



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Título del trabajo:

“ADSORCIÓN DE CO₂ EN MATERIALES CARBONOSOS MICROPOROSOS”

English title:

“THE ADSORPTION OF CO₂ ON MICROPOROUS CARBONACEOUS MATERIALS”

Autor

Nombre y apellidos del autor:

ALONSO HERNÁNDEZ ARTAL

Director

Nombre y apellidos del director:

JAVIER PALLARÉS RANZ

Titulación del autor:

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

AÑO 2024

ADSORCIÓN DE CO₂ EN MATERIALES CARBONOSOS MICROPOROSOS: RESUMEN

En este trabajo veremos qué es el carbón activado, cómo se obtiene, qué propiedades lo caracterizan y para qué se utiliza. También nombraremos distintas tecnologías de captura de CO₂, haciendo especial hincapié en la adsorción sobre sólidos.

Posteriormente, revisaremos los pasos seguidos en el procedimiento experimental: preparación del precursor (cebada), pruebas experimentales (carbonización y activación), caracterización del carbón activado producido y métodos para medir su capacidad de adsorción de CO₂. Seguiremos con el análisis de resultados, tanto del proceso de activación como de las pruebas de adsorción.

Finalmente, compararemos estos resultados con los obtenidos con otros precursores, los cuales ya han sido publicados en la literatura científica, para comprobar si nuestro material es o no un buen adsorbente de CO₂.

ÍNDICE

ADSORCIÓN DE CO₂ EN MATERIALES CARBONOSOS MICROPOROSOS: RESUMEN 3

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS..... | 6 |
| 2. CARBÓN ACTIVADO..... | 8 |
| 2.1. Definición..... | 8 |
| 2.2. Propiedades..... | 8 |
| 2.2.1. Superficie específica..... | 9 |
| 2.2.2. Volumen de poros y microporos..... | 9 |
| 2.2.3. Grupos funcionales..... | 10 |
| 2.3. Métodos de obtención..... | 11 |
| 2.3.1. Activación física..... | 11 |
| 2.3.2. Activación química..... | 12 |
| 2.3.3. Activación por microondas..... | 13 |
| 2.3.4. Activación combinada..... | 13 |
| 2.4. Usos..... | 14 |
| 2.4.1. Tratamiento de agua..... | 14 |
| 2.4.2. Purificación de gases..... | 14 |
| 2.4.3. Industria alimentaria..... | 15 |
| 2.4.4. Industria médica y farmacéutica..... | 15 |
| 2.4.5. Minería..... | 15 |
| 3. MÉTODOS DE CAPTURA DE CO₂..... | 16 |
| 3.1. Absorción química..... | 16 |
| 3.1.1. Solución de amina orgánica..... | 16 |
| 3.1.2. Amoníaco..... | 16 |
| 3.1.3. Solución de hidróxido de sodio (NaOH)..... | 16 |
| 3.2. Adsorción con materiales porosos en fase sólida..... | 16 |
| 3.2.1. Zeolitas..... | 17 |
| 3.2.2. MOFs..... | 17 |
| 3.2.3. COFs..... | 17 |
| 3.2.4. Materiales mesoporosos de la serie M41..... | 18 |
| 3.3. Separación por membrana..... | 18 |
| 3.4. Separación criogénica..... | 19 |
| 3.5. Método microbiológico..... | 19 |
| 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 20 |
| 4.1. Preparación y caracterización del precursor..... | 20 |
| 4.2. Pruebas experimentales..... | 22 |
| 4.3. Caracterización del carbón activado producido..... | 23 |
| 4.3.1. Ensayos de fisisorción con N ₂ y CO ₂ | 23 |
| 4.3.2. Análisis elemental e inmediato..... | 27 |
| 4.3.3. Ensayo XRF..... | 28 |
| 4.3.4. Microscopía FESEM-EDS..... | 28 |
| 4.4. Métodos para medir la adsorción de CO ₂ de la muestra..... | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 4.4.1. Método gravimétrico..... | 29 |
| 4.4.2. Método volumétrico..... | 29 |
| 4.4.3. Métodos alternativos..... | 30 |
| 5. RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE CO₂..... | 31 |
| 5.1. Resultados método gravimétrico..... | 31 |
| 5.2. Resultados método volumétrico..... | 32 |
| 6. COMPARACIÓN CON OTROS PRECURSORES..... | 35 |
| 6.1. Activación física de cáscaras de pistacho..... | 35 |
| 6.2. Activación física de cáscaras de coco..... | 36 |
| 6.3. Activación física de aserrín..... | 37 |
| 6.4. Activación física y química de orujo de oliva..... | 38 |
| 6.5. Activación química de piel de limón..... | 40 |
| 6.6. Activación química de celulosa..... | 42 |
| 6.7. Resumen de resultados..... | 43 |
| 7. CONCLUSIONES..... | 44 |
| 8. ANEXOS..... | 45 |
| Anexo I: Método BET..... | 45 |
| Anexo II: Explicación de los ensayos de fisisorción con N ₂ y CO ₂ | 45 |
| Anexo III: Explicación del análisis elemental y del inmediato..... | 46 |
| Anexo IV: Explicación de los ensayos XRF..... | 47 |
| Anexo V: Explicación de la microscopía FESEM-EDS..... | 48 |
| Anexo VI: Ensayos complementarios para la caracterización del carbón activado..... | 48 |
| 9. BIBLIOGRAFÍA..... | 49 |

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En los últimos años, las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado notablemente, convirtiéndose en un problema cada vez más serio. Según las estadísticas, el CO₂ es el principal gas causante de este efecto, representando aproximadamente el 70% de los gases emitidos a la atmósfera. El resto está constituido por metano, óxido nitroso y varios gases fluorados.

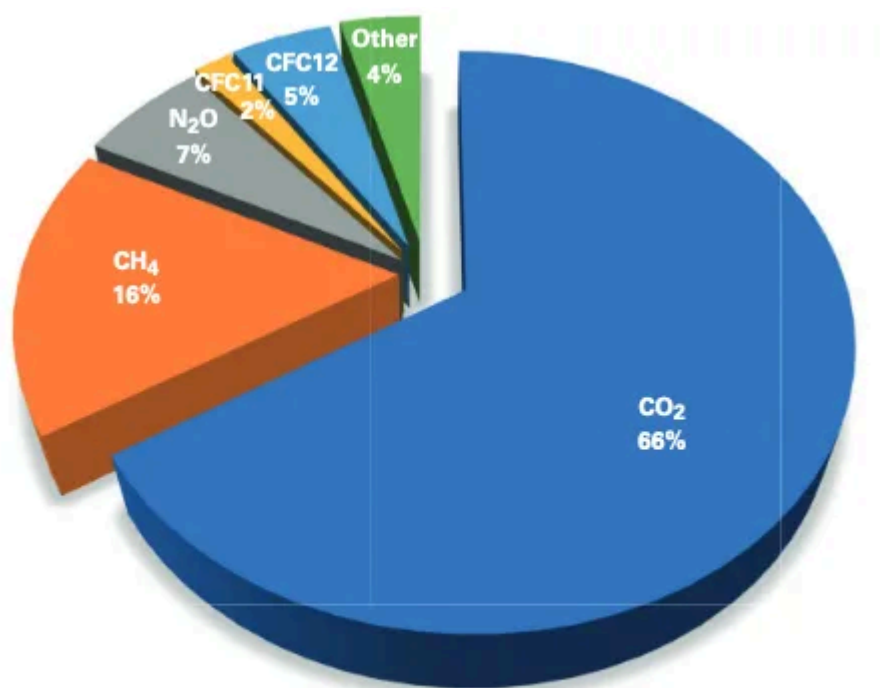


Figura 1: Gases de efecto invernadero en tanto por ciento (2019) [1]

Las principales fuentes de emisión de CO₂ son:

- La quema de combustibles fósiles, como carbón o petróleo, para generar energía en centrales eléctricas y vehículos.
- Los procesos de producción de la gran mayoría de industrias, que liberan CO₂ como subproducto de los mismos. Destacan la producción de cemento, de metales, de plásticos y de otros productos químicos.
- La deforestación, donde los árboles liberan el dióxido de carbono almacenado a la atmósfera cuando son talados.
- La incineración y descomposición de residuos orgánicos en vertederos.

Desde 1970, las emisiones de CO₂ se han incrementado en un 90%, provocando una notable intensificación del efecto invernadero. Esto conlleva una serie de problemas tales como el aumento del nivel del mar, la destrucción de ecosistemas, el calentamiento global y problemas de salud.

Por todo esto, podemos afirmar que la reducción de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera es un tema importante. Esto se puede conseguir mediante el aumento de la eficiencia de los procesos industriales, para que consuman menos energía y, por tanto, tengan menos emisiones; y mediante el desarrollo de sistemas de captura de CO₂.

En este contexto, el objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es evaluar la capacidad de adsorción de CO₂ de carbono activado obtenido a partir de cebada para su implementación en sistemas de captura de CO₂.

2. CARBÓN ACTIVADO

2.1. Definición

El carbón activado es un material extremadamente poroso de origen normalmente orgánico, el cual ha sido tratado para mejorar su capacidad de adsorción. Este posee una estructura interna cristalina reticular similar a la del grafito. Sin embargo, como se aprecia en la *Figura 2*, no presenta un orden cristalográfico definido, lo que permite que las láminas puedan entrecruzarse.

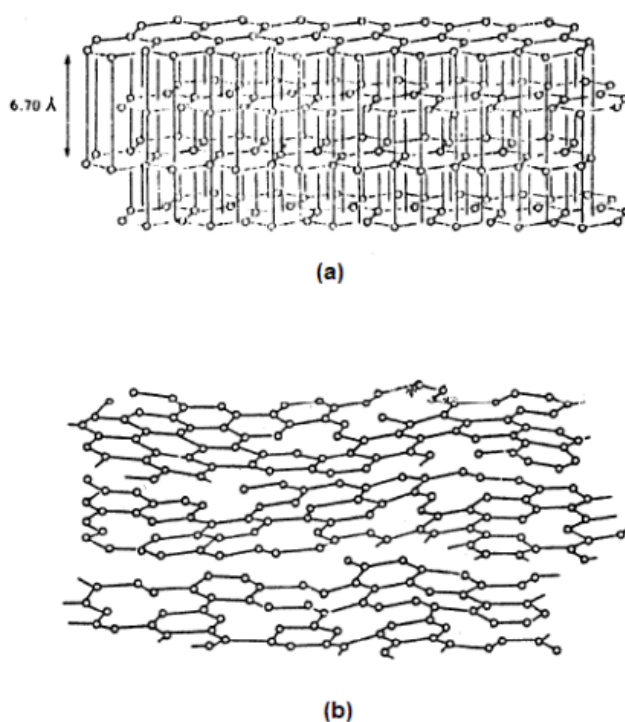


Figura 2: a) Estructura interna del grafito b) Estructura interna del carbón activado [2]

Este entrecruzamiento genera una estructura rígida y de muy baja movilidad, lo que impide un ordenamiento cristalino y da origen a una configuración porosa. Estos poros son muy importantes a la hora de capturar partículas de diferentes fluidos, lo que convierte al carbón activado en un excelente adsorbente.

2.2. Propiedades

A continuación, vamos a resumir las propiedades que caracterizan al carbón activado y los valores que estas deben adoptar para saber si nuestra muestra es un buen adsorbente o no.

2.2.1. Superficie específica

La superficie específica se define como el área total disponible en la superficie de un material por unidad de masa. Se expresa en metros cuadrados por gramo (m^2/g). Es un parámetro muy importante debido a que la capacidad de adsorción del carbón activado depende directamente de él. Cuanto más grande sea la superficie específica, más eficaz será el carbón activado a la hora de adsorber sustancias contaminantes. Por eso, se va a buscar siempre maximizar este valor.

Los valores de superficie específica, cuando usamos precursores biomásicos, suelen oscilar entre los 300 y los 1500 m^2/g . Es un amplio rango, ya que depende tanto de las condiciones de activación como de los precursores usados.

2.2.2. Volumen de poros y microporos

El volumen de poros del carbón activado se define como el espacio total disponible dentro de la estructura del material que puede contener moléculas de fluidos. Este espacio se divide de la siguiente manera:

- Microporos: Diámetro inferior a los 2 nanómetros.
- Mesoporos: Diámetro entre los 2 y los 50 nanómetros.
- Macroporos: Diámetro superior a los 50 nanómetros.

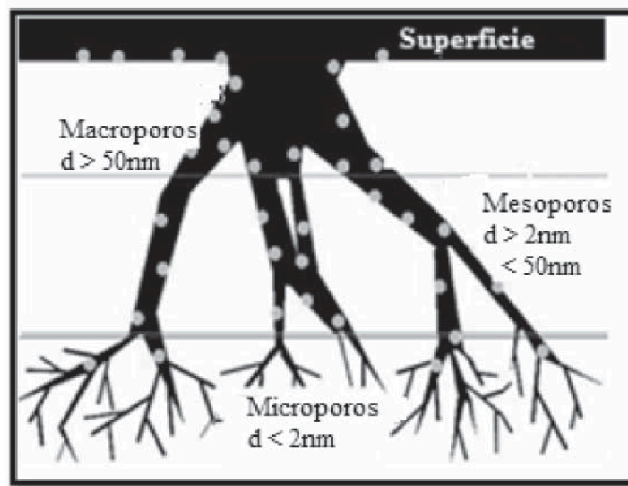


Figura 3: Distribución interna de poros [3]

Los valores más típicos de volumen de poros que presentan los carbones activados varían entre los 0.2 y los 1.2 cm^3/g . Los macroporos tienen la principal función de filtrar y adsorber partículas de gran tamaño, además de facilitar el acceso del fluido a los mesoporos y los microporos.

