

Trabajo Fin de Máster

Influencia sobre la capacidad de adsorción de CO₂
de distintos tratamientos en la producción de
biocarbono activado.

Influence of different treatments on the CO₂
adsorption capacity in activated biochar
production.

Autor:

Pablo Ferrando Ginés

Director:

Javier Pallarés Ranz

Titulación del autor

Máster en Energías Renovables y Eficiencia Energética

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2025



RESUMEN

En el presente trabajo fin de máster se aborda el tema del desarrollo de materiales microporosos a partir de restos de biomasa para producir carbono activado. El principal objetivo del trabajo consiste en evaluar diferentes tratamientos en la producción de carbono activado a partir de biomasa y comprender mediante un análisis exhaustivo, cuáles son los mejores tratamientos sobre el carbono activado para la adsorción de CO₂.

La misión de este trabajo se enfoca en el aprovechamiento de recursos renovables y el diseño de materiales microporosos eficientes para mitigar gases contaminantes para la atmósfera y, en especial el CO₂, al que se le atribuye la mayor responsabilidad del cambio climático.

La finalidad del trabajo es establecer las bases para la implementación de tecnologías avanzadas de adsorción de CO₂ utilizando carbono activado producido de manera sostenible y económicamente factible en una escala industrial.

En lo que respecta al trabajo, primeramente, se realizará una contextualización en la que se resaltarán la problemática actual de las emisiones de gases contaminantes junto a las consecuencias que tienen sobre la vida humana. Como resultado de ello, se estudiarán varias tecnologías de mitigación de emisiones, y, en concreto, se analizará el uso de los carbonos activados como materiales adsorbentes de CO₂.

Seguidamente, el trabajo indagará en la producción de biocarbono activado a partir de biomasa. Se definirán sus características principales y sus posibles aplicaciones. Además, este apartado se centrará en el estudio del proceso de activación que transforma la biomasa en biocarbono activado, cuáles son las variables que afectan a la activación y como pueden influir sobre las propiedades finales del biocarbono.

Después, comenzará el estudio de las muestras activadas en el laboratorio. Se explicarán qué experimentos de caracterización han sido llevados a cabo sobre las muestras, los resultados de estos ensayos y las consecuencias que estos tienen en la adsorción de CO₂. Adicionalmente, se describirá la instalación donde ha sido realizada la activación del biocarbono activado y se detallarán las condiciones de activación.

El siguiente paso ha consistido en someter las muestras a los experimentos de adsorción de CO₂. Una vez realizados, los resultados se interpretarán y se justificarán respaldándose en las características y propiedades que los biocarbonos activados muestren.

A partir de este punto, la literatura que este campo ha desarrollado muestra otros tipos de producción de biocarbonos activados para la adsorción de CO₂ en función de multitud de variables. Este estudio realiza una comparativa entre varios biocarbonos destacando las diferencias que puedan haber entre ellos y así poder llegar a distintas conclusiones a lo largo de este estudio.

El desenlace de este estudio ha desarrollado un apartado final de conclusiones donde se dará a entender la importancia de producir carbonos activados y su efecto sobre la adsorción de CO₂, así como posibles aplicaciones futuras.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	II
ÍNDICE DE CONTENIDOS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	IV
1. INTRODUCCIÓN AL CARBONO ACTIVADO	1
2. OBJETIVO	3
3. CARBONO ACTIVADO	4
3.1. DEFINICIÓN Y USOS	4
3.2. ACTIVACIÓN DE LA BIOMASA	5
3.3. PROPIEDADES TEXTURALES Y ADSORCIÓN DEL CO ₂	8
4. EXPERIMENTO Y REFERENCIA	10
4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO	11
4.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	15
5. ADSORCIÓN DE CO ₂	25
5.1. MÉTODOS DE MEDIDA DE ADSORCIÓN DE CO ₂	25
5.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	25
5.1.2. ANÁLISIS VOLUMÉTRICO	26
5.2. RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE CO ₂	27
5.2.1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.	27
5.2.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO	28
5.2.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ADSORCIÓN DE CO ₂	28
5.2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS	29
6. COMPARATIVA DE RESULTADOS	31
7. CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFÍA	36



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Calentamiento global y acumulación de emisiones de CO ₂	1
Figura 2. Carbono activado producido a partir de cáscara de nuez	2
Figura 3. Imagen microscópica de la estructura del biocarbono activado.....	5
Figura 4. Variables de importancia en la producción del carbono activado.....	7
Figura 5. Restos de paja de cebada molida previa a la activación.....	12
Figura 6. Horno eléctrico para la activación de muestras.....	13
Figura 7. Admisión del horno con el reactor de cuarzo.....	13
Figura 8. Salida de gases del reactor de cuarzo	14
Figura 9. Aspecto del carbono activado	14
Figura 10. Caracterización FTIR mediante el software OPUS	16
Figura 11. Isotermas de sorción-desorción del nitrógeno.....	18
Figura 12. Distribución del tamaño de poros de las muestras	18
Figura 13. Parámetros de cálculo del Área BET	19
Figura 14. Método t-Plot para el cálculo de el área de mesoporos.....	21
Figura 15. Adsorción de N ₂ frente a espesor estadístico	22
Figura 16. Isotermas de sorción de CO ₂	22
Figura 17. Distribución del tamaño de microporos	23
Figura 18. Funcionamiento de una báscula termogravimétrica.....	25
Figura 19. Equipo volumétrico para realizar curvas de sorción	26
Figura 20. Resultados TGA de adsorción de CO ₂	27
Figura 21. Resultados del análisis volumétrico en la adsorción de CO ₂	28
Figura 22. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción.....	28

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades texturales del biocarbono activado.....	8
Tabla 2. Experimentos realizados sobre la muestra de biomasa	10
Tabla 3. Análisis inmediato de las muestras de biocarbono activado	15
Tabla 4. Análisis elemental de las muestras de biocarbono activado.....	15
Tabla 5. Análisis XRF de las muestras.....	15
Tabla 6. Resultados de ensayo de picnometría sobre las muestras	17
Tabla 7. Área BET de las muestras de biocarbono activado	20
Tabla 8. Superficie microporosa calculada a partir del método t-Plot	21
Tabla 9. Volumen de microporos	22
Tabla 10. Ensayo de caracterización área ultramicroporosa Dubinin - Radushkevich ..	24
Tabla 11. Parámetros del análisis termogravimétrico.	27
Tabla 12. Parámetros de ensayo del análisis volumétrico	28
Tabla 13. Efecto de la temperatura en la adsorción de CO ₂	29
Tabla 14. Resultados de adsorción CO ₂ según literatura.....	32

1. INTRODUCCIÓN AL CARBONO ACTIVADO

El final del Siglo XIX coincide con el inicio de la segunda revolución industrial. El ser humano comienza a hacer extensivo el uso de la energía fósil y las primeras grandes industrias se alzan como el futuro económico y social de la especie humana. Es desde esta etapa que el ser humano comienza a proyectar todo tipo de emisiones a la atmósfera de manera continuada y sin ningún tipo de reparo en los efectos que esto podría causar en generaciones venideras.

El CO₂ es un gas en estado normal (1 atm y 0 °C) que se remonta a los orígenes de la vida planetaria. Este gas es necesario para que las plantas hagan la fotosíntesis y se cierre el círculo de las cadenas tróficas, es decir, el CO₂ desarrolla la vida en el planeta. Sin embargo, desde la Segunda Revolución Industrial, se ha generado hasta día de hoy una acumulación de este gas en la atmósfera, principalmente provocado por el factor humano: transporte, fabricación e industria. El CO₂ es, en el presente, el factor que más relación tiene con el calentamiento global.

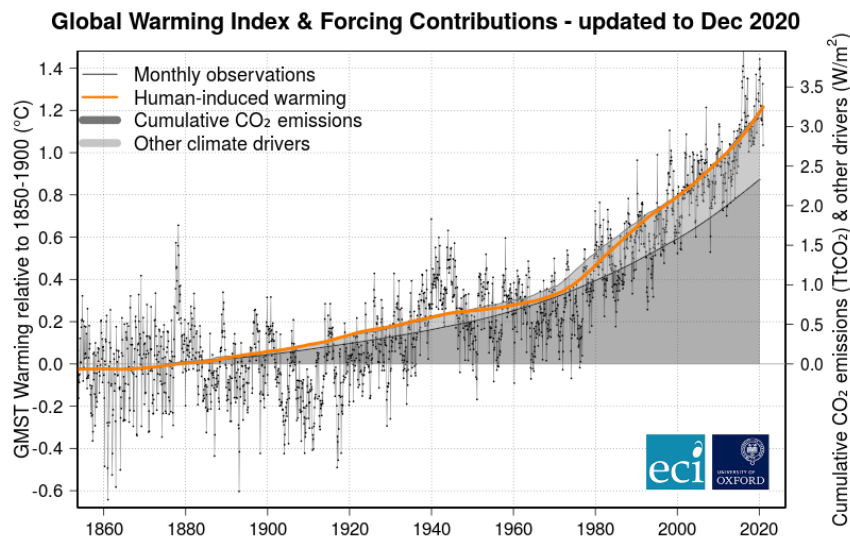
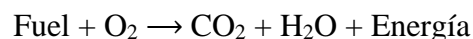


Figura 1. Calentamiento global y acumulación de emisiones de CO₂

Tal y como se puede ver en la *figura 1*, el humano ahora mismo es completamente dependiente de la energía para vivir. Esto se traduce en un aumento constante de la demanda de energía y por lo tanto de la generación de CO₂, que supera las 2.56 trillones de toneladas de acumulación atmosféricas [1].



Ante la creciente preocupación por reducir las emisiones a la atmósfera de CO₂ se están investigando posibles metodologías [2] capaces de mitigar esta problemática. Entre ellas se encuentran:

- Adsorción: Uso de materiales porosos como zeolitas, carbonos activados o MOFs (Metal-Organic Frameworks) para capturar CO₂ en sus superficies.
- Absorción: Uso de aminas líquidas (monoetanolamina, dietanolamina, etc.) que reaccionan químicamente con el CO₂ para formar compuestos estables.
- Plantación de árboles: Que incluyen la reforestación de bosques y la creación de nuevos.
- Captura directa de CO₂: Se extrae el CO₂ directamente de los gases de combustión o de la atmósfera. Esto se hace mediante filtros químicos con hidróxido de potasio o hidróxido de sodio entre otros.
- Producción de energía a partir de biomasa: Como la biomasa ha estado absorbiendo CO₂ durante su desarrollo, durante su combustión, si bien genera CO₂ se compensa con el que ya ha transformado durante su ciclo de vida.

Estos son solo algunos de los procedimientos para la captura de CO₂. Sin embargo, en lo que respecta a este trabajo de fin de máster, el objetivo principal se centra en el estudio de la adsorción de CO₂ a partir de biocarbón activado.

La obtención de materiales adsorbentes a partir de biomasa ha emergido como una solución sostenible y efectiva para la captura de dióxido de carbono, gracias a su estructura altamente porosa y su área superficial, que permiten una elevada capacidad de adsorción.

Este enfoque ha ganado relevancia en los últimos años debido a la necesidad de tecnologías más ecológicas que aprovechen residuos agrícolas, forestales o industriales como materia prima, reduciendo así tanto las emisiones de CO₂ como la dependencia de recursos no renovables. Además, su versatilidad para ser modificados químicamente y optimizados para diferentes condiciones operativas los posiciona como una herramienta clave en estrategias de mitigación del cambio climático y economía circular.



Figura 2. Carbón activado producido a partir de cáscara de nuez



2. OBJETIVO

Este trabajo fin de máster viene principalmente motivado por la preocupación global por las emisiones descontroladas de CO₂ a la atmósfera y el desafío global de limitar el aumento de la temperatura media del planeta por debajo de los 2°C, tal y como se concretó en el Acuerdo de París. Además, este estudio surge del interés en asignaturas como “Energía de la biomasa”, “Ampliación a la energía de la biomasa” y “Eficiencia energética en la industria”.

Este trabajo tiene el objetivo de desarrollar una tecnología sostenible y viable económicamente de adsorción de CO₂ a partir de restos de biomasa sin utilidad aparente. Más concretamente, el estudio se centra en el posible aprovechamiento de un residuo y su optimización a partir de una serie de pretratamientos como alternativa para mejorar la calidad ambiental y minimizar las emisiones de CO₂.

Para la realización de este proyecto, se llevarán a cabo una serie de análisis y procesos sobre unas muestras de paja de cebada con el objetivo de sintetizarlos y comprender las diferencias entre los distintos carbonos activados, así como analizar las conclusiones que se puedan sacar de cada uno de ellos. Los pasos a seguir se muestran a continuación:

1. Estudio y análisis del problema
2. Alcance y objetivos del estudio
3. Estudio del carbono activado y sus propiedades
4. Descripción del experimento realizado
5. Muestreo de los resultados obtenidos
6. Experimento de adsorción de CO₂ de las muestras
7. Comparación y discusión de resultados

3. CARBONO ACTIVADO

3.1. DEFINICIÓN Y USOS

El biocarbono activado [3] es un material con alta capacidad adsorbente, que tiene una estructura porosa muy desarrollada y con alta área superficial, como se observa en la *figura 3*. Su naturaleza proviene de la biomasa vegetal y se transforma a partir de un proceso de activación física o química. Las biomásas capaces de producir biocarbono activado pueden agruparse en los siguientes tipos [4], según su origen y características:

- Residuos agrícolas: Cáscaras de arroz, maíz, nuez, coco, paja de cebada o maíz o caña de azúcar. Tiene un alto contenido de lignina y celulosa, lo que favorece el desarrollo de porosidad. Frecuentemente coste bajo.
- Residuos forestales y de aserraderos: virutas de madera, serrín, cortezas. Alta cantidad de lignina y compuestos aromáticos. Desarrollan estructuras microporosas grandes.
- Residuos industriales orgánicos: lodos de depuradoras, residuos de fabricación de papel, desechos de procesamiento alimentario. Tienen diversidad en composición según el origen y requiere pretratamiento para eliminar impurezas no deseadas.
- Residuos sólidos urbanos (RSU) orgánicos: desechos alimentarios, fracción orgánica de residuos domésticos. Alta variabilidad en composición y humedad, aunque tienen una disposición constante y económica.
- Residuos de biomasa de origen acuático: algas marinas, microalgas, restos de crustáceo, etc. Presenta alto contenido de compuestos inorgánicos como sales. Creciente interés debido a su rápido crecimiento y sostenibilidad.
- Cultivos energéticos dedicados: bambú o miscanthus. Crecimiento rápido. Alta cantidad de carbono fijo tras la carbonización.

