glass have been carried out. Moreover, the obtained results are compared with those of TiO₂ suspensions in water.

2. Experimental

Degussa P25 TiO₂ provided by Degussa Company was used as a photocatalyst in this work without further pretreatment.

The glass substrates were cleaned 10 minutes in an ultrasonic bath with a detergent solution, ethanol and water respectively. An optimization of the TiO₂ onto glass substrate was performed to improve the adherence of the thin films. Substrates were screen printed using a viscous paste from mixing commercial TiO₂ (Degussa P25) with an appropriate vehicle that was removed after annealing at high temperature in air⁵.

The synthesis of AgBiS₂ nanosensitizer was performed as described by Bernechea et al.³ and stored on toluene. The photocatalysts (powder and films) were sensitized with AgBiS₂ nanocrystals through linker molecules of 3-mercaptopropionic (MPA). The composites were characterized by UV-Vis, XRD, and TEM.

In each case, a stock solution of the phenolic contaminant was diluted with Milli-Q water to obtain the required initial concentration. Experiments were performed in a 10 cm diameter glass Pyrex reactor with a magnetic stirrer (Fig. 1). A specified amount of TiO₂ powder or TiO₂ films was introduced in an aqueous solution of phenolic contaminant (20 mg/L). Before starting the experiment, the reaction mixture was maintained for 30 min in dark conditions under constant stirring prior illumination. The reaction mixture was subjected to illumination from a solar light simulator manufactured by Newport (MiniSol model LSH-7320). An aliquot of the solution was withdrawn from the reactor and, when necessary, TiO₂-based nanoparticles were separated from the solution by centrifugation. The contaminant concentration was determined by UV/vis absorption in a Cary®50 spectrometer using calibration curves.

3. Results and discussion

Optimization of the deposition protocol allowed to successfully deposit TiO₂ films on glass substrates (Fig. 1). The photocatalytic performance of the AgBiS₂-TiO₂ composites was evaluated using the experimental setup depicted in Fig. 2, using both films or suspended catalysts. Non-sensitized TiO₂ films or suspensions were evaluated for reference.



Figure 1. TiO₂ thin films on glass substrates.

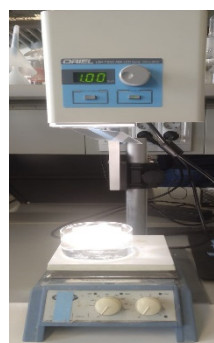


Figure 2. Experimental setup for photocatalytic degradation.

4. Conclusions

Preliminary results indicate that sensitization of TiO₂ with AgBiS₂ nanocrystals can improve its catalytic performance in the photocatalytic degradation of phenols under solar light.

References

- [1]. H. Suzuki, S. Yamagiwa, S. Araki and H. Yamamoto, *J. Water Resour. Prot.* 2016; 08: 823–834.
- [2]. S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown and M.A. Hashib, *J. Environ. Manage.* 2011; 92: 311–330.
- [3]. M. Bernechea, Y. Cao and G. Konstantatos, *J. Mater. Chem.* 2015; A 3: 20642–20648.
- [4]. S. Kaneco, M.A. Rahman, T. Suzuki, H. Katsumata and K. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2004; 163, 419–424.
- [5]. S.N. Karthick, K.V. Hemalatha, C. Justin Raj, A. Subramania, and H.J. Kim, *Thin Solid Films.* 2012; 520: 7018–7021.

P.3B.10**Reducción foto-térmica de CO₂ a alcanos con catalizadores basados en TiO₂ decorados con Ni**

A. Sanz-Marco*, C.J. Bueno, J.L. Hueso, V. Sebastian, F. Balas, J. Santamaría

Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, Zaragoza, España

*Autor principal: arturosmarco@unizar.es

1. Introducción

El aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera y su uso como fuente de compuestos basados en carbono pone en relieve la importancia de las investigaciones dirigidas a la obtención de hidrocarburos a partir de CO₂. En este contexto, se pueden obtener alcanos a partir de CO₂ mediante la reacción de Sabatier y su posterior dimerización bajo irradiación lumínica y con la presencia de un fotocatalizador^{1,2}. En el presente trabajo hemos conseguido la hidrogenación de CO₂ para la producción de alcanos en un reactor fotocatalítico de lecho fijo utilizando diodos emisores de luz (LED) de alta irradiancia en presencia de catalizadores de Ni/TiO₂ nanoestructurados sintetizados mediante fotodeposición (Fig.1).

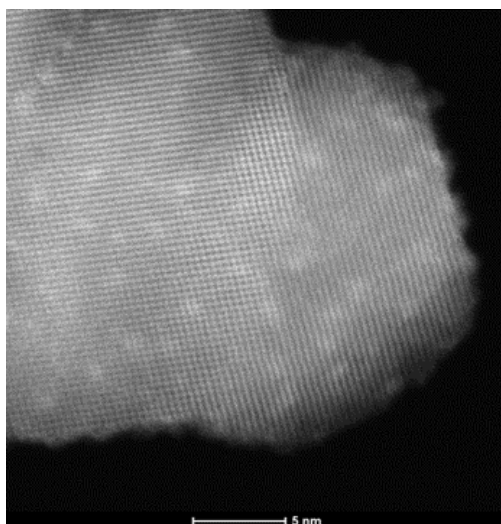


Figura 1. Imagen HRTEM del catalizador de Ni/TiO₂ nanoestructurado.

2. Experimental

La reacción tuvo lugar en una celda prismática de cuarzo (50 x 10 x 5 mm, Teknokroma, España) cargada con un lecho fijo de aproximadamente 60 mg de nanopulvo de Ni/TiO₂. La celda se iluminó mediante LED's de 4,5 W (LedEngin, USA). Se hizo circular una mezcla de CO₂ y H₂ a través del lecho y se analizaron los productos de reacción obtenidos en distintos periodos de tiempo utilizando un Agilent 490 MicroGC.

3. Resultados y discusión

Se obtuvieron como productos de reacción principales CH₄ y C₂H₆. Como mecanismo de reacción se propone la formación de CH₄ a partir de la hidrogenación del CO₂ adsorbido en la superficie del catalizador y su posterior dimerización.

4. Conclusiones

Los valores finales de conversión y selectividad de la hidrogenación de CO₂ hacia CH₄ y C₂H₆ del catalizador nanoestructurado de Ni/TiO₂ dependerán de las condiciones de irradiación y de la temperatura final alcanzada en el reactor.

Referencias

- [1]. X. Meng et al. *Angew. Chem.* 2014; 126: 11662–11666
- [2]. C.J. Bueno et al. *Catal. Today.* 2019 (under review)

P.3B.11

Encapsulación de aditivos cosméticos en zeolitas y en otros materiales termorresistentes para su aplicación en el textilC. Pina^{1*}, C. Rubio¹, E. Piera², M.A. Caballero², C. Téllez¹¹ Dpto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, INA, ICMA, Universidad de Zaragoza-CSIC, Zaragoza, España² Departamento de I+D, Nurel S.A., Zaragoza, España*Autor principal: crispina@unizar.es**1. Introducción**

La competitividad del mercado en la industria textil hace necesario el desarrollo de nuevos materiales con alto valor añadido. La microencapsulación permite preparar fibras con características diferentes gracias a la incorporación de distintos aditivos y permitiendo la liberación controlada de la sustancia activa encapsulada, creando así tejidos con una funcionalidad añadida¹. La incorporación de las cápsulas a las fibras se ha realizado tradicionalmente en la etapa final y de forma superficial siendo la durabilidad de éstas bastante limitada y resistiendo pocos ciclos de lavado. Las microcápsulas aquí desarrolladas se incorporan en el proceso de hilatura, quedando localizadas en el interior de la fibra lo que mejora su durabilidad y resistencia.

La encapsulación en materiales porosos, como por ejemplo las zeolitas, es una estrategia útil no solo como modo de transporte y dosificación sino también porque incrementa la estabilidad térmica y química de los compuestos orgánicos encapsulados. En este trabajo, en colaboración con la empresa Nurel S.A., se ha llevado a cabo la encapsulación y adsorción de diferentes aditivos cosméticos en distintos materiales porosos y el proceso se ha optimizado a escala de laboratorio e industrial².

En la actualidad, este proceso se está extendido a otros materiales encapsulantes termorresistentes. Éstos albergarían una mayor capacidad de aditivo, ampliarían la oferta de aditivos y permitirían una mayor protección e interacción entre las cápsulas y la fibra.

2. Experimental

En el proceso en materiales porosos², a partir del agente encapsulante previamente sintetizado y de los aditivos se realiza el proceso de encapsulación. Una vez realizada la encapsulación, le sigue generalmente una etapa de separación de las cápsulas del aditivo sobrante, el cual puede debe ser reciclado. En el proceso que se está desarrollando con otros materiales encapsulantes termorresistentes se pretende en un solo paso obtener las microcápsulas con el aditivo con las ventajas que conlleva de aprovechamiento eficiente de las materias primas.

Una vez que las microcápsulas se preparan son introducidas en el proceso de hilatura obteniendo finalmente las fibras modificadas. Para determinar la resistencia de las microcápsulas, entre otros estudios, se lleva a cabo la extracción líquido-líquido de los aditivos utilizando diferentes disolventes y condiciones de extracción. Mientras que la presencia del aditivo se determina cualitativa y cuantitativamente utilizando diferentes técnicas como TGA y FTIR para las microcápsulas y HPLC o GC-MS para el aditivo extraído tanto de las microcápsulas como de las fibras modificadas μ .

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 puede observarse mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) un corte transversal de una fibra modificada con un diámetro aproximado de 10 micras y embebidas en esta las cápsulas ya aditivadas.

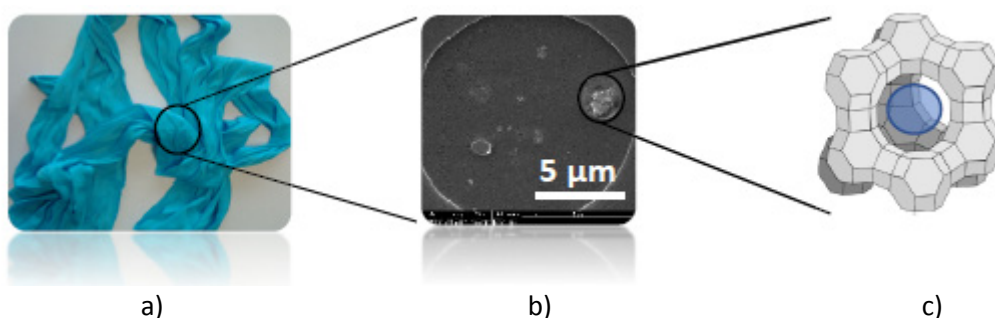


Figura 1. a) Imagen de fibras modificadas; b) SEM de un corte transversal de la fibra con zeolita; c) Estructura de la zeolita.

Dos ejemplos de caracterización de los aditivos ya encapsulados son los mostrados en la Figura 2. Mediante espectroscopia infrarroja (FTIR, Figura 2a) puede verse como el aditivo se encuentra presente en las cápsulas aditivadas e incluso se mantienen después de haber expuesto dichas cápsulas a un choque térmico de 250 °C. Otra de las técnicas de caracterización empleada muy habitualmente es el análisis termogravimétrico (TGA, Figura 2b), con esta técnica se cuantifica aditivo que se encapsula y la mejora en resistencia térmica que se consigue obtener.