Por otro lado, tenemos el volumen de microporos, el cual hace referencia a los poros más pequeños. Este parámetro es clave debido a la capacidad que tienen los microporos para atrapar pequeñas moléculas y a la gran área superficial interna que presentan.

Por ello, cuando el carbón activado se vaya a usar para la adsorción de gases, buscaremos maximizar el volumen de microporos del material. Los valores más comunes oscilan entre los 0.1 y los 0.5 cm³/g.

Tampoco debemos olvidar a los poros de mediano tamaño, es decir, los mesoporos. Estos, aparte de permitir el paso de moléculas a los microporos, también adsorben moléculas medianas y son importantes para el almacenamiento de energía.

2.2.3. Grupos funcionales

El carbón activado contiene gran variedad de grupos funcionales en su superficie que modifican sus propiedades de adsorción y reactividad química. Estos se originan durante el proceso de activación y pueden variar según el tratamiento al que se someta el precursor. Los grupos funcionales que más comúnmente se encuentran en el carbón activado son:

- Grupos oxigenados:
 - Grupos hidroxilo (-OH): Mejoran la adsorción de contaminantes polares y favorecen la formación de enlaces de hidrógeno con otras moléculas.
 - Grupos carbonilo (C = O): Contribuyen a aumentar la acidez de la superficie y la capacidad de adsorción de compuestos polares.

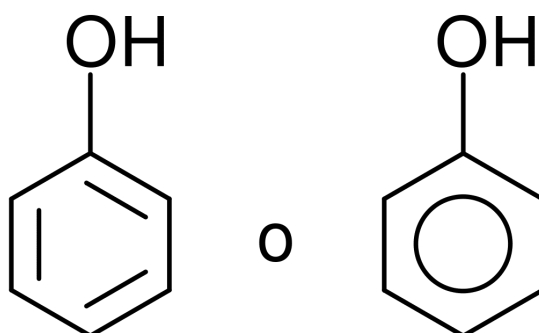


Figura 4: Ejemplo de grupo oxigenado (hidroxilo) [4]

- Grupos nitrogenados:
 - Grupos amino (-NH₂): Aumentan la basicidad de la superficie y mejoran la adsorción de compuestos ácidos.
 - Grupos nitrilo (-C ≡ N): Modifican la reactividad de la superficie.
- Grupos azufrados:
 - Grupos sulfhidrilo (-SH): Mejoran la adsorción de metales pesados gracias al azufre.
- Grupos fosforados:

- Grupos fosfato (-PO₄): Colaboran en la adsorción de moléculas de metales pesados y mejoran la estabilidad térmica.

2.3. Métodos de obtención

Existen dos métodos ampliamente conocidos para obtener carbón activado: la activación física y la activación química. Además, la radiación de microondas y el uso de activación combinada (física y química) son métodos alternativos efectivos para mejorar las características del carbón activado. A continuación, se explica con detalle en qué consisten estos métodos:

2.3.1. Activación física

La activación física consta de dos procesos principales: carbonización y activación.

Inicialmente, la biomasa cruda se somete a una etapa de carbonización, que consiste en un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno (pirólisis) para enriquecer el contenido de carbono en el precursor. Durante este proceso, se liberan primero la humedad y los volátiles de bajo peso molecular, seguidos por los aromáticos ligeros y el hidrógeno gaseoso. El producto resultante es un esqueleto carbonoso fijo. Además, se forma una porosidad inicial que, aunque es baja, es fundamental.

Cabe destacar la importancia de la selección de los parámetros de carbonización ya que este proceso tiene un impacto significativo en el producto final. La temperatura de carbonización es el parámetro más importante, seguido por la velocidad de calentamiento, la presencia de una atmósfera inerte, la tasa de calentamiento y, finalmente, el tiempo de residencia.

Posteriormente, el producto obtenido tras la carbonización se somete a un proceso de activación en el que es sometido a una gasificación parcial y controlada a alta temperatura. La atmósfera de activación va a ser un agente oxidante fuerte como CO₂, vapor de agua, oxígeno o una mezcla de estos.

Esta etapa es imprescindible para conseguir obtener poros en el carbón activado final, así como, mejorar su área superficial, su volumen y su estructura. Los parámetros a controlar durante todo el proceso son: la temperatura, el tiempo de residencia y el flujo del gas oxidante, entre otros.

La reacción que va a tener lugar depende del agente usado. Si usamos vapor de agua, la reacción sería la siguiente: $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$, en cambio, si usamos CO₂, la reacción es: $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$.

Las ventajas de usar este método son una menor contaminación, ya que no usa productos químicos que generen residuos peligrosos; una amplia gama de materiales que se pueden someter a este proceso y la obtención de carbón activado de alta resistencia y durabilidad.

Por otro lado, también cuenta con ciertas desventajas como un alto consumo de energía, debido a las elevadas temperaturas que requiere; un menor control sobre la porosidad del producto final y una mayor duración del proceso.

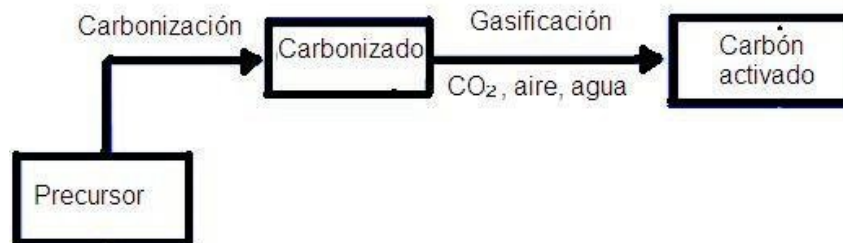


Figura 5: Esquema simplificado de la activación física [5]

2.3.2. Activación química

La activación química es un proceso mediante el cual el precursor se trata con agentes químicos antes de someterlo a una etapa de calentamiento. Los pasos a seguir son los siguientes:

Inicialmente, impregnamos el precursor biomásico con un agente químico que actuará como activador. Los agentes activadores más usados son el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el hidróxido de potasio (KOH). Las proporciones del agente usado van a variar según el tipo de material..

Posteriormente, tiene lugar la etapa de calentamiento, donde el material impregnado es calentado a una temperatura moderada, entre 400 y 600 °C. Esto se realiza en un entorno inerte, usando gases como nitrógeno para evitar la oxidación. El tiempo de residencia va a depender del material y del agente químico usado pero, generalmente, es inferior al de la activación física.

Durante dicho calentamiento, el agente activador reacciona con el precursor para conseguir la descomposición térmica, donde se eliminan volátiles; la formación de poros de distintos tamaños y la modificación estructural, donde se obtienen ciertos grupos funcionales.

Finalmente, se llevará a cabo la etapa de lavado y neutralización. En ella, se lava el producto obtenido mediante agua destilada o soluciones ácidas para neutralizar el carbón activado y eliminar los residuos del agente químico. Por último, el carbón activado se seca por completo para obtener el producto final.

Las ventajas con las que cuenta la activación química son: un menor consumo energético, al necesitar temperaturas no muy elevadas; un mayor control de la porosidad, una baja duración del proceso y la obtención de una alta superficie específica.

También cuenta con las siguientes desventajas: el uso de productos químicos peligrosos, que pueden conllevar ciertos riesgos ambientales y de seguridad; el elevado costo que

supone la eliminación de los residuos químicos y la consecución de un carbón activado más frágil y menos resistente.

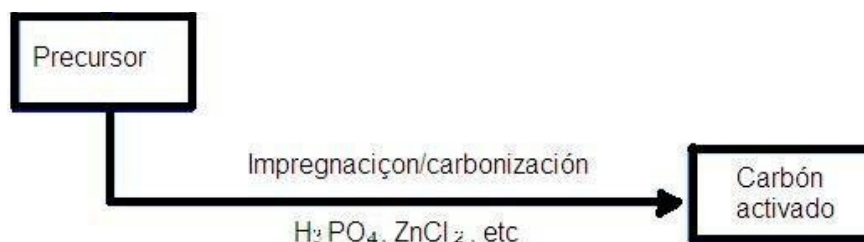


Figura 6: Esquema simplificado de la activación química [5]

2.3.3. Activación por microondas

La activación por microondas es una técnica que consiste en utilizar energía de microondas para calentar el material precursor desde el interior y de forma volumétrica, lo que permite acelerar las reacciones químicas a temperaturas de activación más bajas, reduciendo así el tiempo de tratamiento y el consumo de energía de manera considerable.

Cabe destacar que esta forma de activación es, simplemente, otra manera de suministrar calor durante el proceso de activación. Sin embargo, el mecanismo de generación de poros a través de microondas da como resultado una estructura de poros y un área superficial diferentes. Es una tecnología aún por terminar de desarrollar, pero tiene interesantes previsiones futuras.

2.3.4. Activación combinada

En la activación combinada se van a implementar las dos técnicas de activación más comunes: activación física y química. El objetivo de esta combinación es tratar de aprovechar las ventajas que ambas tienen por separado.

En este proceso, en primer lugar, se impregna el precursor con algún agente activador (activación química) para, posteriormente, llevar a cabo las etapas de carbonización y activación a elevadas temperaturas (activación física). Finalmente, se lava el carbón activado para eliminar los restos químicos.

Las ventajas de esta combinación son una mejora de la estructura porosa, una mayor eficiencia como adsorbente y un mayor control sobre las propiedades del producto final.

Por el contrario, es un proceso que necesita equipos especializados, lo que resulta en un notable crecimiento del coste total.

En conclusión, la activación combinada se podría considerar la manera más eficaz de obtener carbón activado con propiedades óptimas. Sin embargo, su elevado costo hace que no sea usada de forma habitual, solo en aplicaciones que requieran carbones activados de altísimo rendimiento.

2.4. Usos

El carbón activado cuenta con gran variedad de usos gracias a su capacidad adsorbente. A continuación, veremos los más destacados:

2.4.1. Tratamiento de agua

El carbón activado es eficaz a la hora de eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua potable, incluyendo cloro, pesticidas y productos químicos, entre otros. Es altamente usado para deshacerse de metales pesados como plomo o mercurio, los cuales se encuentran en el agua y son muy perjudiciales para la salud. Además, ayuda a erradicar olores y sabores desagradables para el ser humano.

También es usado en plantas de tratamiento de aguas residuales, colaborando en la eliminación de sólidos suspendidos, grasas y aceites.

Por otro lado, es utilizado en el ámbito doméstico como filtro de agua, ya sea en jarras filtrantes o en grifos, para mejorar la calidad del agua que bebemos.



Figura 7: Planta tratadora de aguas residuales [6]

2.4.2. Purificación de gases

En la purificación de gases es donde encontramos el mayor uso de carbón activado. Este es muy eficaz eliminando compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en emisiones industriales, lo cual es imprescindible para cumplir con las normativas ambientales en las fábricas. Además, cuenta con la capacidad de contrarrestar olores desagradables que emanan ciertos procesos industriales.

Por otro lado, también es utilizado con frecuencia para tratar gases de escape (CO_2 , entre otros), reduciendo así la contaminación que estos provocan en la atmósfera. Es capaz de adsorber gases ácidos, como dióxido de azufre (SO_2) o ácido clorhídrico (HCl), los cuales provocan corrosión en los equipos.

Por otra parte, en sistemas de ventilación y aire acondicionado también solemos verlo, debido a que hace la función de filtro de aire, eliminando contaminantes, olores y alérgenos, aumentando la calidad del aire en el interior de las viviendas.

Otras utilidades que también debemos nombrar, son la deshumidificación de gases y la recuperación de gases valiosos, optimizando así los recursos y reduciendo costos.

2.4.3. Industria alimentaria

Aunque en menor medida, el carbón activado también es usado en la industria alimentaria. Por ejemplo, se puede utilizar para eliminar impurezas y clarificar los zumos de frutas, mejorando su aspecto; o en la producción de vino y cerveza, para quitar sabores indeseados y colorantes. Lo podemos ver en la fabricación de productos lácteos para eliminar olores en algunos quesos.

Por otra parte, en el refinado de aceites comestibles se utiliza para decolorar aceites vegetales, reduciendo el número de pigmentos no deseados y mejorando su apariencia.

2.4.4. Industria médica y farmacéutica

Estas industrias también aprovechan las cualidades del carbón activado. Se utiliza en el tratamiento de intoxicaciones agudas y sobredosis de medicamentos, como analgésicos. Su acción adsorbente evita que el estómago absorba las toxinas introducidas.

Además, lo podemos encontrar en la composición de medicamentos, así como en suplementos dietéticos que consiguen mejorar la salud digestiva.

Por otro lado, lo contienen algunos productos cosméticos y dermatológicos para eliminar impurezas de la piel, por ejemplo, el tratamiento de acné. También puede encontrarse en mascarillas y exfoliantes.

2.4.5. Minería

El carbón activado se emplea en minería para recuperar metales preciosos como oro o plata. En este proceso, estos metales son separados de las soluciones acuosas generadas durante la extracción gracias a la adsorción del carbón activado.

Además, también se utiliza durante el procesamiento de minerales para eliminar impurezas y aumentar la calidad de los mismos.