Este material, según su naturaleza y tratamiento de activación, se distingue por su capacidad para capturar y retener distintos contaminantes químicos, gases y metales pesados gracias a su estructura dividida en:

- Microporos: son los más pequeños, con un diámetro del orden de pocos nanómetros (<2 nm).
- Mesoporos: con un tamaño del orden de nanómetros (2-50 nm).
- Macroporos: Son los poros con un tamaño más grande (>50 nm).
- Grupos funcionales en su superficie: Los biocarbonos activados están compuestos por multitud de compuestos orgánicos junto a ciertos compuestos nitrogenados (Aminas y Amidas) y oxigenados (Hidroxilos y Carbonilos).

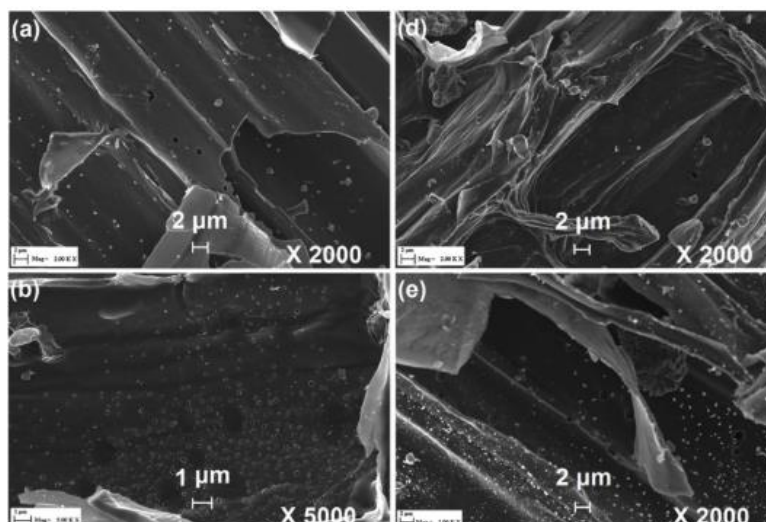


Figura 3. Imagen microscópica de la estructura del biocarbón activado.

El carbono activado ha tenido usos tradicionales en el sector sanitario, como adsorbente de sustancias tóxicas en tratamientos sobre el sistema digestivo o el respiratorio. Por otro lado, también se utiliza como filtro en secciones de gas o agua, además de mascarillas quirúrgicas. Sin embargo, año tras año, el uso de este material está creciendo debido al continuo desarrollo de otras aplicaciones.

En el caso de investigaciones más recientes, [5] el carbono activado se emplea para mitigar las emisiones de mercurio en plantas termoeléctricas de carbono y en sistemas de captura de CO₂ en procesos de post-combustión, destacándose en estos contextos por su capacidad de adsorber una amplia variedad de contaminantes. Su estructura microporosa también es utilizada en electrodos de supercondensadores, mejorando el rendimiento de almacenamiento de energía y reduciendo la resistencia eléctrica de los electrodos, lo cual es clave para desarrollar baterías avanzadas y fomentar la adopción de vehículos eléctricos. En agricultura, el carbono activado tiene un impacto positivo en la fertilidad del suelo, favoreciendo el rendimiento de los cultivos y reduciendo la pérdida de compuestos nitrogenados, lo que disminuye las emisiones de gases como N₂O y NH₃. La utilización de carbono activado para la captura de gases como el H₂ también está en investigación como sistema de almacenamiento de energía renovable, debido a la discontinuidad en el suministro de otras fuentes de energía renovable, como ocurre con la energía solar o la energía eólica.

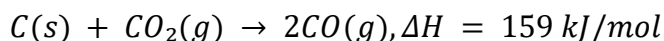
3.2. ACTIVACIÓN DE LA BIOMASA

La biomasa natural presenta propiedades texturales pobres, que pueden mejorarse mediante la activación utilizando diversos agentes activadores. La activación es un proceso endotérmico, durante el cual la eliminación de la matriz de carbono por el agente activador genera la formación de poros. Las propiedades estructurales del carbono activado resultante dependen en gran medida de los parámetros operativos del proceso de activación. [3] [6]

$$\text{Capacidad de adsorción de CO}_2 = f(\text{Tipo de activación})$$

Ecuación 3.2.1

- La activación física implica el calentamiento del biochar en presencia de agentes activadores gaseosos como CO₂, vapor de agua o una combinación de estos. El CO₂ es el agente activador físico más utilizado y efectivo. La activación por CO₂ ocurre principalmente a través de la reacción de Boudouard (*ecuación 3.2.2*), que resulta efectiva a temperaturas superiores a 700 °C. La activación física ocurre a temperaturas relativamente altas y durante períodos prolongados debido a la alta energía de activación asociada con los agentes activadores físicos, en comparación con la activación química. La activación física va acompañada siempre de un proceso previo de carbonización que agrupa el carbono fijo y favorece la reacción de Boudouard.



Ecuación 3.2.2

- La activación química implica la impregnación del biochar con reactivos químicos como KOH, NaOH, K₂CO₃ (agentes alcalinos), H₃PO₄, H₂SO₄ (agentes ácidos) y ZnCl₂ (sales metálicas). El KOH es el más utilizado en la adsorción de CO₂ debido a la capacidad para formar microporos y ultramicroporos. Además del impacto negativo ambiental, el principal inconveniente es su escalabilidad en industria. Habitualmente, también se somete la biomasa previamente a una pirólisis o microondas para generar el biochar, aunque la activación química logra unos resultados notables únicamente activando las muestras.
- Activación físico-química: Recientemente, se han explorado enfoques híbridos que combinan la activación física y química para maximizar la superficie y la eficiencia de adsorción. Sin embargo, esta metodología está lejos de estar desarrollada y requiere de más investigación para ser considerada una posible mejora en las propiedades del carbono activado.

La activación, a su vez, no es un proceso estandarizado. En consecuencia, depende de otras variables que hacen que cada modificación genere un carbono activado completamente distinto en su estructura interna y propiedades de adsorción, proporcionando una variabilidad en su comportamiento y aplicación. Estas variables son:

- Proceso de carbonización: Para aumentar la efectividad de la activación, generalmente se realiza este proceso en el que se concentra el carbono a partir de un proceso térmico bajo una atmósfera inerte de N₂. Consiste en realizar una pirólisis entre 200 °C y 600 °C a partir de la cual, los volátiles se liberan, se descompone la celulosa y la hemicelulosa y se concentra el carbono fijo. Interesa que este proceso genere un biochar, con una estructura porosa desarrollada. La carbonización también se puede llevar a cabo mediante microondas o mediante un baño hidrotermal con agua.
- Temperatura de activación: Normalmente se encuentra en el rango de los 700-900°C, en función del tipo y agente de activación. El control de este parámetro es fundamental. Determina la cinética de la reacción de gasificación y, en consecuencia, el desarrollo de la porosidad durante la etapa de activación. Una temperatura demasiado elevada podría fundir las cenizas y generar estructuras más heterogéneas.

- Rampa de calentamiento: Interesa generar rampas de calentamiento pequeñas, del orden de 10°C/min. De esta manera se maximiza la fracción sólida de los productos, y se evitan picos de temperatura que pudiesen degradar la estructura porosa del biochar.
- Tiempo de activación: Es el parámetro que más variabilidad tiene de unos experimentos a otros, desde pocos minutos hasta días, en función del tipo de activación y naturaleza de la biomasa. Debe optimizarse lo máximo posible para lograr una estructura lo suficientemente porosa utilizando la mínima energía.
- Aditivos: Para mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ y la selectividad frente a otros gases, se altera parte de la superficie del carbono activado mediante dopaje con metales (alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición) o mediante dopaje con heteroátomos (N, S, O, B y P) resultando en un aumento de los sitios activos, lo que favorece una mejor adsorción de CO₂.
 - El dopaje con metales incluye la impregnación de compuestos como acetatos, cloruros, óxidos e hidróxidos de metales específicos, y en altas temperaturas estos se transforman en óxidos metálicos que facilitan tanto la fisisorción como la quimisorción del CO₂. Se ha observado que ciertos metales en pequeña cantidad (Ca, Mg, Al, Fe, Zn, Cu y Ni) aumentan la capacidad de adsorción de CO₂.
 - La incorporación de átomos presentes en química orgánica o heteroátomos (como oxígeno, nitrógeno y azufre) en la superficie del APC genera sitios básicos de Lewis, favoreciendo las interacciones electrostáticas con el CO₂ y mejorando el área superficial, el volumen de poros y la microporosidad.

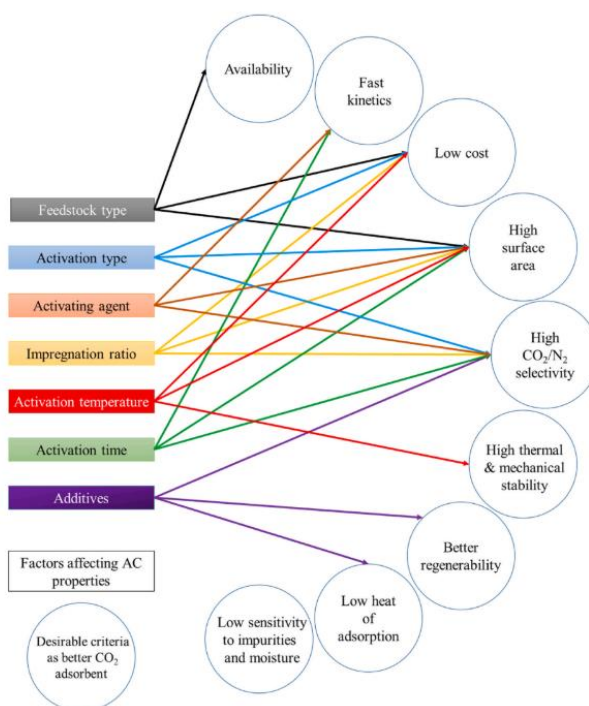


Figura 4. Variables de importancia en la producción del carbono activado.

3.3. PROPIEDADES TEXTURALES Y ADSORCIÓN DEL CO₂

El carbono activado es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones gracias a sus propiedades texturales únicas. Tras el proceso de activación, las grandes matrices de carbono presentes en la biomasa han desaparecido, dando lugar a estructuras porosas desarrolladas. A continuación, se describen las principales propiedades texturales del carbono activado: [7]

- Área superficial (BET): El carbono activado tiene un área superficial extremadamente alta, típicamente en el rango de 500 m²/g, para activaciones físicas hasta 3,000 m²/g, para activaciones químicas. Esta gran área superficial es resultado de una red de poros interconectados en su estructura, clave en la captura de CO₂.
- Distribución de tamaño de poro: La distribución del tamaño de poro es crucial para determinar las aplicaciones del carbono activado. En el caso del CO₂, una distribución de ultramicroporos (<2 nm) favorece la retención del gas debido al tamaño de la molécula.
- Volumen de poros: El volumen total de poros indica la capacidad de almacenamiento dentro del material. Suele estar en el rango de 0.2 a 1 cm³/g. Es directamente proporcional a la capacidad de adsorción del carbono activado.
- Composición química superficial: La superficie del carbono activado puede tener grupos funcionales oxigenados o heteroátomos, lo que influye en las interacciones con los compuestos adsorbidos. Estos grupos también afectan las propiedades químicas del carbono, como su hidrofobicidad.

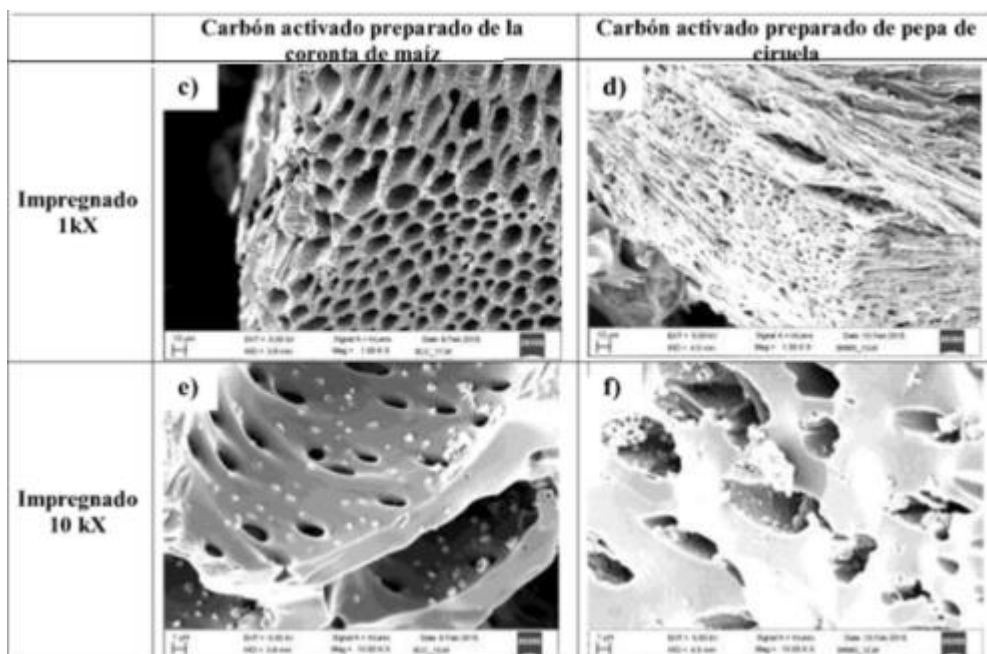


Tabla 1. Propiedades texturales del biocarbono activado



El mecanismo de adsorción de CO₂ en los biocarbonos activados, depende de sus propiedades texturales y química superficial. La adsorción puede ser de tipo físico (fisisorción) o químico (quimisorción) [3].