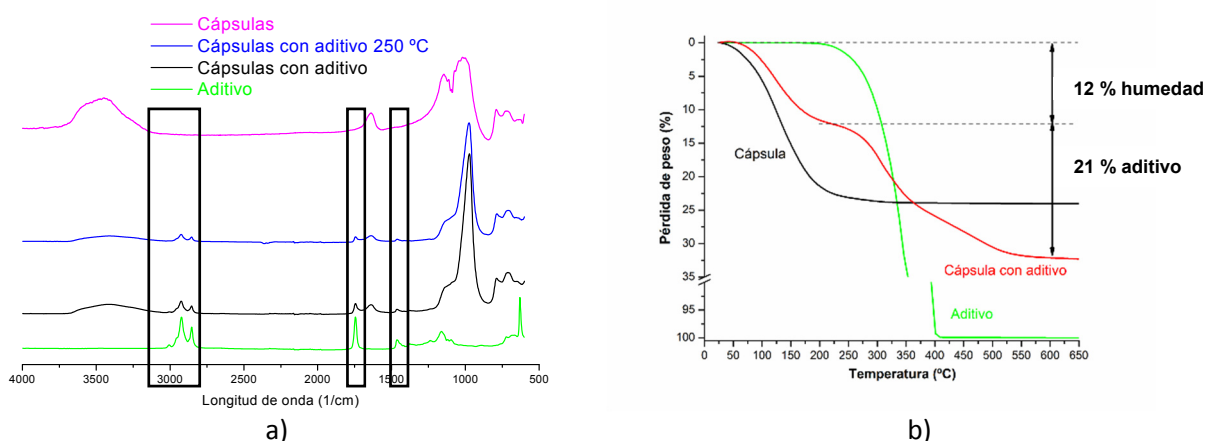


Figura 2. a) Análisis FTIR del aditivo y de las cápsulas; b) Análisis TGA del aditivo y de las cápsulas.

4. Conclusiones

Las microcápsulas aquí desarrolladas se incorporan en el proceso de hilatura, quedando localizadas en el interior de la fibra y proporcionando a éstas las propiedades beneficiosas de los aditivos añadidos. La incorporación de las microcápsulas en hilatura es posible gracias a la encapsulación previa de los aditivos que mejora la estabilidad de los aditivos durante el procesado. Las fibras así conformadas, presentan una mayor protección de los aditivos frente a agentes externos, alargando el efecto beneficioso de éstos y, por tanto, prolongando la vida útil del producto. Los materiales híbridos formados han permitido desarrollar fibras modificadas que la empresa Nurel S.A. ya está comercializando.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, la Agencia Estatal de Investigación y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (RTC-2017-5992-5).

Referencias

- [1]. G. Nelson, *Int. J. Pharm.* 2002; 242: 55-62.
- [2]. E. Pérez, L. Martín, C. Rubio, J.S. Urieta, E. Piera, M.A. Caballero, C. Téllez, J. Coronas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010; 49: 8495-8500.

P.3B.12

Adsorción e hidrólisis de compuestos organofosforados con MOFs basados en Zr

C. Carrillo*, J.J. Callejero, G. Martínez, I. Julián, M.P. Pina, R. Mallada

Departamento de Ingeniería química y tecnologías del medio ambiente. Instituto de Nanociencia de Aragón. Instituto de Ciencia de Materiales ICMA, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Autor principal: carrillopinzon@unizar.es

1. Introducción

En los últimos años se ha descrito la actividad catalítica de los materiales porosos tipo MOF basados en zirconio en la hidrólisis de compuestos organofosforado¹⁻⁷. Su actividad se atribuye a la presencia de enlaces Zr-OH-Zr que mimetizan los sitios activos Zn-OH-Zn presentes en las enzimas fosfotriesterasas¹. La versatilidad de los nodos de Zr, como elemento estructural, posibilita la síntesis de un gran número de MOFs altamente porosos con diferentes topologías² y gran diversidad de ligandos orgánicos que modifican sus propiedades de adsorción y catálisis. Además, el uso de moduladores en el proceso de síntesis provoca defectos de ligandos en la estructura permitiendo aumentar su porosidad³ a costa de una menor estabilidad.

Este trabajo se enmarca en un proyecto que persigue la descontaminación de superficies y ambientes confinados que han sido expuestos a agentes de guerra químicos, se trabaja con Dimetilmetilfosfonato (DMMP), simulante del gas sarín y de menor toxicidad. El mecanismo de descontaminación por hidrólisis implica 2 pasos: (i) adición nucleofílica del ligando hidróxido al DMMP para generar un intermediario de fósforo pentacoordinado, y (ii) descomposición del intermedio pentacoordinado por eliminación de metanol (MeOH), para producir metil-metilfosfonato (MMPA) enlazado al núcleo de Zr₆⁴. Como resultado, el producto de degradación MMPA queda fuertemente enlazado al MOF (E_{desorción} > 100 KJ/mol), por lo que se requiere de un tratamiento térmico a temperaturas en torno a 200°C para su regeneración. Además, la participación de los grupos hidroxilo estructurales en la reacción de hidrólisis conducen en algunos casos al colapso de la estructura del MOF durante la etapa de reacción propiamente dicha.

A la vista de estas consideraciones, este trabajo presenta la síntesis de varios MOFs basados en Zr: UiO-66 y NU-1000, y la evaluación de sus propiedades de adsorción e hidrólisis del compuesto organofosforado Dimetilmetilfosfonato (DMMP), utilizado como simulante de Gas Sarín.

También, como futuro trabajo, se pretende ampliar el estudio con los MOFs UiO-67 y MOF-808, este último en concreto, debido a la estabilidad que presenta su estructura frente a los procesos de adsorción e hidrólisis del DMMP después del tratamiento térmico a altas temperaturas⁵.

2. Experimental

La síntesis del UiO-66 se ha llevado a cabo usando HCl como modulador, que permite un tratamiento solvotermal con temperaturas y tiempos más cortos, así como un mayor tamaño de poro⁶. El proceso de síntesis del NU-1000 consta de tres etapas. La primera, es la síntesis del 1,3,6,8-tetrakis(4-(etoxicarbonil)fenil)pireno (E4TBAPy), la segunda se corresponde con la síntesis del "linker" el 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico)pireno (H4TBAPy) y por último la síntesis del NU-1000, en autoclave a una temperatura de 120 °C durante 48 horas⁷. Los materiales sintetizados se han caracterizado mediante XRD, microscopía electrónica de barrido SEM y adsorción de N₂.

El sistema experimental para el estudio de la adsorción del DMMP utiliza borboteadores con los que se ajusta la concentración a 10 o 100ppm. Esta alimentación se introduce en un lecho fijo diluido con cuarzo en el que se empaquetan 30 mg de MOF. Por último, los gases a la salida son analizados en línea en un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC-MS). La temperatura del lecho utilizada durante el proceso de adsorción, ha sido de 30 °C mientras que, en la desorción, ha sido de 200 °C

3. Resultados y discusión

La distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados se presenta en la Figura 1. El NU-1000 presenta un tamaño de poro, volumen de poro y área superficial mayor (11 y 31 Å, $V_p = 0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $SBET = 1600 \text{ m}^2/\text{g}$) que el UiO-66 (11,5 y 18,5 Å, $V_p = 0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $SBET = 1400 \text{ m}^2/\text{g}$). Como resultado en los ensayos de adsorción se observó que el NU-1000 posee una mayor capacidad 713 mg/g frente a 152 mg/g. (Figura 2). Por otra parte, se realizaron varios ciclos de adsorción y posterior desorción/regeneración de los materiales. La capacidad de adsorción del UiO-66 y Nu-1000 va disminuyendo progresivamente conforme se van realizando ciclos. En el proceso de desorción se detectaron productos correspondientes a la hidrólisis del DMMP. El análisis de difracción de rayos X mostró que la estructura cristalina se pierde completamente para el UiO-66 tras los ciclos, pero se mantiene para el Nu-1000, coincidiendo con lo expuesto en el trabajo realizado por Plonka et al.⁷, que muestra que el proceso de desorción térmica provoca el colapso de las estructuras del UiO-66 y UiO67, pero se mantienen para Nu-1000 y MOF-808.

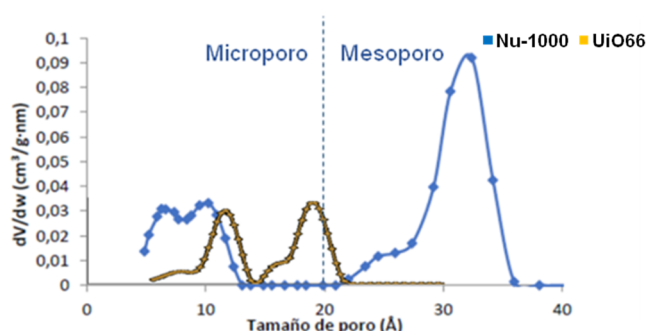


Figura 1. Distribución del tamaño de poro del UiO-66 y Nu-1000.

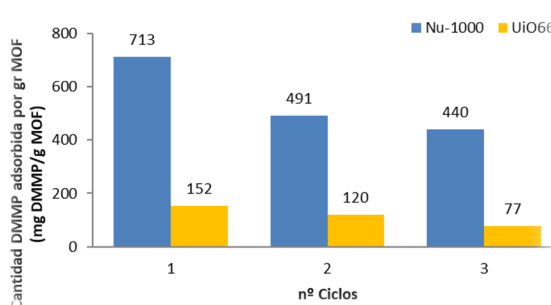


Figura 2. Cantidad de DMMP adsorbida en Nu-1000 y UiO-66 en tres ciclos consecutivos adsorción/desorción a una concentración de 100 ppm DMMP.

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos podemos concluir que, utilizar material mesoporoso (NU-1000), con mayor volumen de poro que el microporoso (UiO-66), permite obtener mayor capacidad de adsorción de DMMP y por tanto mayores tiempos de ruptura. Por otra parte, la integridad de la estructura del UiO-66 se ve afectada durante el proceso de desorción donde se produce una hidrólisis parcial del DMMP. En el proceso de hidrólisis participan los grupos -OH de la estructura por lo que ésta se ve afectada. En el futuro se pretende estudiar el comportamiento de otros materiales más estables como el MOF-808 y realizar el proceso de adsorción en presencia de humedad para estudiar la hidrólisis del compuesto.

Referencias

- [1]. M.J. Katz, J.E. Mondloch, R.K. Totten, et al., *AngewChemie - Int Ed.* 2014;53 (2):497-501.
- [2]. S.Y. Moon, Y. Liu, J.T. Hupp, O.K. Farha, *AngewChemie - Int Ed.* 2015;54 (23):6795-6799.
- [3]. H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, et al., *J Am Chem Soc.* 2013;135 (28):10525-10532.
- [4]. D. Troya, *J PhysChem C.* 2016;120(51):29312-29323.
- [5]. D. Troya, A.I. Frenkel, J.R. Morris, et al., *J Am Chem Soc.* 2016;139 (2):599-602. doi:10.1021/jacs.6b11373
- [6]. M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, et al., *Chem Commun.* 2013;49 (82):9449-9451.
- [7]. J.E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, et al., *J Am Chem Soc.* 2013;135 (28):10294-10297.

P.3B.13

Naproxen removal in synthetic and real aqueous matrices using a hybrid iron-based magnetic catalyst in catalytic wet peroxide oxidation

Y. Huacalco-Aguilar*, S. Álvarez-Torrellas, M. Larriba, V.I. Águeda, J.A. Delgado, G. Ovejero, J. García*

Catalysis and Separation Processes Group, Chemical Engineering and Materials Department, Faculty of Chemistry, Complutense University, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain;

*Autor principal: ysabelhu@ucm.es; jgarciar@ucm.es

1. Introduction

In this work, naproxen (NAP) was selected as target pollutant due to its presence in many kinds of water environments¹, such as wastewater treatment plant (WWTP) effluents, surface water (SW), and hospital wastewater (HW) effluent, in significant concentrations (<0.1 ng/L to 0.220 mg/L)¹⁻³. The risk assessment associated with the risk quotient (RQ) of NAP has been reported to be high (84 against fish).

Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) provides oxygen-based radicals ($\cdot\text{OH}$) at mild conditions of temperature and pressure⁴. CWPO reactions using magnetite (Fe_3O_4) supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as a catalyst were reported for the effective removal of several pollutants^{5,4}. In this context, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ has been prepared by two methods: co-precipitation and hydrothermal treatment⁶. The catalyst was characterized by several techniques. The assessment of the operating parameters of CWPO of NAP from aqueous solution using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ by Response Surface Methodology (RSM) coupled with Box-Behnken design (BBD) was reported. Furthermore, the CWPO of real influents spiked with NAP and recycling tests both were assessment.

2. Experimental

A typical batch CWPO experiment was carried out in a three-neck round-bottom flask using magnetic stirring, where 130 mL of NAP solution (10 mg/L) was added. The reactor had a reflux condenser and was maintained at a constant temperature with a thermostatic bath. pH was adjusted to the desired value (with 1 M sulfuric acid) after the solution reached the required temperature; then 0.13 g of catalyst and immediately after the desired hydrogen peroxide dose were added, being this the time considered as zero for the catalytic reaction. At regular time intervals, samples were collected and immediately filtered through a 0.45 μm PTFE filter. The recycling experiments were started in the same way. After each reaction cycle, the stirring was stopped, and the catalyst and treated effluent were separated by using a magnet. The catalyst was washed three times with ultrapure water, after which NAP solution and H_2O_2 were freshly added. Three cycles were conducted in total. At regular time intervals, samples were collected from the reactor, filtered and analyzed. Dissolved iron was measured by the o-phenanthroline method. H_2O_2 concentration was measured at 410 nm using a UV-vis spectrophotometer (Lambda 35 PerkinElmer).

3. Results and discussion

In the present study, the optimization of NAP removal by CWPO through BBD and RSM model was accomplished. The maximum NAP removal was found at a temperature of 70 °C, a H₂O₂ dose of 1.5 mM, and pH of 5; thus, the effect of the operation parameters on NAP removal was highlighted in RSM plots shown in Figure 1a–c. Figure 1a shows the interaction of the reaction temperature and H₂O₂ concentration on NAP removal. As can be seen, the maximum NAP removal was found to be 82% using a H₂O₂ dose of 1.5 mM and a temperature of 70 °C. Regarding the excess of H₂O₂, the removal efficiency showed a decreasing tendency. This trends could be attributed to the generation of secondary reactions that usually occur, such as the reaction of $\cdot\text{OH}$ with H₂O₂ and the reaction of two molecules of $\cdot\text{OH}$ ⁸. The combination of temperature and

pH showed that the NAP removal enhanced with the decreasing (from 9 to 5) of pH and increase of temperature (from 30 to 70 °C) in 60.0% (Figure 1b). The effect of pH on H_2O_2 showed that a decrease in the pH solution (from 9 to 5) enhanced the NAP removal up to 60.0%, due to the promotion of the $\cdot\text{OH}$ formation from H_2O_2 (Figure 1c). In contrast, in alkaline solution, H_2O_2 is decomposed in water and oxygen, and therefore the amount of $\cdot\text{OH}$ radicals produced during the reaction will be reduced (Figure 1c). Regarding the reuse experiments, average NAP removal efficiency reached 82%, and the dissolved iron concentration was 0.1 mg/L in each cycle.

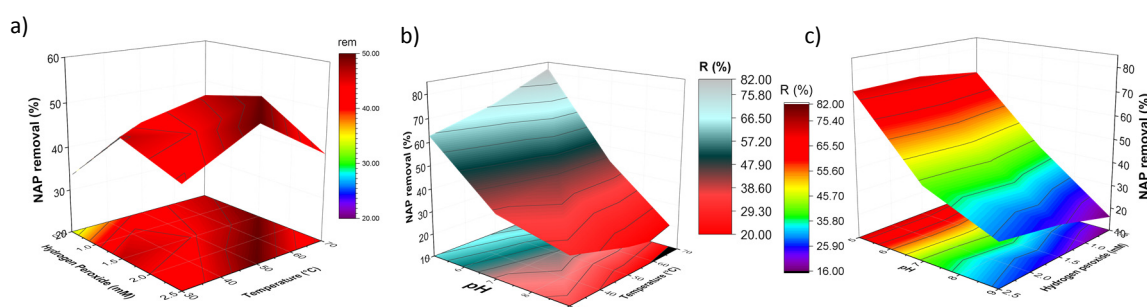


Figure 1. Combined effect of (a) H_2O_2 vs. temperature, (b) H_2O_2 vs. pH, and (c) pH vs. temperature on the NAP removal.

The treatment of the real influents at optimum operating conditions showed different total organic carbon removal percentages of 50%, 15%, and 10% for NAP-SW, NAP-HW, and NAP-WWTP, respectively. However, there was obtained a high toxicity removal.

4. Conclusions

Results of characterization showed a successful synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$. Response Surface Methodology (RSM) coupled with Box-Behnken design was applied to evaluate the effects of the operating parameters of the catalytic wet peroxide oxidation on the NAP removal. Using RSM, a quadratic polynomial equation was obtained, for NAP removal, by multiple regression analysis. The optimum combination for maximum NAP removal of 82% was pH = 5, $T=70^\circ\text{C}$ and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \text{ mM}$. Furthermore, the performance of the catalyst was favored at low pH values and high temperatures. Related to its stability, the catalyst showed high removal efficiency (~80%) without loss of activity along three consecutive runs.

Low different total organic carbon efficiencies for real influents can be attributed to the high content of aromatic and nitrogenated compounds of the samples that exerted an inhibitory effect on the catalyst, thus leading to the accumulation of H_2O_2 after 3 hours. Finally, the toxicity of the treated real effluents was successful, obtaining a maximum removal of toxicity in 96.5% for the hospital wastewater sample.

Acknowledgments

This research was funded by the Regional Government of Madrid provided through REMTAVARES Network P2018/EMT-4341 and the European Social Fund. Ysabel Huacalco thanks to the National Program of Scholarship (PRONABEC) in Peru.

References

- [1]. M. Ashfaq, N. Noor, M. Saif-Ur-Rehman, Q. Sun, G. Mustafa, M. Faizan Nazar, C.-P. Yu, *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2017; 45: 1500392.
- [2]. K. Balakrishna, A. Rath, Y. Praveenkumarreddy, K.S. Guruge, B. Subedi, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017; 137: 113–120.
- [3]. G.-G. Ying, R.S.Kookana, D.W. Kolpin, *J. Environ. Monit.* 2009; 11: 1498–1505.
- [4]. J. Tang, J. Wang, *ChemistrySelect* 2017; 2: 10727–10735.
- [5]. H. Wang, H. Jiang, S. Wang, W. Shi, J. He, H. Liu, Y. Huang, *RSC Adv.* 2014; 4: 45809–45815.
- [6]. A. Tomova, G. Gentile, A. Grozdanov, M.E. Errico, P. Paunović, M. Avella, A.T. Dimitrov, *ACTA Phys. Pol. A* 2016; 129: 405–408.
- [7]. Y. Huacalco-Aguilar, S. Álvarez-Torrellas, M. Larriba, V. Águeda, J.A. Delgado, G. Ovejero, J. García, *Catalysts*. 2019; 9: 287.
- [8]. J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2006; 36: 1–84.

P.3B.14**Environmental application of carbon nanospheres-supported catalysts for the removal of ciprofloxacin by catalytic wet air oxidation**

E. Serra-Pérez^{1*}, C. Ferronato², L. Fine², A. Giroir-Fendler², S. Álvarez-Torrellas¹, G. Ovejero¹, J. García^{1*}

¹ Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

² Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

*Autor principal: estrellaserra@ucm.es; jgarciar@ucm.es

1. Introduction

Ciprofloxacin (CPF) is a fluoroquinolone-type antibiotic widely used to treat a wide range of bacterial infections in humans and animals. It is a compound belonging to the second generation of quinolones and it is a specific inhibitor of bacterial DNA gyrase. In 2018, the European Parliament estimated the annual consume of antibiotics in more than 3,000 and 1,479 tonnes in Spain and France, respectively. Between 30 and 90% of an administered dose of most antibiotics to humans and animals is excreted in the urine as the active substance and its metabolites. Consequently, the primary source of antibiotics in the environment is the excretion of the incompletely metabolized substances by humans and animals. Therefore, the discharge of these persistent pharmaceutically active compounds in aquatic water bodies is a major environmental issue. Ciprofloxacin has been already included in the Watch List (Directive 2018/840/UE).

The advanced oxidation processes (AOPs) constitute a promising technology for the treatment of wastewater containing organic compounds, as a pre-treatment step to the conventional biological treatments. Among AOPs, wet air oxidation (WAO) has already been applied successfully to treat effluents from pharmaceutical industry. The use of a catalyst strongly improves the degradation of the organic pollutants by using mild temperature and pressure conditions. In this sense, carbon nanospheres (CNS) have drawn considerable attention in the last years due to its ease of preparation, and their many practical applications as adsorbents, catalysts supports, etc. From our knowledge, few research groups have performed Fenton oxidation of CPF obtaining 74% of the compound removal in 45 min reaction time¹, but no studies have been carried out to degrade this compound by catalytic wet air oxidation (CWAO) using ruthenium nanoparticles supported on carbon nanospheres as catalyst.

So, the aim of this work is to study the degradation of ciprofloxacin, as model compound of antibiotics group, by catalytic wet air oxidation using ruthenium supported on carbon nanospheres as catalyst.

2. Experimental

CPF was kindly provided by Merck, in analytical purity (>98.0%) and used in the studies without further purification. CPF solutions were prepared by diluting stock solutions to the required concentrations. Resorcinol (99 wt.%), Pluronic F127, formaldehyde solution (37 wt.% in water, stabilized with 15 wt.% methanol) and RuCl₃ · H₂O were purchased from Sigma-Aldrich. HNO₃ (69.5%) and HCl (37%) solutions were provided by Carlo Erba and Honeywell Fluka, respectively. Ethanol absolute was supplied by Fischer Chemical.

The synthesis of the catalyst (CNS-Ru) started with the preparation of the carbon nanospheres (CNS), following the method reported by Zhu et al.² Subsequently, CNS-Ru catalyst was prepared by incipient wetness impregnation technique modifying the metal content in the catalyst between 1 to 10% wt.

All catalytic experiments were conducted in a Hastelloy high-pressure microreactor C-22 (Autoclave Engineers) with a volume of 150 mL. The reactor was equipped with an electrically heated jacket, a turbine agitator and a variable speed magnetic drive. The catalytic reactions were with reactor initially filled with inert atmosphere, and then adding CPF solution at the required concentration and the catalyst dose. At

regular time intervals, samples were taken from the reactor, filtered through 0.45 μm PTFE filters and immediately analyzed. CPF concentration was determined by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) using a ZORBAX SB-C18 (250 mm x 4.6 mm; 5 μm) column. A mobile phase of acetonitrile-water (acidified with 0.1% v/v. H_3PO_4) (20:80, v/v) was used at a constant flow rate of 1.0 mL/min. The detection was performed at a wavelength of 278 nm, with an injection volume of 10 μL .

3. Results and discussion

Temperature, pressure and catalyst load were modified in the reactions ranging from 110-150 $^\circ\text{C}$, 20-50 bar and 50-125 mg, respectively. In addition, the initial concentration of CPF was varied from 5 to 30 mg/L in order to obtain the CWAO reaction kinetic, and the metallic percentage on the catalyst was studied as well. As it was commented above, CPF concentration, total organic carbon (TOC) concentration and pH were measured in the reaction effluent. An increasing in the operation pressure, temperature and catalyst load enhanced the removal of CPF. The optimum operation conditions were established as 140 $^\circ\text{C}$, 20 bar, 100 mg of catalyst, 20 mg/L of CPF concentration and pH of 7, obtaining a pollutant conversion of 98% at 90 min reaction time. Thus, the calculated activation energy (E_a) values for WAO and CWAO processes were of 47.94 and 19.96 kJ/mol, respectively, suggesting that the use of the catalyst reduced the required energy for the reaction. Furthermore, the initial reaction rate values for the different tested operation conditions were calculated, observing an outstanding increasing of the reaction rate with the temperature (Table 1).