3. MÉTODOS DE CAPTURA DE CO₂

Existen diversos métodos de captura de CO₂, cada uno con sus ventajas, desventajas y aplicaciones específicas. A continuación, se describen cada uno de ellos:

3.1. Absorción química

Consiste en hacer pasar los gases de combustión a través de una solución líquida que reacciona químicamente con el CO₂. Las soluciones más usadas son:

3.1.1. Solución de amina orgánica

Empezó a utilizarse en la década de 1930 y se ha desarrollado ampliamente debido a su buen rendimiento y baja toxicidad. Esta tecnología ha mejorado con el tiempo, logrando una capacidad de captura y eficiencia de separación excelentes. Sin embargo, el proceso de desorción consume mucha energía, llegando a representar el 80% del consumo total de energía para la captura de CO₂. Recientes investigaciones han descubierto que la adición de solventes orgánicos, como el etanol, pueden reducir significativamente la energía de desorción.

3.1.2. Amoniaco

El proceso de absorción de CO₂ por amoníaco es similar al de solución de amina orgánica. Sin embargo, debido a su baja eficiencia y alta volatilidad, no es tan utilizado. Este método presenta algunas ventajas como un bajo consumo de energía, baja corrosividad y bajo coste, pero la volatilización del amoníaco sigue siendo un problema muy a tener en cuenta. Recientes estudios han demostrado que, para reducir la volatilidad, se pueden añadir ciertas sustancias y/o usar métodos regenerativos.

3.1.3. Solución de hidróxido de sodio (NaOH)

Esta solución ofrece una alta capacidad de absorción y un bajo costo. El principal problema es la alta demanda de energía que se requiere para regenerar el absorbente. Sin embargo, se han encontrado nuevos métodos de regeneración y separación que permiten reducir el consumo de energía y el coste.

La absorción química de CO₂ es usada, principalmente, en plantas de energía e industrias de acero y cemento.

3.2. Adsorción con materiales porosos en fase sólida

El método de adsorción mediante materiales porosos en fase sólida utiliza la fuerza de Van der Waals o la fuerza electrostática entre el sólido poroso (adsorbente) y el CO₂ (adsorbato) para separar y capturar partículas de este último. Este método de separación se considera potencial para la captura de CO₂ debido a su alta capacidad de adsorción, bajo coste de

regeneración, ausencia de corrosión y bajo consumo de energía. En la actualidad, los materiales de adsorción más estudiados junto con el carbón activado son los siguientes:

3.2.1. Zeolitas

Las zeolitas se han convertido en un material adsorbente importante gracias a su estructura única y su potencial de intercambio catiónico.

Después de la adsorción, se puede activar y reciclar repetidamente variando la presión. En comparación con el carbón activado, tiene una mayor vida útil y un mejor efecto de adsorción. Sin embargo, su capacidad de adsorción se ve muy afectada por la temperatura y la presión parcial del CO_2 . Además, las zeolitas no son adecuadas en ambientes anhidros ya que son muy sensibles al vapor de agua, resultando en una menor selectividad para el CO_2 .



Figura 8: Aspecto natural de la zeolita [7]

3.2.2. MOFs

Las MOFs (Metal Organic Frameworks) son estructuras cristalinas porosas ensambladas a partir de bloques de construcción orgánicos e inorgánicos con elevada capacidad de adsorción. En comparación con el carbón activado y las zeolitas, el fácil diseño de las MOFs proporciona una clara ventaja de adsorción. Sin embargo, las MOFs son inestables, y hay varios factores como el tamaño de poro, el volumen de poro y la presión que limitan mucho su capacidad de adsorción. Por tanto, el uso de MOFs para adsorber CO_2 aún se encuentra en etapa de investigación.

3.2.3. COFs

Las COFs (Covalent Organic Frameworks) son materiales orgánicos cristalinos porosos que se autoacoplan mediante enlaces covalentes. Los bloques se ensamblan por sí mismos para formar una estructura ordenada, consiguiendo que las COFs tengan una gran área superficial, así como, una elevada regularidad estructural y estabilidad térmica. En comparación con las MOFs, las COFs tienen la ventaja de una mayor estabilidad térmica y estructural. Esto lo convierte en un adsorbente potencial para la captura de CO_2 .

3.2.4. Materiales mesoporosos de la serie M41

Los materiales mesoporosos, como hemos visto anteriormente, hacen referencia a estructuras con diámetros de poro entre 2 y 50 nanómetros. El tipo M41 es el material mesoporoso más clásico. La mayoría de estos materiales poseen propiedades de adsorción de CO₂ bastante estables y tienen interesantes perspectivas de aplicación en este campo. Sin embargo, el rendimiento de los materiales M41 no es satisfactorio.

3.3. Separación por membrana

La separación por membrana es una tecnología de separación de gases que se basa en el uso de membranas semipermeables para separar los componentes de una mezcla gaseosa.

Su principio de funcionamiento consiste en realizar una separación de gases bajo presión, impulsada por la diferencia en la velocidad de permeación de los diferentes componentes gaseosos en la superficie de la membrana del polímero, como se aprecia en la *Figura 9*.

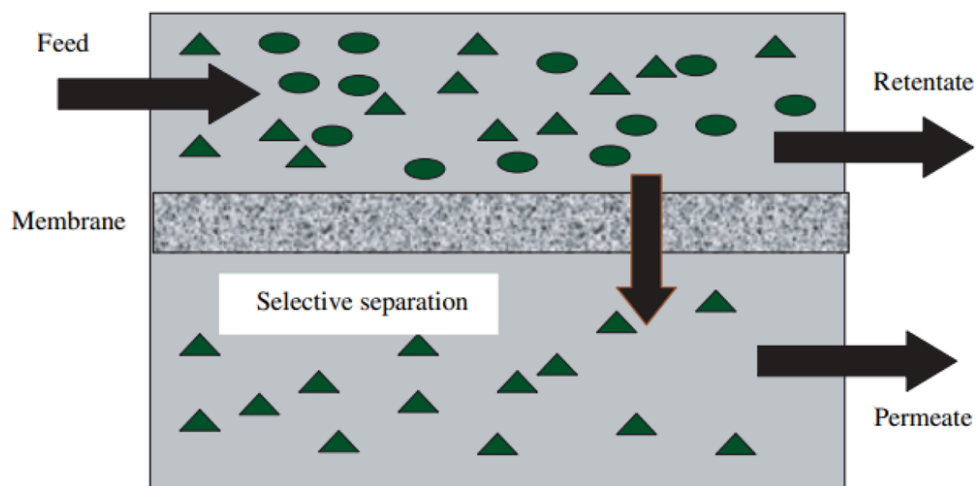


Figura 9: Diagrama de separación por membrana [8]

Las membranas se pueden clasificar en dos categorías: membranas poliméricas (orgánicas) y membranas inorgánicas.

Actualmente, las membranas poliméricas se utilizan en muchas industrias para la captura de CO₂. Sin embargo, su selectividad no es ideal, lo que no las hace adecuadas para la separación a gran escala.

Por otro lado, las inorgánicas exhiben una mejor estabilidad, resistencia a la corrosión y un mayor rendimiento de separación, lo que las convierte en un material separador prometedor. Por el contrario, las membranas inorgánicas apenas se usan en la industria debido a su alto costo.

En los últimos años, este método ha llamado mucho la atención en el proceso de separación de CO₂. Comparada con otras tecnologías, la separación por membrana tiene las características de bajo consumo de energía, bajo coste, baja contaminación y proceso simple. Es una tecnología prometedora, sin embargo, su baja eficiencia de separación dificulta la obtención de CO₂ de alta pureza.

3.4. Separación criogénica

La separación criogénica es un proceso en el cual el CO₂ sólido se separa de la mezcla de gases por desublimación en condiciones de baja temperatura (menos de -56 °C). La característica más destacada de este proceso es que puede fundir el CO₂ sólido y recuperarlo en forma de líquido de alta pureza.

Aunque la pureza del CO₂ obtenida por este método es muy alta, generalmente solo es aplicable en casos de elevada concentración de CO₂. Para gases con alta temperatura, baja presión y baja concentración de CO₂, la separación criogénica no es adecuada.

Esta tecnología de separación consume mucha energía a baja temperatura, además, el CO₂ solidificado puede obstruir la tubería. Al ser un método tan complejo, la inversión en equipos es muy elevada, por tanto, no se utiliza a gran escala.

3.5. Método microbiológico

El principio fundamental de la captura microbiana de CO₂ es utilizar la fotosíntesis de los organismos para absorber el CO₂. Las características de este método son bajo consumo de energía, sin corrosión y la directa conversión del CO₂ en materia orgánica. Las estadísticas muestran una captura neta de carbono por microorganismos autótrofos de 7 mil millones de toneladas por año, lo indica que este método es eficaz para mejorar el cambio climático.

Las microalgas se han convertido en una buena opción para llevar a cabo la captura microbiana de CO₂ debido a su gran capacidad reproductiva, rápida tasa de fotosíntesis y corto ciclo de crecimiento. Por el contrario, su tasa de captura de dióxido de carbono solo alcanza un 20%.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparación y caracterización del precursor

En nuestra instalación se ha usado paja de cebada como material precursor para producir carbón activado. Su elección es debida a que posee características favorables para la producción de carbón activado y a que la cebada es el principal cultivo en España. Se recolectan anualmente un promedio de 6 millones de hectáreas de cebada, lo que representa el 44% del área total cultivada en nuestro país.

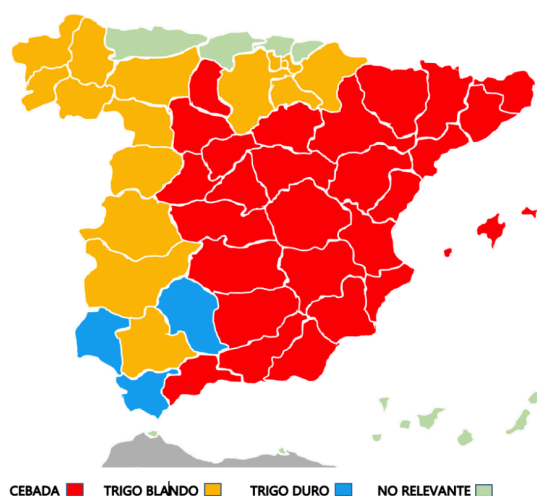


Figura 10: Distribución provincial de cultivo de cereales en España [9]

Morfológicamente, la cebada está compuesta por un tronco en forma de caña y espigas productoras de granos. Las semillas de cebada son muy utilizadas tanto para la alimentación humana como animal, lo que la convierte en uno de los principales contribuyentes al consumo alimentario mundial.

Después de recoger los granos para la producción de alimentos y otros usos secundarios como biomasa residual (alimentación de ganado, producción de energía...), entre el 15 y el 50% de la paja no usada se desecha. Solo en España, esto equivale a entre 2 y 6 millones de toneladas al año.

Para cosechar la cebada, la paja se esparce en el campo, donde se recolecta y se empaca. Posteriormente, para su uso en la producción de carbón activado, son necesarios otros tratamientos previos, como el secado y la molienda. Por lo tanto, la paja de cebada usada en las pruebas fue secada en un horno a 105 °C hasta que su humedad se estabilizó por debajo del 10%. La reducción de tamaño por molienda y la posterior clasificación se llevaron a cabo en un molino de martillos acoplado a un tamiz vibratorio, estableciendo un rango de tamaño de clasificación entre 0.045 y 0.5 mm.



Figura 11: Aspecto de la cebada secada y molida antes del proceso de activación [10]

En la *Tabla 1* podemos observar que la cebada presenta un bajo contenido en cenizas y un alto contenido en volátiles, similar a otros residuos biomásicos ya usados para producir carbón activado mediante activación física.

También se aprecia en la *Tabla 2* que las cenizas de nuestra muestra están compuestas principalmente de silicio (Si) y potasio (K), además de otros elementos que presentan concentraciones superiores al 1%, como son el calcio (Ca), el magnesio (Mg), el fósforo (P) y el azufre (S).

| | | |
|--------------|----------------|-------|
| Moisture | UNE EN 14774-2 | 9.0 |
| Volatiles | UNE EN 15148 | 77.2 |
| Fixed Carbon | by difference | 17.3 |
| Ash | UNE EN 14775 | 5 |
| C | UNE EN 15104 | 45.4 |
| H | UNE EN 15104 | 6.1 |
| O | by difference | 41.92 |
| N | UNE EN 15104 | 0.7 |
| S | UNE EN 15289 | 0.07 |
| Cl | UNE EN 15289 | 0.31 |

Tabla 1: Análisis inmediato y elemental de la paja de cebada [11]

| Element | % wt | Element | % wt |
|---------|-------|---------|-------|
| Al | 0.82 | Na | 0.50 |
| Ba | 0.021 | P | 1.3 |
| Ca | 7.2 | S | 1.1 |
| Fe | 0.42 | Si | 21 |
| K | 18.0 | Sr | 0.022 |
| Mg | 2.0 | Ti | 0.046 |
| Mn | 0.054 | Zn | 0.019 |

Tabla 2: Análisis de la composición de cenizas de la paja de cebada [11]

4.2. Pruebas experimentales

Para llevar a cabo las pruebas experimentales se siguieron los siguientes pasos:

En primer lugar, se prepararon dos recipientes con 12.5 gramos de material precursor (paja de cebada) cada uno, previamente secado y molido. En segundo lugar, para eliminar cualquier humedad residual, se mantuvieron las muestras durante 24 horas en un horno de secado a 105 °C antes de ser introducidas en el reactor. En tercer lugar, después de meter las muestras en el reactor pero antes de calentarlas, se hizo pasar un flujo de nitrógeno a través de la instalación para eliminar la presencia de oxígeno y conseguir las condiciones inertes requeridas para una pirólisis completa. Posteriormente, tuvo lugar la pirólisis. Finalmente, una vez alcanzada la temperatura de activación (800 °C), se cambió el flujo de nitrógeno por el agente activador correspondiente (CO₂ en nuestro caso). Al terminar la activación, la instalación se enfrió en una atmósfera inerte de nitrógeno.