- En la fisisorción, el CO₂, que tiene un diámetro de partícula de 0.33 nm se queda atrapado en los microporos más pequeños. Una vez dentro de los microporos, la partícula queda adherida a las paredes del biocarbono activado mediante fuerzas de Van der Waals débiles, generando múltiples capas de CO₂ en la superficie del adsorbente. Esta adsorción es menos energética y está influenciada por el tamaño de los poros. Es la más común en la adsorción de CO₂ debido al volumen de microporos generados en las muestras. La adición de grupos funcionales nitrogenados (aminas, nitrilos, etc.) puede aumentar la adsorción debido a la interacción ácido-base entre el CO₂ y estas superficies básicas.
- En la quimisorción, el CO₂ se adhiere mediante enlaces covalentes fuertes a los grupos funcionales, resultando en una adsorción de una sola capa que, aunque más eficiente, requiere más energía para desorber el CO₂. El dopaje de metales como Ca, Mg, Fe y Al durante el proceso de activación puede aumentar la quimisorción al formar carbonatos metálicos. Este tipo de adsorción tiene un carácter secundario en los procesos de adsorción con biocarbono activado debido a la falta de grupos funcionales superficiales.

4. EXPERIMENTO Y REFERENCIA

El presente apartado tiene el objetivo de describir y caracterizar las muestras de biomasa con sus respectivos tratamientos. De esta manera a continuación se podrá evaluar la influencia de los de la torrefacción y lavado sobre las propiedades del carbono activado. Este análisis busca determinar cómo estas etapas previas afectan las características físicoquímicas del material, proporcionando una base para posibles mejoras en el proceso de activación. Se han llevado a cabo cinco experimentos:

Referencia	Activación
Caso 1	Lavado + Activación
Caso 2	Activación + Lavado
Caso 3	Torrefacción + Activación
Caso 4	Torrefacción + Activación + Lavado

Tabla 2. Experimentos realizados sobre la muestra de biomasa

Por otro lado, las muestras de carbono activado han sido sometidas a una completa caracterización mediante ensayos estandarizados que permiten obtener información sobre su composición, estructura interna, comportamiento frente a diferentes condiciones y con los que después se podrán obtener conclusiones.

- **Análisis elemental de las muestras (AE):** Consiste en determinar la composición química elemental de una muestra, es decir, las proporciones de los elementos presentes, como carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. [4]
- **Análisis inmediato de las muestras (AI):** Es un método empleado para caracterizar materiales combustibles, como el carbono, determinando el contenido de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas. [4]
- **X-ray Fluorescence (XRF):** es una técnica analítica que utiliza la interacción de los rayos X con un material para determinar su composición elemental. La espectroscopia XRF es un método eficaz para el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición de materiales. Se trata de un método cuya irradiación incide a nivel superficial de las muestras, y además solo identifica átomos ligeros (Hasta sodio). [9]
- **Fourier-transform infrared (FTIR):** es una técnica analítica que se utiliza para identificar compuestos químicos, enlaces y la composición química de una muestra. En este caso tiene utilidad para mostrar que compuestos orgánicos se encuentran en la superficie de las muestras. Utiliza ondas infrarrojas que hacen vibrar a distinta frecuencia cada uno de sus compuestos. Cada tipo de enlace químico absorbe una cantidad distinta de radiación infrarroja [10]. Para visualizar los espectros del FTIR se ha empleado el software OPUS.
- **Picnometría:** La picnometría es una técnica analítica utilizada para medir densidad o el volumen específico real de la muestra. Se usa un picnómetro, que es un instrumento de vidrio que permite medir con alta precisión la diferencia de presiones entre dos cámaras y calcular el volumen que desplaza un sólido. [11]

- Fisisorción (N₂ y CO₂): Es una técnica que mide la adsorción de nitrógeno (N₂) y dióxido de carbono (CO₂) en materiales sólidos a bajas temperaturas. Se utiliza para caracterizar propiedades texturales de los materiales, como el área superficial, tamaño de poros, distribución de poros y la capacidad de adsorción, lo cual es esencial en el diseño y optimización de adsorbentes, catalizadores y materiales porosos. Para realizar el ensayo, el N₂ adsorbe a una temperatura muy baja, habitualmente de 77K, a temperatura de condensación del nitrógeno, permitiendo una caracterización detallada de la estructura porosa (microporos y mesoporos) y del área superficial específica. El CO₂ en cambio, para realizar el ensayo, adsorbe a temperaturas cercanas al ambiente, y es ideal para analizar poros ultramicroporosos (<1 nm), que no pueden ser estudiados por el N₂ [3].

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO

En el caso del experimento, se seleccionó la activación física como proceso de producción del carbono activado que tiene como ventajas, su menor impacto ambiental y su escalabilidad industrial. Las variables en el proceso de activación fueron:

- Biomasa utilizada: Se empleó paja de cebada, un cultivo importante en España que representa el 44% de las tierras cultivadas. Tras la cosecha, alrededor del 15–50% de la paja queda sin utilizar, se generan anualmente de 2 a 6 millones de toneladas de paja de cebada residual. Seguidamente, la paja fue molida resultando en un tamaño de 0.355 mm - 0.25 mm. Cada uno de los ensayos se han dispuesto muestras de unos 25 gramos repartidas en dos crisoles.
- Carbonización: Las muestras fueron sometidas antes de activarse a una pirólisis. El biochar se obtuvo en atmósfera inerte de N₂ en un flujo de 2.5 l/min, la temperatura de pirólisis fue de 500 °C durante un tiempo de una hora, en una rampa de temperatura de 10 °C/min.
- Agente activador: Las muestras fueron activadas con CO₂, en un flujo de 2.5 l/min. El CO₂ es abundante en la industria y genera grandes estructuras porosas, especialmente microporosas, con gran capacidad de adsorción de CO₂.
- Activación: La temperatura de activación de las muestras fue de 800°C durante una hora, más quince minutos previos en los que se aseguró la transformación de atmósfera de N₂ a CO₂. A temperaturas más altas, los microporos colapsaron debido a la reacción de gasificación. A temperaturas más bajas, las estructuras porosas no están tan desarrolladas. La rampa de temperatura fue de 10°C/min, consiguiendo que las muestras no alcancen una inercia térmica muy elevada.
- Torrefacción: Este proceso térmico sigue la misma metodología que la pirólisis, lo único que cambia es la temperatura a la que se somete la muestra, en este caso de 280 °C. La biomasa se sometió a una atmósfera inerte de N₂ en un flujo de 2.5 l/min, durante una hora, en una rampa de temperatura de 10 °C/min.
- Lavado: Para lavar a las muestras se emplea agua desionizada. El proceso consiste en lavado con agitación a temperatura ambiente con una concentración de sólidos de 10 g/L (por cada muestra 2.5 litros) durante un tiempo de 2 horas y secado en estufa a 80 °C hasta mantener un peso constante.

En cuanto a la nomenclatura de cada uno de los experimentos realizados:

- Referencia: La muestra estará sometida a carbonización y activación.
- Caso 1: La muestra se lavará previamente a su carbonización y activación.
- Caso 2: La muestra se lavará posteriormente a su carbonización y activación.
- Caso 3: La muestra será primero torrefactada y luego carbonizada y activada.
- Caso 4: La muestra se someterá a una torrefacción, luego a una carbonización y activación y, por último, un lavado

La instalación en la que el biocarbono activado ha sido primeramente preparado y procesado y posteriormente sometido a la prueba de captura de CO₂ se encuentra en las naves de investigación pertenecientes a la Universidad de Zaragoza. Se describirán a continuación los equipos y materiales empleados. Primeramente, se ha secado la paja de cebada en una cámara para reducir su humedad y, a continuación, se ha molido hasta un tamaño aproximado de 250-355 μm .



Figura 5. Restos de paja de cebada molida previa a la activación.

Una vez la biomasa está seca y molida, se procede a colocarse en unos cubetos, antes de albergarse dentro del reactor de cuarzo, que se encuentra en el interior del horno. El horno está compuesto por una resistencia eléctrica e incluye un control con capacidad de estabilidad de temperatura, ajuste de rampas de temperatura, tiempos de residencia, monitoreo y registro de datos.

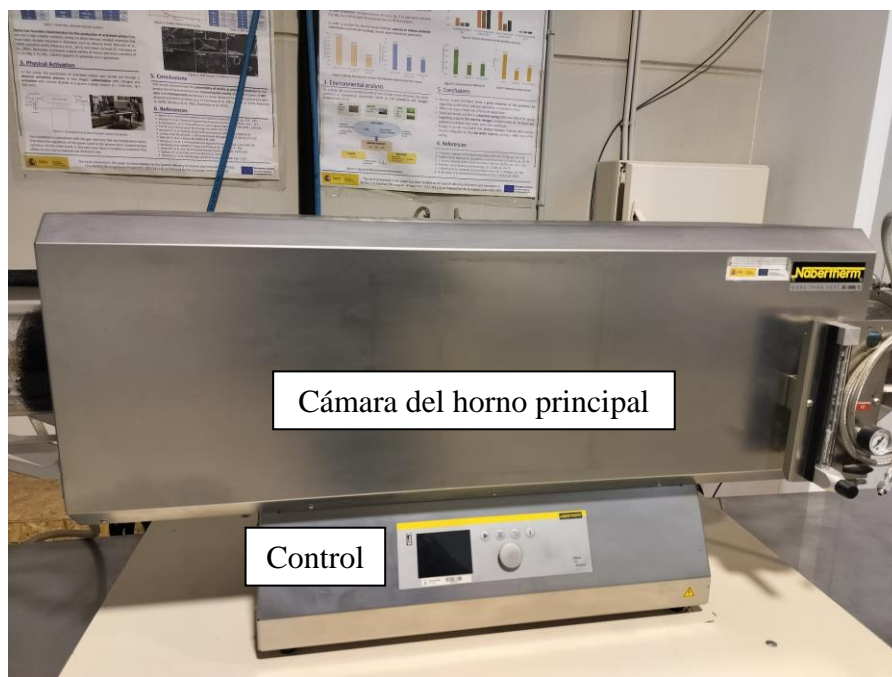


Figura 6. Horno eléctrico para la activación de muestras

Por otro lado, la alimentación permite introducir hasta dos atmósferas inertes distintas al mismo tiempo y así poder ensayar en distintas condiciones. Además, tener la posibilidad de trabajar con dos atmósferas distintas permite realizar el proceso de pirólisis (N₂) y la activación (CO₂) en la misma cámara sin necesidad de manipular la muestra ni hacer pasos intermedios. El reactor de cuarzo tiene la función de aislar del exterior las muestras y mantener controlada la atmósfera sin posibilidad de difusión.

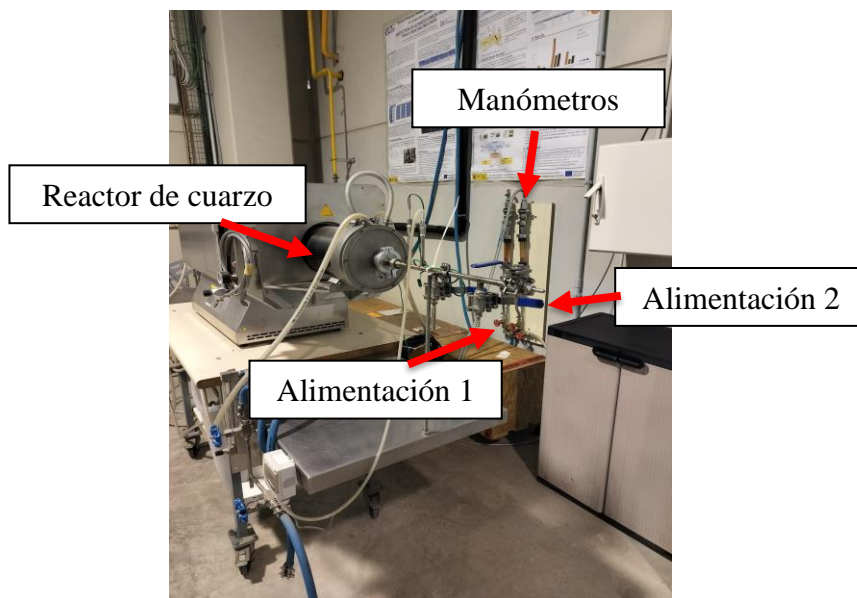


Figura 7. Admisión del horno con el reactor de cuarzo.

En cuanto a la salida de gases, el reactor de cuarzo está refrigerado con agua a la entrada y salida de la cámara, así se evitan posibles dilataciones térmicas y se enfrían los gases. Luego se encuentra una zona de condensados, aquí irán a parar todos los elementos con un punto de condensación alto. En su mayoría son alquitranes que serán tratados como residuos del proceso. Por último, hay un analizador de gases a la salida el cual se utilizó para ver la composición de gases tras el proceso de activación.

