



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Adsorción de amoniaco sobre carbones activados

Ammonia gas phase adsorption on activated carbons

Autor/es

Celia Peña Romero de Tejada

Director/es

M.^a Isabel Fonts Amador

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Curso 2024 – 2025



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe remitirse a seceina@unizar.es dentro del plazo de depósito)

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. Celia Peña Romero de Tejada,

en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de Estudios de la titulación de Grado en Ingeniería Química (Título del Trabajo)

Adsorción de amoníaco sobre carbones activados

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 06 de septiembre de 2025

Fdo: Celia Peña Romero de Tejada

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Isabel, por su implicación y dedicación, y a Mario, por acompañarme en el laboratorio y atender a mis muchas preguntas con tanta paciencia y generosidad.

Gracias a mi familia, por comprenderme, apoyarme y no dejarme rendirme nunca. En especial a mi abuela, por ser mi mayor ejemplo e inspiración. Gracias por todas las horas haciendo matemáticas juntas en el salón de tu casa y por siempre confiar en mí.

Gracias a mis amigas, a las de siempre y a las que he conocido en estos años, especialmente a Dánae, que con sus risas, apoyo y comprensión han hecho que este camino fuera más fácil.

Índice general

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Contaminación por amoníaco. Causas y consecuencias.....	10
1.2. Fundamentos de la adsorción en fase gas.....	13
1.3. Adsorción de amoníaco sobre carbones activos.....	14
1.4. Objetivos.....	16
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
2.1. Materiales.....	17
2.2. Procedimiento de obtención de carbones activos.....	18
2.3. Caracterización de sólidos adsorbentes.....	20
2.4. Rendimiento a char.....	21
2.5. Ensayos para la determinación de la capacidad de adsorción de amoníaco en fase gas.....	21
2.6. Superficie específica característica.....	23
2.7. Metodología en el análisis de resultados.....	25
3. RESULTADOS.....	25
3.1. Efecto de las impregnaciones en el rendimiento a char.....	25
3.2. Efecto de las impregnaciones y el lavado en la superficie específica.....	27
3.3. Efecto de las impregnaciones y el lavado en el análisis elemental.....	29
3.4. Efecto de las impregnaciones y el lavado en el análisis FTIR.....	30
3.5. Efecto de las impregnaciones y el lavado en el análisis XPS.....	33
3.6. Efecto de las impregnaciones y el lavado en la capacidad de adsorción.....	36
4. CONCLUSIONES.....	38
5. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	38
6. BIBLIOGRAFÍA.....	39
7. ANEXOS.....	44
7.1. Procedimientos experimentales de caracterización.....	44
7.2. Resultados de caracterización: variación de área y volumen de poros.....	46
7.3. Resultados de caracterización: espectros de alta resolución para XPS.....	53

Índice de Figuras y Tablas

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	5
FIGURA 1.: DISTRIBUCIÓN DE EMISIONES EN 2023 POR SECTOR DE ACTIVIDAD.....	10
FIGURA 2.: ESTIMACIÓN DE LA POBLACIÓN MUNDIAL QUE DEPENDE DE LOS FERTILIZANTES SINTÉTICOS.....	12
FIGURA 3.: CLASIFICACIÓN DEL AMONIACO POR COLORES.....	12
FIGURA 4.: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA MOLÉCULA DE NH ₃ SEGÚN LA TEORÍA DE REPULSIÓN DE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA.....	15
TABLA 1.: RESUMEN DE RESULTADOS DE OTRAS INVESTIGACIONES.....	16
TABLA 2.: ANÁLISIS ELEMENTAL, INMEDIATO Y PODER CALORÍFICO DE LA CASCARILLA DE ARROZ EXPRESADOS COMO MEDIA ± DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	17
FIGURA 5.: DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	17
FIGURA 6.: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	18
FIGURA 7.: ESQUEMA DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS.....	19
TABLA 3.: RESULTADOS pH LAVADO CON H ₂ O.....	20
FIGURA 8.: ESQUEMA ADSORCIÓN DEL CARBÓN ACTIVO EN EL DESECADOR.....	21
FIGURA 9.: ESQUEMA PROCEDIMIENTO DE ADSORCIÓN EN EL DESECADOR.....	22
FIGURA 10.: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE PIRÓLISIS EN EL RENDIMIENTO A CHAR.....	26

FIGURA 11.: INFLUENCIA DEL AGENTE IMPREGNANTE EN EL RENDIMIENTO A CHAR.....	26
TABLA 4.: SUPERFICIE ESPECÍFICA SEGÚN EL AJUSTE AL MODELO BET Y DUBININ-RADUSHKEVICH	27
TABLA 5.: ANÁLISIS ELEMENTAL PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON H_3PO_4	29
TABLA 6.: ANÁLISIS ELEMENTAL PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON $ZnCl_2$	29
TABLA 7.: ANÁLISIS ELEMENTAL PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON $MgCl_2$	30
TABLA 8.: ANÁLISIS ELEMENTAL PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON KOH	30
TABLA 9.: GRUPOS FUNCIONALES CARACTERÍSTICOS DE LOS CARBONES ACTIVOS ASOCIADOS A SU NÚMERO DE ONDA	30
FIGURA 12.: RESULTADOS FTIR PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON H_3PO_4	31
FIGURA 13.: RESULTADOS FTIR PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON KOH.....	31
FIGURA 14.: RESULTADOS FTIR PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON $ZnCl_2$	32
FIGURA 15.: RESULTADOS FTIR PARA MUESTRAS IMPREGNADAS CON $MgCl_2$	32
TABLA 10.: CUANTIFICACIÓN ELEMENTAL EN PORCENTAJE ATÓMICO DE LOS CARBONES ACTIVOS SIN ADSORBER	33
TABLA 11.: CUANTIFICACIÓN ELEMENTAL EN PORCENTAJE ATÓMICO DE LOS CARBONES ACTIVOS ADSORBIDOS ..	34
TABLA 12.: ENERGÍA DE ENLACE CORRESPONDIENTE A CADA GRUPO FUNCIONAL CARACTERÍSTICO PRESENTE EN EL CARBÓN ACTIVO	35
TABLA 13.: ENERGÍAS DE ENLACE DECONVOLUCIONADAS Y PORCENTAJE ATÓMICO	35
TABLA 14.: CAPACIDAD DE ADSORCIÓN, QUIMISORCIÓN Y FISISORCIÓN DE NH_3 DE LOS CARBONES ACTIVOS....	36
FIGURA A1.: MUESTRA MOLIDA – MUESTRA EN MOLDES – PRENSA HIDRÁULICA	44
TABLA A1.: PARÁMETROS PARA EL ANÁLISIS XPS.	46
FIGURA A2.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA H_3PO_4 _350.....	47
FIGURA A3.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA H_3PO_4 _350_HCL	47
FIGURA A4.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA H_3PO_4 _350_H ₂ O	48
FIGURA A5.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA H_3PO_4 _750.....	48
FIGURA A6.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA H_3PO_4 _750_HCL	49
FIGURA A7.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA H_3PO_4 _750_H ₂ O	49
FIGURA A8.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA KOH_500	50
FIGURA A9.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA KOH_750	50
FIGURA A10.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA $ZnCl_2$ _750	51
FIGURA A11.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA $ZnCl_2$ _750_HCL.....	51
FIGURA A12.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA $ZnCl_2$ _750_H ₂ O	52
FIGURA A13.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA $MgCl_2$ _750	52
FIGURA A14.: VARIACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y ÁREA SUPERFICIAL ACUMULADA FRENTE A SU ANCHURA PARA $MgCl_2$ _750_HCL.....	53
FIGURA A15.: ESPECTRO XPS PARA BLANCO_750	53
FIGURA A16.: ESPECTRO XPS PARA H_3PO_4 _350_ NH_3	54
FIGURA A17.: ESPECTRO XPS PARA H_3PO_4 _750	54
FIGURA A18.: ESPECTRO XPS PARA H_3PO_4 _750_ NH_3	54
FIGURA A19.: ESPECTRO XPS PARA KOH_500_ NH_3	55
FIGURA A20.: ESPECTRO XPS PARA KOH_750_ NH_3	55
FIGURA A21.: ESPECTRO XPS PARA $ZnCl_2$ _750.....	55

FIGURA A22.: ESPECTRO XPS PARA $ZnCl_2$ _750_ NH_3	56
FIGURA A23.: ESPECTRO XPS PARA $MgCl_2$ _750.....	56
FIGURA A24.: ESPECTRO XPS PARA $MgCl_2$ _750_ NH_3	56
FIGURA A25.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN H_3PO_4 _350_ NH_3	57
FIGURA A26.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN H_3PO_4 _750	58
FIGURA A27.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN H_3PO_4 _750_ NH_3	59
FIGURA A28.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN KOH _500_ NH_3	60
FIGURA A29.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN KOH _750_ NH_3	61
FIGURA A30.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN $ZnCl_2$ _750	62
FIGURA A31.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN $ZnCl_2$ _750_ NH_3	63
FIGURA A32.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN $MgCl_2$ _750	64
FIGURA A33.: ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN XPS EN $MgCl_2$ _750_ NH_3	65

Adsorción de amoníaco sobre carbones activados

Ammonia gas phase adsorption on activated carbons

- Elaborado por Celia Peña Romero de Tejada.
- Dirigido por M.^a Isabel Fonts Amador.
- Presentado para su defensa en la convocatoria de septiembre del año 2025

Resumen

La mayor parte de emisiones de NH_3 a la atmósfera provienen del sector agroganadero debido al manejo y acumulación de purines y estiércoles. Este contaminante puede resultar gravemente perjudicial para la salud humana y animal, además de para el medioambiente, por lo que es necesario obtener un método que permita reducir sus emisiones de forma que contribuya a los Objetivos de Desarrollo Sostenibles (ODS), como Mejorar la calidad del agua, el tratamiento de las aguas residuales y la reutilización segura, o Producción y consumo responsables. Además, el NH_3 es uno de los productos químicos más producidos mundialmente y con un alto coste de producción, por lo que su recuperación puede ser de gran interés industrial y económico. Así, junto con el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) de la Universidad de Zaragoza, se ha propuesto obtener un sólido adsorbente de bajo coste, utilizando como precursor cascarilla de arroz, que permita la adsorción de NH_3 en fase gas para reducir las emisiones, así como que al mismo tiempo permita recuperar posteriormente la mayor cantidad posible de NH_3 para su aprovechamiento. Para ello, en este TFG se propone realizar un tratamiento de activación a la cascarilla de arroz, el precursor utilizado, mediante un proceso de impregnación, pirólisis y lavado. Estudiando la influencia de dichos tratamiento en las propiedades químicas y texturales, así como en la capacidad de adsorción, química, física y total, de NH_3 sobre el carbón activo.

La impregnación se ha llevado a cabo con cuatro agentes impregnantes: H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 y MgCl_2 ; realizando pirólisis a tres posibles temperaturas, 350 °C, 500 °C y 750 °C; seguido de un tratamiento de lavado con HCl o H_2O . Después, se han caracterizado los adsorbentes producidos y se ha analizado cómo afectan las distintas condiciones de producción a las propiedades texturales y químicas de los carbones activos sintetizados, así como a su capacidad de adsorción de NH_3 en fase gas. Para analizar el grado de impregnación se ha realizado el análisis de contenido en cenizas en cada muestra, con su agente impregnante y temperatura de pirólisis correspondiente. Además, para estudiar el resto de las propiedades texturales y químicas se han realizado análisis de caracterización como el análisis estandarizado de superficie específica mediante isotermas de adsorción, análisis elemental, análisis FTIR y análisis XPS. Para calcular la capacidad de adsorción se han realizado experimentos en un desecador, poniendo en contacto la muestra con una disolución de NH_3 .

En la mayoría de los resultados se consiguen modificaciones químicas y texturales que se traducen en una mejora de la capacidad de adsorción. para todos los agentes impregnantes. Destaca el uso de H_3PO_4 como agente impregnante y una temperatura de pirólisis de 350 °C, de forma que el carbón activo obtenido por este método presenta una capacidad de adsorción total de 144 mg NH_3 / mg muestra, destacando frente a los demás su capacidad de quimisorción y fisorción, 77,2 y 66,8 mg NH_3 / g muestra

respectivamente. Además, presenta un ratio bajo de adsorción de H₂O frente a NH₃, 1,2 mg H₂O / mg NH₃.

1. Introducción

1.1. Contaminación por amoniaco. Causas y consecuencias

Una de las mayores problemáticas que la sociedad tiene hoy en día es la contaminación. Esta se presenta tanto en la atmósfera, como en la tierra o aguas residuales.

Entre los grandes contaminantes atmosféricos, actualmente, cabe destacar el amoniaco (NH_3), cuyo principal origen es la agricultura y ganadería, junto con las industrias de fertilizantes, alimenticias o del caucho [1]. En 2023, en España, se emitieron 433,9 kt de NH_3 ; siendo la ganadería y agricultura las responsables del 98% de ellas, como se indica en la Figura 1 [2]. De forma minoritaria, también contribuyen a las emisiones el sector de las energías, con un 2% [2]. A nivel mundial, en 2022, se emitieron 57,3 Mt de NH_3 ; siendo la agricultura y ganadería responsables del 88% de ellas [3].

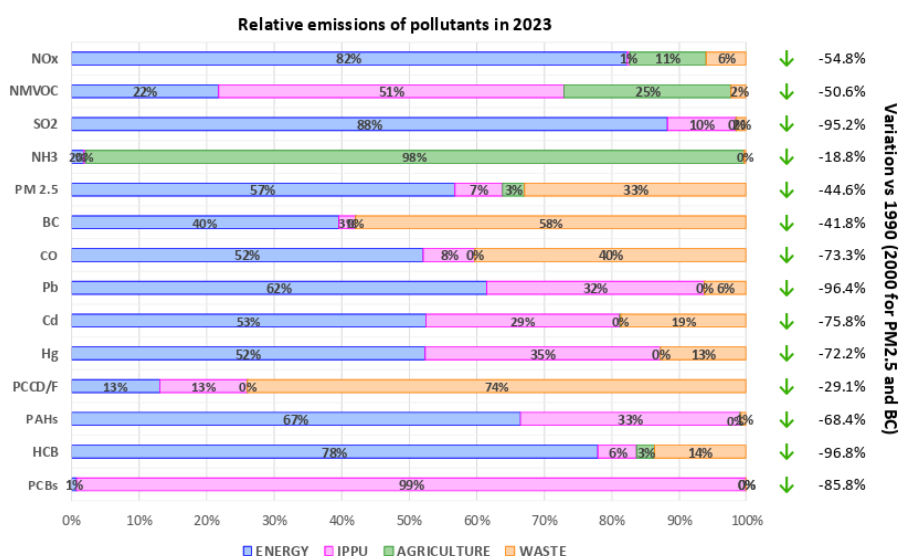


Figura 1.: distribución de emisiones en 2023 por sector de actividad [2]

Algunos de los componentes de los excrementos del ganado, entre los que se incluyen el ácido úrico, la urea y las heces, pueden descomponerse para formar NH_3 en presencia de oxígeno, agua y la enzima ureasa, producida por los microbios presentes en el estiércol. Además, un exceso de proteína en las heces, por falta de digestión de los animales, también se convierte en NH_3 . Caben destacar la producción vacuna mundial, que genera aproximadamente el 44% de las emisiones globales de NH_3 por ganado; también destaca la producción porcina, con un 15%, y la de aves de corral, con un 13% [4].

Una vez presente en la atmósfera, el NH_3 es el responsable de aproximadamente el 50% de la materia particulada de $2,5 \mu\text{m}$ o menores [5], además de intervenir en la formación de smog fotoquímico por oxidación de óxidos de nitrógeno [1]. Por otro lado, tiene un impacto directo en la salud humana [6], ya que se trata de un compuesto muy soluble, lo que facilita su reacción con la piel, los ojos y el sistema respiratorio; formando hidróxido de amonio [7]. Esta reacción es muy exotérmica, por lo que puede causar lesiones térmicas como quemaduras [1].

Las poblaciones rurales que viven cerca de actividades de producción agrícola y animal están expuestas a diferentes factores ambientales, incluyendo la exposición al NH_3 ; lo cual se refleja en una mayor incidencia de síntomas y afecciones físicas como tos, irritación nasal o asma [4].

La emisión de NH_3 dentro de las naves de producción animal, especialmente los meses de invierno cuando se ventila menos para un mejor control de la temperatura, también repercute en la salud de los animales. Suele provocar irritación gastrointestinal y enfermedades respiratorias. Por encima de 25 ppm, la tasa de crecimiento y la de conversión alimenticia se ven afectadas, traduciéndose en una pérdida de peso corporal. Por encima de 50 ppm, los animales son más susceptibles a infecciones bacterianas; y si se superan las 100 ppm la mortalidad aumenta significativamente [8].

De acuerdo con estudios del prestigioso Centro de Resiliencia de Estocolmo [5], la desestabilización del ciclo biogeoquímico del nitrógeno debido a la incesante introducción al medio ambiente de especies reactivas de nitrógeno, como el NH_3 , es uno de los problemas ambientales del mundo que ha sobrepasado en mayor medida los límites sostenibles del planeta.

A pesar de ser un gran contaminante, el NH_3 es esencial en la vida del ser humano, ya que es utilizado en la síntesis de fertilizantes, ácido nítrico, urea, barnices, fungicidas, explosivos militares, entre otros [9]. En la actualidad la producción mundial de NH_3 asciende a 180 Mt anuales, destinándose aproximadamente el 80% a la producción de fertilizantes [10].

Actualmente, el uso de fertilizantes es imprescindible para alimentar a la población mundial ya que, mientras la población ha crecido exponencialmente en el último siglo, la disponibilidad de las tierras cultivables es limitada. Así, la solución reside en mejorar la productividad de las tierras agrícolas existentes [11]. Para ello, se utilizan fertilizantes nitrogenados, que proporcionan los tres nutrientes claves, además del agua y la luz, para la producción agrícola: nitrógeno, fósforo y potasio. El nitrógeno suele ser el nutriente limitante, ya que a pesar de que la atmósfera contiene más del 78% de nitrógeno (N_2), una especie de nitrógeno muy estable y comúnmente conocido como especie de nitrógeno no reactiva [12]. Como se puede observar en la Figura 2, la población, desde 1950 hasta 2015, ha aumentado exponencialmente. Actualmente, aproximadamente la mitad de la población se puede alimentar gracias a la utilización de fertilizantes sintéticos.

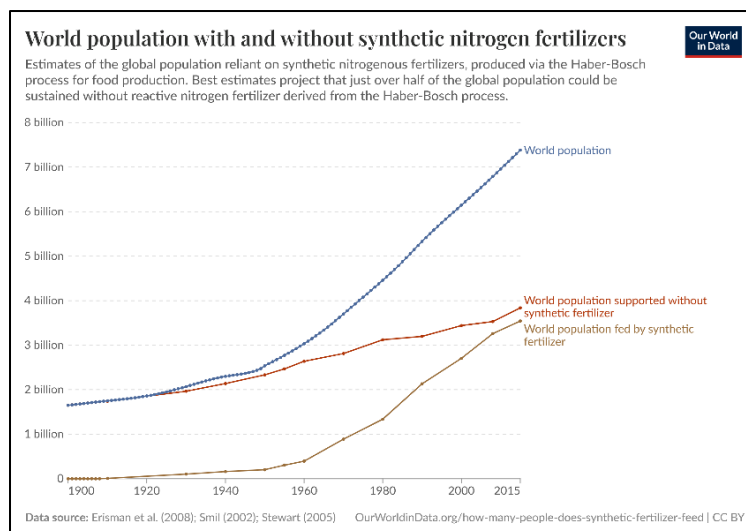


Figura 2.: estimación de la población mundial que depende de los fertilizantes sintéticos [12]

La síntesis industrial de NH_3 se lleva a cabo únicamente mediante el proceso Haber – Bosch (1909), en el cual ocurre la reacción directa entre nitrógeno e hidrógeno gaseosos [13]. Gracias a este proceso, en 2024, se produjeron en todo el mundo 165,3 Mt de NH_3 [14], de las cuales se emitieron al medio como contaminante el 34,66%, teniendo en cuenta las emisiones globales nombradas anteriormente [15]. Para que la velocidad de reacción sea significativa, es necesario que la reacción ocurra entre 450 y 530 °C. Además, los gases de reacción se comprimen, hasta 200 veces la presión atmosférica, y se purifican para eliminar impurezas que puedan afectar al catalizador. Por otro lado, se debe tener en cuenta la procedencia del hidrógeno utilizado, tanto a nivel económico como medioambiental. Según el método de obtención del hidrógeno, se clasifica el amoniaco por colores tal y como se indica en la Figura 3 [16].

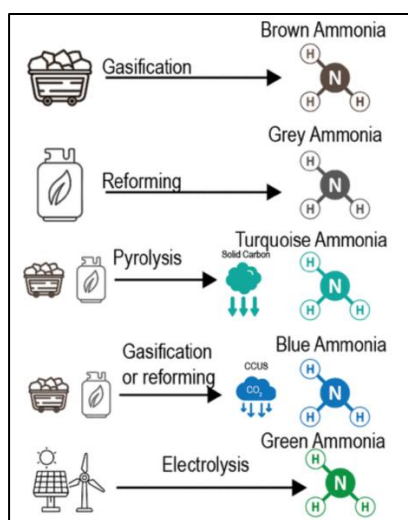


Figura 3.: clasificación del amoniaco por colores [16].