Figura 12: Aspecto de la cebada tras el proceso de activación [10]

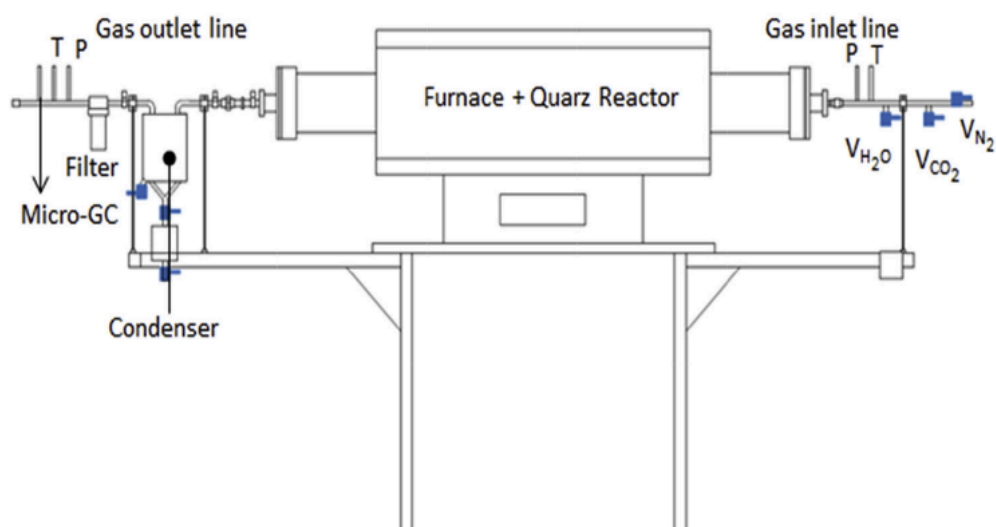


Figura 13: Diseño de la instalación de reactor tubular de cuarzo con calentamiento externo [11]

4.3. Caracterización del carbón activado producido

Una vez terminadas las pruebas experimentales, se procede a la caracterización físico-química de la muestra optimizada de carbón activado. Esta caracterización comprende los siguientes ensayos:

4.3.1. Ensayos de fisisorción con N_2 y CO_2

En la *Tabla 3* se muestran los resultados obtenidos en la muestra tras el ensayo de fisisorción con N_2 , así como las isotermas (*Figura 14*).

| Indicador | Valor | Unidades |
|---|----------|----------|
| Superficie BET | 814.419 | m^2/g |
| Superficie microporos ($< 2\text{ nm}$) | 796.5037 | m^2/g |
| Volumen total poros | 0.359126 | cm^3/g |
| Volumen microporos ($< 2\text{ nm}$) | 0.325743 | cm^3/g |
| Tamaño medio de poro | 1.7638 | nm |

Tabla 3: Resultados adsorción-desorción de N_2 [10]

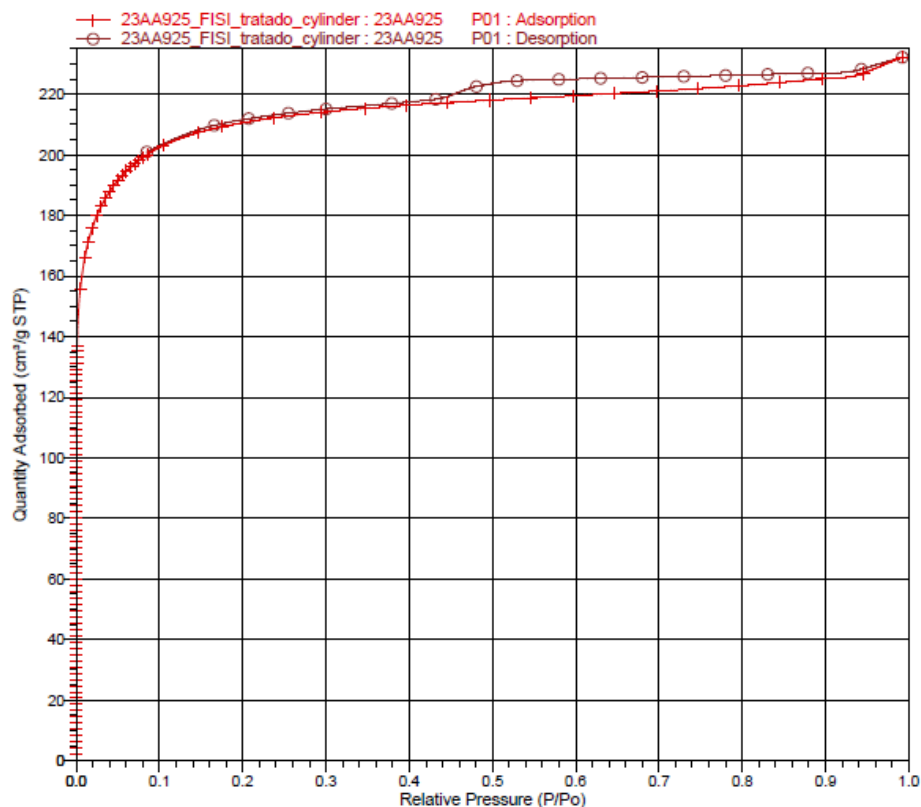


Figura 14: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra [12]

Los resultados obtenidos muestran un área superficial BET de $814.419 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual es elevada en comparación con otros estudios donde se ha usado activación física. En la Figura 14 se observa un aumento abrupto del volumen adsorbido cuando $P/P_0 < 0.1$, lo que demuestra una dominante presencia de microporos en la muestra. Esto es causado por la activación con CO_2 , que consigue desarrollar una microporosidad muy alta y muy estrecha.

En la Figura 15 vemos cómo varía el volumen de poros según su diámetro. Se aprecia claramente un crecimiento del volumen en la zona cercana a los 2 nm de diámetro. Esto confirma lo mencionado anteriormente, la dominancia de los microporos. Los resultados lo reafirman, alcanzando una superficie de microporos de $796.5037 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de microporos de $0.325743 \text{ cm}^3/\text{g}$.

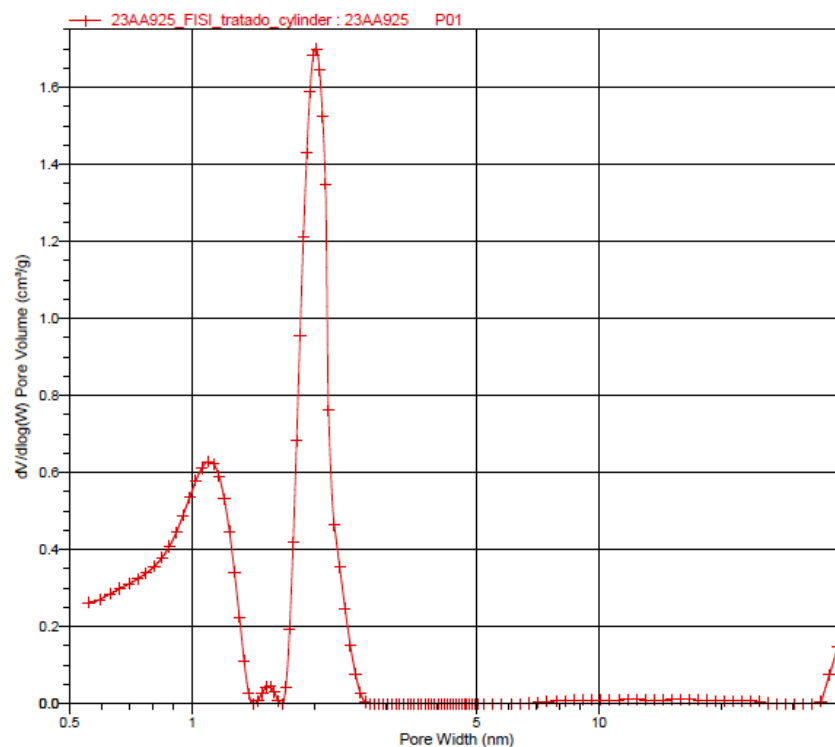


Figura 15: Tamaño de poro vs volumen de poro [12]

Por otro lado, también se realizaron las isothermas de CO₂ para analizar mejor los microporos más pequeños, con un diámetro inferior a 1 nm.

| Indicador | Valor | Unidades |
|-----------------------------|---------|--------------------|
| Área microporos (< 1 nm) | 416,006 | m ² /g |
| Volumen microporos (< 1 nm) | 0,13399 | cm ³ /g |

Tabla 4: Resultados adsorción-desorción de CO₂ [10]

El área que tienen este tipo de microporos representa más del 51% del área específica total de la muestra. El volumen también es elevado, llegando a superar el 37% del volumen total.

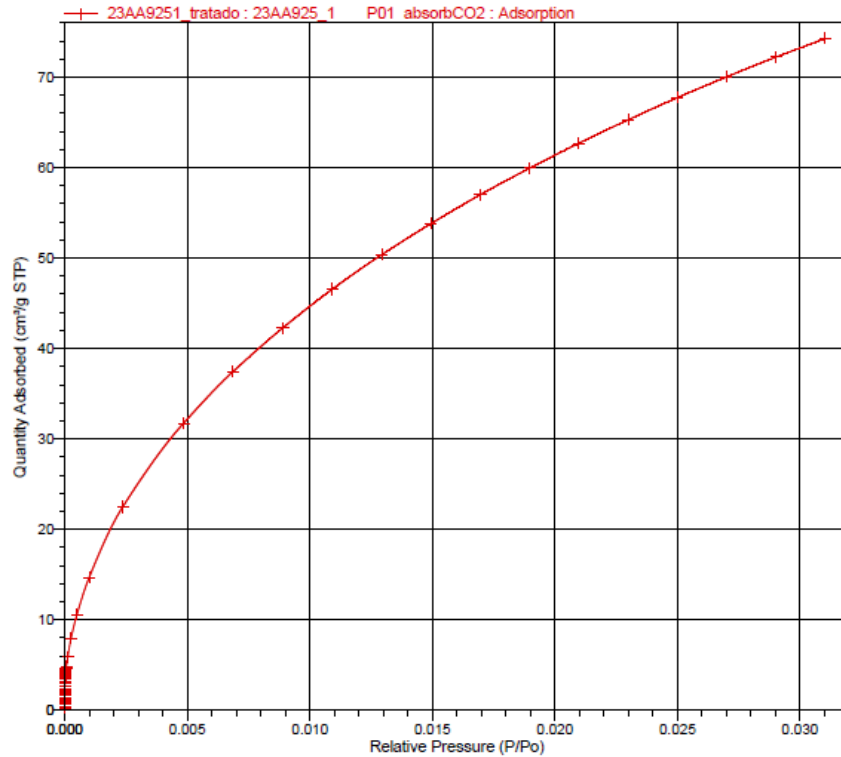


Figura 16: Isotherma de adsorción de CO_2 [12]

En la Figura 16 podemos apreciar lo rápido que se desarrollan estos microporos, superando los $75 \text{ cm}^3/\text{g}$ con una presión relativa de apenas 0.035.

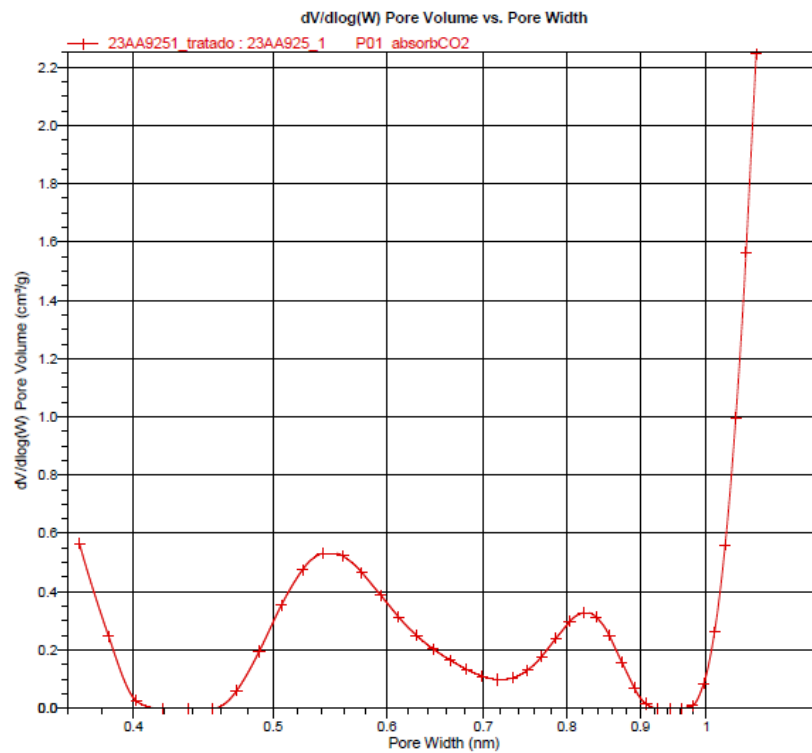


Figura 17: Tamaño de poro vs volumen de poro ($D < 1 \text{ nm}$) [12]

En la *Figura 17* se observa una variación irregular del volumen de poro con respecto a su tamaño hasta que alcanza 1 nm de diámetro, donde el volumen se dispara rápidamente.