The degradation profiles of CPF by WAO and CWAO processes are shown in Figure 1, where the enhancing of the removal of the pollutant in the catalytic process could be clearly observed.

Table 1. Initial reaction rate values for CPF removal by WAO and CWAO processes using CNS-Ru catalyst ($T=110\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, 0.67 g/L of catalyst, 20 bar).

Temperature, $^\circ\text{C}$	r_{WAO} , mmol CPF/L $\cdot\text{min} \times 10^5$	r_{CWAO} , mmol CPF/min g Ru $\times 10^1$
110	4.06	1.19
120	6.81	1.28
130	4.95	1.44
140	12.56	1.92
150	17.92	2.03

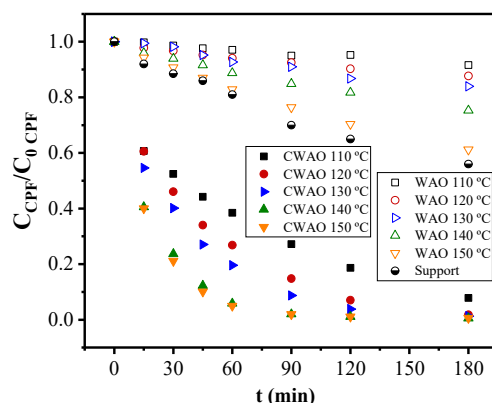


Figure 1. Influence of CPF removal with temperature (110-150 $^\circ\text{C}$) at $P=20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg/L}$, $[\text{catalyst}] = 0.67\text{ g/L}$.

4. Conclusions

The CNS-Ru catalyst showed an outstanding efficiency in the removal of the antibiotic ciprofloxacin from aqueous solution by CWAO process.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from the University Claude Bernard Lyon 1 (UCBL1), the French National Scientific Research Center (CNRS), the Regional Government of Madrid provided through Project REMTAVARES P2018/EMT-4341 and the European Social Fund. ESP thanks to Spanish MINECO for the Ph.D. Grant FPU2015/04075.

References

- [1]. A.S. Giri, A.K. Golder, *RSC Adv.* 2014; 4(13): 6738-6745.
- [2]. X. Zhu, S. Wang, W. Huang, Y. Tian, X. Wang. *Carbon.* 2016; 105: 521-528.

3C. MATERIALES – SALUD



COMUNICACIONES ORALES

0.3C.1

Desarrollo de sistemas microparticulados para la liberación controlada de probióticos

C. Yus-Argón^{1,2*}, R. Gracia^{1,2}, A. Larrea^{1,2}, V. Andreu¹, V. Sebastián^{1,2}, G. Mendoza¹, M. Arruebo^{1,2},
S. Irusta^{1,2}

¹ Department of Chemical and Environmental Engineering, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro – Edificio I+D, C/ Poeta Mariano Esquillor S/N, 50018 – Zaragoza, España.

² Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine, CIBER-BBN, 28029-Madrid, Spain.

*Autor principal: cyargon@gmail.com

1. Introducción.

En los últimos años, el interés por el desarrollo de nuevos revestimientos de fármacos basados en polimetacrilatos se ha visto incrementado, tratando de mejorar la liberación controlada del fármaco y la protección frente a la degradación del mismo a su paso por el tracto gastrointestinal.

Diversos estudios han reportado la eficacia de los probióticos como tratamientos terapéuticos para proteger la mucosa intestinal frente a diferentes medicaciones que resultan perjudiciales para la misma¹, como para tratar patologías, como el síndrome del intestino irritable². Sin embargo, hace falta mejorar el suministro de estos microorganismos probióticos para conseguir un sistema de administración lo suficientemente eficaz como para conseguir una adecuada colonización del órgano diana.

El polímero utilizado en este trabajo es el derivado metacrílico Eudragit RS 100, el cual es resistente a las condiciones ácidas gástricas y, además, al poseer en su estructura polimérica cierta carga positiva, resulta un polímero mucoadhesivo que se degrada lentamente cuando se encuentra en condiciones intestinales³. Es por ello que, el desarrollo de un sistema de liberación controlada basado en dicho derivado para la administración de probióticos resulta altamente atractivo, siendo los microorganismos protegidos de las condiciones ácidas drásticas y liberándose controladamente en la mucosa intestinal tras ser administrados de forma oral.

2. Experimental

Se encapsularon bacterias probióticas, una gram positiva y otra gram negativa (*Lactobacillus acidophilus* y *Escherichia coli*, respectivamente) en micropartículas mediante una variación de la técnica de doble emulsión-evaporación del solvente con elevada fase interna (HIPEs, High Internal Phase Emulsions)⁴.

Tras la síntesis de las partículas, con o sin carga, se liofilizaron para su mejor estabilidad y la de las bacterias.

Se realizaron estudios de liberación de las bacterias encapsuladas simulando el proceso de digestión, poniendo en contacto las micropartículas en fluido gástrico simulado durante 2 horas y, posteriormente, en fluido intestinal simulado (PBS) durante 24 horas. Se caracterizó la morfología de las micropartículas mediante microscopía electrónica de barrido. Se cuantificó la carga bacteriana encapsuladas mediante la técnica de TGA. Además, se estudió la estabilidad de las micropartículas a largo plazo, reconstituyendo las partículas liofilizadas tras 4 días y hasta 5 meses.

Finalmente, se realizó el estudio in vitro de la citotoxicidad del vector microparticulado polimérico frente a la línea celular Caco-2 TC7, simulando la mucosa intestinal, en un amplio rango de concentraciones desde 0.5 hasta 20 mg/mL.

3. Resultados y discusión

Se obtuvieron micropartículas poliméricas de 200-300 μm aproximadamente, lo que facilita el tapizado de la mucosa intestinal para su posterior liberación a lo largo del tiempo y la consecuente colonización,

evitando la absorción intestinal del vector con el microorganismo⁵. Se comprobó que las partículas, con y sin bacterias encapsuladas en su interior, resistían las condiciones ácidas gástricas simuladas y liberaban la carga microbiana en condiciones intestinales simuladas. Además, se cuantificó la carga liberada, siendo esta suficiente como para poder colonizar el intestino eficazmente, ya que la dosis terapéutica recomendada se reporta en $> 10^6$ CFUs/mL⁶. Por otra parte, se determinó la supervivencia microbiana en el interior de las micropartículas, siendo totalmente viable el probiótico hasta incluso después de 5 meses.

Finalmente, las micropartículas frente a la línea celular Caco-2 TC7 resultando altamente citocompatibles.

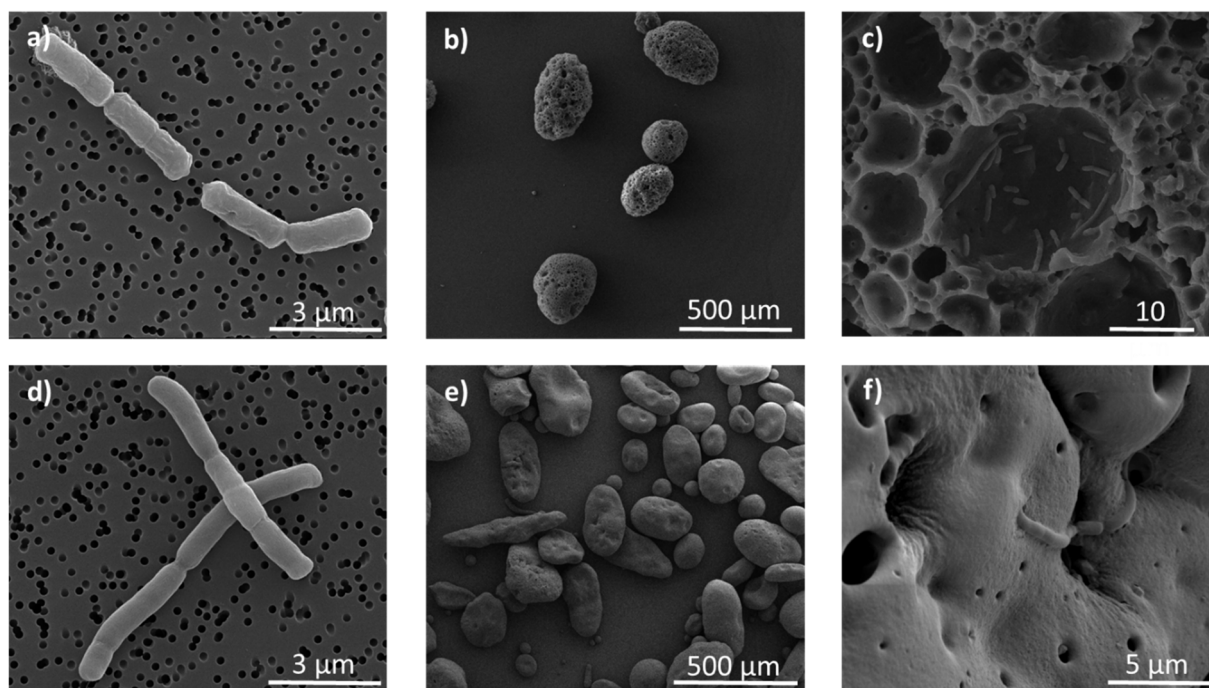


Figura 1. a) *E.coli*, b) *E.coli* encapsulada en micropartículas, c) liberación en fluido intestinal simulado, d) *L.acidophilus*, e) *L.acidophilus* encapsulado en micropartículas, f) liberación en fluido intestinal simulado.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado un sistema de liberación localizada en el intestino para la administración oral de probióticos, de manera que los microorganismos son protegidos en su paso por el estómago y sus condiciones ácidas, llegando intactos a la mucosa intestinal, donde se mucoadherirá el vector y será posible la colonización del órgano diana.

Referencias

- [1]. D. Liu, X.-Y. Jiang, L.-S. Zhou, J.-H. Song, X. Zhang, *Medicine*. 2016; 95: e3342
- [2]. Y. Zhang, L. Li, C. Guo, D. Mu, B. Feng, X. Zuo, Y. Li, *BMC Gastroenterol*. 2016; 16: 62.
- [3]. J. Eisele, G. Haynes, K. Kreuzer, C. Hall, *Regul. Toxicol. Pharmacol*. 2016; 82: 39–47.
- [4]. N.R. Cameron, *Polymer*. 2005; 46: 1439–1449.
- [5]. A.T. Florence, A.M. Hillery, N. Hussain, P.U. Jani, *J. Control. Release*. 1995; 36: 39–46.
- [6]. T.D. Boylston, C.G. Vinderola, H.B. Ghoddusi, J.A. Reinheimer, *Int. Dairy J*. 2004; 14: 375–387.

O.3C.2**Estudio de la producción de levan para la formación de nanopartículas para el tratamiento de tumores**

Á. González-Garcinuño¹, A. Tabernero¹, G. Marcelo¹, V. Sebastián², M. Arruebo², J. Santamaría², E. Martín del Valle^{1,3*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Salamanca, Salamanca, España

² Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, España

³ Instituto de Investigación Biomédica de Salamanca (IBSAL), Complejo Hospitalario de Salamanca, España

*Autor principal: emvalle@usal.es

1. Introducción

En los últimos años ha aumentado el interés por el desarrollo de sistemas nano-particulados que pudiesen contener fármacos para tratar una variedad de enfermedades, entre ellas, el cáncer. La administración actual de la quimioterapia ocurre de forma inespecífica, provocando numerosos efectos secundarios debido a las elevadas dosis necesarias para conseguir un buen efecto terapéutico. El uso de nano-sistemas para tratar estas patologías se ha visto como una alternativa eficaz para reducir las dosis empleadas, y, por tanto, los efectos adversos. En el trabajo se emplea un biopolímero bacteriano, conocido como levan, compuesto por unidades de fructosa, que posee la capacidad de auto-ensamblarse en agua para formar nanopartículas. A pesar de sus interesantes propiedades, no es un polímero que haya sido ampliamente estudiado en la bibliografía¹.