Además de controlar la aplicación de fertilizantes al suelo para reducir las emisiones, hay que tener en cuenta la manipulación y almacenamiento de estiércol [17].

A pesar de las Mejoras Técnicas Disponibles (MTD) para la reducción de emisiones desarrolladas en los últimos años, la disminución de las emisiones anuales de NH_3 es muy pequeña, un 18,8%, frente a las de otros gases contaminantes; como se observa en la Figura 1.

Uno de los métodos más comunes de almacenamiento de purines son las balsas de almacenamiento. Para evitar la volatilización, se recomienda disminuir el área de contacto con la atmósfera, o, en el caso de explotaciones de nueva construcción, elegir la ubicación de la explotación alejada de zonas sensibles, diseñar los fosos en forma de V e instalar balsas de almacenamiento cerradas [15]. Si se implementa esta MTD en una explotación ya construida, se puede reducir el área de contacto de las balsas con la atmósfera con una cobertura total o parcial de las mismas. Lo más efectivo será utilizar una tapa rígida, pero también más caro. Sin embargo, el uso de una cubierta plástica flotante o paja puede llegar a reducir entre el 40 y 60% las emisiones [18].

Otra MTD de bajo coste es la limpieza frecuente de las zonas de ganado con raspadores o *scrapers* [19]. Las tasas de emisión máximas suelen observarse en las dos horas posteriores a la deposición. Por lo tanto, los pasillos de los cubículos, comedores y zonas de descanso deben estar diseñados para drenarse rápidamente, ya sea con un raspador automático o de forma manual [20]. En el caso de los raspadores automáticos pueden programarse para que funcionen cada determinado tiempo. Así, pasando de un raspado a cuatro por día, se pueden reducir las emisiones de NH_3 hasta un 20%, pues se reduce el volumen de purín expuesto al aire. También se pueden realizar posteriores lavados al rascado. Utilizando 28 litros de agua diarios por vaca se puede reducir, adicionalmente al rascado, un 14% de emisiones; y con 50 litros de agua diarios por vaca, hasta el 34%. Sin embargo, el volumen de purines almacenados aumenta significativamente y supone un gasto importante de agua [19].

Mediante el control de temperatura y los flujos de aire en los establos podemos disminuir las emisiones. Las temperaturas bajas, siempre que sean adecuadas para los animales, evitan la volatilización del NH_3 ; así como la instalación de ventiladores [21]. Una opción es el uso de cobertizos de ventilación cruzada, en los que se mantiene un ambiente fresco gracias al aislamiento y una buena ventilación. Sin embargo, dicha ventilación aumenta el intercambio de aire favoreciendo la volatilización del NH_3 [19]. Para evitar esto, se utilizan sistemas de ventilación forzada que condicen la corriente de aire a biofiltros o a *scrubbers* que utilizan disoluciones ácidas. Estos capturan el NH_3 presente en el aire antes de emitirlo limpio al exterior [18]. Estos sistemas son eficientes para retener el NH_3 aunque tienen sus inconvenientes, ya que los biofiltros transforman el NH_3 en óxidos de nitrógeno, que son otros importantes contaminadores de la atmósfera, y los *scrubbers* resultan caros debido a la necesidad de bombeo de disoluciones ácidas.

En este TFG se propone como alternativa la adsorción de NH_3 sobre carbones activados producidos a partir de cascarilla de arroz, ya que esta alternativa no presentaría ninguno de los inconvenientes anteriores.

1.2. Fundamentos de la adsorción en fase gas

La adsorción consiste en la retención selectiva de un gas o un líquido, en este caso NH_3 en fase gas, al que llamamos adsorbato, sobre una superficie sólida porosa, adsorbente.

Podemos diferenciar, según la naturaleza de las fuerzas creadas entre el adsorbato y el adsorbente, en dos tipos de mecanismos de adsorción: la adsorción física o fisisorción, y la adsorción química o quimisorción [22].

- Adsorción física: ocurre siempre que se pone en contacto un sólido con un gas, es decir, es espontánea. Las fuerzas intermoleculares, de tipo Van der Waals o dipolo-dipolo, provocan que los gases no se comporten como ideales y que sufran un cambio de fase líquido – sólido al adherirse a la superficie del adsorbente. Se trata de un proceso reversible, ya que no hay transferencia de electrones al no formarse nuevos enlaces químicos [8]. Como la reacción es espontánea, la variación de la energía libre de Gibbs es negativa y, como disminuye el desorden, la variación de la entropía del proceso de adsorción también es negativa. Por tanto, para que la variación de la energía libre de Gibbs sea negativa ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$), la entalpía del proceso (ΔH) debe ser también negativa. Como consecuencia, la adsorción física o fisisorción es siempre un proceso exotérmico [23].
- Adsorción química: es más selectiva que la adsorción física, e intervienen fuerzas de tipo enlace químico. Hay transferencia de electrones con formación de enlaces entre el adsorbato y el adsorbente, lo que hace que la reversibilidad dependa de la reacción química específica que se dé y de las condiciones de operación [23].

Durante el proceso de adsorción, las moléculas se adsorben y desorben al mismo tiempo al ocurrir los choques entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Una vez la cantidad de moléculas adsorbidas y desorbidas por unidad de tiempo son las mismas, se alcanza el estado de equilibrio dinámico, el cual marca la máxima cantidad que puede adsorber el adsorbente a una temperatura y concentración del adsorbato en el gas dadas. Esta cantidad máxima recibe el nombre de capacidad de adsorción y depende de la presión parcial de NH_3 y la temperatura, así como de la naturaleza del sistema gas – sólido. La capacidad de adsorción a temperatura constante se puede en una instalación en discontinuo por la disminución de la presión/concentración del gas o el aumento de peso del adsorbente, hasta que ambas se hacen constantes, momento en el cual se ha alcanzado el equilibrio [22].

1.3. Adsorción de amoníaco sobre carbones activos

Entre los medios de adsorción comúnmente utilizados destacan las zeolitas y los carbones activados gracias a su gran área superficial [24].

Los materiales carbonosos porosos, como los carbones activados, presentan buenas propiedades adsorbentes. Además, una vez se han saturado, pueden regenerarse si la adsorción es física; recuperando la capacidad de adsorción sin modificar la porosidad ni la masa de adsorbente; lo cual los hace una opción atractiva desde el punto de vista económico y ambiental [25].

La cascarilla de arroz proporciona grupos funcionales ácidos debido a su alto contenido en sílice amorfa que aporta grupos silanol. Los grupos funcionales ácidos favorecen la adsorción de NH_3 gracias a las interacciones ácido-base que se generan [26].

El NH_3 es una molécula pequeña con un diámetro cinético de aproximadamente 2,6 Å, que en condiciones ambientales solo puede adsorberse fuertemente en poros de tamaño similar a su diámetro. Dado que el diámetro de la mayor parte de poros promedio del carbón activo se encuentran en el rango de 10 a 20 Å, solo se utiliza una pequeña fracción de la superficie adsorbente. Dependiendo del tipo de interacción que se cree entre las moléculas de NH_3 y la superficie del sólido, el calor isotérico de adsorción del NH_3 tomará valores inferiores al de su calor de condensación (25 kJ/mol), si las interacciones son del tipo fuerzas intermoleculares o superiores cuando dichas interacciones sean de tipo enlace químico.

Según la teoría de pares de electrones no enlazantes, la estructura de la molécula de NH_3 es trigonal piramidal con un par de electrones no enlazantes en el átomo de nitrógeno, tal y como indica la Figura 4, lo que hace que la suma vectorial de los momentos dipolares de la molécula sea distinta de cero y, por lo tanto, la molécula sea polar. Debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el N y el H, los enlaces N – H de la molécula de NH_3 pueden formar puentes de hidrógeno [27].

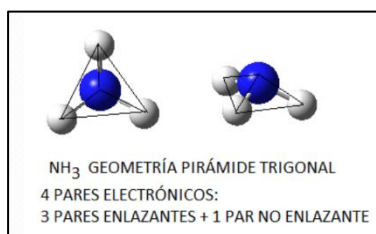


Figura 4.: Representación gráfica de la molécula de NH_3 según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia [27].

El NH_3 adsorbido físicamente puede ser fácilmente desorbido, mediante vacío o aumentando la temperatura; mientras que para desorber el NH_3 adsorbido químicamente se necesitan temperaturas más altas, al igual que en un análisis de desorción a temperatura programada (TPD), y, aun así, puede que todo el NH_3 no sea desorbido del sólido [1].

Para favorecer la adsorción de NH_3 en la superficie del sólido, se deben dar interacciones tipo Van der Waals, enlaces de hidrógeno, ácido – base, ya sea de tipo Brønsted-Lowry o de tipo Lewis, o formación de complejos [28]. Estudios anteriores han determinado que para conseguir altas capacidades de adsorción de NH_3 se necesita diámetro de poro pequeño y grupos ácidos, ya sean oxigenados o formados con cloruros metálicos que pueden funcionar como ácidos de Lewis. Por lo tanto, muchos estudios se centran en el efecto de las propiedades texturales y las modificaciones en los grupos funcionales superficiales de los sólidos para mejorar su capacidad de adsorción y retención de amoníaco. Entre estas modificaciones se encuentran la oxidación y, como es el caso de este TFG, en la impregnación con cloruros metálicos (ZnCl_2 , MgCl_2) [1] y la impregnación con ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 y HNO_3).

Durante el proceso de activación, una parte de las sales metálicas utilizadas como agentes activantes pueden permanecer adheridas a la matriz carbonosa. Así, estas reducen la superficie disponible disminuyendo la capacidad de adsorción del NH_3 y, además, dichas sales pueden lixiviarse durante la fase de adsorción generando un problema de contaminación secundaria. La solución comúnmente empleada es el ácido clorhídrico (HCl). No solo retira los residuos metálicos si no que, al modificar el pH, favorece la formación de poros adicionales, mejorando así el área superficial específica y el volumen de microporos, además de aportar acidez a la superficie [29].

Finalmente, la temperatura de calcinación y humedad, pues es esencial que se adsorba mayor cantidad de NH_3 que de agua, también tendrán un papel importante en los grupos presentes en la superficie del carbón activo [24]. Sin embargo, mientras que en presencia de humedad moderada el agua puede actuar como competencia frente al NH_3 en la adsorción, con altos niveles de humedad, esta actúa como medio hidrante formando una película acuosa donde el NH_3 se disuelve favoreciendo su adsorción [30].

En este TFG se calcula la capacidad de adsorción mediante un método discontinuo. Se pone la muestra en contacto con una disolución acuosa de NH_3 , provocando que la atmósfera se cargue de NH_3 y agua en fase gas, lo cual permite que el sólido adsorba dichos compuestos. En la siguiente tabla se recogen algunos resultados obtenidos en otras investigaciones que utilizan un sistema experimental similar.

Tabla 1.: resumen de resultados de otras investigaciones

Muestra	Contenido en cenizas (% peso)	C (%)	H (%)	N (%)	SBET (m_2/g)	Cap. Ads. NH_3 (mg NH_3/g muestra)	Referencia
AC_KOH_900*	1,46	93,45	0,58	1,02	1823	252	[32]
AC_H ₃ PO ₄ _600*	3,22	87,82	0,98	0,65	1986	156	[32]

*Hueso de oliva impregnado con KOH o H_3PO_4 y pirolizado a 900 ó 600 °C, adsorción de NH_3 al 99,5%, 90kPa y temperatura ambiente.

1.4. Objetivos

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar el efecto del procedimiento de preparación de carbones activos mediante impregnación química en la capacidad de adsorción de NH_3 en fase gas. En concreto, se estudiarán cuatro agentes químicos impregnantes: H_3PO_4 , KOH, ZnCl_2 y MgCl_2 , y dos procedimientos de lavado del carbón activo (lavado con ácido y lavado con agua destilada hasta pH neutro). Además, dependiendo del agente impregnante se utilizará una o varias temperaturas de carbonización (350, 500 ó 750 °C).

Las capacidades de adsorción de NH_3 que se determinen para los distintos carbones activos se discutirán en función de su caracterización textural y química.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

2.1.1. Cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz utilizada se obtuvo de una cooperativa de agricultores y se caracterizó en los laboratorios del GPT. Los resultados del análisis elemental, inmediato y poder calorífico se recogen en la Tabla 2, destacando, en comparación con otras biomásas, su alto contenido en cenizas.

Tabla 2.: Análisis elemental, inmediato y poder calorífico de la cascarilla de arroz expresados como media \pm desviación estándar.

Análisis inmediato	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Base húmeda (%(m/m))	9,2 \pm 0,2	63,6 \pm 0,3	12,8 \pm 0,4	4 \pm 1

Análisis elemental	N	C	H	S
Base húmeda (%(m/m))	0,7 \pm 0,1	38,0 \pm 0,7	5,2 \pm 0,5	0,0063 \pm 0,004

Poder Calorífico Superior	
Base húmeda (%(m/m))	14785 \pm 19

La muestra de cascarilla de arroz fue analizada en el Centro Tecnológico Agropecuario de las Cinco Villas. Se analizaron los principales macrocomponentes de la biomasa lignocelulósica según el método de Van Soest, obteniendo los siguientes resultados: hemicelulosa 15,26%(m/m), celulosa 38,50%(m/m), lignina 19,31%(m/m), proteína 2,50%(m/m) y cenizas 14,40%(m/m).

Según la termobalanza la descomposición térmica de la cascarilla de arroz entre 25 y 900 °C con una velocidad de calentamiento de 8 °C/min en una atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) queda como indica la Figura 5.

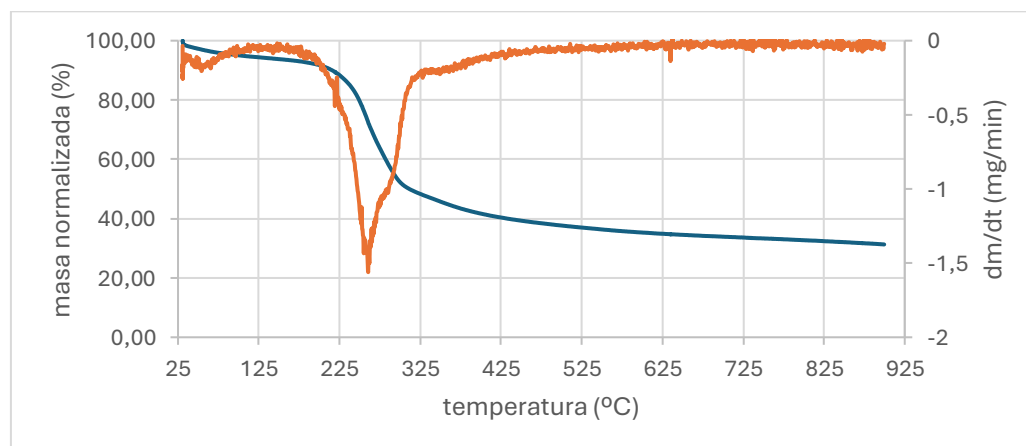


Figura 5.: Descomposición térmica de la cascarilla de arroz

2.1.2. Agentes impregnantes

En este TFG se utilizarán como agentes impregnantes: KOH (Sigma-Aldrich), con una pureza del 85%; H₃PO₄ (Thermo Scientific), con pureza del 85% (m/m); ZnCl₂ (Panreac Química Sau), con una pureza del 97% (m/m); y MgCl₂ 6H₂O (Thermo Scientific), con una pureza del 95,22% (m/m).

2.1.3. Agentes de lavado

Se ha estudiado que los procesos de lavado, después de la activación, pueden contribuir a mejorar las propiedades texturales del carbón [29]. Por tanto, en este TFG se realizarán lavados con HCl 0,1 M, con agitación durante una hora y media, y lavados repetidos con agua destilada a temperatura ambiente hasta alcanzar un pH neutro.

2.2. Procedimiento de obtención de carbones activos

En la Figura 6 se recoge de forma resumida el procedimiento experimental que se ha realizado en este TFG.

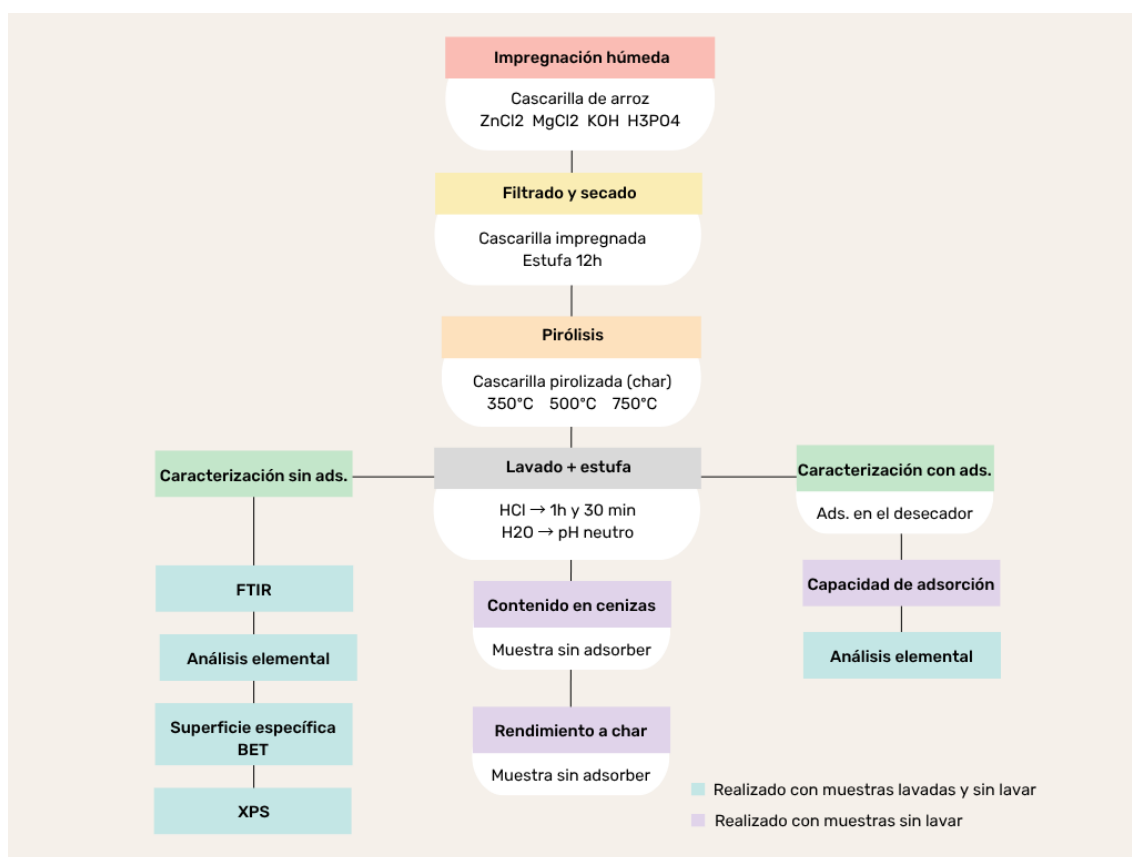


Figura 6.: procedimiento experimental (Elaboración propia)

En la primera etapa se parte de la cascarilla de arroz, que se impregna con uno de los agentes impregnantes indicados. Se pesaron 20 g de cascarilla de arroz y se mezclaron con la disolución de agente impregnante, la cual se preparó con 80 g de agente diluidos en 400 ml de agua destilada. Así, la relación cascarilla – agente impregnante es 1:4 para todas las muestras, a excepción del caso con H₃PO₄, en el cual se utilizaron 600 ml de disolución al 40%.

La impregnación se realizó agitando vigorosamente a temperatura ambiente durante 6 horas en el rotavapor. Después, se filtró la mezcla y dejó secar en la estufa a 105 °C durante la noche, aproximadamente 12 horas. La temperatura de impregnación se seleccionó en base a trabajos de investigación anteriores [33].

En la siguiente etapa, pirólisis, se obtiene el carbón activo. Esta etapa consiste en un tratamiento térmico a alta temperatura en ausencia de oxígeno, en este caso con una atmósfera inerte de N₂. Según la muestra, se ha realizado este tratamiento hasta a tres temperaturas diferentes, 350, 500 y 750 °C; durante 1 hora una vez alcanzada la temperatura deseada. La temperatura de pirólisis se ha elegido en función de trabajos de investigación anteriores [33].

La planta experimental de pirólisis cuenta con un reactor de lecho fijo discontinuo para el sólido y continuo para el gas. Además, se utiliza un controlador de flujo másico para el gas y 4 termopares para controlar la temperatura dentro del reactor. A la salida del reactor se coloca un condensador con un filtro de algodón, para evitar la salida de partículas sólidas, y una resistencia a alta temperatura con el fin de evitar la formación de condensados. A continuación, se coloca un condensador a 0 °C, manteniendo la temperatura con hielos y agua fría, de forma que condensen los vapores condensables que no han sido retenidos por el filtro de algodón. La salida del condensador va directa a una campana extractora, colocando previamente un segundo filtro de algodón.