4.3.2. Análisis elemental e inmediato

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en cuanto al análisis inmediato de la muestra activada con dióxido de carbono a 800 °C.

| | Norma analítica | Seca | Recibida |
|-----------|----------------------------|-------------|-----------------|
| Humedad | UNE-EN ISO-18134:2016 | -- | 13,5 |
| Cenizas | UNE-EN ISO-18122:2016 | 37,9 | 32,8 |
| Volátiles | UNE-EN ISO-18123:2016 | 12,2 | 10,6 |
| C. Fijo | (calculado por diferencia) | 49,8 | 43,1 |

Tabla 5: Resultados análisis inmediato (% en peso) [10]

Vemos que la composición mayoritaria es carbono fijo y cenizas, mientras que el contenido en volátiles es muy pequeño. Esto es consistente con la composición característica del char, que se compone mayoritariamente de carbono y cenizas, y por lo tanto es coherente con el proceso termoquímico ocurrido durante la activación física.

La *Tabla 6* muestra la composición elemental de la muestra mencionada anteriormente.

| UNE-EN ISO 16948:2015 | Seca | Recibida |
|--------------------------|-------------|-----------------|
| C | 55,5 | 48,1 |
| H | 0,19 | 1,67 |
| N | 1,97 | 1,70 |
| S | -- | -- |

Tabla 6: Resultados análisis elemental (% en peso) [10]

En este análisis falta por añadir el oxígeno, el cual se calcula por diferencia:

$$\text{O (\% en peso)} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S} + \text{Cenizas}) = 100 - (55.5 + 0.19 + 1.97 + 37.9) = 4.44\%$$

Se aprecia que el contenido de carbono ha aumentado de un 45.5% que poseía la cebada cruda, a un 55.5% tras el proceso de activación. También se observa que las relaciones atómicas H/C y O/C de los carbones activados son menores que las de la biomasa en bruto. Esta disminución en las relaciones atómicas H/C y O/C del carbón activado puede atribuirse a la pérdida de grupos OH causada por reacciones de deshidratación, la ruptura de enlaces

de hidrógeno débiles dentro de la estructura del carbón y la pérdida de productos orgánicos volátiles.

4.3.3. Ensayo XRF

En la *Tabla 7* apreciamos los resultados de este ensayo. Debido al proceso de activación, la concentración de elementos inorgánicos en el carbón activado es mayor que en la biomasa virgen. Se confirma la presencia mayoritaria de silicio (Si), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg), y su posible influencia en la formación de silicatos y eutécticos de bajo punto de fusión durante el proceso de activación, que podría dar lugar a la obstrucción de poros en zonas muy localizadas.

| Elemento | % peso | Elemento | % peso |
|-----------|--------|----------|--------|
| Si | 3,51 | Cr | 0,0011 |
| Fe | 0,0589 | I | 0,0013 |
| Al | 0,136 | Ag | 0,0295 |
| S | 0,203 | Zn | 0,0024 |
| K | 5,21 | Cu | 0,0017 |
| Ca | 2,09 | Px | 0,289 |
| Na | 0,126 | Ir | 0,002 |
| Ti | 0,0046 | Cs | 0,0158 |
| Mg | 0,838 | Nb | 0,0012 |
| Cl | 0,581 | | |
| Sr | 0,0048 | Zr | 0,0011 |
| Ba | 0,0425 | Mn | 0,0118 |
| C (resto) | 86,82 | | |

Tabla 7: Resultados del análisis XRF [10]

4.3.4. Microscopía FESEM-EDS

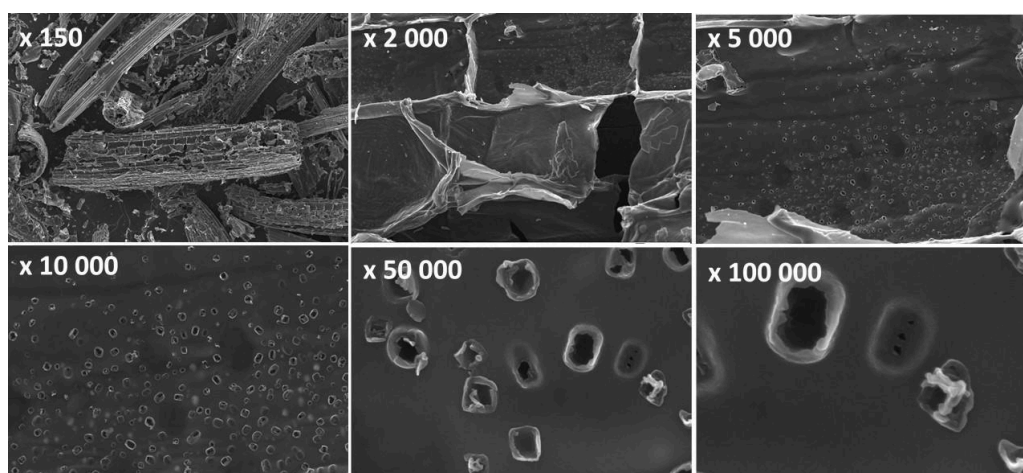


Figura 18: Superficie de la muestra con distintos aumentos [10]

La *Figura 18* nos permite analizar la morfología de la superficie de la muestra más detalladamente. Al aumentar la resolución se aprecian evidencias que confirman la formación de microporos y mesoporos.

4.4. Métodos para medir la adsorción de CO₂ de la muestra

Existen varios métodos para medir la adsorción de CO₂ del carbón activado. A continuación, se describen los dos más comúnmente utilizados (gravimétrico y volumétrico), además de otras posibles alternativas. Recalcar que en nuestras pruebas se han usado solo los métodos gravimétrico y volumétrico.

4.4.1. Método gravimétrico

El método gravimétrico implica exponer el material a una cantidad y concentración conocidas de CO₂ a una temperatura y presión específicas. Después de un período determinado, se retira la muestra, y la cantidad de CO₂ adsorbido se determina midiendo el cambio de peso de la muestra. Este método requiere balanzas de alta precisión y condiciones experimentales controladas.

Este método tiene ciertas fortalezas y limitaciones que hay que tener en cuenta:

- Precisión: Los métodos gravimétricos suelen considerarse muy precisos para medir la adsorción de gases, ya que miden directamente el cambio de masa del adsorbente.
- Sensibilidad: Pueden ser muy sensibles, especialmente cuando se utilizan balanzas precisas, lo que permite medir cambios de masa muy pequeños.
- Limitaciones: Este método puede ser lento y requiere un control cuidadoso de las condiciones experimentales para lograr resultados precisos.

4.4.2. Método volumétrico

En el método volumétrico, la muestra se coloca en una cámara o recipiente conectado a un volumen conocido de CO₂ a cierta presión y temperatura. El cambio de presión en el sistema, debido a la adsorción de CO₂ en el material, se mide con transductores de presión o manómetros. Al registrar el cambio en el volumen y la presión del gas, se puede calcular la cantidad de CO₂ adsorbido.

Este método también cuenta con ventajas y desventajas a valorar:

- Facilidad de uso: Son relativamente sencillos y pueden ser menos exigentes en términos de tiempo en comparación con los métodos gravimétricos.
- Limitaciones: La precisión puede verse afectada por factores como las fluctuaciones de temperatura y la pureza del gas, y podrían tener una sensibilidad ligeramente menor en comparación con las técnicas gravimétricas.

4.4.3. Métodos alternativos

Existen otras dos técnicas menos conocidas para medir la adsorción de CO₂ en carbones activados.

Por un lado, tenemos las técnicas cromatográficas, que consisten en utilizar la cromatografía de gases (GC) o la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para medir la cantidad de CO₂ desorbido del material después de la adsorción. Esta técnica implica desorber el CO₂ del material en condiciones específicas y luego analizar el gas desorbido mediante métodos cromatográficos para cuantificar la cantidad adsorbida.

Por otro lado, encontramos la espectroscopía infrarroja, que se emplea para investigar la interacción entre las moléculas de CO₂ y los grupos funcionales superficiales del material adsorbente. Al analizar los cambios en el espectro infrarrojo antes y después de la adsorción de CO₂, se puede obtener información sobre la naturaleza del proceso de adsorción y la presencia de grupos funcionales específicos involucrados en la adsorción.

5. RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE CO₂

Como se indica en el apartado anterior, para estudiar la capacidad de adsorción de CO₂ de la muestra se utilizaron el método gravimétrico y el volumétrico.

5.1. Resultados método gravimétrico

Este método se llevó a cabo a una temperatura de 298 K y a una presión de 1 bar. El ensayo se repitió en una atmósfera de CO₂ a distintas concentraciones, con el objetivo de simular de manera más realista un verdadero flujo de gases de escape tras un proceso industrial.

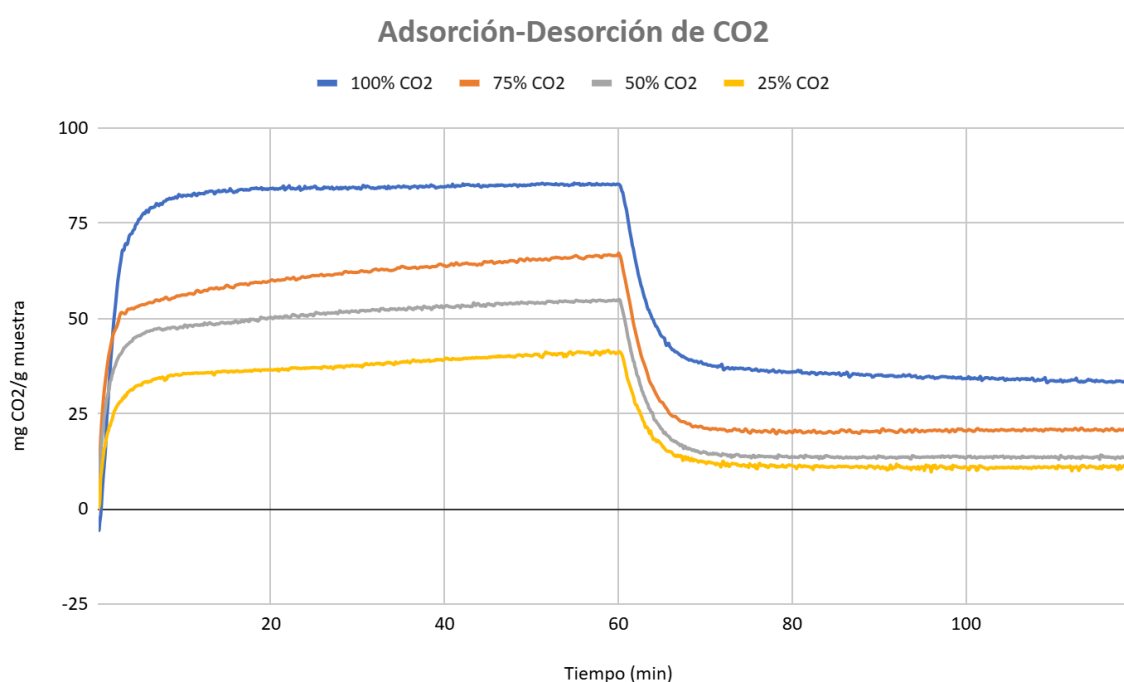


Figura 19: Curvas de adsorción-desorción de CO₂ (método gravimétrico)

El ensayo de adsorción duró 60 minutos. En la *Figura 19* se observa el aumento abrupto que sufre la curva en los primeros 6 minutos, debido principalmente a la gran cantidad de microporos que componen la muestra. Posteriormente, el aumento es mucho más lento, ya que son los mesoporos los que trabajan, y les cuesta más capturar moléculas de CO₂.

A los 60 minutos comienza el ensayo de desorción, donde se cambia la atmósfera de CO₂ por la de un gas inerte (N₂ en nuestro caso). Vemos cómo decrece la curva rápidamente en los primeros 10 minutos, debido a que las moléculas capturadas por los mesoporos se desprenden con facilidad. Posteriormente, la curva decrece muy lentamente por la fuerte atracción que existe entre las moléculas de CO₂ y las paredes de los microporos.

Vemos que a medida que disminuye la concentración de CO₂ en la corriente, las curvas de adsorción de CO₂ alcanzan valores más bajos. Esto es debido a que el resto de la concentración de estas corrientes lo compone un flujo de nitrógeno, el cual también es adsorbido por los poros de la muestra. Por ello, al tener el flujo un menor número de moléculas de CO₂ y al adsorber la muestra moléculas de N₂ también, la cantidad de dióxido de carbono adsorbida va a ser más pequeña. En la *Tabla 8* se muestra un resumen de los valores más significativos.

| | Valor máximo adsorción | | Valor mínimo desorción | |
|----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| | mg CO ₂ /g | mmol CO ₂ /g | mg CO ₂ /g | mmol CO ₂ /g |
| 100% CO ₂ | 85.3 | 1.94 | 33.18 | 0.75 |
| 75% CO ₂ | 67.11 | 1.51 | 19.8 | 0.46 |
| 50% CO ₂ | 54.79 | 1.24 | 13.46 | 0.31 |
| 25% CO ₂ | 41.44 | 0.93 | 10.89 | 0.24 |

Tabla 8: Resumen resultados método gravimétrico

5.2. Resultados método volumétrico

Para realizar este método se realizaron tres pruebas a diferentes temperaturas: a 273, a 298 y a 323 K. Todas se llevaron a cabo en una atmósfera con una concentración de 100% CO₂ y en un rango de presiones absolutas entre 0 y 1 bar.