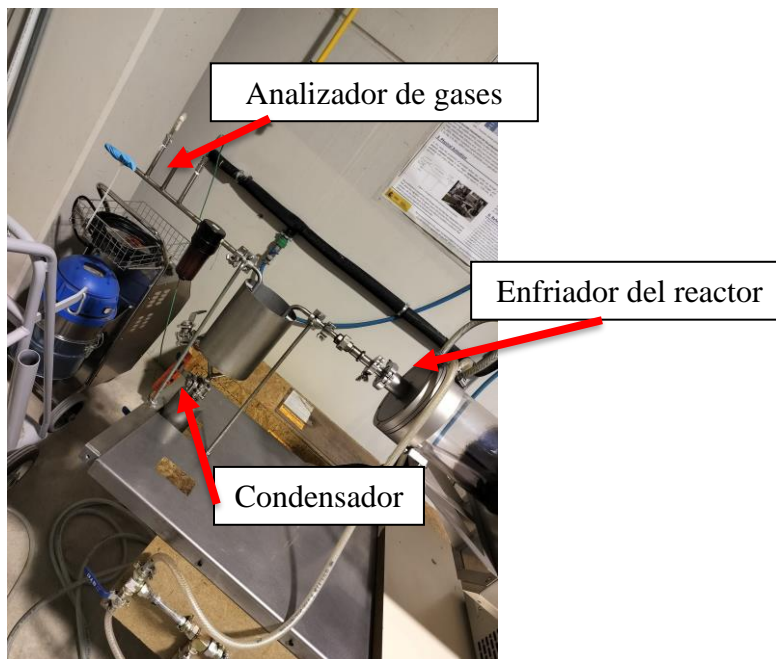


Figura 8. Salida de gases del reactor de cuarzo

Una vez se completa el proceso de activación, se produce el biocarbono activado. Este se extrae del reactor de cuarzo y se almacena en unos recipientes donde quedarán listos para usarse o someterse a algún otro tratamiento. El biocarbono activado tiene un aspecto de polvo negruzco y es muy ligero.



Figura 9. Aspecto del carbono activado

Por último, el almacenamiento del biocarbono activado debe ser cuidadoso. Este material además de frágil y disperso es sensible a la exposición ambiental, especialmente a la humedad, al ser hidrófilo. Además, si está expuesto durante mucho tiempo a condiciones atmosféricas, el biocarbono puede oxidarse y disminuir la efectividad que puede tener como adsorbente.

4.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Primeramente, se comenzará mostrando los resultados de los análisis elemental e inmediato de las muestras en el momento de ser recibidas. Los resultados que estos análisis muestran información detallada sobre la composición química de las muestras y el efecto de los pretratamientos en la misma. Tanto el análisis inmediato como el análisis elemental muestran los resultados en porcentaje en peso.

	Humedad (%)	Cenizas (%)	Volátiles (%)	C. Fijo (%)
Referencia	13.5	32.8	10.6	43.1
Caso 1 (L+A)	5.1	19.0	6.3	69.6
Caso 2 (A+L)	3	27.1	13.4	56.5
Caso 3 (T+A)	9.2	29.4	11.4	49.9
Caso 4 (T+A+L)	3.5	22.2	9.3	64.9

Tabla 3. Análisis inmediato de las muestras de biocarbono activado

	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)	Oxígeno (%)
Referencia	48.1	1.67	1.69	48.54
Caso 1 (L+A)	71.7	0.61	1.2	26.49
Caso 2 (A+L)	62	0.16	2.13	35.71
Caso 3 (T+A)	54.2	1.09	1.51	43.2
Caso 4 (T+A+L)	67.5	0.84	1.82	29.82

Tabla 4. Análisis elemental de las muestras de biocarbono activado

Se observa como las muestras que han sido tratadas, especialmente las lavadas, reducen el contenido en cenizas. Además, la humedad también baja con respecto a la referencia. En contrapartida, el carbono gana peso respecto al resto de elementos. Generalmente, al someter la muestra a lavado o torrefacción, se descompone la materia orgánica no carbonosa y se eliminan impurezas y componentes volátiles, concentrando en mayor medida el carbono presente en la muestra respecto a la referencia.

A continuación, se muestran los análisis XRF. En este caso se pretenden observar cuales son los otros elementos minoritarios presentes en las muestras. Estos elementos pueden después tener una influencia considerable en lo que a la adsorción de CO₂ respecta. Los resultados del análisis XRF se muestran en proporción al peso total detectado directamente.

	Referencia	Caso 1 (L+A)	Caso 2 (A+L)	Caso 3 (T+A)	Caso 4 (T+A+L)
K	44.4	19.21	21.38	53.37	7.16
Ca	26.98	36.55	31.44	26.62	10.74
Si	14.58	37	32.48	10.17	7.92
Cl	5.49	0.073	0.599	4.53	0.081
Mg	3.46	2.38	3.82	1.05	1
S	1.32	1.08	3.84	1.29	0.891
Fe	0.711	0.993	0.623	0.69	0.457
Al	0.513	0.617	0.925	0.23	0.185

Tabla 5. Análisis XRF de las muestras

Este análisis muestra la naturaleza química de las muestras. Los componentes mayoritarios según el análisis son el potasio, el calcio y el silicio. En el caso de la muestra de referencia, el contenido es comparable a la muestra torrefactada. En contrapartida, dentro de las muestras lavadas; en ambos casos se elimina una gran parte de metales alcalinos y alcalinotérreos. En el caso 1, como la muestra es virgen, hay una mayor presencia de estos elementos, mientras que en el caso 2, parte de estos elementos ya se han liberado durante la pirólisis. En el caso del cloro se puede observar que el lavado está eliminando la mayor parte, mientras que la torrefacción no tiene un gran efecto en la composición final de las muestras. La muestra sometida a torrefacción y lavado es la que más ha reducido la presencia de especies químicas no carbonosas.

Seguidamente, se presentan los análisis FTIR. En este caso, se pretende identificar los principales grupos funcionales presentes en la superficie de cada muestra. Estos grupos funcionales pueden influir significativamente en la interacción con las moléculas de CO₂, ya que determinan la afinidad química del material. Opus muestra un gráfico en el que se las especies químicas reaccionan con una transmitancia (%) en función de la frecuencia de onda (cm⁻¹).

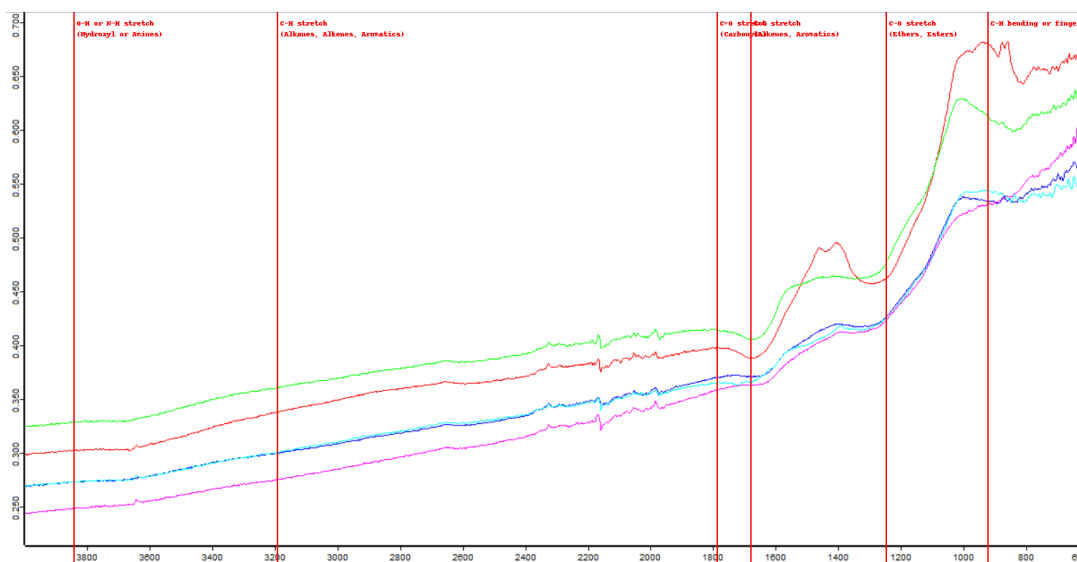


Figura 10. Caracterización FTIR mediante el software OPUS

El FTIR realizado sobre los carbonos activados se muestra en la *figura 10*: [12]

- En rojo se encuentra la muestra de referencia. Presenta señales débiles en todas las regiones de los grupos funcionales lo que indica una baja funcionalización de la superficie.
- En verde se encuentran las muestras sometidas a lavado y posteriormente a activación. Mayor señal de C-H (900-600 cm⁻¹), C-O (1800-1700 cm⁻¹) y C=C (1700-1300 cm⁻¹), mostrando que el orden de lavado y activación promueve una mejor generación de estos grupos funcionales.
- En magenta se encuentra la muestra sometida a activación y posteriormente a lavado. Incremento de la señal en todas las frecuencias en comparación con la referencia, indicando mayor funcionalización tras el proceso de activación y limpieza.

- En azul turquesa se encuentra la muestra sometida a torrefacción y activación. Presencia de mayor señal en la región C-H (900-600 cm⁻¹) respecto a la muestra con activación + lavado, sin embargo, el resultado en el resto de las bandas muestra señales menos profundas
- En azul oscuro se encuentran la muestra sometida a torrefacción + activación + lavado. Los resultados son similares en todas las bandas a la muestra de torrefacción + activación.

El estudio de la picnometría tiene el objetivo de medir la densidad real de cada uno de los biocarbonos activados.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Ecuación 4.2.1

Este ensayo de caracterización tiene como entradas el gas empleado (Helio), las masas de las muestras, la temperatura ambiental, los tiempos de ensayo, y los volúmenes iniciales y de expansión. El sumario muestra tanto el volumen de la muestra, como su densidad. En la *tabla 6*, se muestran los resultados de los ensayos de picnometría.

	Referencia	Caso 1 (L+A)	Caso 2 (A+L)	Caso 3 (T+A)	Caso 4 (T+A+L)
Densidad (g/l)	2.1005	1.6618	2.2038	1.9280	2.2053

Tabla 6. Resultados de ensayo de picnometría sobre las muestras

A partir de los resultados, se puede asumir que, salvo en el caso 1, las diferencias en la densidad son pequeñas, que se pueden deber a la heterogeneidad de las muestras y, en conclusión, los tratamientos no tienen un gran efecto sobre la densidad real. Salvo para el caso 1 en el que, al lavar la muestra previamente a la activación, se elimina gran parte del material mineral de las muestras.

Finalmente, el estudio de fisisorción de N₂ y CO₂ determina algunos de los parámetros y variables con más influencia sobre la adsorción de CO₂ como es la superficie específica, el tamaño de poros medio, la porosidad de las muestras y la distribución del tamaño de poros.

- Fisisorción con N₂:
 - Gráfica de isothermas lineales: Muestra la cantidad de N₂ adsorbida en función de la presión relativa. Este análisis informa acerca de la microestructura y porosidad de las muestras.

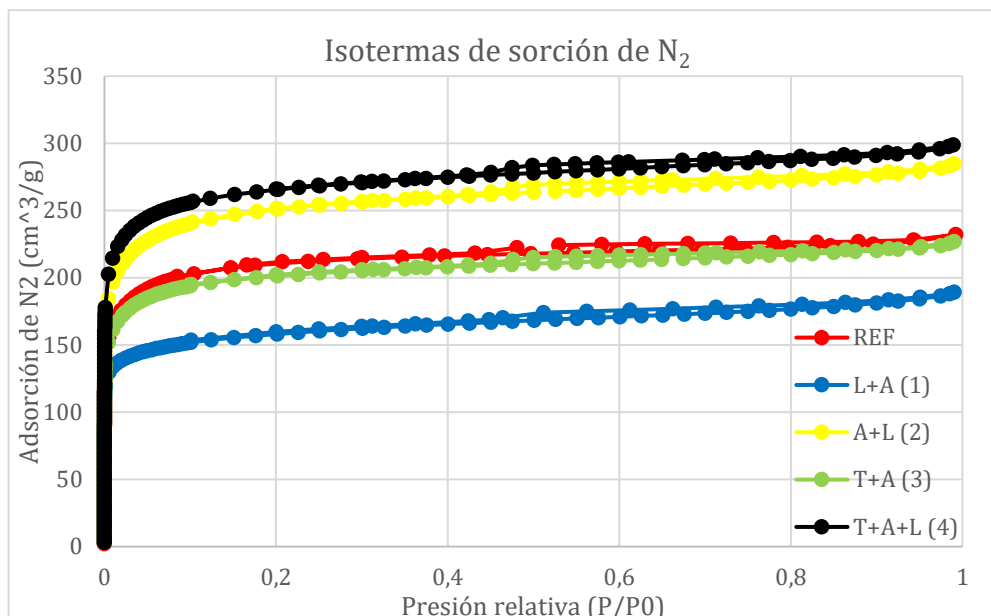


Figura 11. Isothermas de sorción-desorción del nitrógeno

A bajas presiones relativas, el trabajo de adsorción lo realizan los microporos. Se observa como la muestra del *caso 4* y la del *caso 2* presenta una mejor capacidad de adsorción, lo que sugiere, una mayor proporción de microporos que el resto. Por otro lado, en cuanto a la muestra del *caso 3*, es comparable a la muestra de *referencia*, lo que sugiere que la torrefacción no tenga un gran efecto en el proceso. A partir de presiones relativas más altas (0.4 - 0.9) se observan los bucles de histéresis de las curvas de adsorción-desorción de N₂. Aquí se distinguen el tipo de microporos que tienen las muestras [3], en este caso son todos de tipo I, según la clasificación IUPAC, ya que la adsorción máxima de los microporos se da cuando la presión relativa es cercana a la unidad.

- Distribución de tamaño de poros por modelo DFT (Density Functional Theory): El N₂ es capaz de dar una distribución del volumen de microporos más grandes y mesoporos.