2. Experimental

En este trabajo se estudió la producción del polímero de dos formas diferentes: producción bacteriana y producción con la enzima aislada. El polímero obtenido fue caracterizado en ambos casos utilizando técnicas de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, BET, TGA, GPC-SEC. Como el polímero es capaz de reorganizarse en agua por sí mismo, las partículas formadas también fueron analizadas por DLS, estudiando su tamaño de partícula, su carga superficial y su estabilidad. Por otra parte, se determinó su morfología mediante análisis de microscopía electrónica (TEM).

Con las nanopartículas obtenidas se buscó llevar a cabo la aplicación práctica de las mismas, mediante la incorporación de un agente anti-tumoral conocido para el tratamiento de cáncer de colon (5-fluorouracilo). Este fármaco es ligeramente hidrosoluble, y, por tanto, puede quedar retenido en las nano-cápsulas constituyendo un sistema de liberación controlada. Se optimizó el protocolo de carga del fármaco, se determinaron las variaciones existentes en el tamaño de partícula, así como en la carga superficial. De igual forma se determinó la capacidad de carga de la partícula, y se estudió el efecto de las nanopartículas sobre la línea tumoral de cáncer de colon HCT116.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos muestran que existen pocas diferencias a nivel estructural entre el polímero producido de forma bacteriana y el polímero producido en un sistema libre de células (solamente con la enzima). En cuanto a la formación de nanopartículas, se observa un tamaño más reducido en las que se producen desde el sistema enzimático, sin observarse cambios en la carga superficial o en la estabilidad de las mismas.

Analizando la incorporación del fármaco, se observa cómo la presencia de éste incrementa la carga superficial de las partículas en valor absoluto, dotando por tanto de mayor estabilidad a éstas. La capacidad de carga es semejante, y no depende del origen del polímero, alcanzando valores alrededor del 0.6% (masa de fármaco/masa de polímero). Conocida la DL50 de 5-fluorouracilo, se ajustaron las concentraciones para el ensayo en líneas celulares, donde se pudo comprobar el efecto sostenido del sistema de liberación controlada, ofreciendo mejores alternativas para la potencial aplicación de este fármaco en la clínica en el futuro².

4. Conclusiones

Se ha comparado la producción del polímero levan de dos formas diferentes, así como las partículas producidas por re-organización de este. Se ha incluido el fármaco 5-fluorouracilo en las nano-cápsulas y evaluado su acción terapéutica en líneas celulares, ofreciendo un buen sistema de liberación controlada para su aplicación clínica futura.

Referencias

- [1]. R. Srikanth et al., *Carbohydr. Polym.* 2015; 120: 102-114.
- [2]. I. Dahech et al., *Int. J. Biol. Macromol.* 2011; 49: 742-746.

O.3C.3

Exosomas tumorales cargados con nanoláminas de paladio para catálisis bioortogonal dirigida

M. Sancho-Albero^{1,2}, B. Rubio-Ruiz³, A.M. Pérez-López³, V. Sebastián^{1,2}, P. Martín-Duque⁴, M. Arruebo^{1,2}, A. Unciti-Broceta^{3*}, J. Santamaría^{1,2*}

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

² Centro de Investigación Biomédica en Red, Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN), Madrid, España

³ Cancer Research UK Edinburg Centre, MRC Institute of Genetics & Molecular Medicine, University of Edinburg, Edinburg, UK

⁴ Instituto Aragonés de Ciencias de la Salud, Fundación Araid, Zaragoza, España

*Autor principal: Asier.Unciti-Broceta@igmm.ed.ac.uk, jesus.santamaria@unizar.es

1. Introducción

El alto impacto de la química bioortogonal en los últimos años ha inspirado el desarrollo de nuevas estrategias para la síntesis *in vivo* de agentes bioactivos. Los catalizadores basados en metales de transición y en particular los catalizadores de paladio (Pd) han desempeñado un papel crucial en el desarrollo de herramientas catalíticas novedosas en sistemas biológicos (células, tejidos y animales)^[1]. Sin embargo, la entrega de dichos catalizadores de forma específica y selectiva al tejido diana, aún está por resolver.

Los exosomas son nanovesículas extracelulares de origen endocítico derivadas de la membrana celular con un diámetro de 20 a 200 nm. Estas vesículas están delimitadas por una bicapa lipídica y juegan un papel fundamental en la comunicación célula-célula, transportando una gran cantidad de proteínas, lípidos y ácidos nucleicos a diferentes células y tejidos diana de forma selectiva^[2]. Sin embargo, la introducción de biomoléculas o nanopartículas en el interior de los mismos es aún un reto y la gran mayoría de métodos desarrollados dañan la membrana de los exosomas, comprometiendo su selectividad y funcionalidad.

En este estudio, hemos desarrollado un vector catalítico selectivo combinando exosomas y nanopartículas de Pd. Para ello, este dispositivo bioartificial basado en exosomas derivados de células cancerosas ha sido cargado con catalizadores de Pd mediante un método novedoso que permite el ensamblaje de nanoláminas de Pd directamente dentro de dichas vesículas extracelulares sin dañar su integridad ni comprometer sus funciones. Este nuevo sistema híbrido, media las reacciones de desalquilación activadas por Pd *in vitro* con un tropismo celular específico. El uso de exosomas como Caballo de Troya para la administración de catalizadores en células tumorales, abre una oportunidad para el desarrollo de una nueva modalidad de terapia dirigida: catálisis de profármacos mediada por exosomas, cuyos primeros pasos se presentan aquí, tratando de forma específica células tumorales con el fármaco panacinoestat, recientemente aprobado por la Agencia Europea de Medicamentos (EMA).

2. Experimental

En primer lugar, los exosomas derivados de células de cáncer de pulmón (A549) fueron purificados por rondas sucesivas de ultracentrifugación. Posteriormente, dichos exosomas fueron puestos en contacto con un precursor de Pd (K_2PdCl_4), y una vez eliminado el exceso de K_2PdCl_4 no internalizado, las vesículas fueron introducidas en un autoclave de teflón y sometidas a una atmósfera de CO para llevar a cabo la reducción del Pd^{2+} a Pd^0 y la consiguiente formación de nanoláminas de Pd en el interior de los mismos ($Pd-Exo^{A549}$). Los $Pd-Exos^{A549}$ fueron caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas y biológicas, incluyendo Western Blot, BCA, TEM, STEM-HAADF, DLS, NTA y MP-AES.

Una vez diseñados y caracterizados los $Pd-Exo^{A549}$, se analizó su potencial catalítico *ex vitro* midiendo la

conversión de un profármaco no fluorescente a resofurina y se evaluó la cinética de dicha reacción. Para ello, la reacción fue seguida tanto por fluorescencia como por microscopía “time-lapse”. Además, ensayos de toxicidad metabólica (Alamar Blue) y de internalización celular (microscopía confocal) fueron realizados para evaluar la biocompatibilidad de los Pd-Exos^{A549} en diversas líneas celulares, tales como A540 y U87MG. Por último, se evaluó la actividad catalítica intracelular y selectividad de los Pd-Exo^{A549} en células tumorales diana. Para ello, se diseñó un precursor de Panobinostat (inhibidor histona deacetilasa –HDAC– ampliamente usado en la clínica para el tratamiento de mieloma múltiple y otros tipos de cáncer) sensible a Pd.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 muestra un esquema general de la preparación de los Pd-Exo^{A549} (Figura 1 A). Dichos exosomas cargados con Pd presentan una morfología esférica de aproximadamente 100 nm de diámetro, así como la expresión de diferentes marcadores específicos de exosomas como CD9 (figuras 1B y 1C). Además, la figura 1D muestra una imagen STEM-HAADF de los Pd-Exos^{A549}, observándose la presencia de nanoláminas de Pd cristalinas en el interior de los mismos. Además, el análisis de XPS, confirmó que dichas estructuras estaban compuestas por Pd.

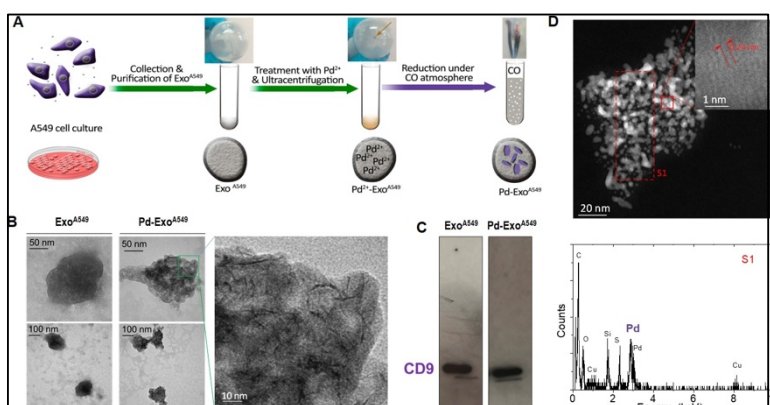


Figura 1. (A) Esquema general de la síntesis de Ido Pd-Exos^{A549}. (B) Imágenes de TEM de los exos^{A549} y Pd-exos^{A549}. (C) Western Blot de CD9 en los exos^{A549} y Pd-exos^{A549}. (D) Imagen STEM-HAADF (arriba) y XPS (abajo) de los Pd-exos^{A549}.

Los ensayos de activación intracelular del profármaco de panobinostat por los Pd-Exos^{A549} revelaron que únicamente en las células A549 tratadas con el profármaco y con la herramienta catalítica disminuía significativamente su viabilidad, demostrándose la conversión catalítica del profármaco a panobinostat mediada por los Pd-Exos^{A549}. Contrariamente, ningún efecto fue observado en las células U87G (una línea celular de glioma) tratadas de la misma manera, indicando una disminución en la internalización de los Pd-Exos^{A549}.

4. Conclusiones

El vector bioartificial desarrollado en este trabajo reúne, por primera vez, las capacidades de targeting y especificidad de los exosomas, y el concepto bioortogonal desarrollado en las dos últimas décadas.

El nuevo dispositivo catalítico empleado en este estudio, se ha generado a partir de exosomas derivados de células tumorales usando una metodología novedosa basada en la reducción de CO para generar nanoláminas de Pd ultrafinas directamente dentro de las vesículas sin comprometer la especificidad ni funcionalidad de los mismos.

El desarrollo de vehículos de Pd que puedan catalizar reacciones intracelulares requiere vectores robustos capaces de ser internalizados en las células con una alta eficacia y compatibles con el complejo entorno intracelular (redox, pH, etc.). Este estudio demuestra que los Exo-Pd^{A549} son capaces de mediar la activación *in situ* del panobinostat en las células A549 del cáncer de pulmón, pero no en U87G. Todo ello demuestra el potencial terapéutico de combinar la administración de catalizadores mediados por exosomas y la química bioortogonal para activar sustancias bioactivas de manera selectiva en células diana. Así mismo, este estudio abre una oportunidad para el desarrollo de una novedosa modalidad de terapia dirigida: catálisis de profármacos mediada por exosomas.