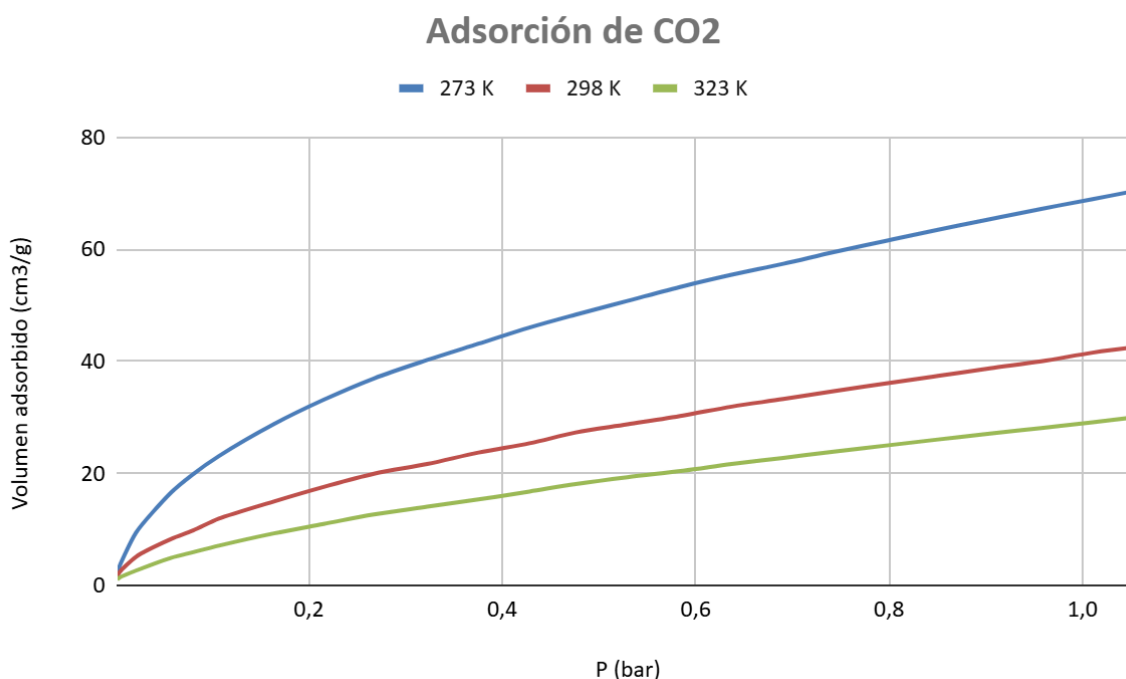


Figura 20: Curvas de adsorción de CO₂ (método volumétrico)

Lo primero que observamos en la *Figura 20* es que los valores de adsorción que alcanzan las curvas son menores cuanto mayor es la temperatura a la que se lleva a cabo el ensayo. Esto se debe a que a temperaturas más altas, las moléculas de CO_2 tienen mayor energía cinética, lo que dificulta que queden atrapadas en los poros del carbón activado, ya que la energía térmica puede superar las fuerzas atractivas que mantienen al CO_2 adsorbido en la superficie.

Se usa este rango de presiones absolutas para evaluar de manera más clara la capacidad de adsorción de los microporos que componen la muestra, los cuales a bajas presiones ya son capaces de adsorber gran cantidad de CO_2 .

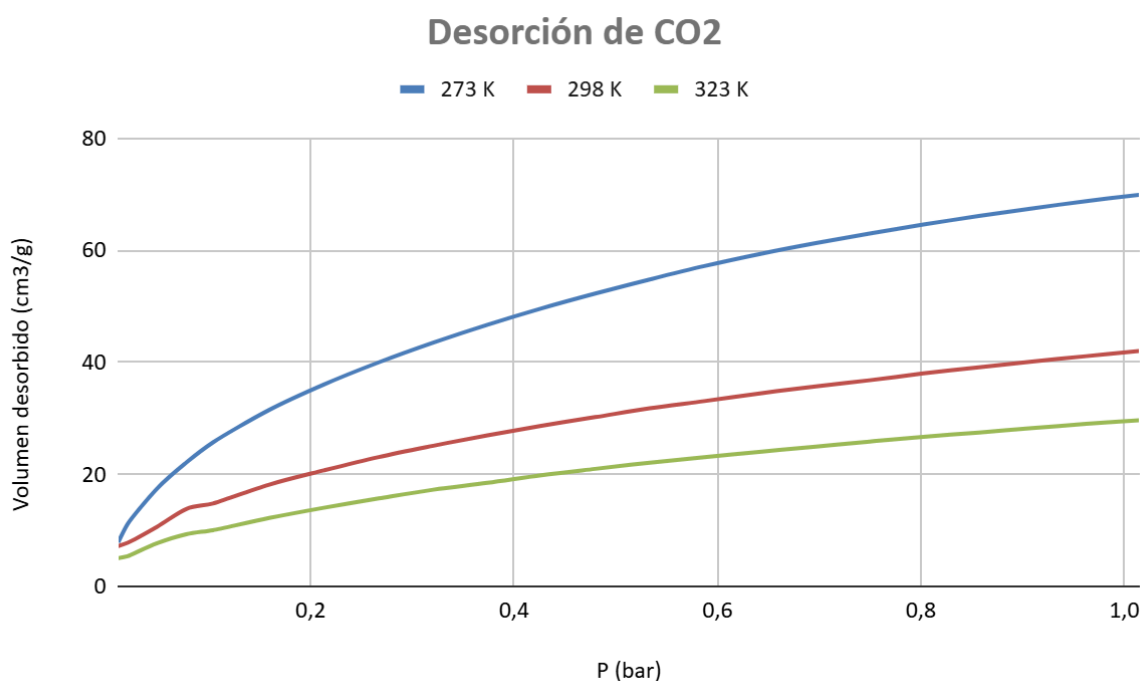


Figura 21: Curvas de desorción de CO_2 (método volumétrico)

La desorción también se ve afectada por la variación de temperatura. En este caso, un aumento en la energía cinética de las moléculas provoca que se superen las fuerzas de atracción de la superficie del material con mayor facilidad, favoreciendo así la desorción. Esto lo podemos comprobar analizando la *Figura 21*, donde vemos que, a presiones cercanas a 0 bares, la curva de 323 K alcanza valores más bajos que las curvas a 298 y 273 K.

Otro aspecto que llama la atención, es la similitud entre las curvas de adsorción y las de desorción. Esto indica la reversibilidad del proceso, es decir, que el adsorbato puede ser desorbido sin cambios significativos en las propiedades del adsorbente. Es una propiedad característica de la activación física, que involucra fuerzas más débiles que las obtenidas con activación química, no requiriendo mucha energía para superarse.

En base a estas curvas, los valores de adsorción obtenidos a 1 bar de presión son los reflejados en la *Tabla 9*.

| | Cantidad adsorbida | |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------|
| | cm ³ CO ₂ /g | mmol CO ₂ /g |
| T = 273 K; P = 1 bar | 68.95 | 3.07 |
| T = 298 K; P = 1 bar | 41.54 | 1.67 |
| T = 323 K; P = 1 bar | 29.12 | 1.08 |

Tabla 9: Resultados adsorción (método volumétrico)

6. COMPARACIÓN CON OTROS PRECURSORES

Finalmente, con el objeto de evaluar la capacidad de adsorción de CO₂ de nuestras muestras en comparación con las alcanzadas utilizando otros materiales adsorbentes, se ha realizado una búsqueda bibliográfica de estudios análogos publicados en la literatura científica. A continuación, a modo de ejemplo, se han seleccionado 6 estudios representativos de este estudio comparativo.

6.1. Activación física de cáscaras de pistacho

En este artículo [13] se estudió la capacidad de adsorción de CO₂ de un carbón activado obtenido a partir de cáscaras de pistacho.

Tras preparar adecuadamente el precursor, este se somete a un proceso de carbonización y activación física a una temperatura de 850 °C. Una vez caracterizadas las muestras, se obtuvieron los siguientes resultados:

$S_{\text{BET}} = 715.34 \text{ m}^2/\text{g}$.

Volumen total poros = $0.346 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Diámetro medio de poro = 1.9332 nm .

La superficie BET es aproximadamente un 12.16% inferior a la nuestra. El volumen total de poros también es más pequeño (0.346 frente a $0.359 \text{ cm}^3/\text{g}$). Por el contrario, el diámetro medio de poro es mayor (1.9332 frente a 1.7638 nm), lo que indica que en nuestra activación se obtuvo mayor cantidad de microporos.

Estos resultados pueden deberse a que las cáscaras de pistacho poseen un mayor contenido en materia inorgánica (cenizas) en comparación con la cebada. Estas cenizas pueden llegar a obstruir los poros formados y reducir la superficie BET y el volumen de poros.

Con respecto a los resultados de adsorción, este artículo cuenta con la gráfica que aparece en la *Figura 22*.

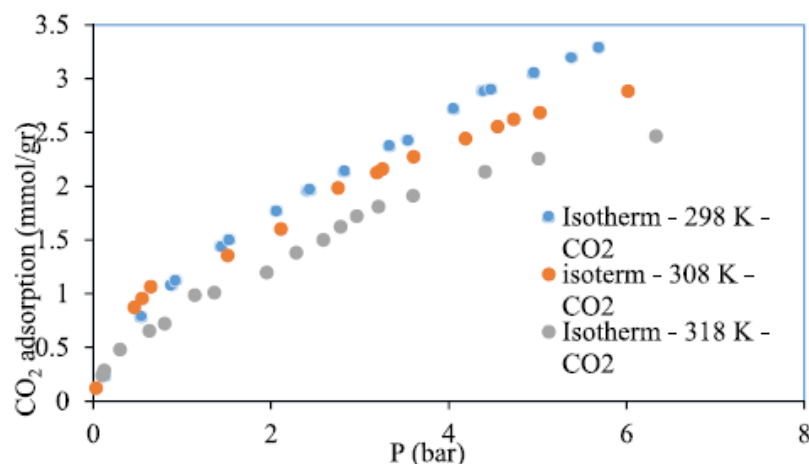


Figura 22: Isotermas de adsorción de CO₂ con una corriente 100% CO₂ (cáscaras de pistacho) [13]

Nuestro análisis se va a centrar en la isoterma a 298 K, donde vemos que a 1 bar de presión, la cantidad adsorbida no alcanza los 1.15 mmol/g, valor inferior al conseguido en nuestros ensayos (1.67 mmol/g). Esto tiene sentido porque la cantidad de microporos que obtuvieron es inferior a la conseguida con la cebada.

6.2. Activación física de cáscaras de coco

Este estudio [14] evaluó la adsorción de distintos gases, entre ellos CO₂, mediante un carbón activado de cáscara de coco. Este carbón activado lo obtuvieron de una empresa aparte, la cual se encargó de realizar la activación física.

No se especifican muchos detalles sobre las condiciones de activación, pero se muestran los resultados de su caracterización:

$S_{\text{BET}} = 1105 \text{ m}^2/\text{g}$.

Volumen total poros = $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Volumen microporos = $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Diámetro medio de poro = 1.1 nm.

La superficie BET que obtuvieron es considerablemente superior a la nuestra (un 35.68% mayor). El volumen total de poros es un poco inferior (0.35 frente a $0.359 \text{ cm}^3/\text{g}$). Sin embargo, el volumen de microporos es mayor (0.34 frente a $0.3257 \text{ cm}^3/\text{g}$), lo que también conlleva a un diámetro medio de poro menor (1.1 frente a 1.7638 nm).

Esto se explica porque las cáscaras de coco tienen un mayor contenido en carbono fijo que la cebada, lo que favorece la formación de microporos. Sin embargo, tienen menos materia volátil, lo que limita el desarrollo de meso y macroporos, resultando en un volumen total de poros algo inferior al obtenido en nuestro estudio.

Veremos ahora los resultados de adsorción de CO₂ que obtuvieron, los cuales se reflejan en la Figura 23.

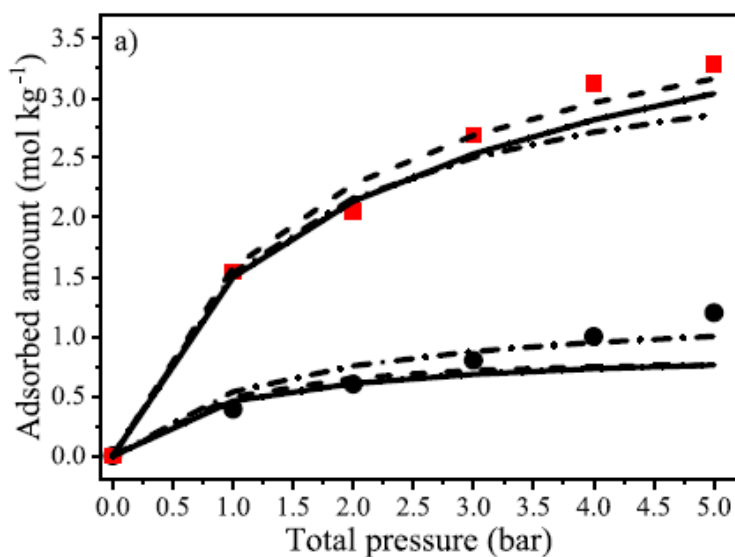


Figura 23: Isotermas de adsorción de CO_2 (cuadrados rojos) a 298 K con un corriente 40% CO_2 (cáscaras de coco) [14]

Se puede apreciar que la curva de adsorción de CO_2 tiene un crecimiento más rápido y elevado a bajas presiones absolutas que el obtenido en nuestro estudio. Esto es causado por el gran volumen de microporos que atesora.