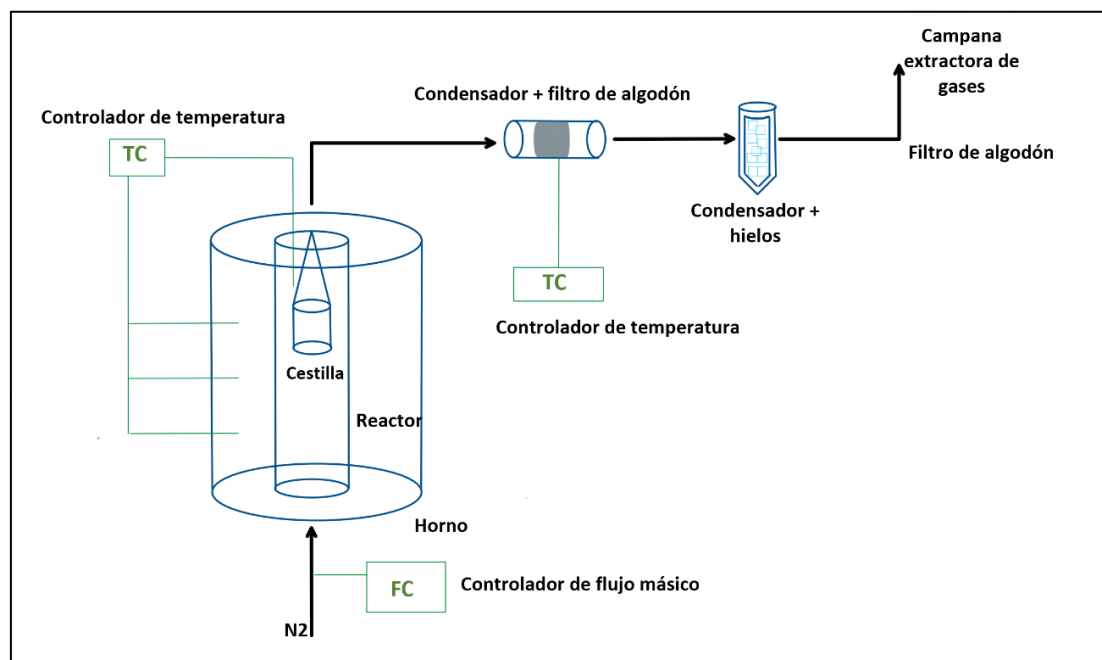


Figura 7.: Esquema de la planta de pirólisis (Elaboración propia)

El reactor es un tubo de acero inoxidable de 11 cm de diámetro colocado verticalmente por el que circula un caudal de 200 mL/N/min de N₂. El sólido a pirolizar, aproximadamente 8 g, se coloca en una cestilla en el interior del reactor. Alrededor del mismo hay un horno, que se calienta con una rampa de calentamiento de 8 °C/min aproximadamente hasta la temperatura deseada. Para controlar la temperatura, se coloca un termopar dentro del reactor y tres en serie al horno. A continuación, las muestras se lavaron agitando con una disolución de HCl 0,1 M durante 1 hora y 30 minutos; o con H₂O hasta alcanzar pH neutro [34]. Así, para el mismo agente impregnante se obtuvieron muestras lavadas y sin lavar.

Se realizará un estudio de resultados para cada análisis de caracterización realizado, así como la capacidad de adsorción de NH_3 . En cada caso se tendrá en cuenta los diferentes agentes impregnantes utilizados, las temperaturas de pirólisis y el efecto del lavado.

La nomenclatura de todas las muestras seguirá la siguiente estructura:

Agente impregnante_temperatura_agente de lavado_adsorción_estufa

En primer lugar, se indicará el agente impregnante utilizado (H_3PO_4 , ZnCl_2 , MgCl_2 o KOH). Después, la temperatura de pirólisis en grados centígrados (350, 500 o 750 °C). A continuación, en el caso de que la muestra haya sido lavada, se indicará el agente impregnante (HCl o H_2O). Posteriormente, para las muestras adsorbidas, se indicará con NH_3 , y para las no adsorbidas no aparecerá nada. Seguidamente se indicará “sin estufa” o “con estufa” según la muestra.

Así, las muestras preparadas para este TFG son:

$\text{H}_3\text{PO}_4_{350}$	
$\text{H}_3\text{PO}_4_{750}$	KOH_{500}
$\text{H}_3\text{PO}_4_{350}_{\text{HCl}}$	KOH_{750}
$\text{H}_3\text{PO}_4_{750}_{\text{HCl}}$	$\text{KOH}_{500}_{\text{H}_2\text{O}}$
$\text{H}_3\text{PO}_4_{350}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{KOH}_{750}_{\text{H}_2\text{O}}$
$\text{H}_3\text{PO}_4_{750}_{\text{H}_2\text{O}}$	
ZnCl_2_{750}	MgCl_2_{750}
$\text{ZnCl}_2_{750}_{\text{HCl}}$	$\text{MgCl}_2_{750}_{\text{HCl}}$
$\text{ZnCl}_2_{750}_{\text{H}_2\text{O}}$	

Tabla 3.: resultados pH lavado con H_2O

Muestra	pH 1 ^{er} lavado	pH 2 ^o lavado	pH 3 ^{er} lavado	pH 4 ^o lavado
$\text{H}_3\text{PO}_4_{750}$	3,09	5,37	7,74	5,63
KOH_{750}	8,29	8,10	8,06	-
ZnCl_2_{750}	6,60	6,92	7	-
MgCl_2_{750}	9,92	9,60	9,60	9,67

En el caso de las muestras lavadas con HCl se obtuvo un $\text{pH} < 2$.

Tras la etapa de lavado se realizará la caracterización del carbón activado habiendo, previamente, secado las muestras en la estufa. Se distinguen dos líneas principales de análisis, caracterización con y sin proceso de adsorción.

2.3. Caracterización de sólidos adsorbentes

Para la caracterización de las propiedades texturales y químicas de los carbones activos, se han realizado los siguientes análisis:

- Rendimiento a char de las muestras pirolizadas, realizado en el GPT.
- Análisis FTIR para identificar los diferentes grupos funcionales orgánicos e inorgánicos presentes en el carbón activo, realizado en el GPT.
- Análisis elemental para determinar el contenido en masas de C, H y N presentes en el carbón activo antes y después de la adsorción, realizado en el GPT.

- Determinación de la superficie específica mediante adsorción de N_2 a 77 K y ajuste de isoterma al modelo BET y mediante adsorción de CO_2 a 273 K y ajuste de isoterma al modelo Dubinin – Radushkevich, realizado en la Universidad de Málaga.
- Análisis XPS para identificar y cuantificar los elementos de la superficie del carbón activo y su entorno químico, realizado en el Laboratorio de microscopía Avanzada de la Universidad de Zaragoza.

Con el fin de evaluar el rendimiento del proceso de producción del carbón activo, se calculará el rendimiento al mismo y el contenido en cenizas en las muestras impregnadas sin pirolizar. Además, en las muestras de carbón activo obtenidas tras la adsorción se realiza análisis elemental, para determinar la concentración de carbono, hidrógeno y nitrógeno; y la capacidad de adsorción de la muestra. Para las muestras sin adsorber, se ejecutaron los análisis: FTIR, para la identificación de grupos funcionales; determinación de la superficie específica por el método BET, para conocer la superficie específica del carbón activo; espectroscopía XPS, para cuantificar los elementos de la superficie y su entorno químico.

El procedimiento seguido para llevar a cabo los análisis de los carbones activos antes y después de la adsorción se explica detalladamente en los anexos.

2.4. Rendimiento a char

El rendimiento a char indica la proporción de masa obtenida tras la pirólisis, residuo carbonoso o char, respecto de la masa inicial de cascarilla de arroz introducida en la cestilla del reactor. Este se calcula para cada una de las muestras impregnadas mediante la ecuación 1.

$$\eta = \frac{\text{Masa de char obtenida después de la pirólisis (g)}}{\text{Masa de cascarilla de arroz antes de la pirólisis (g)}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.1})$$

2.5. Ensayos para la determinación de la capacidad de adsorción de amoníaco en fase gas

La adsorción se realiza en un desecador a temperatura ambiente, colocando la muestra en contacto con una disolución acuosa al 30%(m/m) de NH_3 . El NH_3 , volátil a temperatura ambiente, se adsorbe sobre el carbón activo. Se debe tener en cuenta que además del NH_3 , parte del H_2O de la disolución también pasará a la atmósfera del desecador y, por lo tanto, podrá ser adsorbida. Para asegurar que se alcanza el estado de equilibrio, se dejan las muestras dentro del desecador durante 24 horas.

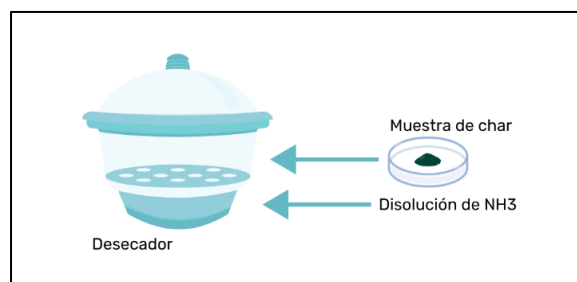


Figura 8.: Esquema adsorción del carbón activo en el desecador (Elaboración propia).

Independientemente de la muestra, se realiza el mismo procedimiento para calcular la capacidad de adsorción del NH₃ en fase gas. Una vez la cascarilla de arroz ha sido impregnada, lavada (en algunos casos) y pirolizada, se deja en la estufa durante la noche, aproximadamente 12 horas. Después se coloca en el desecador tal y como se explica en el apartado anterior. La muestra debe pesarse antes y después del desecador. Con los resultados del análisis elemental, se conoce el porcentaje de nitrógeno y se puede calcular la masa de este y, por diferencia de pesada, la capacidad de adsorción. Para calcular el nitrógeno quimisorbido se dejará desorber la muestra, realizando pesadas antes y después.

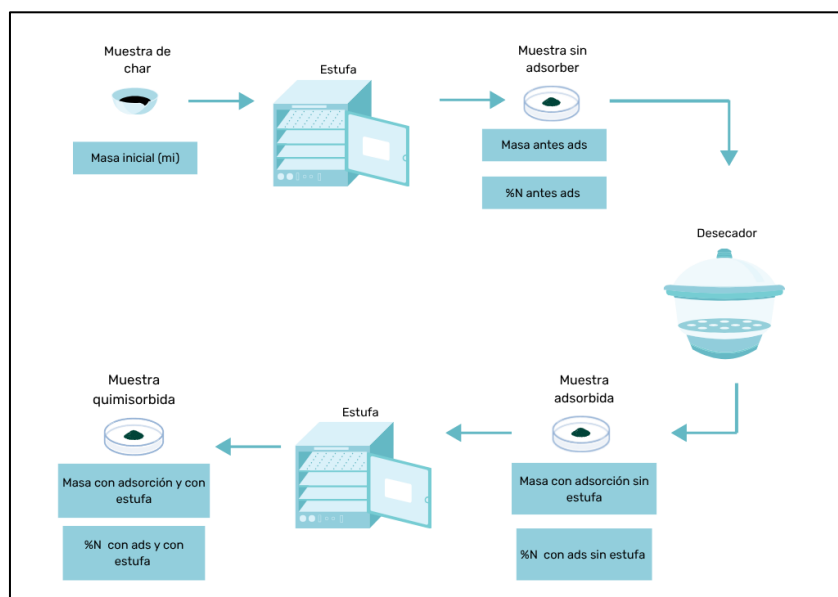


Figura 9.: Esquema procedimiento de adsorción en el desecador (Elaboración propia)

Se calcula la Capacidad de adsorción total (NH₃ + H₂O), incluyendo fisorción y quimisorción como se indica en la ecuación 2.

$$Cads_{TOT} = \frac{m_{ads\ sin\ est} - m_{antes\ ads}}{m_{antes\ ads}} \quad (Ec.2)$$

Donde:

- Cads_{TOT}, capacidad de adsorción total en mg NH₃/ g muestra.
- m_{ads sin est}, masa de carbón activo después de la adsorción y antes de introducir a la estufa (mg).
- m_{antes ads}, masa de carbón activo antes de la adsorción (mg).

Para calcular la Capacidad de adsorción total de NH₃ se utiliza la siguiente ecuación:

$$Cads_{TOT\ NH_3} = \frac{\left[\left(m_{ads\ sin\ est} \cdot \frac{\%N_{ads\ sin\ est}}{100} \right) - \left(m_{antes\ ads} \cdot \frac{\%N_{antes\ ads}}{100} \right) \right] \cdot \frac{MM_{NH_3}}{MM_N} \cdot \frac{1000mg}{1g}}{m_{antes\ ads}} \quad (Ec.3)$$

Donde:

- Cads_{TOT NH₃}, capacidad de adsorción de NH₃ en mg NH₃/ g muestra.
- %N_{ads sin est}, porcentaje de nitrógeno presente en la muestra después de la adsorción y antes de introducción a la estufa.
- %N_{antes ads}, porcentaje de nitrógeno presente en la muestra antes de la adsorción.
- MM_{NH₃}, masa molar del NH₃ (17 g/mol).
- MM_N, masa molar del N (14 g/mol).

Se puede calcular la capacidad de quimisorción y fisorción para NH₃ según las ecuaciones 4 y 5, respectivamente.

$$C_{quimi_{NH_3}} = \frac{\left[\left(m_{ads\ con\ estufa} \cdot \frac{\%N_{ads\ con\ estufa}}{100} \right) - \left(m_{antes\ ads} \cdot \frac{\%N_{antes\ ads}}{100} \right) \right] \cdot \frac{MM_{NH_3}}{MM_N} \cdot \frac{1000mg}{1g}}{m_{antes\ ads}} \quad (Ec.4)$$

$$C_{fisi_{NH_3}} = C_{ads_{TOT\ NH_3}} - C_{quimi_{NH_3}} \quad (Ec.5)$$

Donde:

- C_{quimi NH₃}, capacidad de quimisorción de NH₃ en mg NH₃/ g muestra.
- m_{ads con estufa}, masa de carbón activo después de la adsorción y de la estufa.
- %N_{ads con estufa}, porcentaje de N presente en la muestra adsorbida tras la estufa.
- C_{fisi NH₃}, capacidad de fisorción de NH₃ en mg NH₃/ g muestra.

2.6. Superficie específica característica

La superficie específica es área total disponible por unidad de masa del material y está directamente relacionada con la actividad superficial y eficiencia en procesos de interacción con gas-o líquido como es la adsorción.

Se ha calculado la superficie específica mediante isothermas de adsorción. El procedimiento se basa en la adsorción física de gases inertes, como el N₂ y el CO₂, a la temperatura de ebullición del líquido, -196 °C y 0 °C respectivamente. Las isothermas de adsorción de N₂ sirven para determinar la superficie específica de mesoporos y microporos, y CO₂, para microporos y ultra microporos. Para definir la superficie específica, se ajusta la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones a distintas ecuaciones o modelos.

Las isothermas de N₂ se analizan mediante el modelo de Langmuir o el modelo BET según a cuál se ajusten mejor. En el caso de las isothermas de CO₂, se ajustan al modelo Dubinin – Radushkevich.

El modelo de Langmuir se basa en la teoría cinética de los gases. Supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción y que, mientras la velocidad de adsorción depende de la presión y del número de sitios libres, la de desorción depende de los sitios ocupados. No considera las interacciones laterales entre moléculas de adsorbato y, por lo tanto, la energía del proceso es independiente al grado de llenado. Además, tiene en cuenta que una vez el adsorbente se ha saturado, la cantidad que recubre su superficie corresponde a una monocapa [35]. Las isothermas de Langmuir se ajustan a la siguiente ecuación, junto con el factor adimensional de separación R_L [36].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (Ec.6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (Ec.7)$$

Donde:

- q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio (mg/g).
- q_m es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g).
- K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad entre adsorbato y adsorbente, la cual se obtiene de forma experimental (L/mg).
- C_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L).
- C_o es la concentración másica inicial del adsorbato (mg/L).

En el análisis BET también se mide la cantidad de gas adsorbido por la muestra a diferentes presiones relativas a una temperatura constante, obteniendo así una isoterma de adsorción. Siendo una extensión del modelo de Langmuir, el modelo BET (Brunauer – Emmett – Teller) se basa en la capacidad de adsorción multicapa. Las hipótesis necesarias para aplicar este modelo son:

- La adsorción ocurre en capas múltiples y sucesivas.
- La primera capa se adsorbe con una entalpía constante mayor que la de las siguientes capas.
- No hay interacción lateral entre moléculas adsorbidas.
- A partir de la segunda capa la entalpía de adsorción es igual a la entalpía de licuefacción del gas.
- La teoría de Langmuir se puede aplicar a cada una de las capas.

A partir de la isoterma, se calcula el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Así, conociendo dicho volumen y las propiedades físicas del gas adsorbido se pueden ajustar los datos a la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{V \left[\frac{P_o}{P} - 1 \right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ec.8})$$

Donde:

- P es la presión parcial del gas adsorbido en bares.
- P_o es la presión de saturación del gas, -196 °C o 0 °C, en bares.
- V es el volumen de gas adsorbido a una presión P en m^3 .
- V_m es el volumen de gas necesario para cubrir completamente la superficie del adsorbente en m^3 .
- C es la constante que relación la energía de adsorción de la primera capa respecto de las demás [35].

Los resultados de las isotermas de adsorción de CO_2 se ajustaron al modelo de Dubinin – Radushkevich para determinar la superficie específica. Este modelo explica la adsorción mediante el llenado de poros, teniendo en cuenta la estructura heterogénea porosa del adsorbente y una distribución de energía gaussiana. El modelo corresponde a la siguiente ecuación:

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \epsilon^2} \quad (\text{Ec.9})$$

El valor de ε corresponde al potencial de Polanyi, que se obtiene mediante la ecuación 10.

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (\text{Ec.10})$$

Para este modelo se definen los siguientes parámetros.

- q_e es la capacidad de adsorción del sólido en equilibrio con el adsorbato (mg/g).
- q_{DR} es la capacidad teórica de saturación de la isoterma (mg/g)
- K_{DR} es la constante relacionada con la energía de desorción (mol^2/kJ^2).
- R es la constante de gases ideales (J/mol K)
- C_s es la concentración de saturación (mg/L).
- C_e es la concentración en el equilibrio en el adsorbato (mg/L) [36].

A partir de estos modelos de isothermas se ha calculado la superficie específica característica de cada muestra con los datos obtenidos en los ensayos realizados en la Universidad de Málaga. El análisis de las isothermas de N_2 mediante la teoría *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) ha permitido determinar la distribución del tamaño de poro en los carbones activos.

2.7. Metodología en el análisis de resultados

En los análisis en los que se ha realizado más de una réplica para cada muestra, se estudiará el resultado promedio de ambas teniendo en cuenta su desviación estándar tal y como muestra la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{R-1} \sum_{i=1}^R (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde:

- R es el número de réplicas
- x_i es el valor de la i -ésima réplica
- \bar{x} es la media de todos los valores obtenidos en las réplicas

3. Resultados

3.1. Efecto de las impregnaciones en el rendimiento a char

El rendimiento a char permite conocer que tan productiva es la formación de sólido carbonoso tras la pirólisis del precursor.

En la Figura 10 se representa el rendimiento a char a diferentes temperaturas de pirólisis para las muestras impregnadas y la cascarilla de arroz virgen.

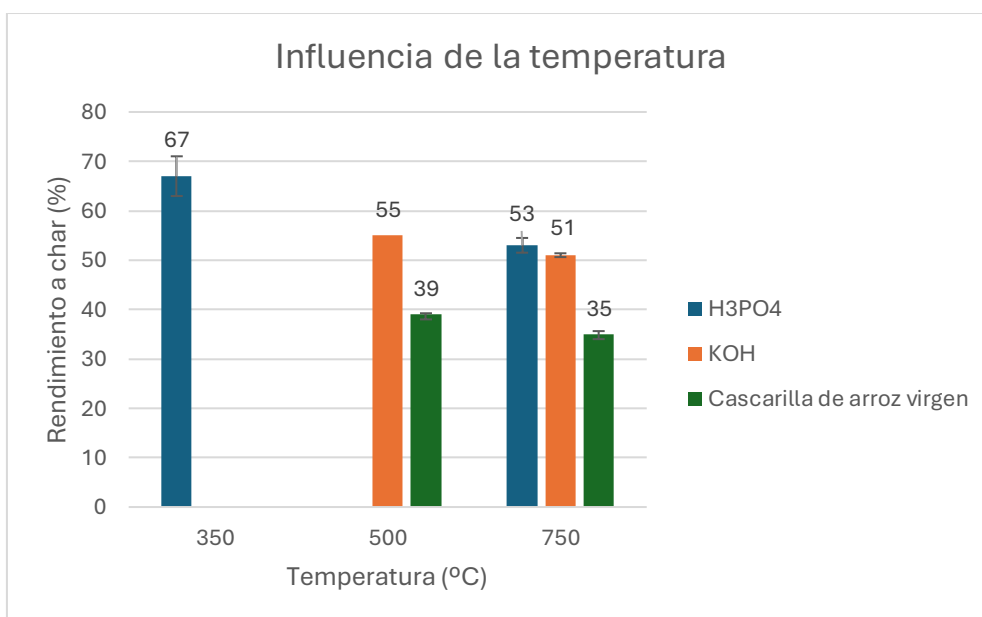


Figura 10.: Influencia de la temperatura de pirólisis en el rendimiento a char

En la Figura 10 se observa como un aumento de la temperatura de pirólisis influye de forma perjudicial en el rendimiento a char. Independientemente de que la muestra haya sido impregnada, y con que, o no; se observa claramente una mejora del rendimiento conforme se disminuye la temperatura.

En la Figura 11 se representa la influencia del agente impregnante en el rendimiento a char a una temperatura de pirólisis constante (750 °C).