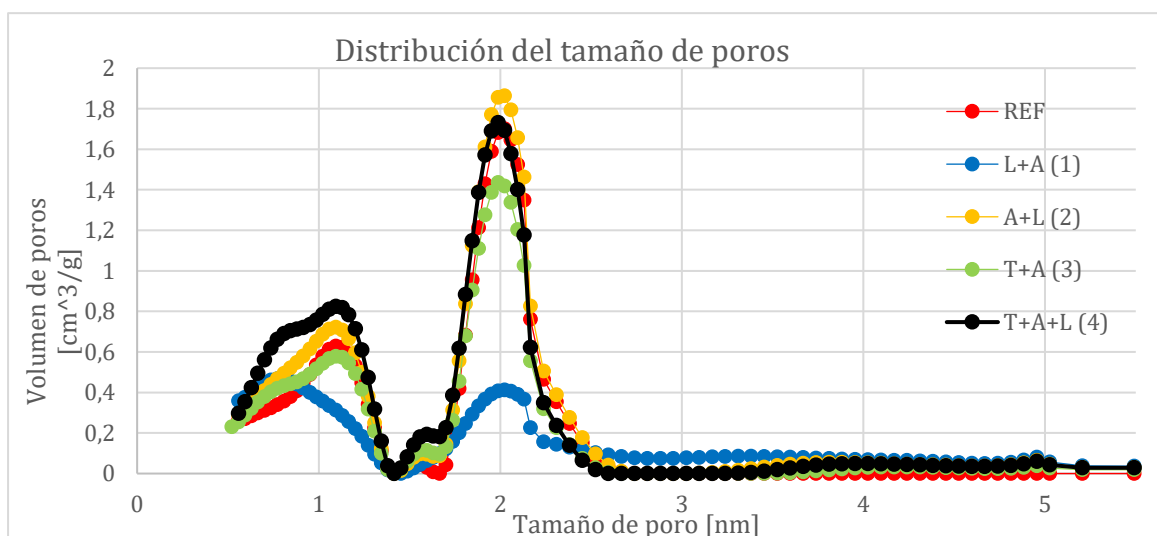


Figura 12. Distribución del tamaño de poros de las muestras

Se puede comprobar como todas las muestras tienen un pico de poros de un tamaño de 2 nm. El significado de esta gráfica demuestra que el mecanismo de activación ha sido efectivo, creando nuevos microporos en lugar de hacer más grandes los ya existentes. Se puede apreciar tanto en el *caso 4* como en el *caso 2*, se ha desarrollado un mayor volumen de microporos menores a 1nm, que van a ser los responsables de la adsorción física del CO₂. Por otro lado, la microestructura menos desarrollada ha sido la del *caso 1*, disminuyendo su volumen de microporos por debajo de la muestra de referencia y generando una estructura mesoporosa mayor.

- Cálculo del área BET: De una manera parecida al método D-R se puede determinar el área superficial BET [14] [m²/g] de una muestra a partir de su capacidad de adsorción de N₂. La ecuación BET es la siguiente.

$$\frac{1}{Q \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{Q_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{Q_m C}$$

Ecuación 4.2.2

- Q : Cantidad de gas adsorbido [cm³/g].
- P/P_0 : Presión relativa.
- Q_m : Cantidad media adsorbida en la monocapa [cm³/g].
- C : Constante relacionada con la energía de adsorción.

Graficando $\frac{1}{Q \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}$ con $\frac{P}{P_0}$ y linealizando, se puede calcular Q_m a partir de la pendiente (m) y la ordenada en el origen (n). Y luego el área BET.

$$Q_m = \frac{1}{m + n}$$

Ecuación 4.2.3

$$A_{BET} = N \cdot Q_m \cdot S_{N_2}$$

Ecuación 4.2.4

- N : Número de Avogadro [mol⁻¹]
- S_{N_2} : Área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida [m²]

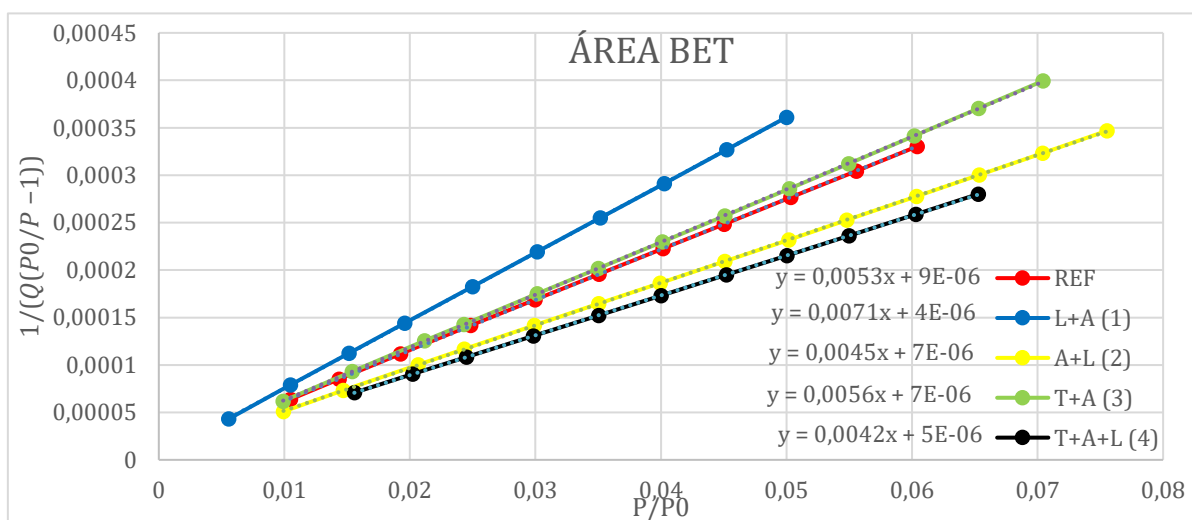


Figura 13. Parámetros de cálculo del Área BET

Una vez las rectas han sido grafiadas y se obtiene su pendiente y su ordenada en el origen, se puede calcular el área BET [m²/g] a partir de la ecuación 4.2.3 y 4.2.4.

	Caso de Referencia	Caso 1 (L+A)	Caso 2 (A+L)	Caso 3 (T+A)	Caso 4 (T+A+L)
Área BET	Superficie BET A _{BET} =814.41m ² /g	Superficie BET A _{BET} =609.27m ² /g	Superficie BET A _{BET} =967.79m ² /g	Superficie BET A _{BET} =782.69m ² /g	Superficie BET A _{BET} =1034.2m ² /g

Tabla 7. Área BET de las muestras de biocarbono activado

Se puede ver cómo tanto la muestra activada y lavada como la torrefactada, activada y lavada mejoran el área porosa de las muestras. Por otro lado, tal y como se ha contado, la torrefacción no parece tener una influencia significativa en el proceso, el área superficial es comparable a la de referencia, y no es hasta que, al lavarse después, en el caso 4, la superficie BET aumenta considerablemente. Posiblemente por que el lavado posterior, limpie parte de las impurezas generadas en la torrefacción y la activación, como ocurre en el caso 2 y en el caso 4.

- Método t-Plot: permite analizar las isoterms de sorción de N₂, y a partir de ellas hacer una buena estimación del área de microporos y el volumen de microporos. El cálculo del espesor estadístico, que representa un valor promedio de la capa de nitrógeno adsorbido en la superficie del biocarbono activado según sus probabilidades estadísticas de adsorción, se ha efectuado mediante el método Harkins-Jura en la Ecuación 4.2.6. Este método [13] relaciona el espesor estadístico frente a la presión relativa.

$$t = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Ecuación 4.2.5

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}}$$

Ecuación 4.2.6

- t : Espesor estadístico [nm].
- P/P_0 : Presión relativa.

El método t-Plot distingue, por un lado, el comportamiento no lineal provocado por los microporos y, por otro, el comportamiento lineal de los mesoporos. Por ello, busca calcular primero el área de mesoporos linealizando la curva de espesor estadístico entre las presiones relativas 0.02 y 0.6, se muestran los grafismos de dichas curvas para las muestras de biocarbonos activados.

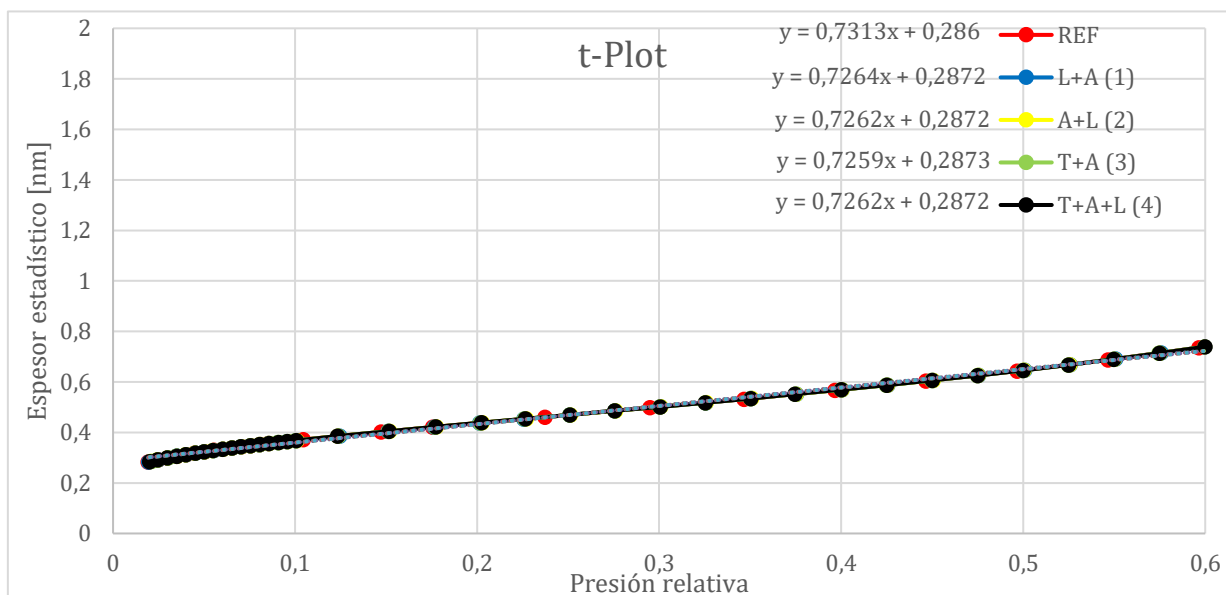


Figura 14. Método t-Plot para el cálculo de el área de mesoporos

La pendiente de la región lineal del gráfico t-Plot da el área superficial de mesoporos a partir de la ecuación 4.2.7:

$$A_{meso} = N \cdot m \cdot S_{CO_2}$$

Ecuación 4.2.7

- N : Número de Avogadro [mol^{-1}]
- S_{CO_2} : Área ocupada por cada molécula de CO₂ adsorbida [$0,187 \text{ nm}^2$]
- m : pendiente de la curva t-Plot [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nm}^{-1}$]

Una vez se ha calculado el área de mesoporos, se obtiene el área de microporos por sumatorio:

$$A_{BET} = A_{meso} + A_{micro}$$

Ecuación 4.2.8

	Caso de Referencia	Caso 1 (L+A)	Caso 2 (A+L)	Caso 3 (T+A)	Caso 4 (T+A+L)
Área micro	Superficie micro $A_{micro}=796.5 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie micro $A_{micro}=570.1 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie micro $A_{micro}=919.7 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie micro $A_{micro}=758.3 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie micro $A_{micro}=1002 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabla 8. Superficie microporosa calculada a partir del método t-Plot

El software se ha encargado de calcular el volumen adsorbido acumulado a partir de las curvas de adsorción frente a espesor estadístico, sabiendo que las zonas planas equivalen al comportamiento de los mesoporos y las zonas exponenciales a los microporos.

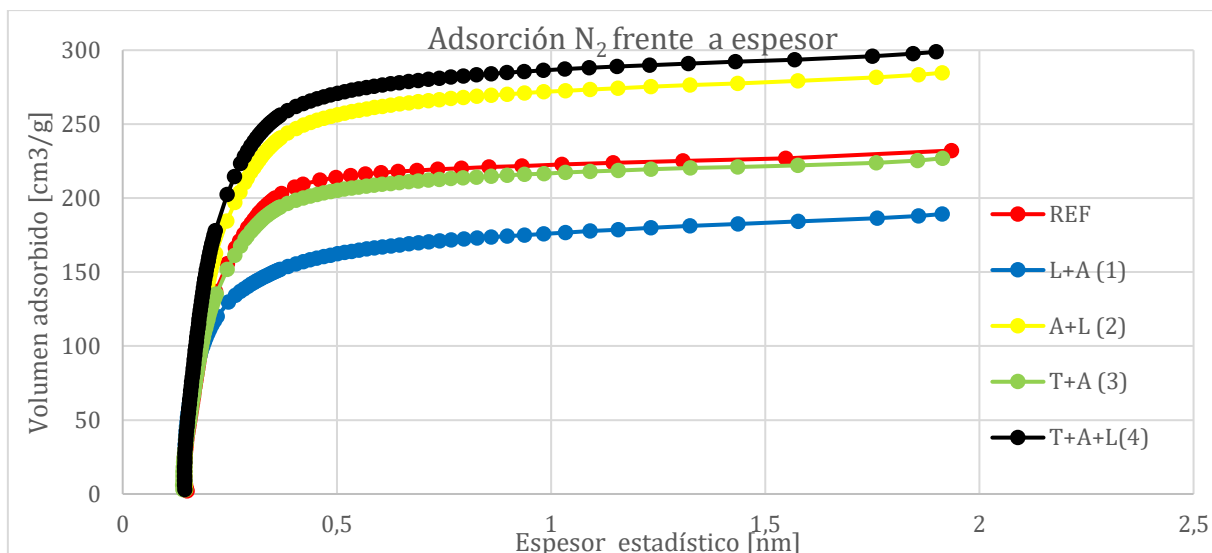


Figura 15. Adsorción de N₂ frente a espesor estadístico

	Caso de Referencia	Caso 1 (L+A)	Caso 2 (A+L)	Caso 3 (T+A)	Caso 4 (T+A+L)
Volumen micro	Volumen de microporos $V_{\text{micro}}=0.3257$ cm^3/g	Volumen de microporos $V_{\text{micro}}=0.2347$ cm^3/g	Volumen de microporos $V_{\text{micro}}=0.3761$ cm^3/g	Volumen de microporos $V_{\text{micro}}=0.3103$ cm^3/g	Volumen de microporos $V_{\text{micro}}=0.4109$ cm^3/g

Tabla 9. Volumen de microporos

- Fisisorción con CO₂:
 - Gráfica de isotermas lineales: Muestra la cantidad de CO₂ adsorbida en función de la presión relativa. Permite observar el comportamiento de los microporos de las muestras en la captura de CO₂ y entender el desarrollo de las estructuras microporosas formadas en cada muestra.