Referencias

- [1]. M.A. Miller, B. Askevold, H. Mikula, R. H. Kohler, D. Pirovich and R. Weissleder, *Nat. Comm.* 2017; 8, 15906,1-18.
- [2]. X. Li, Y. Wang, Q. Wang, Y. Liu, W. Bao and S. Wu, *Small*. 2018; 435: 55-65

3C. MATERIALES – SALUD



PÓSTERES

P.3C.1

Capacidad bactericida y antiinflamatoria de aceites esenciales encapsulados en nanofibras de policaprolactonaS. García-Salinas^{1,2*}, E. Gamez-Herrera¹, M. Arruebo^{1,2,3}, G. Mendoza^{1,3}, S. Irusta^{1,2}¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente (IQTMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España² Centro de Investigación Biomédica en Red en Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN)³ Instituto de Investigación Sanitaria de Aragón (IIS Aragón)

*Autor principal: saragarciasalinas@gmail.com

1. Introducción

Desde el descubrimiento de la penicilina, la utilización de antibióticos se ha extendido a la atención médica y agricultura. El uso y mal uso de antibióticos ha supuesto la aparición de bacterias resistentes a los mismos. Esto conduce la investigación actual a la búsqueda de sustancias para combatir estas cepas¹.

Compuestos procedentes de fuentes naturales de origen animal o vegetal emergen como candidatos alternativos antimicrobianos². Entre ellos, los aceites esenciales (AE) muestran bajas posibilidades de generar resistencias ya que actúan sobre diferentes dianas bacterianas¹. Diversos componentes de estos AEs, como el carvacrol, timol y tirosol han sido estudiados por sus capacidades bactericidas y antiinflamatorias, entre otras. Una aplicación interesante de estos componentes es su incorporación en apósitos para prevenir infecciones cutáneas y promover la regeneración de tejidos³.

La completa regeneración del tejido en la curación de heridas requiere que el proceso inflamatorio sea finamente controlado. Para ello, muchos tipos celulares diferentes toman parte en la regeneración de la herida en sus distintas fases. Durante la fase inflamatoria, los macrófagos fagocitan cuerpos extraños y liberan factores de crecimiento y citoquinas amplificando las señales de regeneración del tejido.⁴

Los parches compuestos de nanofibras sintetizadas por electrohilado han sido utilizadas en apósitos gracias a la gran relación superficie volumen que tienen, además ésta permite su carga con principios activos. La estructura porosa permite el intercambio de gases y con ello una permeabilidad adecuada de vapor de agua para mantener la humedad requerida de la herida. La encapsulación de AEs en fibras electrohiladas de policaprolactona (PCL) permite una reparación más rápida de la herida.⁵

2. Experimental

- **Preparación de las fibras de PCL electrohiladas:** Se preparó una solución de PCL (10%w/w) con las cantidades deseadas de los principios activos (20w/w%). El flujo de alimentación fue de 1,0 mL/h, el voltaje aplicado al colector fue de -4,00 kV y a la aguja de +6,62 a +10,22 kV para obtener un cono estable de Taylor. Los principios activos encapsulados fueron timol (TIM), carvacrol (CAR) y tirosol (TIR) y una combinación entre timol y tirosol (T-T).
- **Ensayos MIC y MBC con bacterias:** ATCC 25923 *Staphylococcus aureus*, fue utilizado como modelo Gram-positivo y la cepa *Escherichia coli* S17 como modelo Gram-negativo. Se calculó la concentración mínima inhibitoria (MIC) y concentración mínima bactericida (MBC) para ambos tipos de bacterias. Las nanofibras (NFs) se pusieron en contacto con las bacterias 24 h a 37 °C se llevó a cabo el método de microdiluciones para conocer la concentración (CFU/mL) de bacterias presentes tras el tratamiento.
- **Modelo antiinflamatorio:** Se trataron macrófagos J774 con lipopolisacárido (LPS) bacteriano durante 4 h a una concentración de 100 ng/mL. Después, las células fueron tratadas con las fibras de PCL libres y cargadas con timol y tirosol durante 24 h. Posteriormente se analizó la expresión génica con RT-PCR. Los genes analizados fueron proinflamatorios (IL-1b y Nos2) y antiinflamatorios (IL-10).

3. Resultados y discusión

El diámetro medio de las fibras obtenidas por electrohilado fue de 270nm en todas sus combinaciones. Se consiguió encapsular $15,40 \pm 1.44$ (%w/w) de CAR, mientras que las cargas para el TIM y TIR fueron levemente mayores; 17.13 ± 1.61 (%w/w) y $17,72 \pm 1.80$ (%w/w), respectivamente. Las fibras de T-T cargaron un 3.98 ± 1.15 de TIM y 7.17 ± 1.12 de TIR (%w/w).

La Tabla 1 muestra la MIC y MBC conseguidas con los materiales sintetizados. Se indica la masa de fibras necesaria para conseguir esa concentración y el compuesto liberado durante las 24h que han estado en contacto las bacterias. Para ambos tipos de bacterias el carvacrol muestra una concentración menor requerida para inhibir el crecimiento (MIC) bacteriano. En cambio, al alcanzar la MBC, CAR y TIM muestran una concentración similar para *E. coli*. Para *S. aureus*, la concentración de CAR requerida vuelve a ser menor que la de TIM.

Tabla 1. MIC y MBC de fibras cargadas con CAR y TIM en bacterias *E. coli* y *S. aureus* en contacto durante 24h.

Bacteria	Material	MIC		MBC	
		NFs (mg/mL)	Liberado en 24 h (mg/mL)	NFs (mg/mL)	Liberado en 24 h (mg/mL)
<i>E. coli</i>	PCL-CAR	2.10	0.02	15	0.13
	PCL-TIM	7.50	0.09	10	0.12
<i>S. aureus</i>	PCL-CAR	10	0.09	25	0.22
	PCL-TIM	10	0.12	30	0.38

La Figura 1 muestra la expresión de citoquinas en macrófagos J774 tratados con las diferentes combinaciones de NFs. Al realizar los estudios a tres tiempos diferentes podemos ver como la cinética de la inflamación consigue su máxima expresión para *IL1B* y *iNOS* a las 24 h tras la infección con LPS. En cambio, la expresión de *IL10* permanece muy baja hasta las 48 h. Cuando se compara el control positivo, TIM mostró una regulación más eficiente de los genes antiinflamatorios en comparación con TIR y la combinación de ambos T-T.

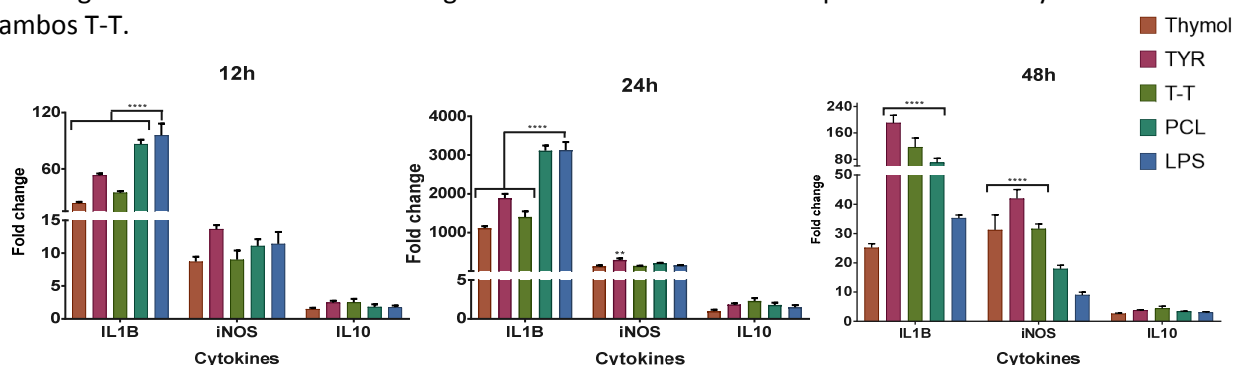


Figura 1. Expresión a nivel de mRNA de *Il1b*, *iNOS* e *Il10* en macrófagos J774 después del tratamiento con TIM, TIR, T-T.

4. Conclusiones

Las pruebas bactericidas muestran que el CAR encapsulado en NFs de PCL preparadas por electrohilado tiene un efecto superior en la inhibición y eliminación del crecimiento bacteriano en *S. aureus* y *E. coli*. Mientras que las NFs cargadas con TIM tienen un efecto antiinflamatorio superior al resto de materiales probados.

Referencias

- [1]. S. García-Salinas, H. Elizondo-Castillo, M. Arruebo, G. Mendoza, S. Irusta, *Molecules*. 2018; 23(6): 1399
- [2]. S. Scandorieiro, L.C. de Camargo, C.A.C. Lanheros, S.F. Yamada-Ogatta, C.V. Nakamura, A.G. de Oliveira, C.G.T.J. Andrade, N. Duran, G. Nakazato, R.K.T. Kobayashi, *Front. Microbiol.* 2016; 7: 760.
- [3]. V. Andreu, G. Mendoza, M. Arruebo, S. Irusta, *Materials*. 2015; 8: 5154–5193.
- [4]. P. Martin, *Science*. 1997; 276: 75.
- [5]. E. Gamez Herrera, G. Mendoza, S. Salido, M. Arruebo, S. Irusta, *Advances in wound care*. 2019.

P.3C.2

Nanopartículas de quitosano como vehículo para la liberación controlada de antibióticos

B. Arauzo^{1*}, M.P. Lobera^{1,2}, F. Balas^{1,2}, M. Arruebo^{1,2}, J. Santamaria^{1,2}

¹ Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), c/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza, Spain

² Networking Biomedical Research Centre of Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), c/ Monforte de Lemos, 28040 Madrid, Spain

*Autor principal: beaagm@unizar.es

1. Introducción

En la actualidad el quitosano es un importante biomaterial que suscita un gran interés en campos como la ingeniería de tejidos o la cicatrización de heridas. Pero también se ha mostrado como un atractivo vector para la liberación controlada de fármacos debido en gran parte a sus características mucoadhesivas, escasa inmunogenicidad, biocompatibilidad y bajo coste¹.

El ciprofloxacino (CPX) es un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas. Su principal mecanismo de acción consiste en inhibir las enzimas DNA girasa y topoisomerasa IV bacterianas evitando el desenrollamiento y duplicación del DNA bacteriano, lo que lleva a la muerte celular. Tiene una potente actividad frente a un amplio rango de especies bacterianas como *Staphylococcus* y *Pseudomonas*, principales patógenos causantes de infecciones en el tracto respiratorio².

Actualmente, la técnica basada en el electrospray representa una de las tecnologías más interesantes para producir micro- y nanopartículas poliméricas. La técnica consiste en someter una solución de polímero a un alto voltaje. El campo eléctrico va a deformar la interfaz de la gota del líquido polimérico generando pequeñas partículas cagadas que son expulsadas hacia un colector mientras se produce la evaporación del disolvente. Por este procedimiento se obtienen micro- y nanopartículas de polímero en polvo seco³.

En este contexto, el objetivo de este trabajo es la síntesis de nanopartículas de quitosano con CPX en su interior a partir de la técnica de electrospray, obteniendo finalmente un polvo estable apto para su inhalación.

2. Experimental

Se prepararon disoluciones de quitosano a diferentes concentraciones (desde 10 hasta 20 mg/mL). El polímero se disolvió en trifluoroacético/diclorometano con una relación en volumen de 7/3, dejándose en agitación a temperatura ambiente toda la noche. Las disoluciones que contenían CPX se prepararon de manera similar añadiendo distintas concentraciones de fármaco (desde 1 hasta 10mg/mL).

Se empleó durante la síntesis un flujo de 0,2mL/h y se contuvo la disolución de polímero en una jeringa de 0,22 mm de diámetro. Las muestras se recogieron en un colector manteniendo la distancia desde éste a la punta de la aguja en 7 cm. Se aplicó a las disoluciones un voltaje de 20 kV.