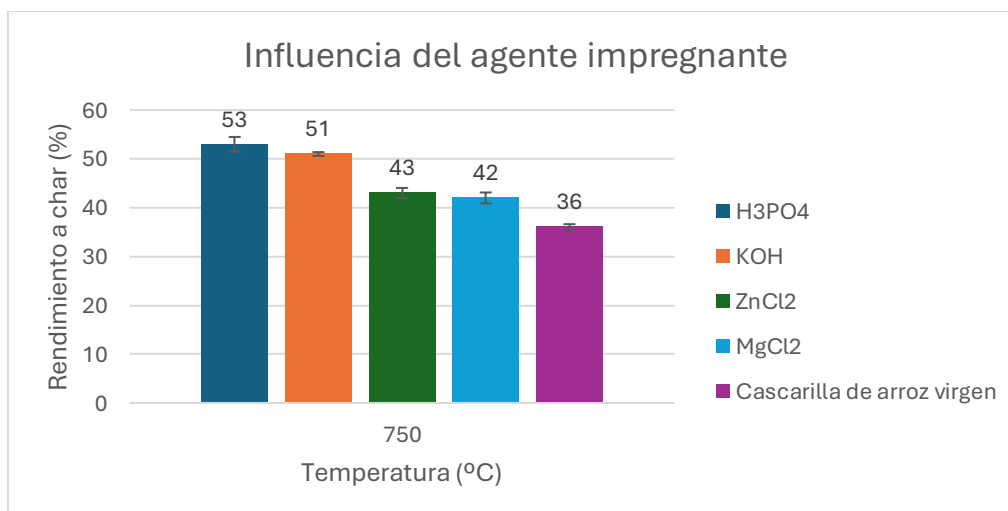


Figura 11.: Influencia del agente impregnante en el rendimiento a char

Se observa una clara mejoría del rendimiento de las muestras impregnadas frente a la cascarilla de arroz virgen. En el caso del $ZnCl_2$ y el $MgCl_2$ hay mejoría en el rendimiento, pero apenas diferencia entre la influencia de un agente y otro. Sin embargo, el KOH y el H_3PO_4 mejoran el rendimiento un 42,8% y 49,3%, respectivamente, frente a la mejora promedio entre el $ZnCl_2$ y el $MgCl_2$ del 19,7%.

En cuanto al rendimiento a char, se puede decir que el caso más favorable consiste en una impregnación del precursor con una disolución de H_3PO_4 y una temperatura de pirólisis de 350 °C.

3.2. Efecto de las impregnaciones y el lavado en la superficie específica

Los resultados obtenidos en la Universidad de Málaga se ajustaron al modelo BET, mejor que al de Langmuir, y al modelo Dubinin – Radushkevich.

Tabla 4.: Superficie específica según el ajuste al modelo BET y Dubinin-Radushkevich

Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{Dubinin - Radushkevich}(m^2/g)$
$H_3PO_4_{350}$	2	68
$H_3PO_4_{750}$	63	167
$H_3PO_4_{350_HCl}$	69	149
$H_3PO_4_{750_HCl}$	85	90
$H_3PO_4_{350_H2O}$	181	374
$H_3PO_4_{750_H2O}$	254	346
Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{Dubinin - Radushkevich}(m^2/g)$
KOH_{750}	44,1	101
KOH_{500}	1	12
Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{Dubinin - Radushkevich}(m^2/g)$
$ZnCl_2_{750}$	318	361
$ZnCl_2_{750_HCl}$	306	386
$ZnCl_2_{750_H2O}$	389	402
Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{Dubinin - Radushkevich}(m^2/g)$
$MgCl_2_{750}$	282	331
$MgCl_2_{750_HCl}$	265	339

En la Tabla 4 se recogen los resultados de superficie específica, obtenidos según el ajuste BET, de las muestras impregnadas con diferentes agentes, sometidas a diferentes temperaturas de pirólisis y agentes de lavado. Como se puede observar, realizar la pirólisis a mayor temperatura proporciona mayor superficie específica.

Además, el lavado tiene de forma general un efecto positivo en la superficie específica, siendo notablemente mejor el uso de H_2O como agente de lavado en vez de HCl. Mientras el uso de HCl como agente de lavado ayuda a regenerar sitios ácidos, como es el caso de las muestras impregnadas con H_3PO_4 , y ensanchar los microporos, reduciendo así la superficie específica; el H_2O actúa retirando las sales solubles, dejando mayor accesibilidad a los poros.

En el caso del ajuste al modelo de Dubinin – Radushkevich, tal y como se indica en la Tabla 4, la tendencia es similar al ajuste BET. A excepción de las muestras con H_3PO_4 , en las que el lavado con HCl tiene un efecto negativo frente a las muestras sin lavar, y un aumento de la temperatura de pirólisis proporciona una menor superficie específica. Del mismo modo que en el caso anterior, el lavado con H_2O favorece el valor de la superficie específica obtenido frente al lavado con HCl.

De forma análoga al modelo BET, a una temperatura de pirólisis constante de 750 C, el uso de $ZnCl_2$ como agente impregnante es el caso más favorable. Sin embargo, para el ajuste Dubinin – Radushkevich, a temperatura constante, el caso más desfavorable es el uso de H_3PO_4 como agente impregnante con un lavado con HCl.

Así, comparando los dos ajustes se puede decir que, siendo mayor la superficie específica según el modelo Dubinin-Radushkevich, predomina la superficie en forma de microporos y ultraporos.

Respecto de la distribución de tamaño de poro, tal y como se muestra en las gráficas del apartado 7.2 de los Anexos, hay una gran área superficial respecto de los poros de 10 Å de forma general en todas las muestras.

En las muestras impregnadas con KOH, se observa una mayor variedad de anchura de poro frente al resto de muestras con otros agentes impregnantes. Mientras, en las muestras impregnadas con H_3PO_4 , cuanto mayor es la temperatura de pirólisis más reducida es la distribución de tamaño de poro, centrándose a 750 °C entre 10 y 25 Å. Si se piroliza a baja temperatura, el lavado con HCl y con H_2O reducen la anchura de poro en la que se concentra el área superficial. Comparando ambos agentes de lavado, el uso de H_2O proporciona menores anchuras de poro.

Si se utiliza $ZnCl_2$ como agente impregnante, destaca el área superficial correspondiente a una anchura de poro de 7 y 10 Å, reduciéndose al lavar con HCl y aumentando al lavar con H_2O . Con ambos lavados se fomenta un aumento de poro entorno a los 12 Å, siendo mayor dicho aumento al lavar con H_2O . De forma análoga, ocurre al utilizar $MgCl_2$ como agente impregnante y HCl como agente de lavado.

Teniendo en cuenta el pequeño tamaño de la molécula de NH_3 , interesa que además de una gran superficie específica, los sólidos presenten microporos de pequeño diámetro que facilite la interacción de la molécula con las paredes del poro. Teniendo en cuenta estas características a priori el sólido más favorable para la adsorción de este gas mediante el mecanismo de fisisorción sería el carbón activo $ZnCl_2$ _750_ H_2O . Esto se debe a que los cloruros metálicos favorecen el desarrollo de estructuras altamente porosas. Al fundirse durante la pirólisis, catalizan la descomposición de los componentes lignocelulósicos de la cascarilla de arroz, generando así una red de microporos y mesoporos extensa que se libera con el lavado, recomendable con H_2O tal y como se ha explicado anteriormente.

3.3. Efecto de las impregnaciones y el lavado en el análisis elemental

Este análisis se realizó repetidas veces para cada una de las muestras, obteniendo así un resultado promedio y su desviación estándar. Como se ha explicado en apartados anteriores, este análisis proporciona información sobre la concentración (% en masa) de elementos como el carbono (C), nitrógeno (N) e hidrógeno (H); siendo el porcentaje restante una mezcla de elementos entre los que se encontrará el oxígeno (O), el potasio (K), el cloro (Cl), el zinc (Zn) o el magnesio (Mg). La presencia de estos últimos se determinará mediante el análisis XPS.

Tabla 5.: análisis elemental para muestras impregnadas con H_3PO_4

Muestra	C (%)	σ	H (%)	σ	N (%)	σ
Blanco	57,3	0,7	0,9	0,1	0,77	0,03
H3PO4_750	49,0	0,3	0,80	0,02	0,527	0,004
H3PO4_350	46,0	0,1	2,35	0,07	1,02	0,05
H3PO4_750_HCl	47	2	0,95	0,02	0,47	0,01
H3PO4_350_HCl	48	0,3	2,67	0,06	1,15	0,06

En la Tabla 5 se recogen los resultados del análisis elemental para las muestras impregnadas con H_3PO_4 a diferentes temperaturas de pirólisis y con y sin lavado, así como para una muestra no impregnada químicamente y pirolizada (blanco). Como se puede observar, un aumento de la temperatura favorece el aumento del porcentaje de C de la muestra sin lavar frente a las lavadas, teniendo en cuenta que en ambos casos disminuye frente al porcentaje de la muestra sin impregnar. Así, el lavado con HCl mejora el porcentaje de carbono en el caso de la muestra pirolizada a baja temperatura y empeora la de alta.

La pirólisis a alta temperatura favorece la reducción del contenido en H independientemente del agente de lavado utilizado. Igualmente, el uso de HCl en la etapa de lavado aumenta la cantidad de hidrógeno, en comparación con las muestras sin lavar y el blanco, lo cual puede traducirse en una posible mayor concentración de grupos ácidos que pueden favorecer la adsorción de NH_3 . Respecto al contenido en N, éste es sensiblemente menor en los carbones activos obtenidos a una mayor temperatura de pirólisis debido a que se pierde principalmente en las reacciones de devolatilización que ocurren a mayor temperatura.

Tabla 6.: análisis elemental para muestras impregnadas con $ZnCl_2$

Muestra	C (%)	σ	H (%)	σ	N (%)	σ
Blanco	57,3	0,70	0,9	0,1	0,77	0,03
ZnCl2_750	65,0	0,2	0,84	0,01	0,92	0,02
ZnCl2_750_HCl	67,9	0,9	0,82	0,02	1,25	0,02

Tal y como se muestra en la Tabla 6, en las muestras impregnadas con $ZnCl_2$ tanto la pirólisis como el lavado con HCl tienen un efecto positivo en la carbonización de la matriz, pues aumenta el contenido en C respecto de la muestra $ZnCl_2$ _Blanco. Además, con ambos tratamientos se reduce el contenido en H original y aumenta la proporción de N.

Tabla 7.: análisis elemental para muestras impregnadas con $MgCl_2$

Muestra	C (%)	σ	H (%)	σ	N (%)	σ
Blanco	58,24	-	1,04	-	0,82	-
MgCl ₂ _750	59,2	0,1	1,01	0,01	0,75	0,05
MgCl ₂ _750_HCl	63,7	0,7	1,00	0,02	0,81	0,04

Los resultados recogidos en la Tabla 7 para muestras impregnadas con $MgCl_2$ siguen la misma tendencia que los de la Tabla 6. La pirólisis y el lavado con HCl favorecen la carbonización de la matriz; así como la reducción de la composición de H frente al blanco. Sin embargo, mientras la pirólisis reduce el contenido en N, el efecto de lavado contrarresta este efecto hasta obtener un %N muy similar al de la muestra no impregnada.

Tabla 8.: análisis elemental para muestras impregnadas con KOH

Muestra	C (%)	σ	H (%)	σ	N (%)	σ
KOH_750	65,6	0,2	1,145	0,004	0,59	0,02
KOH_500	24,4	0,6	0,86	0,03	0,31	0,02

Las muestras impregnadas con KOH y lavadas con HCl no se analizaron las muestras pues estas se rompían. Así, en la Tabla 8 podemos observar la influencia de la temperatura de pirólisis en la composición de las muestras. Tal y como ocurría en las muestras impregnadas con H_3PO_4 , un aumento de la temperatura de pirólisis favorece la proporción de C de la matriz.

3.4. Efecto de las impregnaciones y el lavado en el análisis FTIR

La identificación de los grupos funcionales presentes en las diferentes muestras se ha llevado a cabo en base a distintas fuentes bibliográficas (ver Tabla 9).

Tabla 9.: grupos funcionales característicos de los carbones activos asociados a su número de onda

Grupo funcional	Número de Onda (cm^{-1})	referencia
Si-O-Si	1108	[37]
C=C	1400-1600	[37]
O-H	3300-3500	[38]
C=O	2250-2400	[39]
Si-H	795	[37]
P-O-P	965	[38]

En la siguientes Figuras se muestra el efecto del lavado, la temperatura de pirólisis y el agente impregnante en la presencia de grupos funcionales.

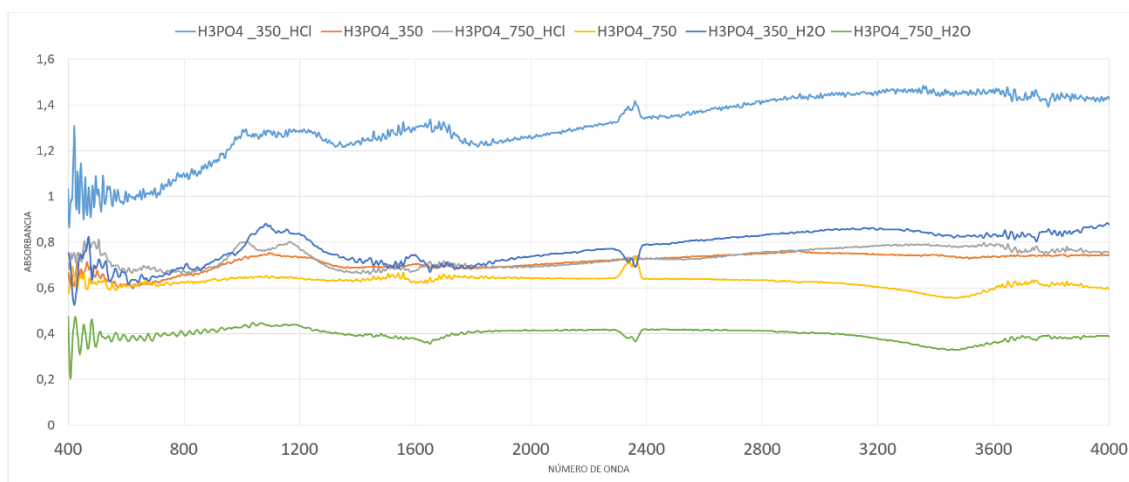


Figura 12.: resultados FTIR para muestras impregnadas con H_3PO_4

En la Figura 12 se puede observar como la temperatura de pirólisis y el lavado afectan a los grupos funcionales de las muestras impregnadas con H_3PO_4 . Mientras en las muestras pirolizadas a 350 °C aún se distinguen picos que se corresponden con el grupo carbonilo C = O y los carbonos aromáticos C = C, en las muestras pirolizadas a 750 °C se reducen notablemente debido a la descomposición de grupos oxigenados y mayor carbonización de la matriz. Esto se repite en la región 3300-3500 cm^{-1} , en la que los espectros a 350 °C presentan una banda más marcada que los espectros a 750 °C; lo cual se puede deber a la presencia de grupos hidroxilo -OH formando parte del grupo carboxílico.

Sin embargo, el espectro de la muestra H_3PO_4 _750_H₂O no presenta apenas picos, lo cual indica una superficie menos polarizada, respecto a la escasa señal de grupos OH y, en general, menos funcionalizada.

Se puede observar cómo afecta el lavado con HCl; centrándose en la región de 400 - 1200 cm^{-1} , en la que se reconoce los grupos Si-O-Si correspondientes a un número de onda de 1108 cm^{-1} . Como se ha comentado anteriormente, la cascarilla de arroz cuenta con gran cantidad de sílice inicial, la cual persiste después de pirolizar y de lavar con ácido. Sin embargo, en el caso de las muestras lavadas con HCl, la banda correspondiente a dicho grupo se acentúa gracias a la eliminación de impurezas metálicas o fosfatos por parte del agente de lavado, dejando así a la sílice más expuesta y en mayor concentración. De hecho, en marchas analíticas de disolución de metales con ácidos, la sílice es el único compuesto que no llega a disolverse incluso utilizando ácido fluorhídrico.

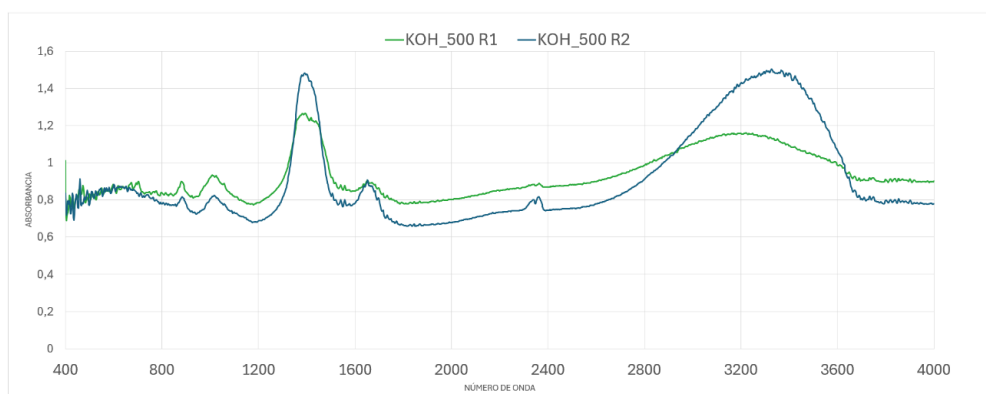


Figura 13.: resultados FTIR para muestras impregnadas con KOH

En el caso de las muestras impregnadas con KOH se puede observar gran diferencia entre réplicas en ciertas bandas. La presencia de grupos funcionales Si - O - Si permanece en ambas réplicas como era de esperar al no ser muestras lavadas, presentando una mayor exposición a la sílice la réplica 2 frente a la 1. Del mismo modo, los grupos C = C, C = O y C - H también se mantienen; siendo estos dos últimos más débiles, confirmando degradación durante la pirólisis.

La banda ancha en la región de 3300 - 3500 cm^{-1} indica una gran presencia de grupos hidroxilos, así como agua adsorbida en la superficie. Se puede observar una clara diferencia entre réplicas, la cual se puede asociar a variaciones de humedad en la muestra en el momento de analizar o diferente grado de activación.

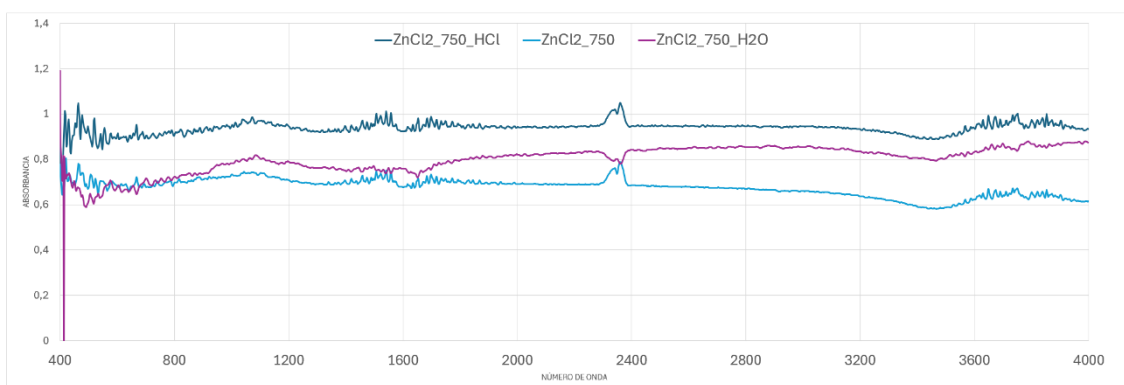


Figura 14.: resultados FTIR para muestras impregnadas con ZnCl_2

Al igual que en las muestras lavadas con HCl, en la Figura 14 se puede apreciar como el lavado con HCl acentúa la presencia de grupos Si - O - Si debido a la eliminación de sales y restos de Zn, exponiendo así la sílice. En el caso de las réplicas sin lavar ocurre lo contrario, la presencia de residuos con Zn enmascara dicha señal, presentando así espectros más planos.

La presencia de grupos carbonilos C = C se debilita, manteniendo aún a 750 $^{\circ}\text{C}$ un carácter carbonoso, especialmente si la muestra es lavada con HCl. Debido a la alta temperatura de pirólisis apenas aparecen grupos C - H, lo cual recalca una alta carbonización. Las muestras lavadas con H_2O deberían presentar mayor cantidad de grupos O - H, debido a la adsorción de esta. En el caso de las lavadas con HCl, esta señal es débil debido a la eliminación de hidroxilos ligados a las sales de Zn.