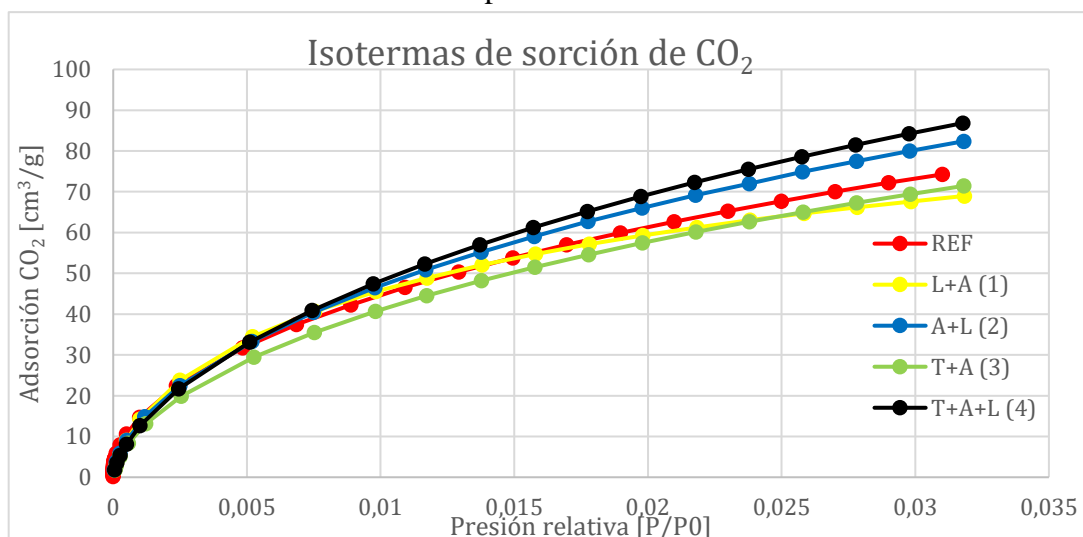


Figura 16. Isotermas de sorción de CO₂

- Distribución de tamaño de poros por modelo DFT (Density Functional Theory): Esta gráfica ilustra la distribución del volumen de poros en función del diámetro de los microporos más pequeños (<1 nm).

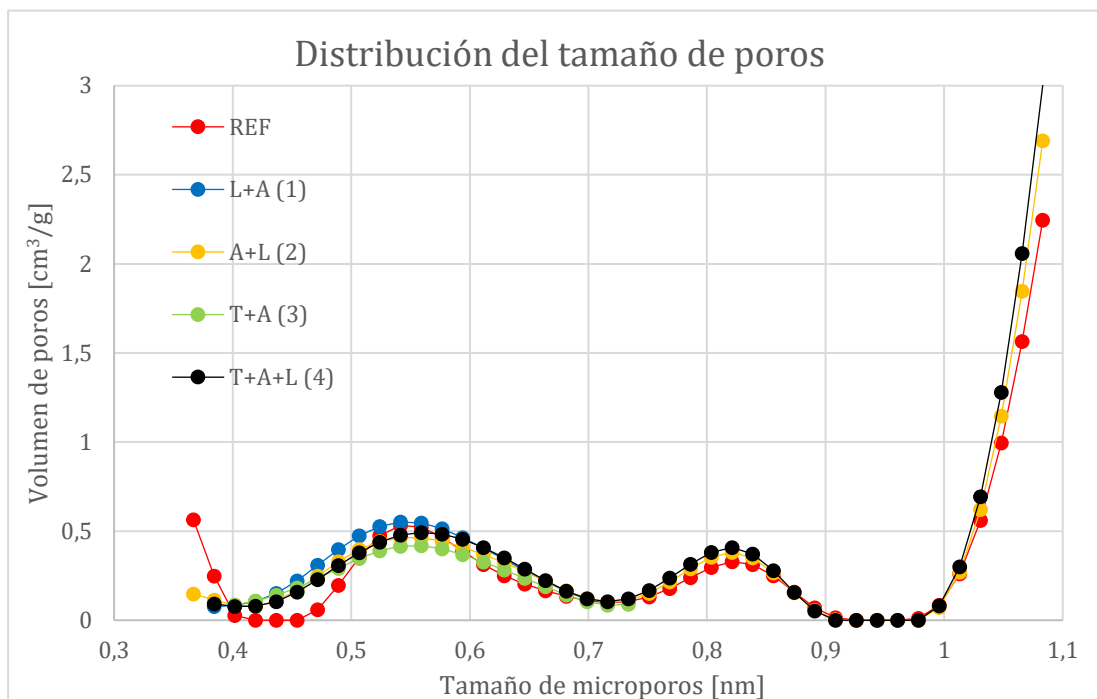


Figura 17. Distribución del tamaño de microporos

La distribución del tamaño de poros es fundamental en la adsorción de CO₂. Debido a su pequeño tamaño, las moléculas de CO₂ tienden a quedarse atrapadas dentro de los microporos (fisisorción). Adicionalmente, las fuerzas de Van der Waals también se ven beneficiadas por la proximidad de las moléculas de CO₂ a las paredes de los microporos.

El volumen de microporos presenta la misma distribución en todas las muestras, con un claro repunte en tamaños de microporos de alrededor de 1,1 nm. Esta figura no muestra grandes diferencias en cuanto a la distribución de microporos, por lo que resulta complicado sacar algún tipo de conclusión. En el *caso 1*, se observa un ligero repunte en un tamaño de microporo de 0,55 nm, mientras que en el *caso 2* y el *caso 4* hay una mayor distribución en el tamaño de 0,8 nm.

- Gráfica transformada Dubinin-Radushkevich: El modelo D-R es un experimento a partir del cual se puede medir tanto la capacidad de adsorción de un gas, como el área interna ultramicroporosa de una muestra al adsorber CO₂. [15]. El modelo usa esta ecuación:

$$\ln(q) = \ln(q_m) - K \left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right)^2$$

Ecuación 4.2.9

- q : Cantidad adsorbida [mol/g o cm³/g].
- q_m : Cantidad máxima adsorbida (cuando todos los microporos están llenos) [mol/g o cm³/g].
- k : Constante que depende de la energía de adsorción.
- P_0 : Presión de saturación [bar].
- P : Presión parcial del gas durante el experimento [bar].

A partir de q_m se determina el área específica.

$$A_{um} = N \cdot q_m \cdot S_{CO_2}$$

Ecuación 4.2.10

- N : Número de Avogadro [mol⁻¹]
- S_{CO_2} : Área ocupada por cada molécula de CO₂ adsorbida [0.187 nm²]

	Caso de Referencia	Caso 1 (L+A)	Caso 2 (A+L)	Caso 3 (T+A)	Caso 4 (T+A+L)
D-R	Superficie de microporos: $A_{um} = 333.1 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie de microporos: $A_{um} = 534.43 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie de microporos: $A_{um} = 475.6 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie de microporos: $A_{um} = 454.4 \text{ m}^2/\text{g}$	Superficie de microporos: $A_{um} = 490.3 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabla 10. Ensayo de caracterización área ultramicroporosa Dubinin - Radushkevich

Los resultados de la superficie de microporos son importantes, ya que la mayor parte de la adsorción de CO₂ se produce en los microporos con un diámetro de entre 0.4 y 0.7 nm. Se puede decir que los pretratamientos han mejorado el área de microporos respecto a la referencia, especialmente en el *caso 1* y el *caso 4* y que por lo tanto la activación ha desarrollado nuevos microporos.

5. ADSORCIÓN DE CO₂

5.1. MÉTODOS DE MEDIDA DE ADSORCIÓN DE CO₂

La medida de la capacidad adsorción de CO₂ es un proceso que presenta ciertos desafíos. Algunos de ellos son:

- El mecanismo de adsorción, que puede ser físico o químico
- Las condiciones en las que se encuentra el CO₂, presión y temperatura
- La heterogeneidad de la muestra también puede afectar a la adsorción
- La presencia de humedad u otros gases en la mezcla puede interferir con el proceso de adsorción de CO₂.

Para comprender la adsorción es crucial emplear métodos de medida precisos y confiables que permitan caracterizar la capacidad y el comportamiento de los materiales adsorbentes frente al CO₂. En este apartado se describen los análisis termogravimétrico y volumétrico, ambos utilizados para medir la capacidad de adsorción de las muestras realizadas en el experimento.

5.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA) [16] es un método de análisis en el que la masa de una muestra se mide a una temperatura constante durante un tiempo determinado. El TGA se lleva a cabo con un instrumento llamado analizador termogravimétrico. Se trata de un horno que contiene un platillo de muestras apoyado en una balanza de precisión.

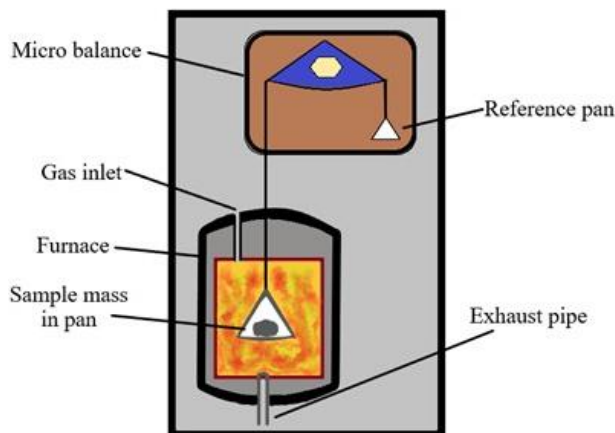


Figura 18. Funcionamiento de una báscula termogravimétrica

Se utiliza para analizar las características y composición de los materiales, las tasas de descomposición, la oxidación, la pureza del material y otras propiedades. En el caso de este estudio, el TGA, medirá las tasas de adsorción de la muestra de CO₂. Durante el proceso de adsorción, se introducirá CO₂ dentro de la cámara donde la masa de la muestra se controla ininterrumpidamente para detectar los cambios que se producen en la misma. Por consiguiente, en función del tiempo, se podrá obtener y registrar el cambio en el peso de la sustancia.

5.1.2. ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

El método volumétrico para determinar la cantidad de gas adsorbido [17] en isotermas de adsorción se basa en medir la cantidad de gas eliminada de la fase gaseosa durante el proceso de adsorción.

Para este análisis primeramente hay que desgasificar el adsorbente. Habitualmente, mediante una exposición a vacío se eliminan todo tipo de impurezas o moléculas adsorbidas previamente al experimento. Este vacío se realiza en una atmósfera inerte que comúnmente se trata de N₂ a alta temperatura.

Tras quedar limpio el adsorbente, se introduce una cantidad controlada de gas CO₂ en el sistema cerrado. La cantidad de gas adsorbido se calcula observando el cambio de presión de gas dentro de las muestras, a partir de la ecuación de estado de los gases (*ecuación 5.1.2.1*) y el volumen de la muestra medida.

$$P * V = n * R * T$$

Ecuación 5.1.2.1

- *P*: Presión a la que está sometido el CO₂ [Pa]
- *V*: Volumen de CO₂ [m³]
- *n*: Número de moles de CO₂ [mol]
- *R*: Constante de los gases ideales: $8.314 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$
- *T*: Temperatura a la que se encuentra el CO₂ [K]

Finalmente, se representa la curva de sorción, sometiendo a la muestra a una temperatura constante, se varía la presión del gas en diferentes etapas, registrando la cantidad adsorbida en cada punto.



Figura 19. Equipo volumétrico para realizar curvas de sorción

El análisis volumétrico para adsorción es el método empleado para generar las curvas de adsorción-desorción de N₂ de la *figura 6* y adsorción de CO₂ de la *figura 11*.

5.2. RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE CO₂

En este apartado se presentan los resultados de adsorción de las muestras de biocarbón activado en el laboratorio. En consecuencia, se justificará cuál de los tratamientos o que combinación de ellos son los que más efecto tienen en la adsorción de CO₂. La obtención de resultados se realizará mediante los análisis anteriormente mencionados:

- Análisis termogravimétrico: Los resultados de adsorción de CO₂ se presentan en unidades másicas [cm³ CO₂/g muestra]
- Análisis volumétrico: Los resultados de adsorción de CO₂ se presentan en unidades volumétricas [cm³ CO₂/g muestra]

5.2.1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

En el análisis termogravimétrico, las condiciones de ensayo son fundamentales en la adsorción de CO₂ para evaluar el comportamiento del adsorbente y su posterior comparación con otros experimentos. En el caso del TGA se ha evaluado:

Presión de adsorción [bar]	1
Temperatura de adsorción [°C]	≈29
Duración de la adsorción [min]	60
Masa de muestra [mg]	6-10

Tabla 11. Parámetros del análisis termogravimétrico.