La caracterización morfológica de las muestras se realizó mediante SEM, DLS y FTIR. La medida de la eficacia de encapsulación (%EE) del fármaco en el interior de las nanopartículas de quitosano (NPs-CPX) se realizó en una suspensión de HCl 0,1M. El estudio de la cinética de liberación del fármaco se realizó en PBS (pH = 7,4). Al presentar el CPX un pico de absorción a 278 nm, tanto los datos de %EE como de liberación se obtuvieron al medir en UV-VIS los sobrenadantes obtenidos.

3. Resultados y discusión

Los resultados mostraron 3 poblaciones de NPs-CPX. Las muestras presentaron NPs con tamaños próximos a la micra ($1248,39 \pm 346,57$ nm), tamaños intermedios ($326,81 \pm 107,91$ nm) y finalmente una

población con un tamaño inferior a los 100 nm ($92,43 \pm 31,97$ nm) (Figura 1). El potencial Z de las nanopartículas fue positivo, con un valor de $39,42 \pm 1,43$ mV.

El porcentaje de EE fue de aproximadamente el $88,23 \pm 4,40$ y la carga del CPX en el interior de las NPs fue del $16,48 \% \pm 1,45$. Las curvas de liberación del fármaco mostraron que aproximadamente a las 3 horas se liberaba el 87% del fármaco encapsulado (Figura 2).

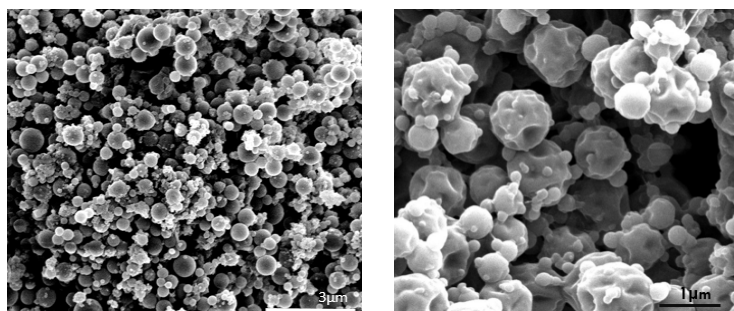


Figura 1. Imágenes SEM, NPs-CPX obtenidas por electrospray.

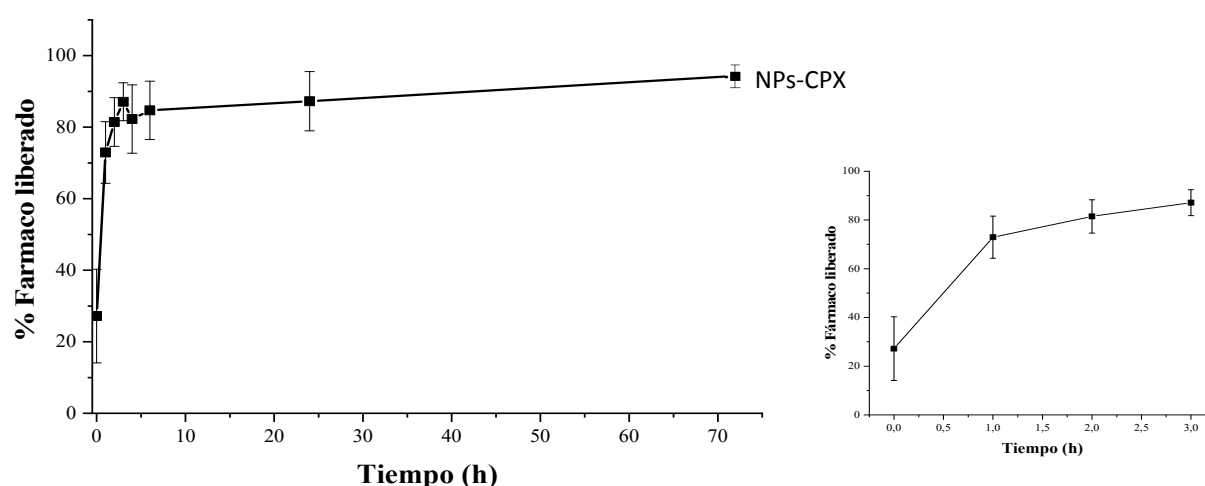


Figura 2. Curva de liberación de CPX a partir de las NPs de quitosano.

4. Conclusiones

De acuerdo a los experimentos realizados, se estableció que la síntesis de nanopartículas mediante electrospray resulta una técnica adecuada para la obtención de nanopartículas con tamaños muy polidispersos, lo que facilitaría la llegada a cualquier parte del tracto respiratorio. La carga positiva de las NPs va a facilitar la adhesión a la pared bacteriana que posee carga negativa. La liberación del fármaco es rápida, lo que favorece el tratamiento de enfermedades respiratorias de origen infeccioso que requieren de un rápido tratamiento.

Finalmente, al encontrarse en polvo seco, las NPs permitirán preservar la estabilidad y bioactividad de las macromoléculas terapéuticas portadoras en su interior contra su degradación. Presentando una mayor estabilidad en el tiempo, lo que resulta de gran interés en el campo de la biomedicina.

Referencias

- [1]. K. Debnath *et al.*, *Plos One*. 2018.
- [2]. K. Karimi *et al.*, *Drug Design, Development and Therapy*. 2016.
- [3]. L.G. Gómez-Mascaraque *et al.*, *Carbohydrate Polymers*, 2016.

P.3C.3**Producción de membranas de acetato de celulosa-levan mediante inversión de fase con CO₂ supercrítico**

A. Tabernero¹, L. Baldino², Á. González-Garcinuño¹, S. Cardea², E.M. Martín del Valle^{1,3*}, E. Reverchon²

¹ Department of Chemical Engineering, University of Salamanca, Plaza los Caídos s/n, 37008, Salamanca (SA), Spain

² Department of Industrial Engineering, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132, 84084 Fisciano (SA), Italy

³ Instituto de Investigación Biomédica de Salamanca, Hospital Virgen de la Vega, Paseo San Vicente, 58-182, 37007, Salamanca (SA), Spain

*Autor principal: emvalle@usal.es

1. Introducción

El proceso de inversión de fase con CO₂ supercrítico fue usado para la inclusión de levan en membranas de acetato de celulosa.

2. Resultados y discusión

Se obtuvieron membranas con poros interconectados con un tamaño entre 9-13 micras dependiendo de la composición de levan. Asimismo, la resistencia mecánica a pruebas de tensión y la adhesión celular de las membranas aumentaron con la incorporación del polímero de fructosa. Finalmente, las curvas esfuerzo-deformación de los diferentes materiales fueron modeladas mediante ecuaciones hiperelásticas (Yeoh y Ogden) con resultados satisfactorios (errores de ajuste menores del 15%).

3. Conclusiones

Estos resultados demuestran la capacidad del levan para mejorar propiedades de distintos materiales, así como la posibilidad del uso de procesos de inversión de fase con CO₂ supercrítico para obtener membranas compuestas por diferentes polímeros.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Abad, A.	O.1A.7, P.1A.6	Andreu, V.	O.3C.1
Abián, M.	P.1A.2, P.2A.2, O.2B.1, P.2B.3	Angosto, J.M.	P.1B.15
Ábrego, J.	P.1B.12	Antolín, G.	P.1A.5, P.1B.8, P.1B.9, P.3A.2
Adánez, J.	P.1A.6	Arauzo, B.	P.3C.2
Adánez-Rubio, I.	P.2B.3	Arauzo, J.	O.1A.6, P.1B.3
Afailal, Z.	P.1A.4	Arias, A.	O.1B.4, O.1B.5
Águeda, V.I.	P.3B.13	Aricó, A.S.	O.3A.5
Aina, S.	P.3A.1	Arruebo, M.	O.3C.1, O.3C.2, O.3C.3, P.3C.1, P.3C.2
Alegre, C.	O.3A.5	Atienza-Martínez, M.	P.1B.13
Allegue, T.	O.1B.5	Augusto, P.A.	O.1B.12, P.1C.4, O.3B.3
Almazán, F.	O.3B.4, O.3B.5, P.3B.5	Aymara, D.M.	O.1B.9
Alonso-Riaño, P.	O.1B.9	Aymerich, E.	O.1B.1
Álvarez, P.	P.1B.8	Ayuso, M.	P.1B.6
Álvarez-Torrellas, S.	P.3B.13, P.3B.14	Aznar, D.	P.1B.5
Alzqueta, M.U.	P.1A.2, P.1B.4, O.2A.1, P.2A.2, O.2B.1, P.2B.3		

B

Baeza, J.A.	P.1B.18	Bermejo, D.	P.1B.10
Baglio, V.	O.3A.5	Bernad, E.	O.3B.4, P.3B.5
Balas, F.	P.3B.10, P.3C.2	Berned, V.	P.3B.8
Baldino, L.	P.3C.3	Bernechea, M.	P.3A.1, P.3B.9
Barbosa, D.	O.1B.12, P.1C.4, O.3B.3	Bilbao, R.	P.1A.2, P.1B.4, P.2A.2, P.2B.3
Barrios, C.C.	P.1B.8	Bimbela, F.	O.1A.7
Beltrán, S.	O.1B.9	Boix, R.	P.3B.9
Belver, C.	P.3B.7	Bridgwater, T.	P.2B.1
Benito, J.M.	O.1B.9	Bringas, E.	O.2C.1
Benito, M.	O.1C.2	Bueno, C.J.	P.3B.10
Benito-Román, O.	O.1B.9		
Bermejo, B.	P.1C.1		

C

Caballero, M.A.	P.3B.11	Castelo-Grande, T.	O.1B.12, P.1C.4, O.3B.3
Cabanes, A.	O.1B.13	Cazaña, F.	O.3A.1, O.3A.4
Callejas, A.	P.1B.4	Ceamanos, J.	P.1B.13
Callejero, J.J.	P.3B.12	Cejudo, C.	P.1C.3
Callén, M.S.	O.1A.3	Centeno, M.A.	O.3A.4
Calvo, L.	P.1B.18	Cervera-Mata, A.	P.1B.7
Cañete-Rodríguez, A.M.	P.1B.11, P.1C.2	Cháfer, A.	O.1B.14
Capilla, M.	O.1B.14	Chong, K.	P.2B.1
Cardea, S.	P.3C.3	Colom-Díaz, J.M.	P.2A.2, P.2B.3
Carrillo, C.	P.3B.12	Corona, F.	O.1B.7, P.1B.14
Carstensen, H.-H.	O.2A.1, P.2A.3	Coronas, J.	P.3B.3, P.3B.8
Casas, L.	P.1C.3		

D

de Diego, L.F.	O.1A.7, P.1A.6	Delgado-Mellado, N.	P.1B.6
de la Rubia, M.A.	O.1A.4, P.1B.16, P.1B.17	Díaz, E.	P.1B.16, P.1B.17
de la Torre, I.	O.1B.2	Díez, D.	P.1A.5, P.1B.8, P.1B.9, P.3A.2
Delgado, G.	P.1B.7	Di Stasi, C.	O.1B.8, P.3B.1
Delgado, J.A.	P.3B.13	Durán, P.	P.1A.1
Delgado, J.J.	O.3A.4		

E

Escudero, I.	O.1B.9	Esteban, M.	O.1B.1
Espino, J.	O.3A.1	Esteban-Díez, I.	P.2B.2
Esteban, I.	P.1A.1	Estevez, A.M.	P.1C.4, O.3B.3

F

Fachal, M.	O.1B.5	Fine, L.	P.3B.14
Fernández, T.	P.1C.3	Fonts, I.	P.1A.3, P.1A.4, O.2B.1
Fernández-Arteaga, A.	P.1B.7, P.3B.2	Forteza, J.	P.1B.3
Fernández-López, J.A.	P.1B.15, P.1C.1	Francés, E.	O.1A.1, P.1A.1
Fernández-Serrano, M.	P.3B.2	Frecha, E.	O.3A.3
Ferronato, C.	P.3B.14	Fullana, A.	O.1B.13
Figueredo-Rodríguez, H.A.	O.3A.5		