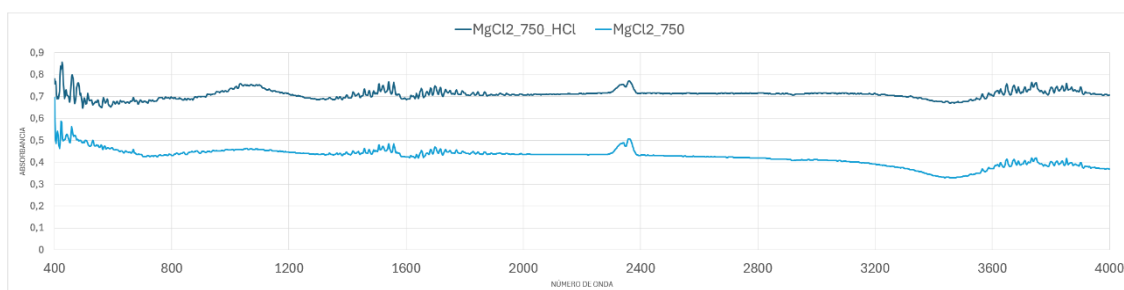


Figura 15.: resultados FTIR para muestras impregnadas con MgCl_2

Comparando las Figuras 14 y 15, se puede observar como del uso de dos cloruros distintos se obtienen resultados similares. Al igual que en el caso de $ZnCl_2$, al utilizar $MgCl_2$ como agente impregnante, quedan presentes restos inorgánicos, en este caso de magnesio, que enmascaran la presencia de sílice en la matriz. Mientras, si la muestra es lavada con HCl, dichos residuos se eliminan haciendo más clara la contribución de la sílice. Del mismo modo, la presencia de grupos aromáticos C = C y alifáticos C - H es muy débil, confirmando así la alta carbonización al realizar la pirólisis a 750 °C. Respecto a los grupos O - H, las muestras lavadas presentan una banda más discreta, lo cual se puede relacionar con la eliminación de sales e hidroxilos ligados al Mg; mientras que en las muestras sin lavar dicha banda es más reconocible.

De forma general, se puede deducir que a medida que la temperatura de pirólisis aumenta, desaparecen los grupos C - H y C = O, obteniendo así una matriz con mayoría de sílice y grupos aromáticos. Además, el lavado con HCl fomenta la exposición de sílice y reduce la presencia humedad y limpieza relacionada con los grupos O - H.

3.5. Efecto de las impregnaciones y el lavado en el análisis XPS

Este análisis se realizó a las muestras impregnadas y pirolizadas para identificar y cuantificar elementos presentes en la superficie de la muestra respecto del número de átomos sin tener en cuenta el H y el helio (He).

En el Anexo 7.3 se muestran las figuras con el barrido XPS para todos los carbones activos cuyos resultados. A continuación, en las tablas 10 y 11, se recogen los resultados de cuantificación elemental en los carbones activos antes y después de la adsorción (y tras la estufa), respectivamente, que se han extraído del análisis de los espectros XPS que se muestran en el Anexo 7.3. Lamentablemente antes de la adsorción sólo se dispone de los análisis XPS de las muestras sin lavar y a 750 °C, por lo que no se puede comentar el efecto del lavado y temperatura en los resultados XPS. Estos resultados se utilizan principalmente para ver cómo cambia la distribución atómica antes y después de la adsorción. Posteriormente, se discutirán los espectros de alta resolución y se comentará si el entorno químico de alguno de los elementos ha variado tras a adsorción. En el caso de utilizar KOH como agente impregnante, no se han realizado análisis antes de la adsorción pues no han adsorbido nitrógeno. Del mismo modo, no se han analizado los resultados obtenidos para las muestras impregnadas con $MgCl_2$ ya que no han adsorbido el suficiente nitrógeno.

Tabla 10.: cuantificación elemental en porcentaje atómico de los carbones activos sin adsorber

Muestras / % atómico	C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p	P 2p	Zn 2p	Cl 2p	Ca 2p	Mg 2p
Blanco_750_R1	76,98	16,03	0,7	5,81	-	0,19	0,28	-	-
Blanco_750_R2	75,54	16,17	0,84	5,32	-	-	0,64	0,89	0,6
H3PO4_750_R1	49,9	39,27	0,95	1,46	8,42	-	-	-	-
H3PO4_750_R2	59,97	29,89	1,28	2,19	6,02	0,66	-	-	-
ZnCl2_750_R1	81,11	12,67	0,93	4,33	-	0,57	0,39	-	-
MgCl2_750_R1	77,08	15,34	-	4,9	-	0,2	0,17	0,78	1,53

Tabla 11.: cuantificación elemental en porcentaje atómico de los carbones activos adsorbidos

Muestras / % atómico	C 1s	O 1s	N 1s	P 2p	K 2p	Zn 2p	Cl 2p	Mg KLL
H ₃ PO ₄ _350_NH ₃	45,28	41,28	6,51	6,93	-	-	-	-
H ₃ PO ₄ _750_NH ₃	53,88	36,21	4,72	5,2	-	-	-	-
KOH_500_NH ₃	43,6	42,44	0,94	-	13,02	-	-	-
KOH_750_NH ₃	33,05	49,61	-	-	17,34	-	-	-
ZnCl ₂ _750_NH ₃	85,88	9,92	1,4	-	-	1,95	0,86	-
MgCl ₂ _750_NH ₃	79,44	15,04	1,12	-	-	-	1,67	2,7

En todas las muestras aparece C, O, N y Si, y, además, cada carbón activo contiene los elementos presentes en el agente impregnante con el que fueron activadas, P, K, Zn, Cl o Mg. Teniendo en cuenta el elemento característico de cada agente impregnante, según la Tabla 10, se observa que los agentes impregnantes más eficiente son KOH y H₃PO₄, seguidos del MgCl₂ y, por último, del ZnCl₂. En los tres casos, la proporción de dicho elemento característico aumenta notablemente frente a la composición del blanco; lo cual indica una buena impregnación. Por otro lado, cabe destacar la heterogeneidad del material, pues las réplicas para una misma muestra presentan una diferencia apreciable entre las composiciones de un mismo elemento. Comparando los resultados presentados en la Tabla 10, en el caso de los carbones activos impregnados con H₃PO₄ se observa un aumento de nitrógeno en el caso del carbón activo pirolizado a 350 °C, pues cuenta con un mayor contenido superficial de fósforo. A este se le asocia una energía de enlace de unos 130 eV, la cual corresponde a la presencia de ácido fosfórico y polifosfatos. Aunque la impregnación con KOH es la más efectiva, pues el contenido en K es mucho mayor que cualquier otro elemento característico de un agente impregnante, no se cuantifica nitrógeno adsorbido; por lo que descartamos el uso de este agente impregnante de aquí en adelante en este apartado. Del mismo modo, a pesar de producirse un aumento en Mg para los carbones activos impregnados con MgCl₂, no hay una mejoría destacable en cuanto a composición en nitrógeno, por lo que no se analizará este agente impregnante de ahora en adelante.

Respecto a la composición en nitrógeno inicial de los carbones activos sin adsorber, presentan menos del 1,5% del mismo, siendo ésta una proporción baja. Así, teniendo en cuenta que los carbones activos adsorbidos fueron introducidos en la estufa antes del análisis, el nitrógeno analizado corresponde al adsorbido químicamente. Tal y como se puede observar en las tablas 10 y 11, hay un claro aumento en la composición de nitrógeno tras la adsorción, especialmente en las muestras impregnadas con H₃PO₄, que se corresponde a una energía de enlace de 400 eV corresponde a nitrógeno pirrólico, es decir, nitrógeno que forma un anillo junto con otros cuatro átomos de carbono y cuyo origen, en comparación con el N que presentaba la muestra antes de la adsorción, es la retención de NH₃ mediante quimisorción [37]. Mientras los carbones activos impregnados con ZnCl₂ presentan un aumento en nitrógeno, pero menor que el H₃PO₄, los activados con KOH y MgCl₂ no muestran un aumento significativo de N, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el ensayo de adsorción que se mostrarán más adelante. Además, cabe destacar en el caso de la impregnación de KOH como, un contenido muy alto en oxígeno, no se traduce en una alta adsorción de NH₃.

A continuación, se van a analizar los espectros de alta resolución del O y del N puesto que son los entornos químicos de estos elementos los que han sufrido una mayor variación entre antes y después de la adsorción. Los espectros de alta resolución de los elementos presentes en los carbones activos antes y después de la adsorción se muestran en el Anexo 7.3.

En la siguiente Tabla se recogen las energías de enlace de algunos de los grupos funcionales oxigenados y nitrogenados encontrados en los espectros de alta resolución.

Tabla 12.: energía de enlace correspondiente a cada grupo funcional característico presente en el carbón activo

Grupo Funcional	Energía de enlace (eV)	Referencia
C-O	533,8	[37]
C=O	531,1	[37]
N-piridínico	398,5	[40]
N-pirrólico	400,09	[40]
N-proteico	398,8	[41]
N-amídico	402,7	[40]

Los espectros de alta resolución explicados y nombrados se incluyen en el apartado 7.3 de los anexos. En la siguiente tabla se recoge un resumen de los resultados obtenidos en los mismos para cada agente impregnante, a excepción del KOH y MgCl₂ tal y como se ha justificado anteriormente.

Tabla 13.: energías de enlace deconvolucionadas y porcentaje atómico.

	Composición (%) / Energía de enlace (eV)			
	H ₃ PO ₄ _750	H ₃ PO ₄ _750_NH ₃	ZnCl ₂ _750	ZnCl ₂ _750_NH ₃
O 1s 1	30,75% / 531,86 eV	19,29% / 531,55 eV	15,52% / 531,12 eV	3,12% / 529,59 eV
O 1s 2	66,61% / 533,30 eV	74,99% / 533,09 eV	81,04% / 532,85 eV	52,30% / 531,64 eV
O 1s 3	2,64% / 535,22 eV	5,71% / 534,69 eV	3,44% / 534,98 eV	44,58% / 533,03 eV
N 1s 1	-	20,66% / 399,21 eV	-	41,11% / 398,70 eV
N 1s 2	-	79,34% / 402,15 eV	-	58,89% / 400,79 eV
P 2p+	66,70% / 134,44 eV	66,70% / 134,44 eV	-	-
P 2p-	33,30% / 135,30 eV	33,30% / 135,30 eV	-	-
Zn 2p+	-	-	66,95% / 1022,57 eV	67,53% / 1022,76 eV
Zn 2p-	-	-	33,05% / 1045,61 eV	32,47% / 1045,86 eV

Los carbones activos impregnados con H_3PO_4 muestran un cambio notable en la composición respecto del tipo de oxígeno, según grupos funcionales, antes y después de la adsorción. Según la Tabla 12 se puede asociar el grupo C-O a una energía de enlace de 533 eV; mientras que el C=O se asocia a 531 eV. Así, se puede observar como en la adsorción disminuye la composición en grupos C-O y, por tanto, son responsables de formar los enlaces correspondientes a la quimisorción. En el caso del $ZnCl_2$, se asocia a la mejora de la capacidad de adsorción la reducción de la proporción del O 1s 1 y O1s 2, tal y como se observa en la Tabla 13. Esta modificación en los grupos oxigenados coincide con un aumento en la superficie específica (Dubinin-Radushkevich), tal y como se indica en la Tabla 4, así como con un aumento en la cantidad de nitrógeno presente en la muestra adsorbida. Mientras, en ambos casos, el nitrógeno queda retenido mayoritariamente en forma de N-amídico y N-pirrólico para el H_3PO_4 y $ZnCl_2$ respectivamente. Por otro lado, apenas se modifica la composición de cada elemento característico correspondiente al agente impregnante y, por tanto, no participan en la formación de enlaces correspondientes a la quimisorción del NH_3 .

3.6. Efecto de las impregnaciones y el lavado en la capacidad de adsorción

Siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.5, se ha calculado la capacidad de adsorción total de NH_3 , así como la capacidad de adsorción correspondiente a quimisorción y fisorción de este (ver Tabla 14).

Tabla 14.: capacidad de adsorción, quimisorción y fisorción de NH_3 de los carbones activos.

Muestra	Capacidad de adsorción total ($H_2O + NH_3$) (mg/g)	Capacidad adsorción NH_3 (mg NH_3 /mg muestra)	Capacidad quimisorción NH_3 (mg NH_3 /mg muestra)	Capacidad fisorción NH_3 (mg NH_3 /mg muestra)	Ratio mg H_2O / mg NH_3 adsorbidos
H_3PO_4 -350	312,5	144,0	77,2	66,8	1,2
H_3PO_4 -350-HCl	365,4	123,1	62,0	61,1	2
H_3PO_4 -350- H_2O	322,1	87,2	40,5	46,7	2,7
H_3PO_4 -750	105,4	42,5	22,7	19,8	1,5
H_3PO_4 -750-HCl	183,2	104,0	42,0	62,0	0,8
H_3PO_4 -750- H_2O	161,0	50,3	23,4	26,9	2,2
KOH-500	538,2	7,7	0,0	7,7	68,6
KOH-750	490,2	0,0	0,0	0,0	0
$ZnCl_2$ -750	171,3	17,8	12,2	5,6	8,6
$ZnCl_2$ -750-HCl	90,0	11,5	7,0	4,5	6,8
$ZnCl_2$ -750- H_2O	147,6	16,6	0,0	16,6	7,9
$MgCl_2$ -750	197,6	10,4	4,3	6,1	17,9
$MgCl_2$ -750-HCl-	113,6	18,4	9,7	8,7	5,2

Tal y como se puede observar, en la mayoría de las muestras la cantidad de agua adsorbida frente al NH_3 es notable. La muestra con menor adsorción de agua respecto del NH_3 adsorbido (mg H_2O /mg NH_3) es H_3PO_4 -750-HCl con una ratio de 0,8, mientras que los carbones activos que mayor cantidad de agua adsorben respecto del NH_3 son los activados con KOH, adsorbiendo una cantidad de H_2O hasta 68 veces que de NH_3 . En cuanto a las

muestras impregnadas con cloruros metálicos, se obtienen unas relaciones de adsorción muy parecidas entre ellas, entre 5 y 20 mg H₂O/mg NH₃, siendo ligeramente mejores al utilizar ZnCl₂.

Independientemente del tipo de capacidad de adsorción, se observa como el H₃PO₄ es, con mucha diferencia, el mejor agente impregnante, seguido de los cloruros metálicos y, por último, el KOH que genera unos carbones con una capacidad de adsorción de NH₃ baja y únicamente mediante el mecanismo de fisisorción. Entre los cloruros metálicos, el ZnCl₂ es levemente mejor que el MgCl₂. Sin embargo, dentro de cada agente impregnante hay gran influencia según la temperatura de pirólisis y el agente de lavado. Mientras que en el caso de utilizar H₃PO₄ y ZnCl₂ la capacidad de quimisorción es moderadamente mejor que la capacidad de fisisorción. Con el uso de MgCl₂, apenas hay diferencia entre capacidad de quimisorción y fisisorción.

Respecto a la influencia de la temperatura, independientemente del agente impregnante, una menor temperatura de pirólisis favorece inicialmente la capacidad de adsorción, sea química, física o total. Posiblemente, esto es debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados de carácter ácido como los hidroxilo detectados en el análisis FTIR.

En cuanto al efecto del lavado, el uso de HCl como agente de lavado es mejor frente al H₂O tanto para adsorción total de NH₃, como quimisorción y fisisorción. Sin embargo, solo mejora dichas capacidades frente a la muestra sin lavar en el caso de H₃PO₄_750_HCl y MgCl₂_750_HCl. En el caso del ZnCl₂_750_H₂O, como excepción frente al comportamiento uniforme de las demás muestras, presenta el doble de capacidad de fisisorción frente a la muestra lavada con HCl y sin lavar. Esto se debe al gran aumento de la superficie específica en este carbón activo (ver Tabla 4). En cuanto a estas dos últimas muestras, la capacidad de fisisorción es muy similar, presentando el lavado con HCl una influencia negativa sobre dicha capacidad de fisisorción, probablemente debido al escaso, o incluso negativo, efecto en la superficie específica BET y Dubinin-Radushkevich.

Así, se puede decir que el H₃PO₄ es un agente claramente superior a los demás. Si se realizan pirólisis a temperaturas bajas, 350 °C, dominará la quimisorción debido a la presencia de más grupos funcionales ácidos disponibles. Si se realizan a alta temperatura, 750 °C, junto con lavado con HCl (H₃PO₄_750_HCl), se obtendrán carbones activos con mayor S_{DR} (ver Tabla 4) y menor pH, lo que hace que aumenten tanto la fisisorción como la quimisorción. Por otro lado, el lavado con HCl favorece generalmente la capacidad de quimisorción al ayudar a mantener los grupos ácidos.

Comparando con otros resultados encontrados en bibliografía, se obtiene en el mejor de los casos una capacidad de adsorción total similar; lo cual se puede relacionar con una mayor carbonización de la matriz en las muestras de bibliografía, así como con una superficie específica mayor. Esto se debe a que han impregnado un carbón activo en lugar de biomasa, tal y como se hace en este TFG. Mientras los resultados obtenidos en este TFG presentan una superficies específicas, en los mejores casos, entre 350 y 400 m²/g; los resultados obtenidos en bibliografía son hasta 4 veces mayores, 1823 y 1986 m²/g.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio experimental en el que se han generado carbones activos mediante diferentes condiciones de operación (agente impregnante, temperatura y etapa de lavado) para estudiar su efecto en la capacidad de adsorción de amoniaco de dichos carbones activos, así como discutir los resultados obtenidos en base a su caracterización textural y química.

En el rendimiento a carbón activo, independientemente de la temperatura de pirólisis, el tratamiento de activación tiene un efecto positivo en comparación con el obtenido a partir de la cascarilla virgen, siendo los mejores agentes impregnantes H_3PO_4 seguido del KOH. En cuanto a los resultados obtenidos para la superficie específica BET, y de forma análoga en la Dubinin – Radushkevich, al aumentar la temperatura de pirólisis también lo hace la superficie específica, teniendo el lavado una influencia positiva en ella. En los análisis FTIR se puede observar como un aumento en la temperatura de pirólisis afecta negativamente a la adsorción de NH_3 . Provoca la desaparición de grupos C-H y C=O, haciendo que aumente la cantidad de sílice expuesta, así como grupos aromáticos. Estos grupos, según el análisis XPS, son los responsables de las interacciones químicas con el NH_3 correspondientes a la quimisorción.

Los carbones activos con mejor capacidad de adsorción son aquellos activados con H_3PO_4 , independientemente del resto de condiciones de operación estudiadas. En concreto, el obtenido a una menor temperatura de pirólisis sin ningún tratamiento de lavado $H_3PO_4_{350}$ es el que obtuvo una mayor capacidad de adsorción total de NH_3 . En cuanto a capacidad de quimisorción, el carbón activado que mayor cantidad de NH_3 retiene químicamente es el $H_3PO_4_{350_HCl}$. Sin embargo, el carbón activo que mejor capacidad de fisorción presenta es $H_3PO_4_{350}$, seguido de $H_3PO_4_{750_HCl}$. De este modo, se puede deducir que una temperatura baja de pirólisis favorece la presencia de grupos ácidos, que mejoran la quimisorción, y a alta temperatura aumenta la porosidad de la matriz, mejorando la capacidad de fisorción y adsorción total de NH_3 . Además, el lavado con HCl fomenta el mantener los grupos ácidos, mejorando así la capacidad de quimisorción.

5. Líneas de trabajo futuras

Con el objetivo de mejorar el desarrollo de la microporosidad y, así, mejorar la capacidad de adsorción, se propone utilizar otros agentes impregnantes frecuentemente utilizados como el NaOH u otras sales cloradas como cloruro de calcio o hierro; permitiendo así comparar el resultado con compuestos similares utilizados en este TFG; manteniendo el tratamiento de lavado para evitar la obstrucción de sitios ácidos de la superficie [42]. Además, otra forma de mejorar los resultados puede ser realizar la impregnación del carbón activado físicamente con CO_2 o H_2O para aumentar su superficie específica y así aumentar la capacidad de adsorción.

Por otro lado, se propone realizar el mismo estudio en instalación de lecho fijo, de forma que puedan determinarse curvas de ruptura y las cinéticas del proceso. También cabe destacar la influencia de la humedad en la capacidad de adsorción, de forma que, mediante la realización de ensayos en presencia y ausencia de humedad, se mejoraría la precisión en el cálculo de adsorción de NH_3 .

6. Bibliografía

- [1] C. Petit, C. Karwacki, G. Peterson, and T. J. Bandoz, "Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 34, pp. 12705–12714, 2007, doi: 10.1021/jp072066n.
- [2] S. To *et al.*, "INFORMATIVE INVENTORY REPORT AIR POLLUTANTS SUBMISSION TO THE SECRETARIAT OF THE UNECE CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION AND TO THE EUROPEAN UNION UNDER," no. March, 2025.
- [3] "EDGAR - La base de datos de emisiones para la investigación atmosférica global." Accessed: May 16, 2025. [Online]. Available: https://edgar.jrc.ec.europa.eu/air_pollutants
- [4] K. E. Wyer, D. B. Kelleghan, V. Blanes-Vidal, G. Schauburger, and T. P. Curran, "Ammonia emissions from agriculture and their contribution to fine particulate matter: A review of implications for human health," *J Environ Manage*, vol. 323, p. 116285, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2022.116285.
- [5] J. Rockström, J. F. Donges, I. Fetzer, M. A. Martin, L. Wang-Erlandsson, and K. Richardson, "Planetary Boundaries guide humanity's future on Earth," *Nature Reviews Earth & Environment* 2024 5:11, vol. 5, no. 11, pp. 773–788, Nov. 2024, doi: 10.1038/s43017-024-00597-z.
- [6] K. Ciahotný, L. Melenová, H. Jirglová, O. Pachtová, M. Kočířík, and M. Eić, "Removal of ammonia from waste air streams with clinoptilolite tuff in its natural and treated forms," *Adsorption*, vol. 12, no. 3, pp. 219–226, 2006, doi: 10.1007/s10450-006-0148-x.
- [7] T. J. Bandoz and C. Petit, "On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds," *J Colloid Interface Sci*, vol. 338, no. 2, pp. 329–345, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.039.
- [8] L. J. Zhao, Lingying; Manuzon, Roderick; Hadlocon, "Emisiones de amoníaco en las operaciones de alimentación animal y sus impactos | Ohioline." Accessed: May 15, 2025. [Online]. Available: <https://ohioline.osu.edu/factsheet/AEX-723.1>
- [9] C. C. Rodrigues, D. de Moraes Jr., S. W. da Nóbrega, and M. G. Barboza, "Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon," *Bioresour Technol*, vol. 98, no. 4, pp. 886–891, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.03.024.
- [10] J. Guo, W. S. Xu, Y. L. Chen, and A. C. Lua, "Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄," *J Colloid Interface Sci*, vol. 281, no. 2, pp. 285–290, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.101.