Tras realizar los experimentos de adsorción, se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de biocarbón activado.

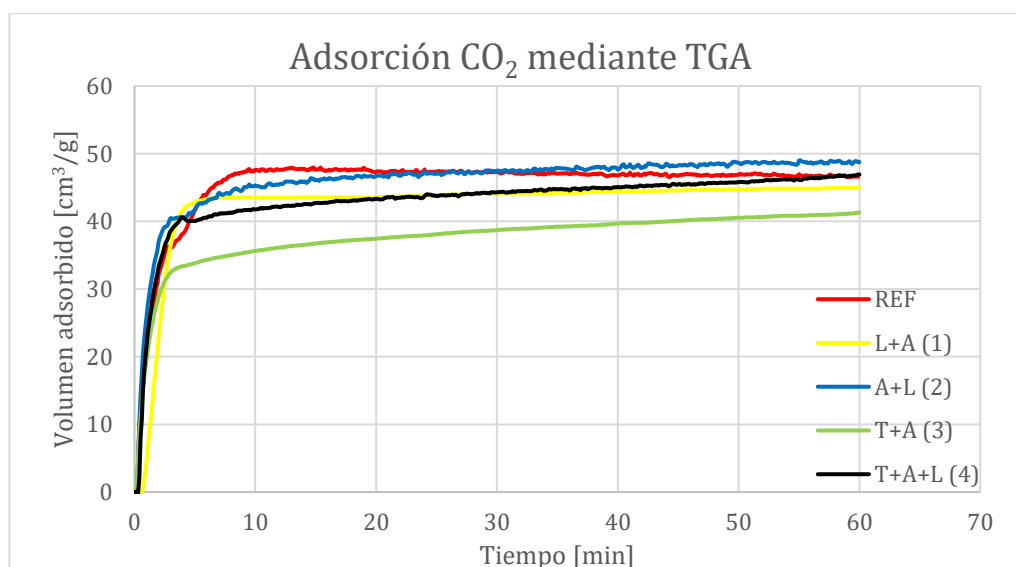


Figura 20. Resultados TGA de adsorción de CO₂

5.2.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

En el análisis volumétrico las condiciones de ensayo del experimento de adsorción de CO₂ son en este caso:

Presión de adsorción [bar]	0-1
Temperatura de adsorción [°C]	0
Masa de muestra [mg]	12-20

Tabla 12. Parámetros de ensayo del análisis volumétrico

Seguidamente, se muestran los resultados del ensayo de adsorción de CO₂ para una temperatura de adsorción de 0°C.

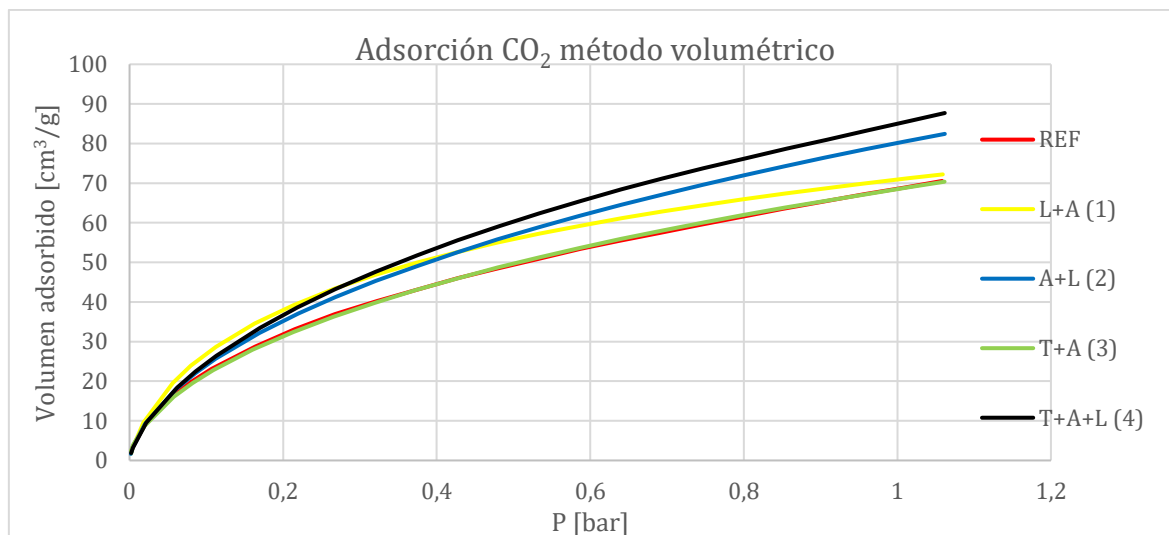


Figura 21. Resultados del análisis volumétrico en la adsorción de CO₂

5.2.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ADSORCIÓN DE CO₂

A medida que el ensayo de adsorción se hace a mayor temperatura, la adsorción de CO₂ se reduce considerablemente. Esto se debe principalmente a la naturaleza exotérmica de la reacción de adsorción. Según Le Chatelier, un aumento en la temperatura desfavorece procesos exotérmicos, ya que el sistema tiende a contrarrestar este cambio absorbiendo el calor adicional. Además, cuando sube la temperatura, las moléculas de CO₂ tienen mayor energía cinética y se mueven más rápido. Esto reduce la probabilidad de que estas moléculas sean atrapadas al superar las fuerzas de adsorción. En el análisis volumétrico se han sometido las muestras a temperaturas de adsorción de 0 °C, 25 °C y 50 °C.

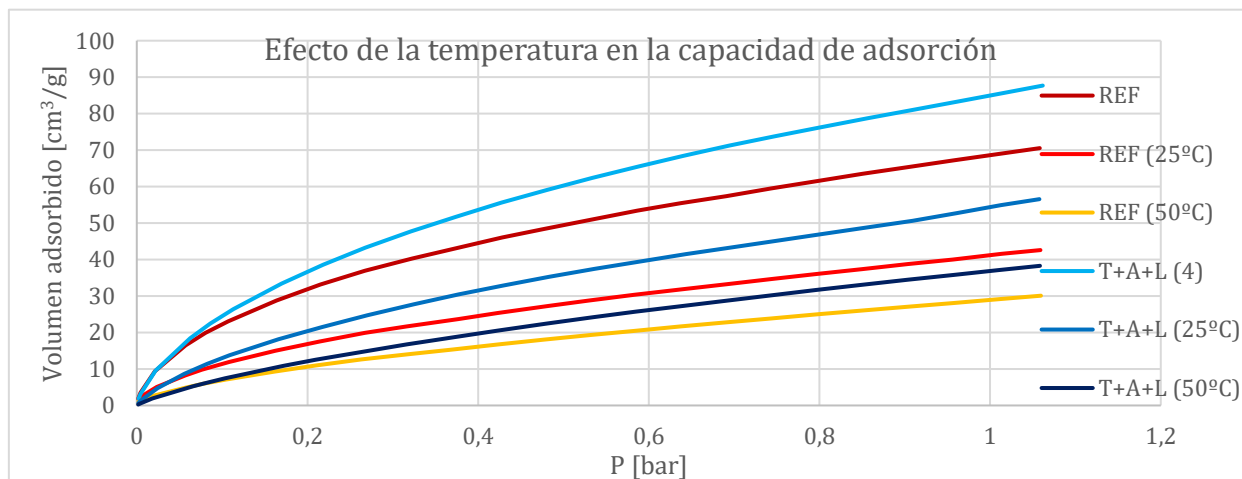


Figura 22. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción

Tal y como se aprecia en la *figura 22*, la capacidad de adsorción del biocarbón activado se ve muy mermada al aumentar la temperatura del CO₂. A continuación, la *tabla 13*, va a mostrar los resultados de adsorción para el análisis volumétrico en función de la temperatura.

	Temperatura de adsorción [°C]	Adsorción máxima de CO ₂ [cm ³ /g]	Adsorción máxima de CO ₂ [mmol/g]
REFERENCIA	0	70.5477	3.1274
	25	42.5972	1.7262
	50	30.0908	1.1240
CASO 4 (T+A+L)	0	87.6949	3.8876
	25	56.5755	2.2927
	50	38.2814	1.4300

Tabla 13. Efecto de la temperatura en la adsorción de CO₂.

Tal y como muestra la *tabla 13*, aumentar hasta los 25 °C la temperatura de adsorción del CO₂ disminuye la eficacia del biocarbón activado en un 45%, si la temperatura aumenta hasta los 50 °C, su eficacia disminuye un 65 %. Por lo tanto, es fundamental tener en cuenta que los resultados van a depender en gran parte de la temperatura de adsorción.

5.2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS

Las diferencias en la capacidad de adsorción de las muestras sometidas a distintos tratamientos en el análisis volumétrico, es coherente con los resultados de caracterización presentados y discutidos en la sección 4.2. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de TGA son difusos y que están lejos de ser concluyentes. Las razones de que a partir del TGA no se obtengan los resultados esperados pueden deberse a dos causas:

- Masa de muestras: Las muestras sometidas a TGA son del orden de miligramos, porque son las masas que admite el equipo y que permite caracterizar el proceso de adsorción. Sin embargo, no permite resolver adecuadamente las diferencias de adsorción entre las muestras tratadas. Una posible solución podría pasar por utilizar balanzas que permitan realizar el experimento con una mayor masa de muestra o utilizar otras pruebas, como el análisis volumétrico, donde las pequeñas variaciones en la estructura porosa pueden ser resueltas por el equipo.
- Muestras con microestructuras heterogéneas: Las muestras sometidas al mismo tratamiento, p.ej. activación, pueden haber producido una estructura porosa muy diferente de unas partes a otras generando una variación de unas partes a otras. Si además, el equipo no puede resolver diferencias tan pequeñas en la adsorción de las muestras, la heterogeneidad juega un papel todavía más importante.

A partir del análisis volumétrico en la *figura 21* se pueden extraer conclusiones relacionadas con los pretratamientos y su efecto en la capacidad de adsorción:

- Muestra de referencia: Esta muestra presenta la menor capacidad de adsorción en todo el rango de presiones. Esto confirma que, en general, los pretratamientos pueden mejorar la capacidad de adsorción de las muestras.
- Lavado y activación: Esta muestra, tiene un área de microporos grande y un volumen bajo de microporos. Esto sugiere que los microporos son abundantes



pero no profundos, lo que hace que mejore la capacidad de adsorción en comparación con la referencia, especialmente en presiones bajas y medias. El lavado probablemente elimine ciertos grupos superficiales e impurezas, lo que favorece la accesibilidad a los poros y aumenta la eficacia de la activación.

- Activación y lavado: Esta muestra tiene una capacidad de adsorción mejor que la anterior, especialmente en zonas cercanas a presión atmosférica, sugiriendo que realizar un lavado posterior a la activación optimiza la accesibilidad de los poros, reduciendo el contenido de cenizas que obstruían parte de la estructura porosa.
- Torrefacción y activación: Este tratamiento muestra una capacidad de adsorción similar a la referencia. El efecto de la torrefacción previa a la activación aparentemente no tiene efecto sobre la muestra en ausencia de un lavado posterior.
- Torrefacción, activación y lavado: Es el mejor tratamiento según el gráfico, ya que muestra la mayor capacidad de adsorción en todas las presiones. La torrefacción previa y el lavado posterior parecen tener un efecto sinérgico en lo que a la adsorción de CO₂ respecta. Por un lado, el lavado reduce el contenido las cenizas y grupos orgánicos superficiales se ven reducidos (ver *figura 10*). Por otro lado, la torrefacción en este contexto reduce el contenido de especies minerales y genera un mayor volumen de sitios activos (ver *figura 12*).

En los siguientes apartados se tendrán en cuenta únicamente los resultados obtenidos en este proceso de análisis volumétrico.



6. COMPARATIVA DE RESULTADOS

A lo largo de este apartado se compararán los resultados que han sido obtenidos mediante los tratamientos de torrefacción y lavado llevados a cabo en este estudio con otras muestras procedentes de la literatura que hayan sido sometidas a distintos procesos y activaciones. Dada la gran variedad de las biomásas y de procesos y condiciones de activación llevadas a cabo en los distintos trabajos, en el estudio comparativo que se presenta a continuación se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- **Naturaleza del carbono activado:** La naturaleza de la biomasa proviene de residuos agrícolas (p.ej. Paja de cebada, ramas de soja o trigo), también se han seleccionado biomásas de origen animal (p.ej. Lana y conchas de cangrejo), biomásas de origen herbáceo (p.ej. Hoja de loto, fibra celulósica o las fresas mohosas) y biomásas de origen leñoso (p.ej. Orujo de aceituna, serrín de pino, cáscara de almendra, semillas de dátil, robinia, cáscara de coco). Además, se han seleccionado varias muestras comerciales para comparar su rendimiento con las mencionadas anteriormente.
- **Activación y agente activador:** Para ampliar el rango de estudio, se han seleccionado muestras activadas físicamente utilizando CO₂ y H₂O y muestras activadas químicamente utilizando KOH y K₂CO₃. En consecuencia, se podrán comparar ambos tipos de activaciones y dentro de los tipos de activación, agentes activantes.
- **Condiciones de ensayo:** Como se ha visto en el apartado anterior, la presión y temperatura de adsorción son determinantes a la hora de obtener los resultados de adsorción. Con el objetivo de comparar los resultados de la mejor manera, se han escogido las condiciones más típicas de ensayo: $P_{abs} = 1 \text{ [bar]}$ y $T_{abs} = 0 \text{ [°C]}$.
- **Equipo de ensayo:** Los resultados obtenidos en este estudio se han sacado del análisis volumétrico de las muestras como se ha mencionado en el apartado anterior. Sin embargo, la gran parte de las muestras provenientes de la literatura han sido sometidas a un análisis termogravimétrico para determinar la capacidad de adsorción de los carbonos activados. La principal razón para ello es la precisión que se puede lograr mediante este método.