G

Gabaldón, C.	O.1B.14	Gilarranz, M.A.	P.1B.18
Gámez-Herrera, E.	P.3C.1	Gil-Lalaguna, N.	O.1A.6, P.1A.4, O.2B.1
Gandía, L.M.	O.1A.7	Giroir-Fendler, A.	P.3B.14
García, J.	P.1B.6, P.3B.13, P.3B.14	Goicoechea, A.	P.1A.5, P.3A.2
García, L.	P.1B.3	Gómez, J.	O.1B.1, O.1B.11, P.1B.2, O.1C.1, O.1C.2
García-Acedos, M.	O.1B.2	Gómez-Herrero, E.	P.1B.16, P.1B.17
García-García, I.	P.1B.11, P.1C.2	González, B.	O.1B.8, P.3B.1
García-Labiano, F.	O.1A.7, P.1A.6	González-Fernández, C.	O.2C.1
García-Martín, J.F.	P.1B.8	González-Garcinuño, A.	O.3C.2, P.3C.3
García-Martínez, T.	P.1B.11, P.1C.2	González-Sáiz, J.M.	P.2B.2
García-Pérez, M.	P.1A.3	Gonzalo, A.	O.1A.6, P.1A.4
García-Puchol, M.	O.1B.14	Goñi, P.	O.1C.2
García-Salinas, S.	P.3C.1	Gracia, J.	O.3A.3
García-Somoza, N.	P.1B.6	Gracia, R.	O.3C.1
Garrido, J.M.	O.1B.4, O.1B.5	Grasa, G.	O.1A.3
Gayán, P.	P.1A.6	Greco, G.	O.1B.8, P.3B.1
Gea, G.	P.1A.3, P.1B.5, P.1B.12, P.1B.13		

H

Henao, W.	O.3A.4	Hidalgo, D.	O.1B.7, P.1B.14
Heras, F.	P.1B.18	Hidalgo, M.C.	O.3B.2
Herguido, J.	O.1A.1, P.1A.1, O.1B.6, P.2A.1	Huacalco-Aguilar, Y.	P.3B.13
Hernández, L.	O.3B.3	Hueso, J.L.	O.1A.2, O.3A.2, P.3B.10

I

Iglesias, R.	O.3B.3
Irabien, A.	O.1B.15
Irusta, S.	P.3B.6, O.3C.1, P.3C.1
Izquierdo, M.T.	P.1A.6

J

Jaramillo-Páez, C.	O.3B.2
Jojoa-Sierra, S.D.	O.3B.2
Julián, I.	O.1A.2, O.3A.2, P.3B.12

K

Kashaninejad, M.	O.1B.9
------------------	--------

L

Ladero, M.	O.1B.2, P.1C.5	Lechuga, M.	P.3B.2
Lafuente, M.	O.3B.4, O.3B.5, P.3B.5	Lemes, G.	O.3A.6
Lara, N.	O.3A.2	León, D.	O.1B.1, O.1B.11
Larrea, A.	O.3C.1	Lobera, M.P.	P.3A.1, P.3B.9, P.3C.2
Larriba, M.	P.3B.13	López, A.	O.1B.1, O.1B.11, O.1C.1
Lasobras, J.	O.1B.6	López, I.	O.1B.4
Latorre, J.	O.1A.5	López, J.M.	O.1A.3
Latorre, N.	O.3A.1, O.3A.4	López-Ordovás, J.	P.2B.1
Lázaro, L.	P.1B.13	Loras, S.	O.1B.14
Lázaro, M.J.	O.3A.5, O.3A.6	Luna-Abad, J.P.	P.1C.1
Lebrero, R.	O.1B.10		

M

Mallada, R.	O.1A.2, O.3A.2, O.3B.1, O.3B.4, P.3B.4, P.3B.5, P.3B.12	Meers, E.	O.1B.7
Manno, R.	P.3B.4	Mejía, W.A.	P.2A.1
Mantell, C.	P.1C.3	Mena, I.F.	P.1B.16, P.1B.17
Manyá, J.J.	O.1B.8, P.3B.1	Menacho, C.	O.1C.2
Manzano, J.	P.1B.17	Mendiara, T.	O.1A.7, P.1A.6
Maranzano, S.	P.1B.13	Mendoza, G.	O.3C.1, P.3C.1
Marcelo, G.	O.3C.2	Menéndez, M.	P.2A.1, O.1B.6
Marcos, J.	O.3B.3	Merchán, L.	O.3B.3
Marín, O.	P.1B.5	Mestre, S.	O.1B.3, P.1B.1
Marín-Batista, J.D.	O.1A.4, P.1B.16, P.1B.17	Miguel, N.	O.1B.11, O.1C.1
Martín del Valle, E.M	O.3C.2, P.3C.3	Millera, A.	P.1A.2, P.1B.4, P.2A.2, P.2B.3
Martín-Duque, P.	O.3C.3	Mitchell, S.	O.3A.2
Martín-Marroquín, J.M.	O.1B.7, P.1B.14	Mohedano, A.F.	O.1A.4, P.1B.16, P.1B.17
Martínez, G.	P.3B.12	Moles, S.	P.1B.2
Martínez, I.	O.1A.1	Molina, C.B.	P.3B.7
Martínez, I.	O.1A.3	Montañés, L.	P.3A.1
Martínez, M.	O.1B.5	Montes, A.	P.1C.3
Martínez, R.	P.1A.5, P.3A.2	Monzón, A.	O.2B.1, O.3A.1, O.3A.4
Martínez de la Ossa, E.	P.1C.3	Morales, J.A.	P.3B.2
Martínez-Vives, R.	P.1B.15	Mosteo, R.	P.1B.2, O.3B.2
Mastral, J.F.	P.1B.12	Música, A.	P.3B.6
Mateo, J.A.	P.1B.5	Müller, A.J.	P.3B.6
Matesanz, J.M.	P.1B.10	Muñoz, C.	P.1B.3
Matxinandarena, E.	P.3B.6	Muñoz, R.	O.1B.10
Mauricio, J.C.	P.1B.11, P.1C.2	Murillo, M.B.	P.1B.5, P.1B.12
McKerracher, R.D.	O.3A.5	Murillo, R.	O.1A.3

N

Navajas, A.	O.1A.7
Navío, J.A.	O.3B.2
Navarro, A.	P.1B.12

O

Obón, J.M.	P.1C.1	Ormad, M.P.	O.1B.1, O.1B.11, P.1B.2, P.1B.10, O.1C.1, O.1C.2, O.3B.2
Ochoa, E.	O.3A.3	Ortiz, I.	O.2C.1
Oliva, M.	P.1B.3	Orts, M.J.	P.1B.1
Oliveira, A.S.	P.1B.18	Ovejero, G.	P.3B.13, P.3B.14
Omil, F.	O.1B.5		

P

Palacios, M.D.	P.1B.1	Pérez-Vega, R.	P.1A.6
Pascual, C.	O.1B.10	Pernía, R.	P.1B.4
Pastor, E.	O.3A.6	Piera, E.	P.3B.11
Peña, J.A.	O.1A.1, P.1A.1	Pina, C.	P.3B.11
Peñafiel, M.E.	P.1B.10	Pina, M.P.	O.3B.4, O.3B.5, P.3B.5,
Perea-Cachero, A.	P.3B.3, P.3B.8		P.3B.12
Pereyra, C.	P.1C.3	Pinilla, J.L.	O.1A.5, O.3A.3
Pérez, A.	O.1B.4	Pizarro, C.	P.2B.2
Pérez, V.	O.1B.10	Polo, A.	P.1B.16, P.1B.17
Pérez-Astray, A.	P.1A.6	Ponce de León, C.	O.3A.5
Pérez-López, A.M.	O.3C.3	Poy, H.	O.1B.14

R

Ramírez, J.C.	P.3B.9	Rodríguez, L.	O.1B.4
Raso, R.	P.1B.3	Román-Camacho, J.J.	P.1B.11, P.1C.2
Ravelo, M.	P.1C.5	Romeo, E.	O.3A.1, O.3A.4
Remón, J.	O.1A.5, O.3A.3	Romero, E.	P.3B.3
Renieblas, P.	O.1B.1	Rubio, C.	P.3B.8, P.3B.11
Reverchon, E.	P.3C.3	Rubio-Ruiz, B.	O.3C.3
Rico, J.	O.3B.3	Rufián-Henares, J.A.	P.1B.7
Rodríguez, F.	P.1B.6	Ruiz, J.	P.1B.3
Rodríguez, J.J.	O.1A.4, P.1B.16, P.1B.17,	Ruiz, M.O.	O.1B.9
	P.1B.18, P.3B.7	Ruiz-Gómez, N.	P.1A.3

S

Sáenz de Miera, B.	P.1B.18	Sanz, M.T.	O.1B.9
Sales, S.	O.1B.3	Sanz-Marco, A.	P.3B.10
Sánchez, E.	O.1B.3, P.1B.1	Sanz-Martínez, A.	O.1A.1
Sánchez, J.L.	O.1A.6, P.1A.4	Sanz-Santos, E.	P.3B.7
Sánchez-Láinez, J.	P.3B.3	Sarasa, J.	O.1C.1
Sanchís, I.	P.1B.16., P.1B.17	Sarrión, A.	P.1B.16, P.1B.17
Sancho-Albero, M.	O.3C.3	Sebastián, D.	O.3A.6
Sandovalín, P.	O.1A.6	Sebastián, V.	O.3A.1, P.3B.4, P.3B.6,
Santamaría, J.	O.1A.2, O.3A.2; O.3B.4,		P.3B.10, O.3C.1, O.3C.2,
	O.3B.5, P.3B.4, P.3B.10,		O.3C.3
	O.3C.2, O.3C.3, P.3C.2	Serra-Pérez, E.	P.3B.14
Santos, V.E.	O.1B.2, P.1C.5	Silva-Teira, A.	O.1B.4
Santos-Dueñas, I.M.	P.1B.11, P.1C.2	Soler, J.	O.1B.6
Sanz, D.	O.3B.1, O.3B.4	Suelves, I.	O.1A.5, O.3A.3

T

Tabernero, A.	O.3C.2, P.3C.3	Torres, D.	O.3A.3
Tarifa, P.	O.3A.1, O.3A.4	Torres-Palma, R.A.	O.3B.2
Téllez, C.	P.3B.3, P.3B.8, P.3B.11	Trigueros, E.	O.1B.9
Tobajas, M.	O.1A.4, P.1B.16, P.1B.17		

U

Unciti-Broceta, A.	O.3C.3
Urbiztondo, M.	O.3B.4, O.3B.5, P.3B.5
Urueña, A.	P.1A.5, P.1B.8, P.1B.9, P.3A.2

V

Vadillo, J.M.	O.1B.15	Videgain, M.	O.1B.8, P.3B.1
Val, L.	O.3B.5	Villajos, B.	O.1A.4
Valdés, F.	O.1B.13	Villamil, J.	P.1B.16, P.1B.17
Valero, P.	P.1B.2	Villanueva, N.	O.3A.5
Vallés, A.	O.1B.14		

Y

Yus-Argón, C.	P.3B.6, O.3C.1
---------------	----------------

Z

Zapater, D.	O.1B.6
Zornoza, B.	P.3B.3
Zubitur, M.	P.3B.6
Zuriaga-Agustí, E.	O.1B.3

Organiza



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente

Universidad Zaragoza

Patrocinan

coddIQ

CONFERENCIA DE DIRECTORES Y
DECANOS DE INGENIERÍA QUÍMICA



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



Cátedra **SAMCA**
de Nanotecnología
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Ciencias Ambientales
de Aragón
Universidad Zaragoza



Cátedra **Urbaser**
de Tecnologías Innovadoras
Universidad Zaragoza



Colaboran



B/S/H/