- [11] “La importancia de los fertilizantes en la agricultura moderna | Yara International.” Accessed: May 15, 2025. [Online]. Available: <https://www.yara.com/crop-nutrition/crop-and-agronomy-knowledge/why-is-fertilizer-important/>
- [12] Hannah Ritchie, “¿A cuántas personas alimenta el fertilizante sintético? - Nuestro Mundo en Datos.” Accessed: May 15, 2025. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/how-many-people-does-synthetic-fertilizer-feed#article-citation>
- [13] M. Á. Márquez, M. Salas, and M. Fernández, “Proceso Haber-Bosch para la producción de amoníaco,” pp. 4–6.
- [14] “Producción mundial de amoníaco en 2024 | Statista.” Accessed: May 16, 2025. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1266378/global-ammonia-production/>
- [15] A. Cabello, S. Odón, T. Herrera, and J. Alarcón, *Guía de las mejores técnicas disponibles para reducir el impacto ambiental de la ganadería*. 2017. [Online]. Available: https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/temas/ganaderia-y-medio-ambiente/mejorestecnicasdisponiblesparareducirelimpactoambientaldelaganaderia_tcm30-436663.pdf
- [16] M. C. Hatzell, “The Colors of Ammonia,” *ACS Energy Lett*, vol. 9, no. 6, pp. 2920–2921, Jun. 2024, doi: 10.1021/ACSENERGYLETT.4C01391/ASSET/IMAGES/LARGE/NZ4C01391_0001.JPEG.
- [17] “Emisiones de amoníaco procedentes de la agricultura y otras fuentes (Indicador) | Cuadros de indicadores europeos de contaminación cero.” Accessed: Jul. 03, 2025. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/en/european-zero-pollution-dashboards/indicators/ammonia-emissions-from-agriculture-and-other-sources-indicator>
- [18] M. A. Bittman, S., Dedina, M., Howard C.M., Oenema, O., Sutton, *Options for Ammonia Mitigation*. 2014.
- [19] “Reducción de las emisiones de amoníaco en las explotaciones lecheras del Reino Unido | AHDB.” Accessed: Jul. 03, 2025. [Online]. Available: <https://ahdb.org.uk/knowledge-library/reducing-ammonia-emissions-in-uk-dairy-housing>
- [20] “Cinco maneras de reducir las emisiones de amoníaco para los productores lecheros | AHDB.” Accessed: May 18, 2025. [Online]. Available: <https://ahdb.org.uk/knowledge-library/five-ways-to-reduce-ammonia-emissions-for-dairy-farmers>
- [21] J. A. Garza-Reyes, “Table of Contents Table of Contents مصاحبه دكتوری از سیرتا پیاز,” *European University Institute*, no. 2, pp. 2–5, 2012,

- [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0679&from=PT%0Ahttp://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52012PC0011:pt:NOT>
- [22] G. Castellar-Ortega *et al.*, “Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca,” *Rev MVZ Cordoba*, vol. 24, no. 2, pp. 7231–7238, 2019, doi: 10.21897/RMVZ.1700.
- [23] J. Pau Gamarra, *Equilibrio de adsorción de mezclas gaseosas en tamices moleculares*. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2002. Accessed: Apr. 24, 2025. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.14352/61388>
- [24] M. Seredych and T. J. Bandoz, “Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: Role of surface chemistry and structure,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 43, pp. 15596–15604, Nov. 2007, doi: 10.1021/JP0735785/ASSET/IMAGES/LARGE/JP0735785F3.JPEG.
- [25] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M. J. Sanchez-Montero, and C. Izquierdo, “Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 202, no. C, pp. 277–296, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2014.08.019.
- [26] W. Bai *et al.*, “Rice husk-based adsorbents for removing ammonia: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, p. 105793, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105793.
- [27] “Repulsión de pares electrónicos de capa de valencia, RPECV | Quimitube.” Accessed: Jul. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.quimitube.com/videos/modelo-de-repulsion-de-los-pares-electronicos-de-la-capa-de-valencia-rpecv/>
- [28] F. Zhu, Z. Wang, J. Huang, W. Hu, D. Xie, and Y. Qiao, “Efficient adsorption of ammonia on activated carbon from hydrochar of pomelo peel at room temperature: Role of chemical components in feedstock,” *J Clean Prod*, vol. 406, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137076.
- [29] L. Z. Lee and M. A. Ahmad Zaini, “Metal chloride salts in the preparation of activated carbon and their hazardous outlook,” *Desalination Water Treat*, vol. 57, no. 34, pp. 16078–16085, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1077348.
- [30] O. Vaittinen, M. Metsälä, L. Halonen, S. Persijn, D. Leuenberger, and B. Niederhauser, “Effect of moisture on the adsorption of ammonia,” *Appl Phys B*, vol. 124, no. 9, pp. 1–19, 2018, doi: 10.1007/s00340-018-7054-2.
- [31] S. Wang, G. yeong Kim, H. Nam, and K. W. Nam, “Ammonia gas adsorption study using copper impregnated on mesoporous activated

- carbon from seaweed waste for indoor air purification,” *Build Environ*, vol. 261, p. 111737, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.BUILDENV.2024.111737.
- [32] V. Ferrer, M. Flores, H. Grandón, N. Escalona, and C. Segura, “Ammonia Removal in Activated Carbons Prepared from Olive Oil Industry Waste,” *Article J. Braz. Chem. Soc*, vol. 34, no. 2, pp. 287–301, 2023, doi: 10.21577/0103-5053.20220107.
- [33] M. Aladrén Novella, S. Izquierdo Estallo, and M. I. Fonts Amador, “Efecto de la activación química de carbones activos sobre la adsorción de amoníaco en fase gas.,” *Universidad de Zaragoza*, p. 66, 2024, [Online]. Available: <https://zaguan.unizar.es/record/112622/files/TAZ-TFG-2022-641.pdf>
- [34] D. Angin, E. Altintig, and T. E. Köse, “Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation,” *Bioresour Technol*, vol. 148, pp. 542–549, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.08.164.
- [35] Pardo, “Adsorción,” *Conceptos*, pp. 5–20, 2001, [Online]. Available: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf>
- [36] F. Biliás *et al.*, “Glossary of terms used in biochar research (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 96, no. 11, pp. 1541–1572, 2024, doi: 10.1515/pac-2021-0106.
- [37] N. A. M. Barakat, O. M. Irfan, and H. M. Moustafa, “H₃PO₄/KOH Activation Agent for High Performance Rice Husk Activated Carbon Electrode in Acidic Media Supercapacitors,” *Molecules*, vol. 28, no. 1, 2023, doi: 10.3390/molecules28010296.
- [38] I. Moulefera, F. J. García-Mateos, A. Benyoucef, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, “Effect of Co-solution of Carbon Precursor and Activating Agent on the Textural Properties of Highly Porous Activated Carbon Obtained by Chemical Activation of Lignin With H₃PO₄,” *Front Mater*, vol. 7, no. May, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00153.
- [39] D. Chen, J. Zhou, and Q. Zhang, “Effects of torrefaction on the pyrolysis behavior and bio-oil properties of rice husk by using TG-FTIR and Py-GC/MS,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 9, pp. 5857–5863, Sep. 2014, doi: 10.1021/EF501189P.
- [40] X. Zou *et al.*, “In-depth understanding of the microscopic mechanism of biochar carbonaceous structures during thermochemical conversion: Pyrolysis, combustion and gasification,” *Fuel*, vol. 361, no. August 2023, 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130732.
- [41] N. Gil-Lalaguna *et al.*, “CO₂ adsorption on pyrolysis char from protein-containing livestock waste: How do proteins affect?,” *Science of the Total Environment*, vol. 846, no. January, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157395.

- [42] María Teresa Izquierdo and Begoña Rubio, *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón. Capítulo I. Carbones Activados*. 2014.
- [43] M. Enterría González, “Materiales de carbono micro-mesoporosos obtenidos mediante nanomoldeo,” Jul. 2013, Accessed: Aug. 20, 2025. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10651/20367>

7. Anexos

7.1. Procedimientos experimentales de caracterización

El procedimiento experimental llevado a cabo en este TFG se ha realizado en las instalaciones del edificio I+D de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA) de la Universidad de Zaragoza. El método experimental de pirólisis se realizó en la Nave 1 y algunos de los análisis de caracterización del carbón activo en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT). El resto de los análisis, tal y como se indica en el apartado 2.3, se llevaron a cabo en la Universidad de Málaga.

7.1.1. Procedimiento FTIR

El análisis FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) es una técnica analítica utilizada para la caracterización de materiales, especialmente en la identificación de grupos funcionales presentes en compuestos orgánicos e inorgánicos.

Esta técnica se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, midiendo la absorción de dicha radiación en función de la frecuencia. El resultado obtenido es una representación de la transmitancia o absorbancia en función del número de onda. Así, como cada enlace químico presenta una frecuencia de vibración característica, este análisis permite la identificación cualitativa de los grupos funcionales de la muestra.

El procedimiento que se ha llevado a cabo se puede dividir en cuatro pasos:

1. Preparación de la pastilla de KBr
2. Obtención del espectro de fondo
3. Preparación de la pastilla de muestra a analizar
4. Análisis de la muestra

El primer paso que realizar consiste en preparar una pastilla de KBr, triturando la muestra de bromuro de potasio hasta obtener una consistencia homogénea. Esto es importante ya que la homogeneidad de la pastilla y su adecuada compactación son factores clave para que la transparencia sea adecuada para la transmisión de luz infrarroja.

La muestra de KBr triturado se coloca en unos moldes, los cuales se someten, mediante una prensa hidráulica, a 2,5 Tn durante 2 minutos. Después la pastilla se retira del molde mediante un troquel y se coloca en el soporte de muestras que se introducirá en el espectrómetro.

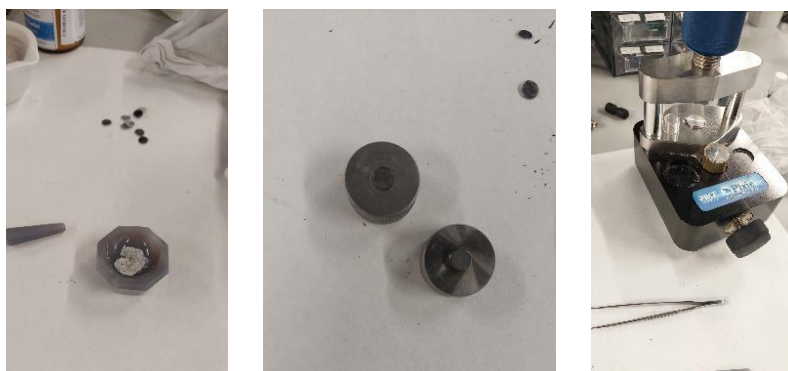


Figura A1.: muestra molida – muestra en moldes – prensa hidráulica

El registro de espectros se realiza en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Agilent Technologies, modelo Cary 600 Series. Se realiza en la región espectral de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 10 escaneos para cada uno. Los resultados se registrarán utilizando el Software Resolutions Pro.

Una vez obtenido el background con la pastilla de KBr, se pueden analizar las muestras.

Para cada muestra se prepara una pastilla de KBr con un 1 o 2% de muestra a analizar. La muestra debe estar triturada hasta polvo para asegurar una buena mezcla con el KBr y, así, obtener una mezcla homogénea. Se sigue el mismo procedimiento, con la misma prensa, que en el caso de la pastilla de KBr, ahora con la mezcla de muestra. Una vez obtenida la pastilla, transparente, se coloca en el espectrómetro y se analiza.

Como resultado, se obtiene un gráfico de absorbancia o transmitancia de luz infrarroja en el eje vertical frente a la frecuencia o longitud de onda en el eje horizontal. Si el resultado obtenido no es muy claro, se puede eliminar el ruido de los espectros para mejorar su forma.

7.1.2. Procedimiento para el Análisis elemental

El análisis experimental es una técnica de caracterización de materiales que permite determinar cuantitativamente la composición elemental de una muestra, en el caso de este TFG, se obtienen resultados de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Se ha utilizado un equipo CHN de la marca LECO. El equipo, automatizado, somete a la muestra a una combustión completa en presencia de una gas, en este caso oxígeno y aire, en un horno a una temperatura constante de 950 °C. Durante la combustión, los elementos presentes en la muestra se oxidan formando dióxido de carbono, vapor de agua, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. Estos gases se separan y cuantifican, mediante celdas de infrarrojos salvo los óxidos de azufre que se miden a través de un sensor de conductividad térmica, obteniendo así el porcentaje en peso de cada elemento respecto a la masa total de muestra analizada.

El primer paso es abrir las válvulas de oxígeno y aire hasta una presión de 3 bares en ambas. Es necesario realizar una comprobación de fugas para evitar errores con el equipo y en los resultados. Para que el horno alcance la temperatura de trabajo, 950 °C, se realizan análisis de "Blanco". Se harán tantos como sea necesario para alcanzar la temperatura deseada y que se estabilice el equipo, lo cual se comprueba obteniendo valores de área de N_2 muy similares.

Una vez el equipo alcanza la temperatura deseada y se ha estabilizado, se realizan las medidas patrón. En función de la concentración de cada elemento, resultados obtenidos en análisis anteriores, se seleccionó el método EDTA, cuyo patrón requiere de aproximadamente 86 g para cada análisis. Se realizan tantos análisis de patrón como sean necesarios para que la deriva sea óptima. Esta medida proporciona la divergencia entre el comportamiento esperado y el real del sistema, detectando errores a solucionar y así asegurar el buen funcionamiento del equipo.

Después, se preparan las muestras para analizar. Primero se molen hasta quedar como polvo y evitar que se rompa la capsula. Según el método seleccionado, se deben pesar en torno a 80 g de muestra por cada análisis. Si los resultados obtenidos no están dentro de los parámetros calibrados para dicho método, se modifica la cantidad añadida arriba o abajo. La muestra que analizar se coloca sobre una cápsula de estaño, la cual es altamente combustible y libera una gran cantidad de energía al quemarse, mejorando la combustión de la muestra sin interferir en la medición de los elementos de esta.

Una vez se analizan todas las muestras se cierran las válvulas de oxígeno y aire.

7.1.3. Procedimiento para análisis XPS

El análisis XPS detecta los fotoelectrones emitidos por la superficie de la muestra al ser expuestas a un haz de rayos X. Esto permite obtener la concentración atómica de los elementos presentes en la superficie, a excepción del hidrógeno y helio, con una profundidad de análisis entre 3 y 10 nm. Además, informa del estado químico de los elementos presentes, pudiendo estudiarse las capas más profundas por decapado de la superficie con Ar⁺.

Esta técnica permite detectar elementos con concentraciones mínimas del 0,1%, alcanzando una precisión de entre 5 y 10% en su cuantificación. El área de muestreo puede variar entre 15 y 1000 μm de diámetro.

Para el procedimiento experimental se coloca el carbón activado, molido, en una cámara de ultra vacío en la que se irradian los rayos X de alta energía. Así, los electrones de la muestra emiten los fotoelectrones al excitarse, los cuales son detectados. Se mide su energía cinética a partir de la cinética medida y la energía de los rayos X incidentes, con ella, se calcula la energía de enlace. Según los diferentes elementos presentes en la superficie de la muestra, se obtendrá una energía de enlace característica.

El análisis se ha realizado en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas en el edificio I+D del Campus Río Ebro de la Universidad de Zaragoza. Los parámetros utilizados para los experimentos son:

Tabla A1.: Parámetros para el análisis XPS.

X RaySource	Mono Al K α 120 W (8mA/15kV)
Base Pressure	Low 10^{-9} Torr
Analysis area	700x300 μm
Pass Energy / step	Wide: 160 eV/1000 meV Regions: 20 eV/100 meV
Ion milling	No
Charge neutralizer	ON

7.2. Resultados de caracterización: variación de área y volumen de poros.

En las siguientes figuras se representa la variación del área y volumen de los poros en función del ancho de estos mediante los resultados obtenidos en el análisis BET realizado en la Universidad de Málaga.

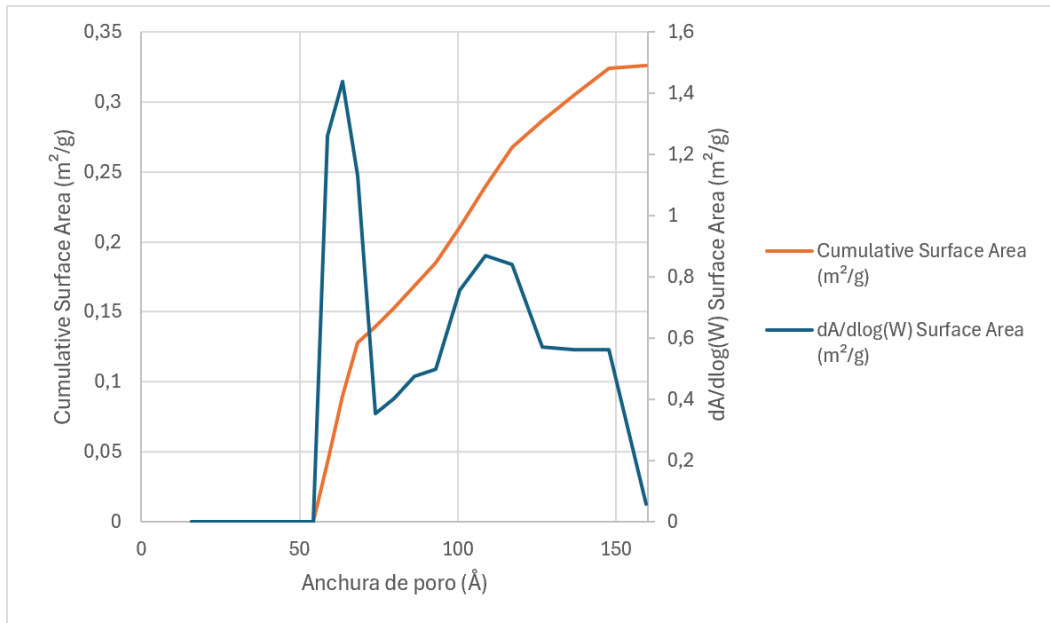


Figura A2.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para $H_3PO_4_{350}$

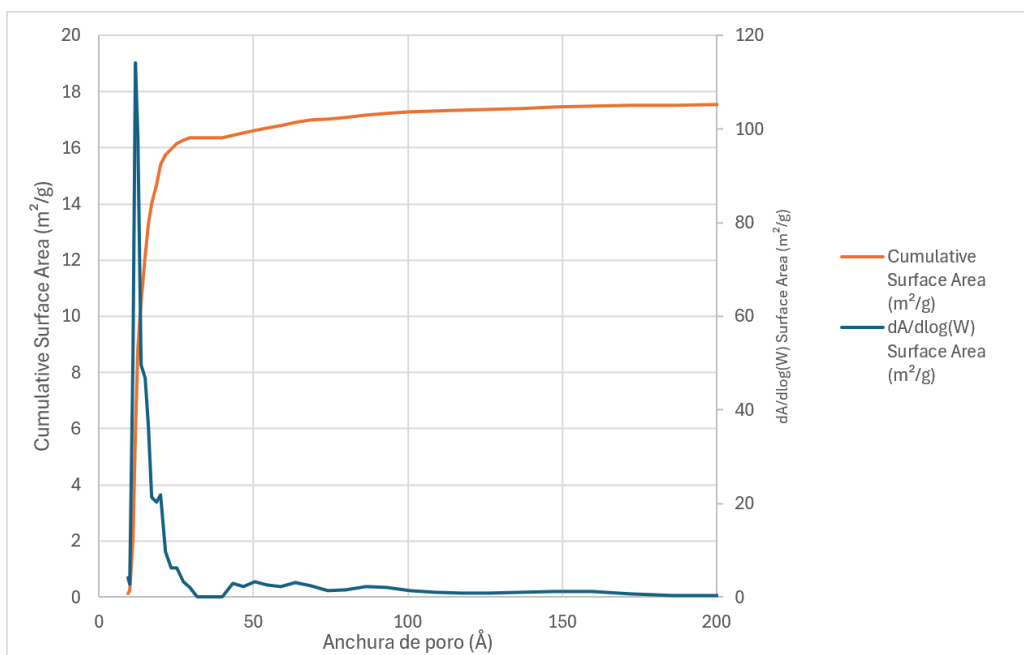


Figura A3.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para $H_3PO_4_{350_HCl}$