Por otro lado, vemos que a 1 bar de presión y a 298 K, la cantidad adsorbida es de 1.5 mmol/g, pero hay que tener en cuenta que la corriente está compuesta por un 40% de CO_2 . Para poder comparar dicho valor con nuestros resultados, debemos iterar lo obtenido con el método gravimétrico a 50% CO_2 (1.24 mmol/g) y a 25% CO_2 (0.93 mmol/g). De esta manera, el valor aproximado que tendríamos en una corriente de 40% CO_2 es de 1.116 mmol/g.

6.3. Activación física de aserrín

En este estudio [15] se activó físicamente aserrín a una temperatura de carbonización de 1000 °C utilizando CO_2 puro como agente activador.

Los resultados que se obtuvieron son los siguientes:

$S_{\text{BET}} = 1651.34 \text{ m}^2/\text{g}$.

Volumen total poros = $0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Diámetro medio de poro = 1.76 nm.

El valor de la superficie específica supera por un 102.76% a la obtenida con cebada. El volumen total de poros casi duplica al conseguido en nuestro estudio (0.68 frente a $0.359 \text{ cm}^3/\text{g}$). Sin embargo, el tamaño medio de poro es prácticamente igual (1.76 frente a 1.7638 nm).

Para entender las amplias diferencias que existen entre estos resultados y los obtenidos en nuestro estudio, hay que analizar la composición estructural del aserrín crudo. El aserrín tiene un mayor contenido en lignina en comparación con la cebada. Este componente actúa como un agente estructural que contribuye a la creación de una red porosa más densa, aumentando la superficie específica y el volumen de poros. Por otro lado, el aserrín también tiene una mayor cantidad de material carbonoso, lo que facilita la formación de microporos durante la activación.

Tras el proceso de activación, tuvo lugar el ensayo de adsorción, cuyos resultados se reflejan en la *Figura 24*.

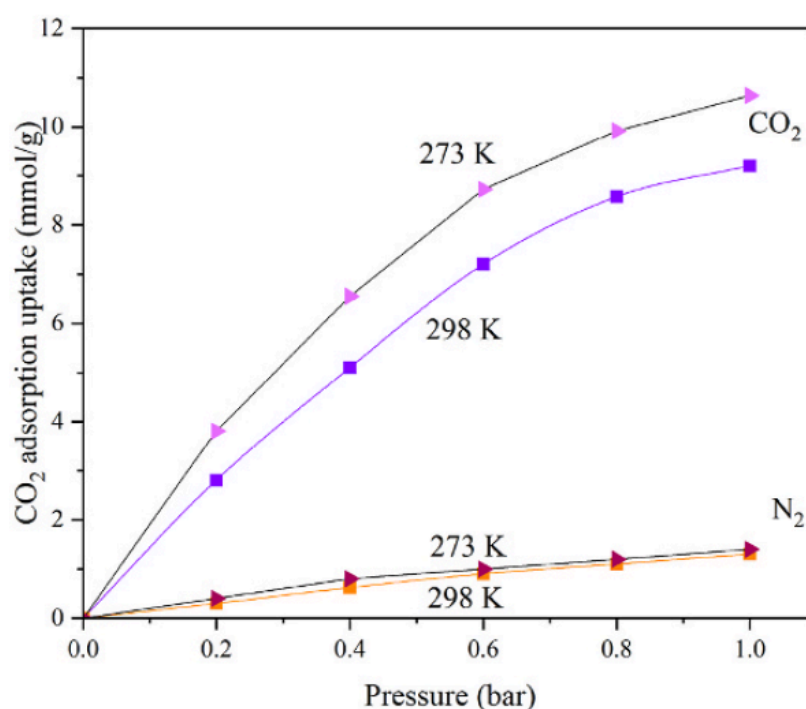


Figura 24: Curvas de adsorción de CO₂ (aserrín) [15]

Las isothermas de CO₂ tienen un crecimiento más rápido y alcanzan valores más elevados a 1 bar (9.2 mmol/g a 298 K y 10.85 mmol/g a 273 K) que en nuestro estudio. Esto está directamente relacionado con el elevado volumen de poros que consiguieron tras la activación.

6.4. Activación física y química de orujo de oliva

Este estudio [16] usó el orujo de oliva como precursor. El orujo es el nombre que adquieren los restos de las aceitunas tras la extracción del aceite.

En este caso, se quiso comparar la diferencia de resultados de adsorción de CO₂ ante una activación física y una química de un mismo precursor biomásico. En el estudio se analizaron CO₂ y H₂O como agentes activadores en la activación física, y H₃PO₄ y KOH en distintas concentraciones en la química.

Solo voy a comparar los resultados más significativos, que fueron la activación física con CO₂ y la activación química con KOH en proporción 1:2.

La activación física se llevó a cabo a 900 °C y 1 bar, con un flujo constante de CO₂. Una vez terminado este proceso, se caracterizaron las muestras. Los resultados que arrojaron fueron:

$$S_{\text{BET}} = 129.64 \text{ m}^2/\text{g}.$$

$$\text{Volumen total poros} = 0.074 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

$$\text{Volumen microporos} = 0.023 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

$$\text{Diámetro medio de poro} = 2.81 \text{ nm}.$$

Los motivos de que el orujo de oliva obtenga estos resultados de activación tan bajos son el alto contenido en residuos grasos, que pueden inhibir las reacciones de activación al bloquear zonas donde podrían desarrollarse nuevos poros. Además, presenta una mayor densidad y heterogeneidad que la cebada, lo que limita la difusión del CO₂ a lo largo de su estructura.

Por ello, con el objetivo de mejorar estos valores, se realizó una activación química usando hidróxido de potasio (KOH) como agente activador. En esta prueba, inicialmente, el precursor es pirolizado a una temperatura de 600 °C y, luego, impregnado con una solución de KOH en proporciones 1:2 (2 unidades de KOH por cada unidad de biomasa). Posteriormente, tuvo lugar la activación y el lavado del carbón activado resultante.

En este caso, los resultados de la caracterización físico-química fueron los siguientes:

$$S_{\text{BET}} = 986.8 \text{ m}^2/\text{g}.$$

$$\text{Volumen total poros} = 0.397 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

$$\text{Volumen microporos} = 0.342 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

$$\text{Diámetro medio de poro} = 1.663 \text{ nm}.$$

Vemos que la diferencia de resultados es notoria en comparación con la activación física. Esto se consigue gracias al uso del KOH, el cual es más reactivo que los agentes físicos, lo que le permite crear poros más finos y de manera uniforme y controlada, además de descomponer compuestos en la biomasa que no se descomponen fácilmente con activación física.

Veremos ahora qué resultados de adsorción de CO₂ se obtuvieron en ambos casos (*Figura 25*).

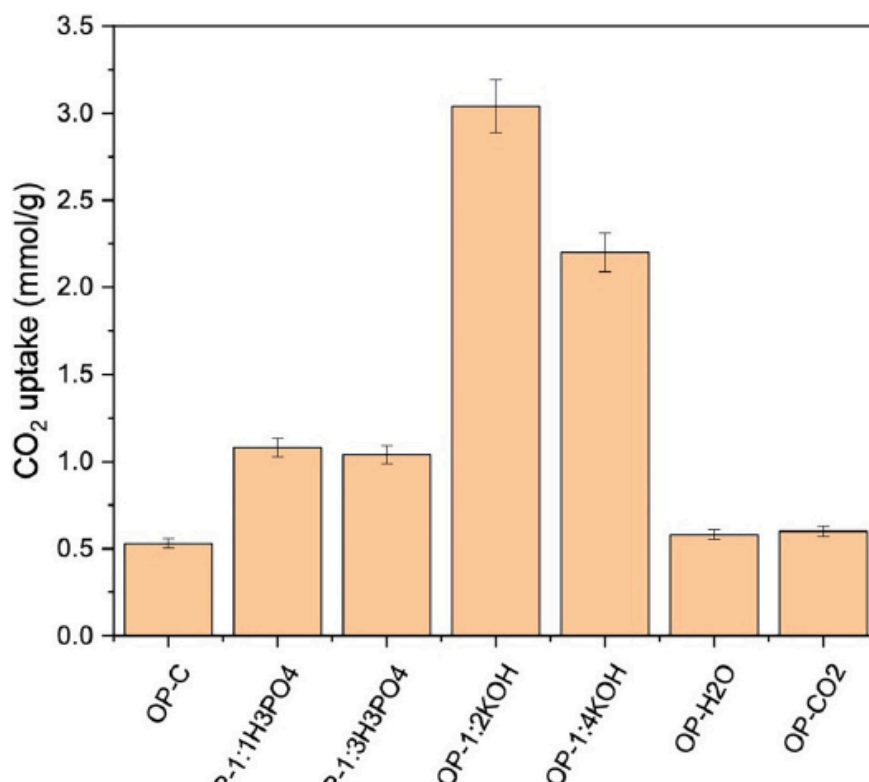


Figura 25: Resultados adsorción CO₂ (orujo de oliva) [16]

La Figura 25 muestra en gráficos de barras la cantidad de CO₂ adsorbida en un rango de 0 a 1 bar de presión a una temperatura constante de 25 °C. Nos fijamos en OP-1:2KOH y en OP-CO₂.

En el caso de la activación física, se alcanza 0.6 mmol CO₂/g, mientras que en la activación química con KOH como agente se llega a los 3.01 mmol CO₂/g.

Como vemos, con la activación química también se consiguen mejorar los resultados de adsorción de CO₂, superando a los de cebada.

6.5. Activación química de piel de limón

En este caso [17] se llevó a cabo la activación química de desechos de piel de limón utilizando KOH como agente activador.

Las pieles de limón húmedas se trituraron y se sometieron a un proceso de carbonización en un reactor hidrotermal. Posteriormente, se les añadió KOH en proporciones 1:2, y se activaron a 800 °C en una atmósfera de CO₂. Finalmente, el carbón activado resultante se lavó con agua destilada y se secó en un horno a 105 °C:

La caracterización físico-química de las muestras nos dejó los siguientes valores:

$$S_{\text{BET}} = 1113 \text{ m}^2/\text{g}.$$

$$\text{Volumen total poros} = 0.56 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Volumen microporos = 0.44 cm³/g.

Estos resultados son mejores que los que se obtuvieron en el estudio anterior (orujo de oliva activado con KOH). Esto se puede deber a que las pieles de limón tienen un mayor contenido en celulosa y hemicelulosa, que contribuyen a una mejor formación de microporos. Por otro lado, el proceso de carbonización hidrotermal previo a la activación química les proporciona una estructura más homogénea y estable.

Comparemos ahora los resultados de adsorción de CO₂ que consiguieron:

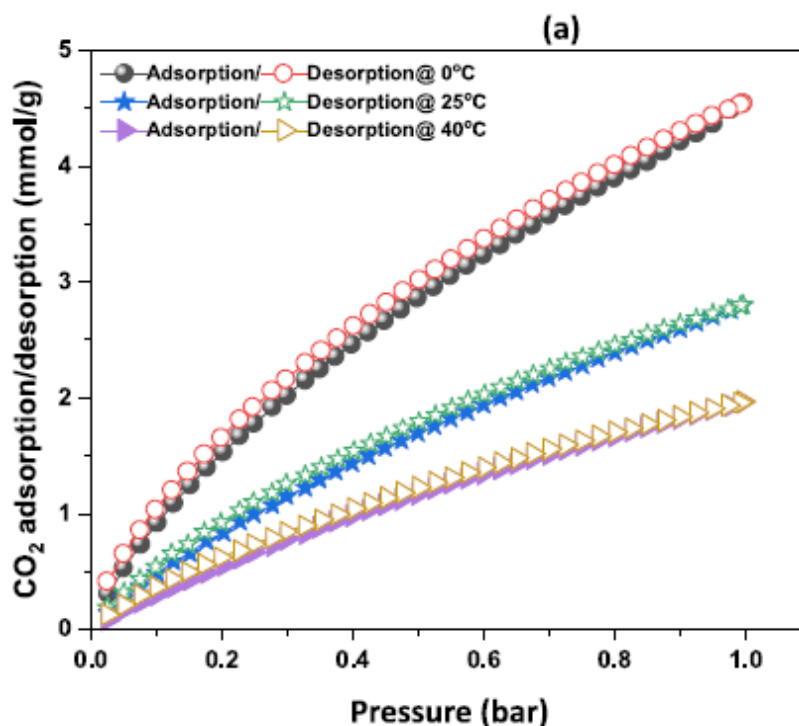


Figura 26: Curvas adsorción-desorción CO₂ (piel de limón) [17]

Estos ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera 100% CO₂ a distintas temperaturas. El valor de adsorción que refleja la curva a 25 °C (estrellas azules) cuando alcanza 1 bar de presión es de 2.8 mmol/g.

Aunque se obtengan mejores resultados tras la activación, vemos que la adsorción de CO₂ es peor que con el orujo de oliva. Esto puede deberse a que con el orujo se consiguió un mayor porcentaje de microporosidad con respecto a la porosidad total, o a que el orujo desarrolla más grupos funcionales, que también colaboran en la adsorción.

6.6. Activación química de celulosa

En este artículo [18] se activa químicamente la celulosa usando como agente activador una mezcla de KOH y KNO_3 .

Tras preparar correctamente el precursor, se impregnó con una solución formada por un 20% de KNO_3 y un 80% de KOH. Se realizó el proceso de activación química a 800 °C, obteniéndose los siguientes resultados tras la caracterización de las muestras:

$S_{\text{BET}} = 1778.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Volumen microporos = $0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los resultados tan elevados que se obtienen se basan en que la celulosa es un polímero natural formado por cadenas de glucosa, cuya activación consigue crear una red porosa muy desarrollada en la superficie del material. Además, se optimizaron las proporciones de los agentes activantes para conseguir los mejores resultados posibles.