Naturaleza del carbono activado	Activación y agente activador.	Área específica BET [m ² /g]	Volumen de microporos [cm ³ /g]	Resultados de adsorción de CO ₂ [mmolCO ₂ /g]
Paja de cebada [C4]	CO ₂	1034	0.41	3.89
Paja de cebada [REF]	CO ₂	814	0.33	3.13
Orujo de Aceituna [19]	CO ₂	1135	0.373	2.95
Cáscara de Almendra [19]	CO ₂	862	0.33	2.70
Semillas de dátil [19]	CO ₂	798	0.28	3.21
Ramas de soja [19]	CO ₂	346	0.19	1.70
Serrín de pino [8]	CO ₂	323	0.185	3.04
Hueso de aceituna [19]	CO ₂	1215	0.48	3.10
Conchas de cangrejo [18]	CO ₂	1878	0.78	6.80
Orujo de aceituna [20]	CO ₂	130	0.01	0.55
Orujo de aceituna [20]	H ₂ O	20	0.021	0.45
Robinia [8]	H ₂ O	1175	0.55	2.79
Lana [19]	H ₂ O	820	0.12	1.43
Fibra Celulósica [19]	H ₂ O	593	0.22	2.33
Trigo [7]	KOH	2192	0.79	4.42
Semilla de dátil [10]	KOH	680	0.52	3.54
Fresas mohosas [8]	KOH	1117	0.52	6.36
Cáscara de coco [18]	KOH	1172	0.44	6.04
Hueso de Aceituna [19]	KOH	1255	0.45	5.30
Hoja de loto [18]	KOH	1487	0.61	5.40
Orujo de Aceituna [20]	KOH	986	0.342	3.10
Orujo de Aceituna [19]	K ₂ CO ₃	582	0.20	3.15
Posos de café [7]	K ₂ CO ₃	1476	0.6	4.54
Mg-MOF [8]	Comercial	1690	0.93	10.22
Zeolita NaUSY [8]	Comercial	691	0.50	4.70
Zeolita 13X [8]	Comercial	488	0.27	4.15
Norit RB 4 [7]	Comercial	923	0.31	2.24
Modisorb PL4 [7]	Comercial	1213	0.29	2.15

Tabla 14. Resultados de adsorción CO₂ según literatura

La *tabla 14* presenta un enfoque que permite realizar comparaciones entre los diferentes carbonos activados, considerando: la naturaleza del precursor, el agente activador, el área específica BET, el volumen de microporos y la capacidad de adsorción de CO₂.

- La naturaleza del carbono activado parece no tener una implicación destacable sobre los resultados de capacidad de adsorción de CO₂. A partir de su estado inicial no se pueden determinar cuáles van a ser los resultados de adsorción por su simple naturaleza, ya que la biomasa no tiene estructuras porosas desarrolladas hasta que esta se activa. Pese a ello, hay biomásas que por sus propiedades y composición favorecen más el desarrollo de porosidad en un proceso de activación, por ejemplo, en el origen animal las conchas de cangrejo.

- El tipo de activación y el agente activador determina completamente el comportamiento del carbono activado y el resto de sus propiedades más relevantes. Los carbonos activados físicamente adsorben entre 2.5 y 4 mmolCO₂/g, mientras que los carbonos activados químicamente muestran unas capacidades de adsorción entre 3,5 y 6,5 mmolCO₂/g. En general, las áreas BET más grandes y el volumen de microporos más alto los consiguen los carbonos activados comerciales, seguidos de los carbonos activados químicamente y los carbonos activados por CO₂, relegando al último lugar a los carbonos activados por H₂O. Esto es debido a que, mientras que la activación química tiene una actividad más controlada y genera superficies homogéneas con un alto volumen de microporos, la activación física está expuesta a procesos térmicos, que, en caso de no estar suficientemente controlados, pueden fundir parte de la materia inorgánica haciendo que colapsen parte de los microporos generados y desarrollando estructuras heterogéneas. Sin embargo, pese a los buenos resultados de los biocarbonos activados químicamente; su principal inconveniente, vuelve a ser la escalabilidad industrial.
- Los materiales comerciales como el Mg-MOF (10.22 mmolCO₂/g) y la Zeolita NaUSY (4.7 mmolCO₂/g) tienen una capacidad de adsorción significativamente mayor, lo cual es esperable dado que son muestras previamente dopadas con metales para aumentar el crecimiento de la porosidad durante la activación. Estos carbonos activados no tienen origen biomásico, lo que pone en valor los resultados de algunos biocarbonos activados como las fresas mohosas (6.36 mmolCO₂/g), la paja de cebada [C4] (3.89 mmolCO₂/g) o las conchas de cangrejo (6.8 mmolCO₂/g) mostrando capacidades de adsorción competitivas, y de carácter sostenible.
- En cuanto a los resultados del experimento con la paja de cebada, se puede advertir, que los resultados obtenidos en la muestra de referencia (3.13 mmolCO₂/g) están en el promedio de otros resultados sometidos a la activación física con CO₂, por ejemplo, el serrín de pino (3.04 mmolCO₂/g), los huesos de aceituna (3.10 mmolCO₂/g) o el orujo de aceituna (3.21 mmolCO₂/g). Esto denota que la activación ha sido efectiva. Cuando se observa la muestra del *caso 4* (3.89 mmolCO₂/g); los resultados son mejores que los esperados para una adsorción física con CO₂, pudiéndolos comparar ya con los resultados de biocarbonos sometidos a activación química como la semilla de dátil (3.54 mmolCO₂/g), el trigo (4.42 mmolCO₂/g), los posos del café (4.54 mmolCO₂/g) e incluso carbonos comerciales como la Zeolita 13X (4.15 mmolCO₂/g). En consecuencia, se puede destacar la importancia de los pretratamientos, a partir de los cuales, se pueden obtener resultados por encima de la activación física convencional.

7. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado la influencia de diferentes tratamientos aplicados durante la producción de biocarbono activado sobre su capacidad de adsorción de CO₂. A lo largo del estudio, se evaluaron parámetros clave de la producción del biocarbono activado, las condiciones de proceso y otras muestras provenientes de la literatura. Las conclusiones resumen los hallazgos más relevantes, la viabilidad y escalabilidad de esta tecnología de mitigación de emisiones y el potencial impacto de los diferentes tratamientos en la optimización del desempeño del biocarbono activado.

- El estudio demuestra que la producción de biocarbono activado a partir de residuos agrícolas como la paja de cebada puede ser una solución prometedora a la problemática actual de emisiones descontroladas de CO₂. Este proceso permite transformar un residuo agrícola abundante en España, sin ningún valor aparente, en un material de alto rendimiento para la captura de CO₂. La activación y los tratamientos proporcionaron un control adecuado de las propiedades texturales, como el área específica BET o el volumen de microporos. Esto, lo convierte en un adsorbente adecuado para aplicaciones como la captura de CO₂.
- Los resultados del análisis volumétrico han demostrado que la muestra sometida a torrefacción, activación y lavado (*Caso 4*) ha sido la que mayor capacidad ha tenido para adsorber CO₂. Por otro lado, con respecto a los otros pretratamientos; la torrefacción en si misma ha parecido no tener efecto sobre la capacidad de adsorción de CO₂, por lo que no merecería la pena invertir los recursos necesarios en realizar una torrefacción al no ver mejorados significativamente los resultados; mientras que, en el caso del lavado, tiene un especial interés realizarlo tras la activación. La causa de hacerlo posteriormente podría tener que ver que los metales alcalinos y alcalinotérreos tengan un efecto catalizador sobre la activación, haciendo que un lavado previo elimine este efecto.
- La comparación del biocarbono activado producido con otros de provenientes de la literatura ha servido para posicionar el biocarbono activado según sus parámetros y contrastar los resultados de adsorción de CO₂. Los resultados obtenidos en este estudio logran posicionarse por encima de otros biocarbonos activados obtenidos a partir de activación física con CO₂ y obtener resultados similares a algunos biocarbonos activados sometidos a activación química o los carbonos comerciales. Además, los pretratamientos a los que se ha sometido la muestra logran mejorar parámetros como el área BET o el volumen de microporos, lo que a la postre ha demostrado tener una gran importancia en la adsorción de CO₂.
- Desde una perspectiva económica, la activación física con CO₂ destaca por su menor complejidad y coste operativo en comparación con otro tipo de activaciones o con carbonos activados comerciales, lo que favorece su escalabilidad dentro de la industria. No obstante, es necesario realizar estudios considerando todos los costos asociados, desde la recolección y procesamiento de la biomasa hasta la implementación industrial del proceso. Además, se deben investigar y analizar la competitividad frente a adsorbentes comerciales u otras tecnologías de captura de CO₂.



- En cuanto a la viabilidad ambiental, la valorización de un residuo abundante como la paja de cebada y el uso de CO₂ como agente activador encajan bien en estrategias de economía circular y reducción de emisiones. Sin embargo, se necesita información adicional para cuantificar con mayor precisión el impacto ambiental total del proceso, incluyendo el consumo energético, las emisiones indirectas y otros consumos asociados. Esto es esencial para confirmar que el balance ambiental global es positivo y sostenible a largo plazo, de manera que sea una potencial solución al problema planteado.



BIBLIOGRAFÍA

• INTRODUCCIÓN:

- [1]. <https://globalwarmingindex.org/>. Consultado el 25/11/2024.
- [2]. <https://www.medicalnewstoday.com/articles/es/carbon-activado#uso-medicos>
Consultado el 7/12/2024.

• CARBONO ACTIVADO

- [3]. Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64–73.
- [4]. Royo Herrero, Francisco Javier, Gil Martínez, Antonia (2023). Diapositivas de Caracterización de combustibles sólidos. Apartado 2.1 y 2.2. Asignatura de Energía de la biomasa.
- [5]. Tan, X.-F., Liu, S.-B., Liu, Y.-G., Gu, Y.-L., Zeng, G.-M., Hu, X.-J., Wang, X., Liu, S.-H., & Jiang, L.-H. (2016). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 224, 557–565.
- [6]. Islam, M. A., Huiyuan, B., Saha, B. B., & Takai, T. (2024). Improved CO₂ capture capacity of waste sawmill dust-derived activated carbon employing novel high-pressure CO₂ activation. *Thermal Science and Engineering Progress*. Advance online publication.
- [7]. Yahia, E. H., Serafin, J., Roman-Martínez, M. C., Saidi, M., Rodríguez Gallego, A., Atlas, S., & Ouzzine, M. (2024). Valorization of argan paste cake waste: Enhanced CO₂ adsorption on chemically activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- [8]. Patel, H., Mohanty, A., & Misra, M. (2024). Post-combustion CO₂ capture using biomass-based activated porous carbon: Latest advances in synthesis protocol and economics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 199, 114484.

• EXPERIMENTO Y REFERENCIA

- [9]. [https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/#:~:text=X%20Dray%20Fluorescence%20\(XRF\)%20is%20an%20analytical%20technique%20that,most%20circumstances%20is%20non%20destructive](https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/#:~:text=X%20Dray%20Fluorescence%20(XRF)%20is%20an%20analytical%20technique%20that,most%20circumstances%20is%20non%20destructive). Consultado el 8/12/2024.
- [10]. Asghari Zadeh, K., Tahmasebpour, M., Azimi, B., & Imani, M. (2023). Fluidity comparison of biomass-derived activated carbon and TiO(OH)₂ and its improving toward promoted low-temperature CO₂ capture in gaseous medium. *Chemical Engineering Research and Design*.
- [11]. <https://stcharlesthemartyr.org/es/densidad-picnometria/C3%ADa-de-helio/>
- [12]. Interpretación de espectros infrarrojos. Consultado el 13/12/2024. Dra. María-Elena Cazar Ramírez: https://youtu.be/bRiPMa8GLt4?si=91GA7ve11_BAsDuo
- [13]. Campos Egea, R., Castro Rubio, B., & Brea, N. (2016). *Postmortem bentonite analysis: Petrophysics characterization. Final report*. Laboratorio de Petrofísica, Unidad de Geología Ambiental Aplicada, Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT. Código: CIEMAT/DMA/2G216/6/16.
- [14]. Consultado el 19/12/2024. Cálculo del área BET. <https://www.microtrac.es/es/aplicaciones/tecnologias-de-medicion/bet-theory/>
- [15]. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Consultado el 17/12/2024. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/7/adsorcion_fisica_5.pdf



- **ADSORCIÓN DE CO₂**

[16]. Consultado el 17/12/2024. <https://www.infinitiaresearch.com/noticias/tga-ques-el-analisis-termogravimetrico/>

[17]. Universidad de Córdoba. *Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad*. Tema 4. Diapositivas 9-17.

- **COMPARATIVA DE RESULTADOS**

[18]. Shafawi, A. N., Mohamed, A. R., Lahijani, P., & Mohammadi, M. (2021).

Recent advances in developing engineered biochar for CO₂ capture: An insight into the biochar modification approaches. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2021).

[19]. Duran-Jimenez, G., Rodriguez, J., Stevens, L., Altarawneh, S., Batchelor, A.,

Jiang, L., & Dodds, C. (2024). Single-step preparation of activated carbons from pine wood, olive stones, and nutshells by KOH and microwaves: Influence of ultra-microporous for high CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 499, 156135.

[20]. Alcazar-Ruiz, A., Maisano, S., Chiodo, V., Urbani, F., Dorado, F., & Sanchez-Silva, L. (2024). Enhancing CO₂ capture performance through activation of olive pomace biochar: A comparative study of physical and chemical methods.

Sustainable Materials and Technologies, 42, e01177.