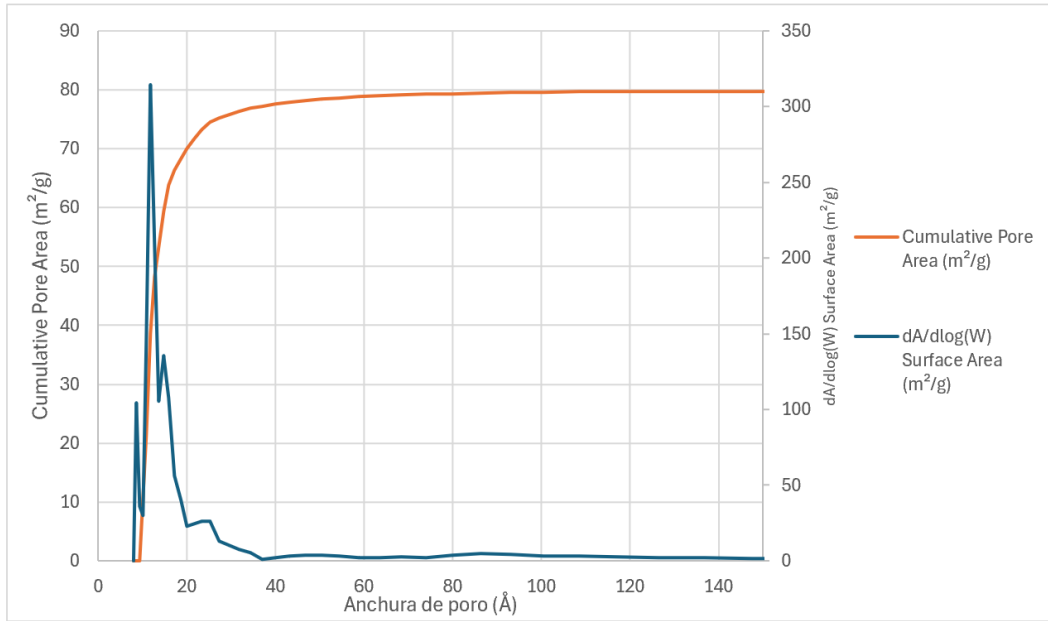


Figura A4.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para $H_3PO_4_{350_H_2O}$

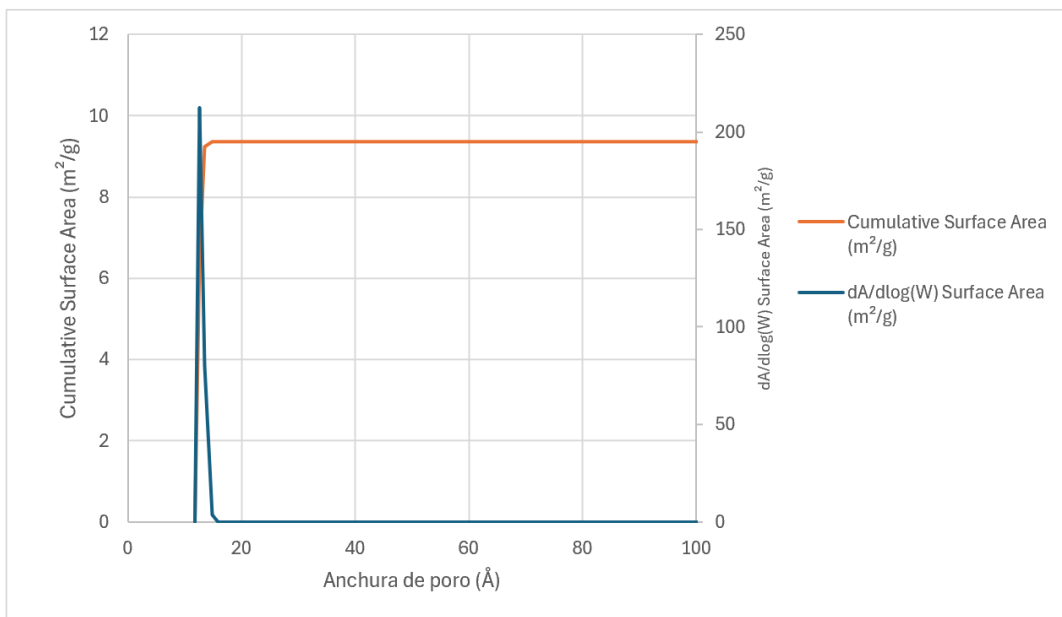


Figura A5.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para $H_3PO_4_{750}$

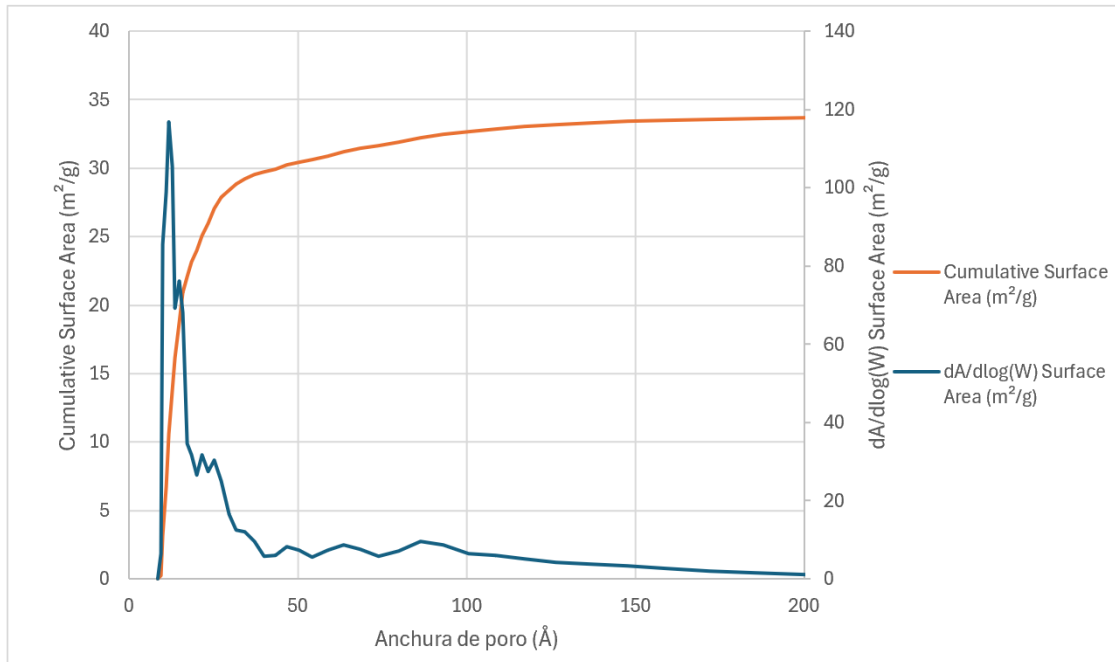


Figura A6.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para H₃PO₄_750_HCl

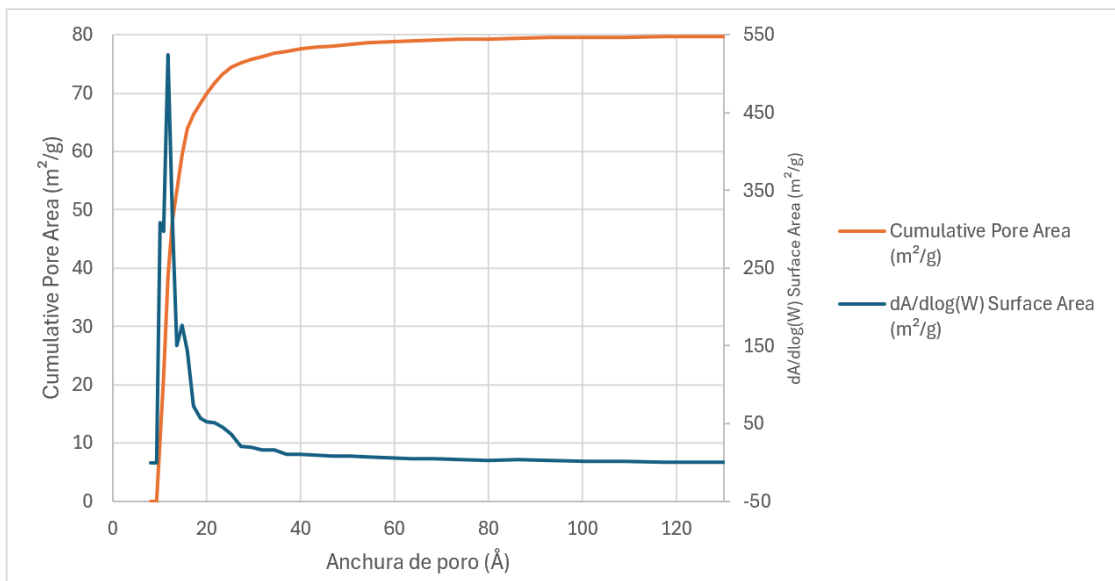


Figura A7.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para H₃PO₄_750_H₂O

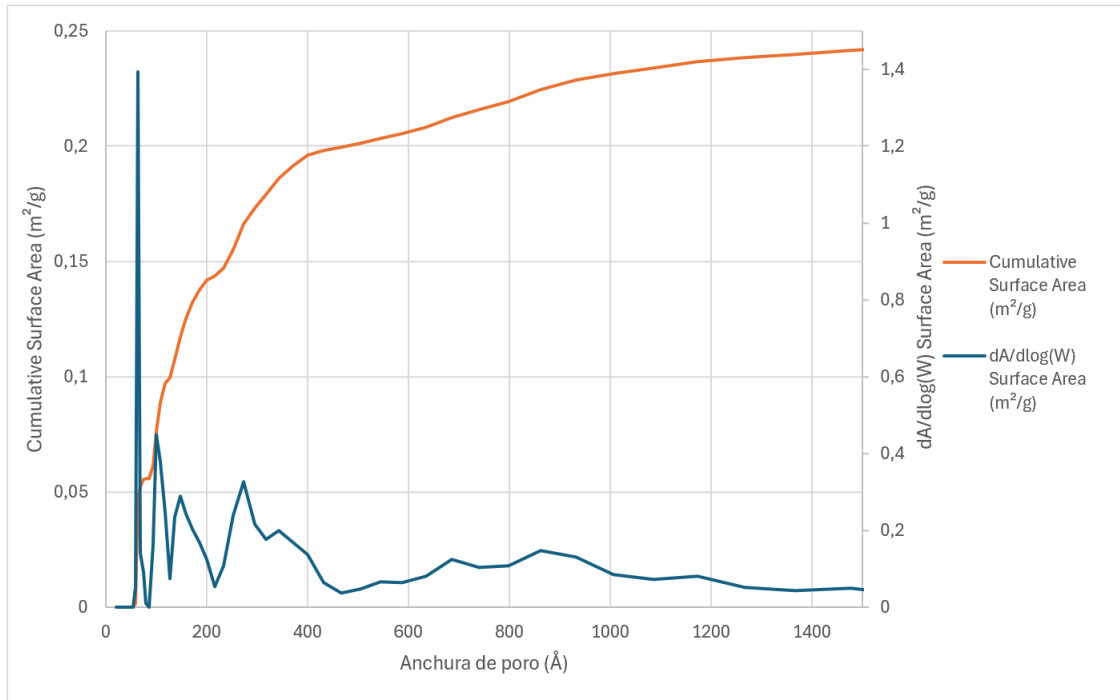


Figura A8.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para KOH_500

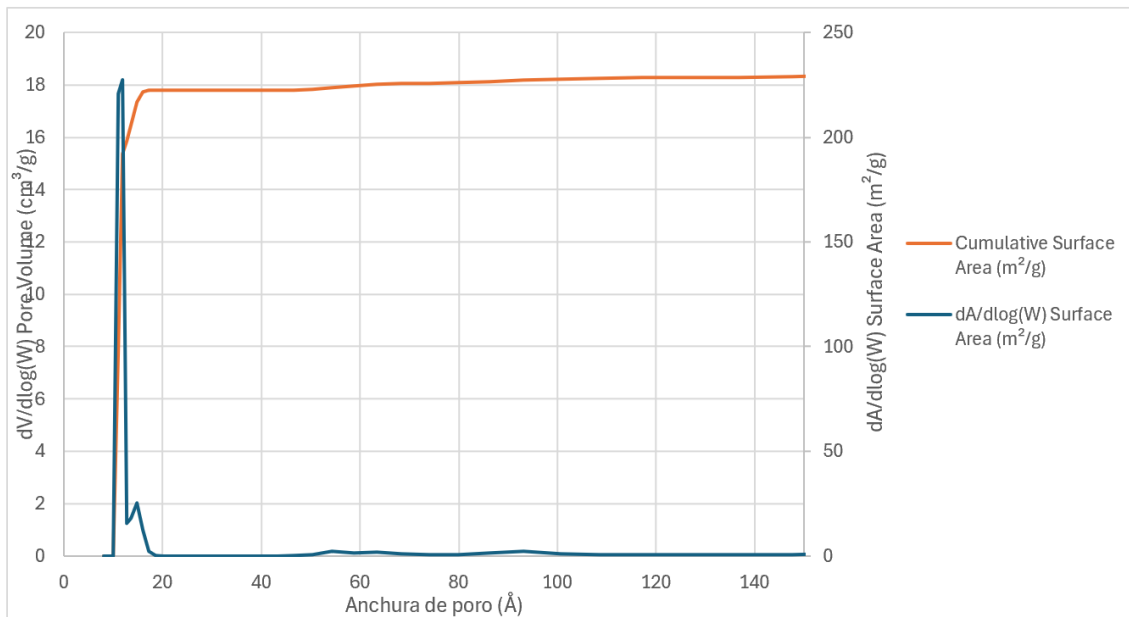


Figura A9.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para KOH_750

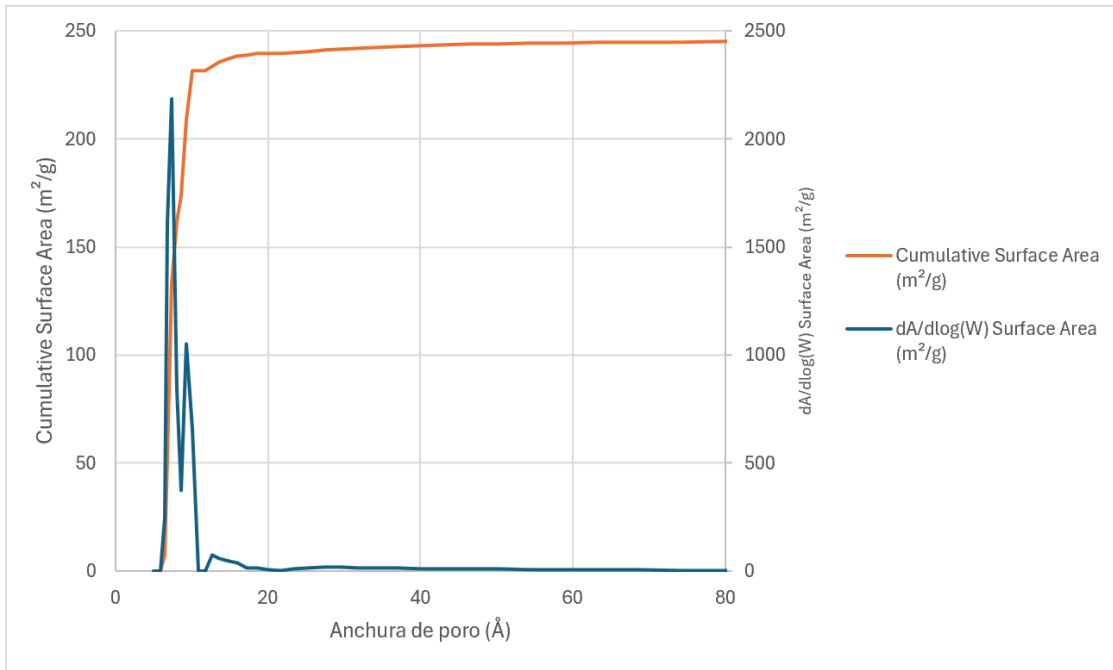


Figura A10.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para ZnCl₂_750

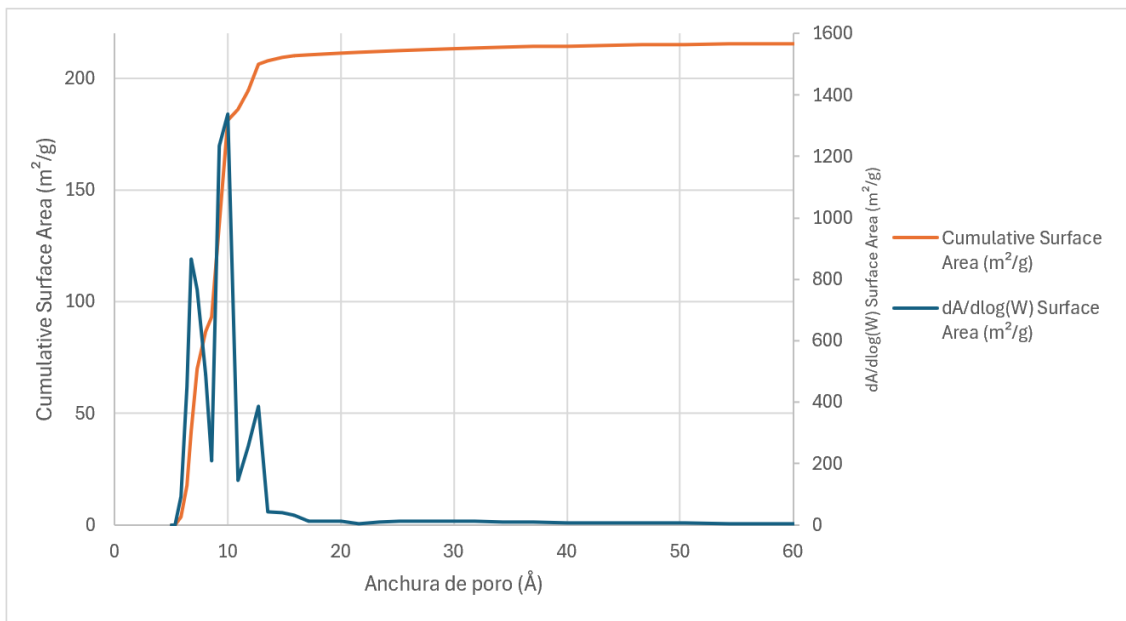


Figura A11.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para ZnCl₂_750_HCl

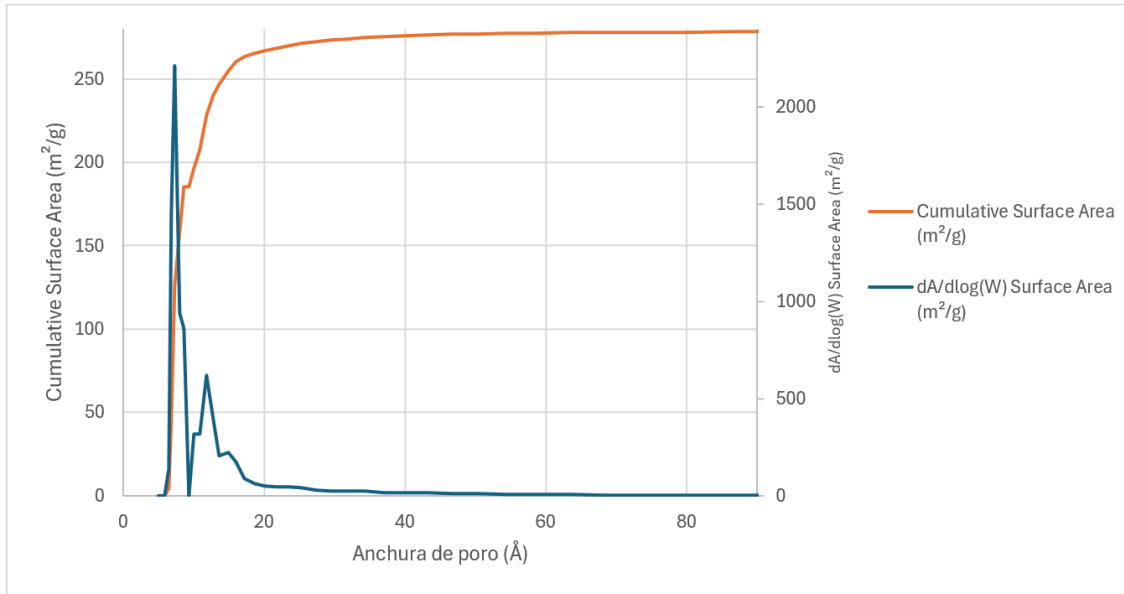


Figura A12.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para ZnCl₂_750_H₂O