Su capacidad de adsorción de CO_2 se muestra en la *Figura 27*.

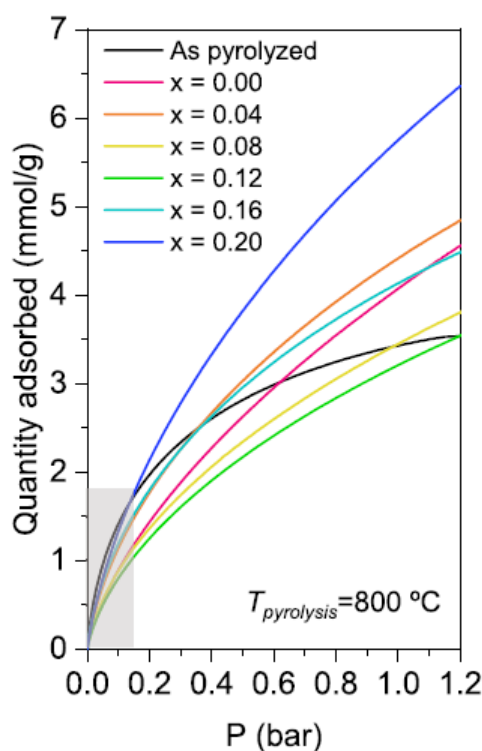


Figura 27: Curvas de adsorción de CO_2 (celulosa) [18]

Nos fijamos en la curva de color azul oscuro ($x = 0.2$), y vemos que sufre un rapidísimo crecimiento, poniendo de manifiesto el volumen de microporosidad tan grande que han obtenido. El valor adsorbido a 1 bar llega a 5.76 mmol/g .

6.7. Resumen de resultados

En la *Tabla 10* se muestra un resumen de los resultados que se han obtenido tras el estudio comparativo.

| Precursor | Tipo de activación | Agente activador | Superficie específica BET | Volumen total poros | Volumen microporos | Diámetro medio de poro | Cantidad de CO ₂ adsorbida a 298 K y 1 bar | |
|----------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|---|---------------------|
| | | | | | | | [mmol/g] | |
| | | | | | | | 100% CO ₂ | 40% CO ₂ |
| Cáscaras de pistacho | Física | CO ₂ | 715 | 0.346 | - | 1.93 | 1.15 | - |
| Cáscaras de coco | Física | CO ₂ | 1105 | 0.350 | 0.340 | 1.10 | - | 1.50 |
| Aserrín | Física | CO ₂ | 1651 | 0.680 | - | 1.76 | 9.20 | - |
| Orujo de oliva | Física | CO ₂ | 129 | 0.074 | 0.023 | 2.81 | 0.60 | - |
| Orujo de oliva | Química | KOH | 986 | 0.397 | 0.342 | 1.66 | 3.01 | - |
| Piel de limón | Química | KOH | 1113 | 0.560 | 0.440 | - | 2.80 | - |
| Celulosa | Química | KOH y KNO ₃ | 1778 | - | 0.720 | - | 5.76 | - |
| Cebada | Física | CO ₂ | 814 | 0.359 | 0.326 | 1.76 | 1.67 | 1.12 |

Tabla 10: Resumen resultados estudio comparativo

7. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos en el proyecto, se pueden llegar a diversas conclusiones.

Tras los procesos de carbonización y activación de la cebada, el carbón activado obtenido mostró valores elevados de superficie específica BET, volumen total de poros y volumen de microporos, comparables a los alcanzados por otros precursores biomásicos sometidos a activación física. No obstante, los precursores tratados mediante activación química suelen presentar resultados superiores, tal como se evidencia en el estudio comparativo realizado.

En cuanto a los ensayos de adsorción de CO₂, la cebada también presenta resultados positivos que podrían permitir su aplicación en ciertos procesos industriales. Sin embargo, al igual que pasa con la activación, los precursores activados químicamente tienden a alcanzar valores superiores de adsorción de este gas.

Por otro lado, debemos tener en cuenta que el carbón activado producido a partir de una activación química no suele despertar el interés de las industrias. Esto se debe al elevado costo que supone el manejo y tratamiento de los residuos tóxicos que genera.

Para finalizar, considero que el uso de la cebada como adsorbente de CO₂ en la industria es una opción viable y prometedora, teniendo en cuenta la gran cantidad de cebada que se desperdicia anualmente en España. Esto implica que el coste de obtención de esta materia prima sería muy bajo, favoreciendo su implementación a nivel industrial. Además, su aprovechamiento contribuiría a una economía circular al darle una segunda vida útil, lo que no solo ayudaría a reducir la concentración de este gas de efecto invernadero, sino que también tendría un impacto positivo en la lucha contra el cambio climático.

8. ANEXOS

Anexo I: Método BET

Debemos conocer el método usado para medir superficies específicas, conocido como método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este se encarga de calcular la cantidad de gas adsorbido en la superficie de un material a temperatura constante. Vamos a explicar brevemente su funcionamiento:

En primer lugar, se expone el material a un gas en un rango de presiones relativas. El gas se adhiere a la superficie en distintas capas. Posteriormente, se obtiene una isoterma de adsorción, que es una gráfica de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de este. A partir de esta isoterma, se aplica la ecuación BET para determinar el volumen de gas necesario para formar una capa monomolecular sobre la superficie del material. Finalmente, tras calcular el tamaño de la molécula de adsorbato y la cantidad de material, el volumen se convierte en un área de superficie específica.

La ecuación BET es la siguiente:

$$\frac{1}{v \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m C}$$

Figura 28: Ecuación BET [19]

donde “P” es la presión parcial del gas adsorbido, “P₀” es la presión de saturación del gas adsorbido, “v” es el volumen de gas adsorbido, “v_m” es el volumen de gas adsorbido necesario para formar una monocapa completa y “C” es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Anexo II: Explicación de los ensayos de fisisorción con N₂ y CO₂

Mediante ensayos de fisisorción podemos determinar las propiedades estructurales de las muestras del carbón activado producido: superficie específica, porosidad y distribución de tamaños de poros.

Los análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Carboquímica utilizando el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.



Figura 29: Equipo ASAP 2020 (Micromeritics) [10]

Para este propósito, se obtuvo la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K. Los datos de adsorción se registraron en un rango de presión relativa, P/P_0 , de 10^{-7} a 0.99. Las muestras se desgasificaron al vacío a 200 °C durante 5 horas. El cálculo del área superficial específica (S_{BET}) se realizó aplicando la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller). El volumen total de poros se estimó como el volumen líquido del adsorbato (N_2) a una presión relativa de 0.99, asumiendo una sección transversal para la molécula de nitrógeno de 0.162 nm². El área y volumen de microporos se calcularon mediante el método t-plot, mientras que las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron aplicando el modelo DFT (Density Functional Theory).

De forma complementaria, debido a la elevada microporosidad de las muestras, se realizó una isoterma de adsorción con CO_2 a 298 K en un rango de presión relativa de 10^{-7} a 0.05. En este caso, la porosidad de la partícula se calculó usando la ecuación de Dubinin-Radushkevich. Para la región de microporosidad estrecha (< 1 nm), se obtuvo la distribución de tamaño de poro aplicando un modelo basado en la DFT.

Anexo III: Explicación del análisis elemental y del inmediato

El análisis elemental permite medir la composición elemental de un material, es decir, la cantidad de cada elemento químico que forma parte de la muestra. Los elementos que van a ser evaluados son: carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y, por último, el oxígeno (O), el cual se calcula indirectamente como la diferencia entre la masa total de la muestra y la suma de los demás elementos.

Para realizar este análisis se ha utilizado el analizador elemental Leco 628 Series.



Figura 30: Analizador elemental Leco 628 Series [10]

Por otro lado, tenemos el análisis inmediato, que consiste en determinar las propiedades físicas y químicas de un material en su estado natural, sin realizar una descomposición completa. Este análisis mide los componentes básicos del material que, en nuestro caso, son: humedad, cenizas, volátiles y carbono fijo.

Este análisis se ha llevado a cabo en el Instituto de Carboquímica utilizando una estufa (humedad) y un horno de mufla (cenizas y volátiles).

Anexo IV: Explicación de los ensayos XRF

Un ensayo XRF (X-Ray Fluorescence) es una técnica no destructiva en la que se irradia la muestra con un haz de rayos X, provocando la emisión de rayos X específicos de los elementos presentes en la muestra. El funcionamiento resumido de este ensayo es el siguiente:

Primeramente, un haz de rayos X incide sobre el material a analizar. Estos rayos energizan a los átomos en la muestra, desplazando electrones de sus capas internas. Más tarde, al regresar a su estado original, los átomos emiten radiación secundaria en forma de rayos X fluorescentes. La longitud de onda de esta radiación es única para cada elemento, lo que permite identificar qué elementos están presentes en la muestra. Por último, se mide la intensidad de dichos rayos, la cual es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

Estos ensayos fueron realizados en el servicio de difracción de rayos X y análisis por fluorescencia de la Universidad de Zaragoza, utilizando un espectrómetro secuencial de XRF THERMO ELECTRON, serie ARL modelo ADVANT XP, equipado con un tubo de rayos X de rodio. Para el análisis se empleó el software analítico UNIQUNT.



Figura 31: Espectrómetro secuencial de XRF THERMO ELECTRON [10]

Anexo V: Explicación de la microscopía FESEM-EDS

Para analizar la morfología de la superficie, se realizaron mediciones mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM-EDS (Field Emission Scanning Electron Microscopy with X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy). Además, se determinó cualitativamente la composición elemental de la superficie en distintos puntos de cada muestra mediante EDS. Estos análisis se llevaron a cabo en el servicio de microscopía de la Universidad de Zaragoza, empleando el equipo Carl Zeiss MERLIN™.

El FESEM, similar a un SEM (Scanning Electron Microscopy) convencional, ofrece una mayor resolución y un rango de energía ampliado, proporcionando información detallada de la superficie del material. Opera de forma similar al SEM: el haz de electrones escanea la muestra y la información se visualiza en un monitor mediante detectores específicos. Este equipo trabaja con voltajes de entre 0.02 y 30 kV y está equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, tanto en la cámara como en la columna (in-less), además de un detector EDS para análisis de energía de rayos X dispersados, modelo X-Max de 20 mm² con detector de deriva de silicio (SSD) de Oxford Instruments, con una resolución energética por debajo de 123 eV a 5.9 keV. Este equipo permite realizar observaciones con una resolución espacial de hasta 0.8 nm.

Anexo VI: Ensayos complementarios para la caracterización del carbón activado

La caracterización físico-química se completó con diversos ensayos, incluyendo espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inducido (ICP-OES) para la determinación cuantitativa de los elementos presentes, difracción de rayos X en polvo (XRD) para la identificación de fases cristalinas, espectroscopía fotoelectrónica (XPS), espectroscopía ATR_FTIR, y titulaciones ácido/base mediante el método Boehm para determinar los grupos funcionales superficiales, lo que permite evaluar la selectividad para la adsorción química de moléculas específicas. El análisis y la discusión detallada de estos resultados quedan fuera del alcance de este proyecto.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/greenhouse-gas-emissions-18-2019/es/>
- [2] <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/20980/capitulo1.pdf>
- [3] https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Tipo-de-poros-formados-en-el-carbon-activo_fig1_264119345
- [4] <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n8/m8.html>
- [5] https://www.researchgate.net/figure/Figura-232-Diagrama-de-la-activacion-fisica-y-quimica-Rodriguez-Reinoso-2006_fig1_281155060
- [6] <https://institutodelagua.es/aguas-residuales/que-es-una-planta-de-aguas-residuales-aguas-residuales/>
- [7] <https://sercalia.com/zeolita-natural/>
- [8] <https://www.quimica.es/noticias/1181693/separar-moleculas-requiere-mucha-energia-esta-nueva-membrana-resistente-al-calor-podria-cambiar-la-situacion.html>
- [9] <https://accoe.org/2021/07/07/cultivo-de-cereales-de-otono-en-espana-distribucion-provincial-de-produccion/>
- [10] <https://docs.google.com/document/d/1i7q2opTwID0iGHdYpdHWQjZG0GqPNVdK/edit>
- [11] Pallarés et al. (2018) *Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam.*
- [12] <https://drive.google.com/drive/u/1/folders/1OWCDurillxdhijcp3xBJjr00qhGWAw8>
- [13] Zohreh Khoshraftar, Ahad Ghaemi (2022) *Evaluation of pistachio shells as solid wastes to produce activated carbon for CO₂ capture: Isotherm, response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) modeling*
- [14] Junior Staudt et al. (2024) *Evaluation of the CH₄/CO₂ separation by adsorption on coconut shell activated carbon: Impact of the gas moisture on equilibrium selectivity and adsorption capacity*
- [15] S. Foorginezhad et al. (2024) *Activated porous carbon derived from sawdust for CO₂ capture*
- [16] A. Alcaraz-Ruiz et al. (2024) *Enhancing CO₂ capture performance through activation of olive pomace biochar: A comparative study of physical and chemical methods*
- [17] Haftom Weldekidan et al. (2024) *Synthesis of porous and activated carbon from lemon peel waste for CO₂ adsorption*
- [18] Irene Lamata-Bermejo et al. (2024) *Influence of the chemical activation with KOH/KNO₃ on the CO₂ adsorption capacity of activated carbons from pyrolysis of cellulose*
- [19] <https://www.microtrac.es/es/aplicaciones/tecnologias-de-medicion/bet-theory/>