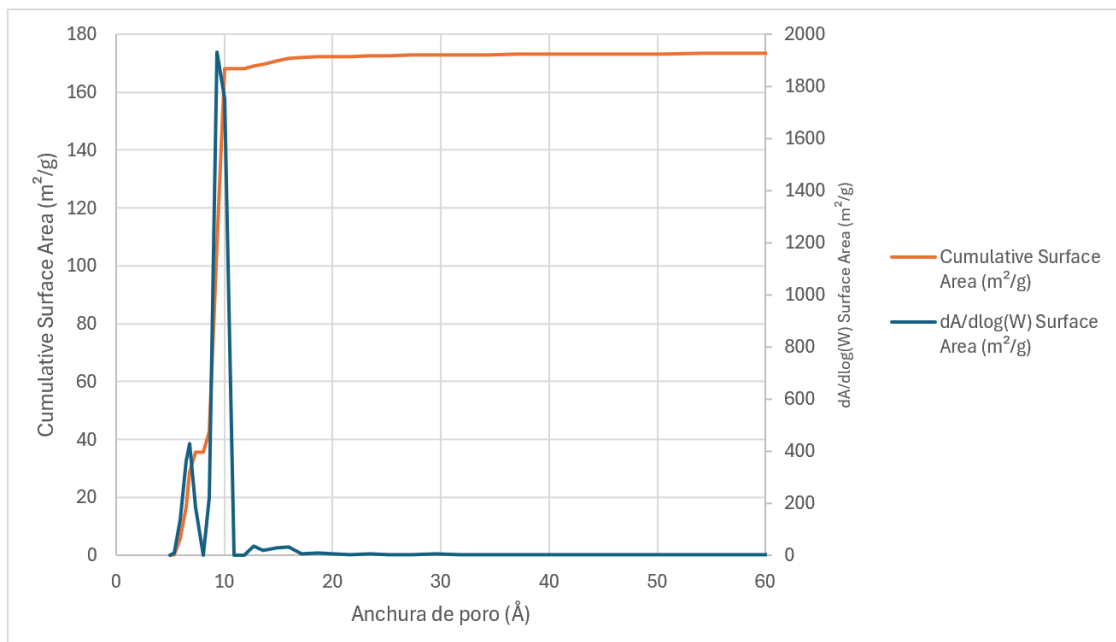


Figura A13.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para MgCl₂_750

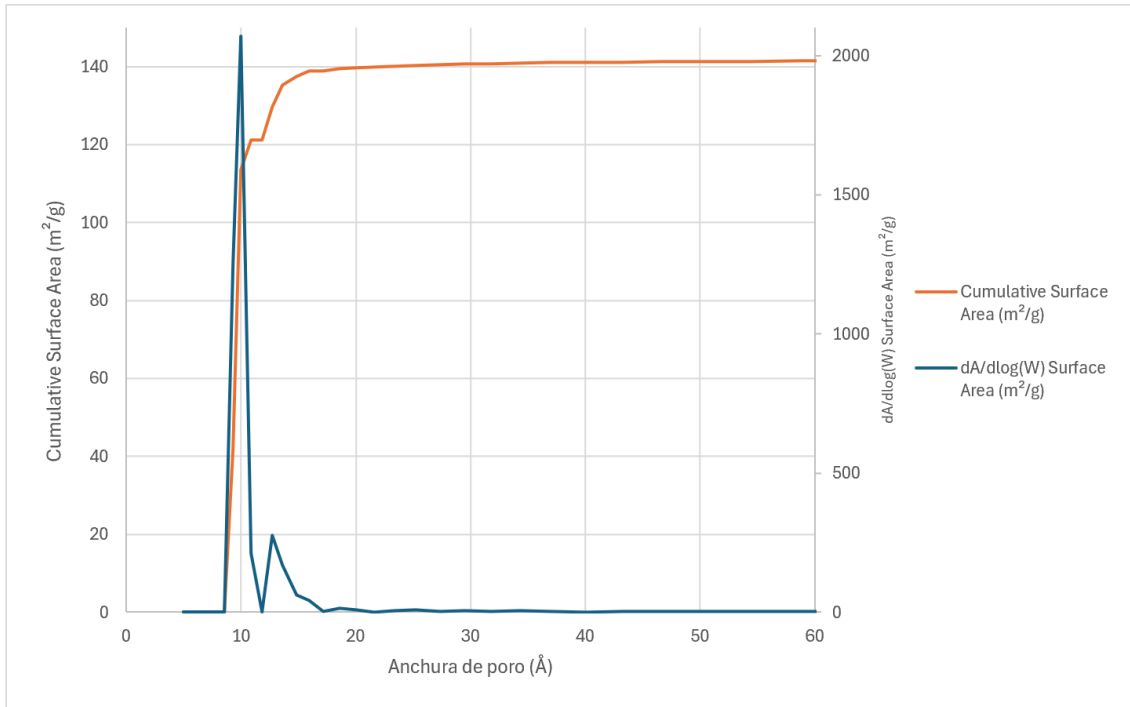


Figura A14.: variación de área superficial y área superficial acumulada frente a su anchura para MgCl₂_750_HCl

7.3. Resultados de caracterización: espectros de alta resolución para XPS.

En las siguientes Figuras se muestran los espectros XPS para los carbones activos.

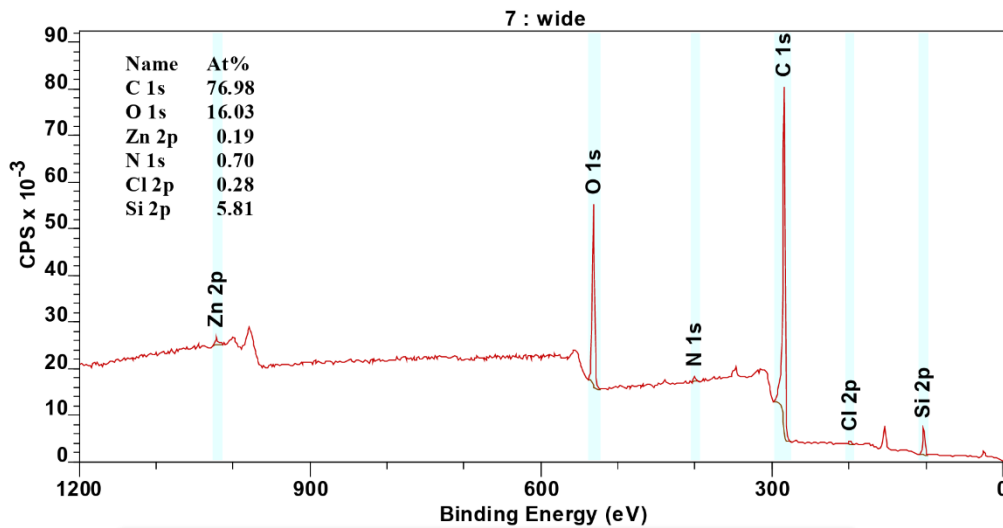


Figura A15.: espectro XPS para Blanco_750

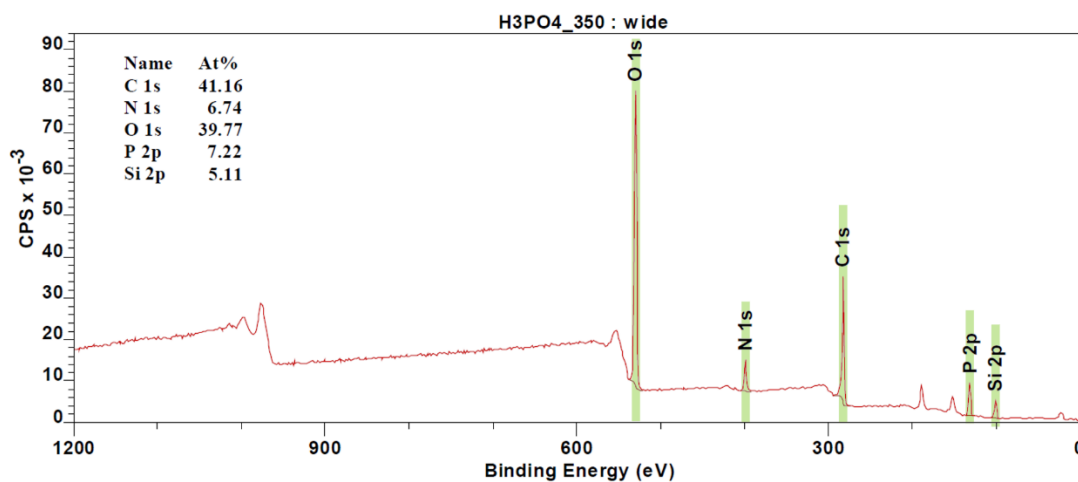


Figura A16.: espectro XPS para $H_3PO_4_{350_NH_3}$

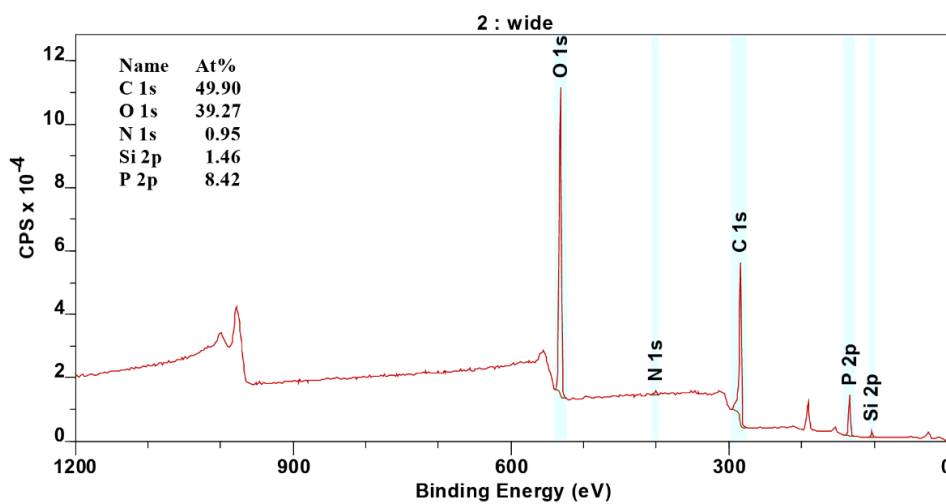


Figura A17.: espectro XPS para $H_3PO_4_{750}$

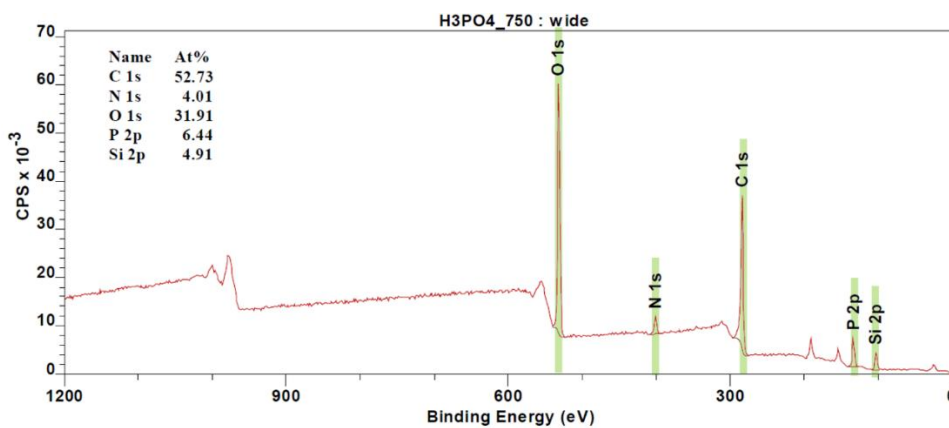


Figura A18.: espectro XPS para $H_3PO_4_{750_NH_3}$

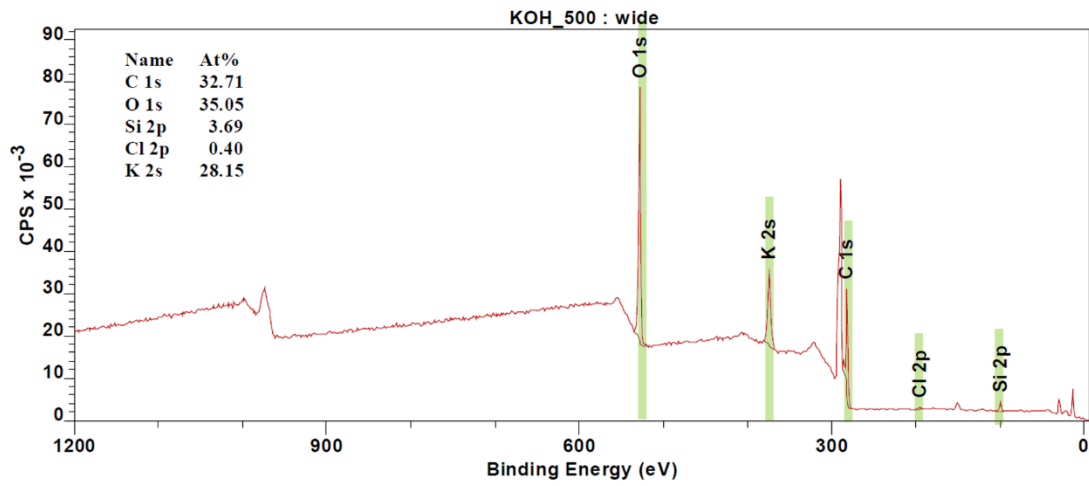


Figura A19.: espectro XPS para KOH_500_NH₃

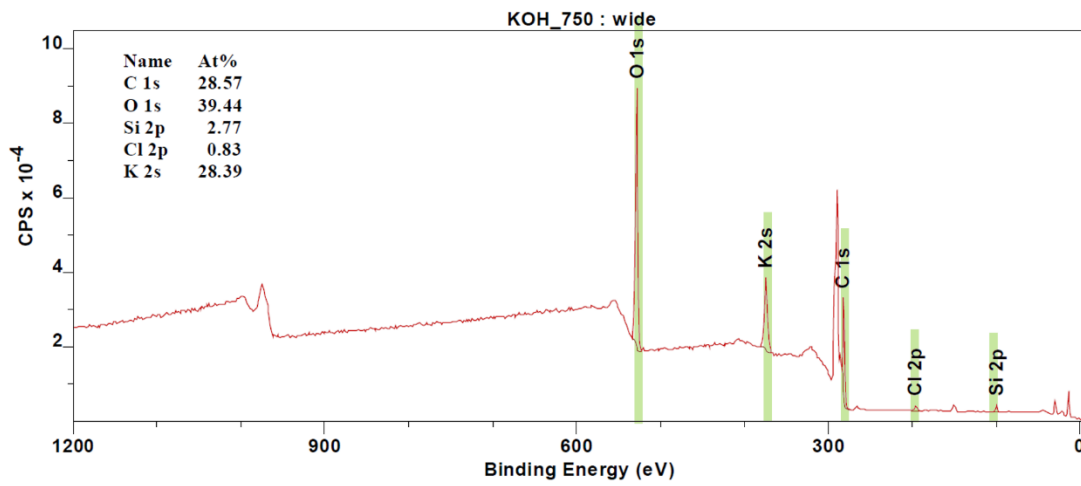


Figura A20.: espectro XPS para KOH_750_NH₃

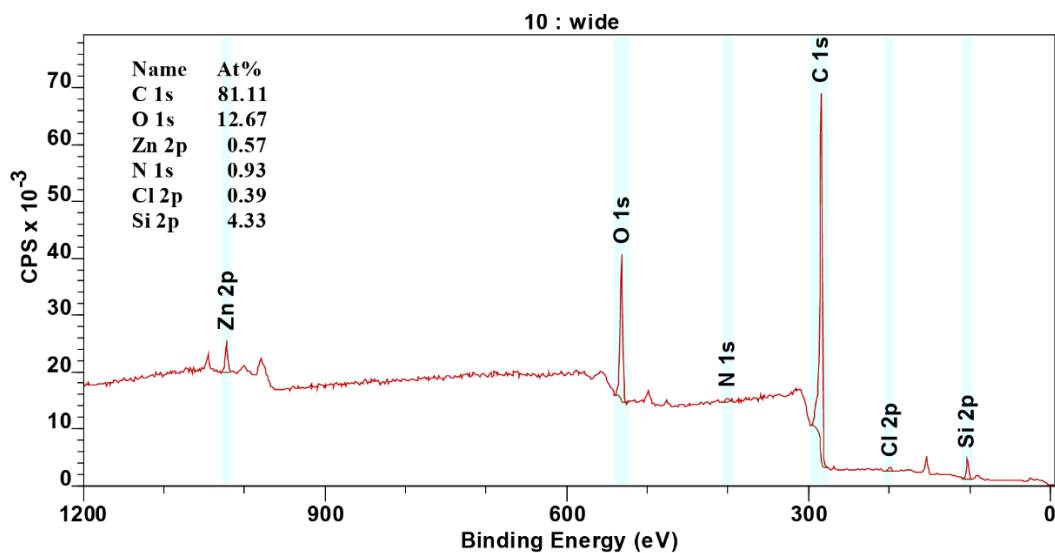


Figura A21.: espectro XPS para ZnCl₂_750

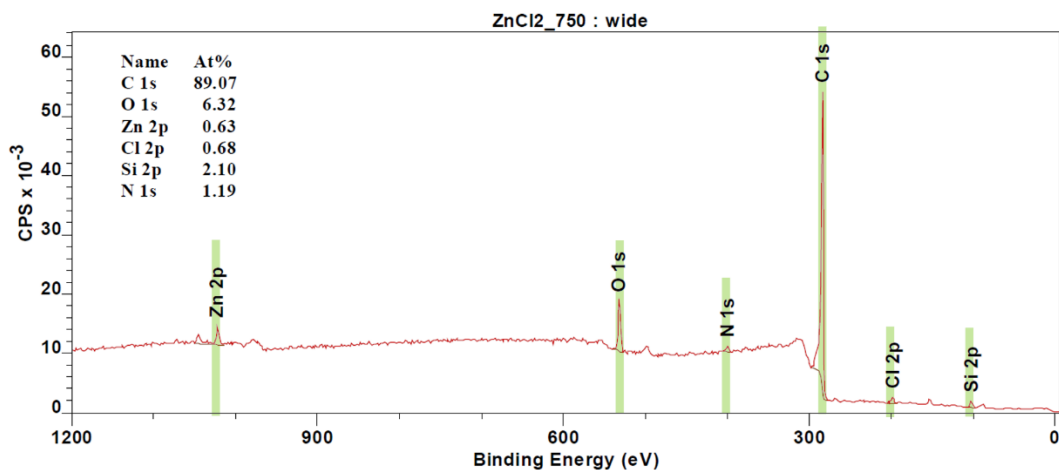


Figura A22.: espectro XPS para $ZnCl_2$ _750_ NH_3

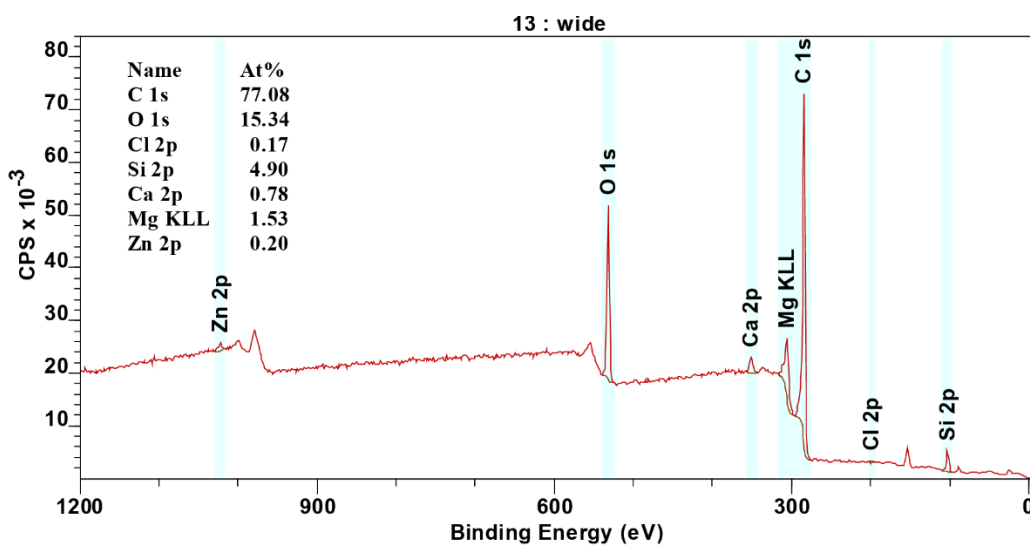


Figura A23.: espectro XPS para $MgCl_2$ _750

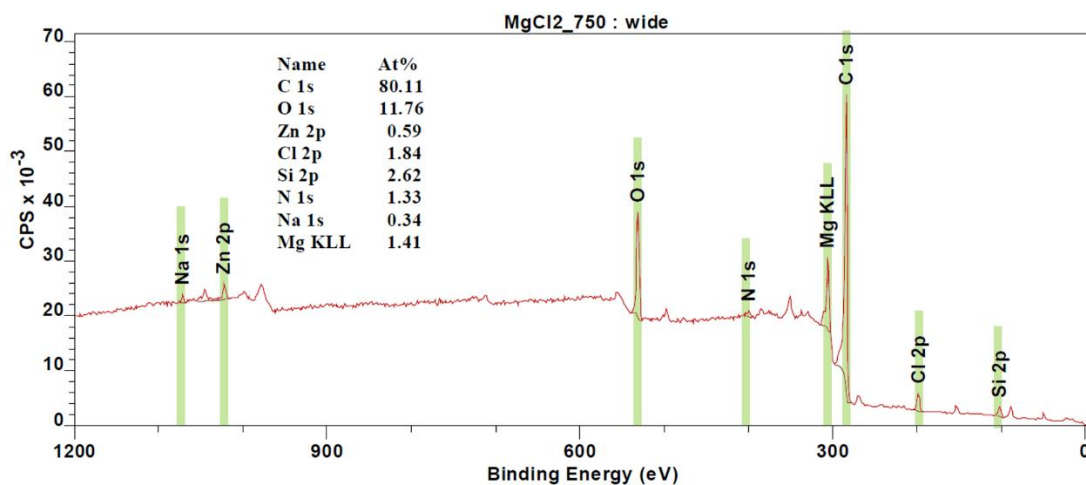


Figura A24.: espectro XPS para $MgCl_2$ _750_ NH_3

En las siguientes Figuras se muestran los espectros de alta resolución en las muestras analizadas mediante XPS.

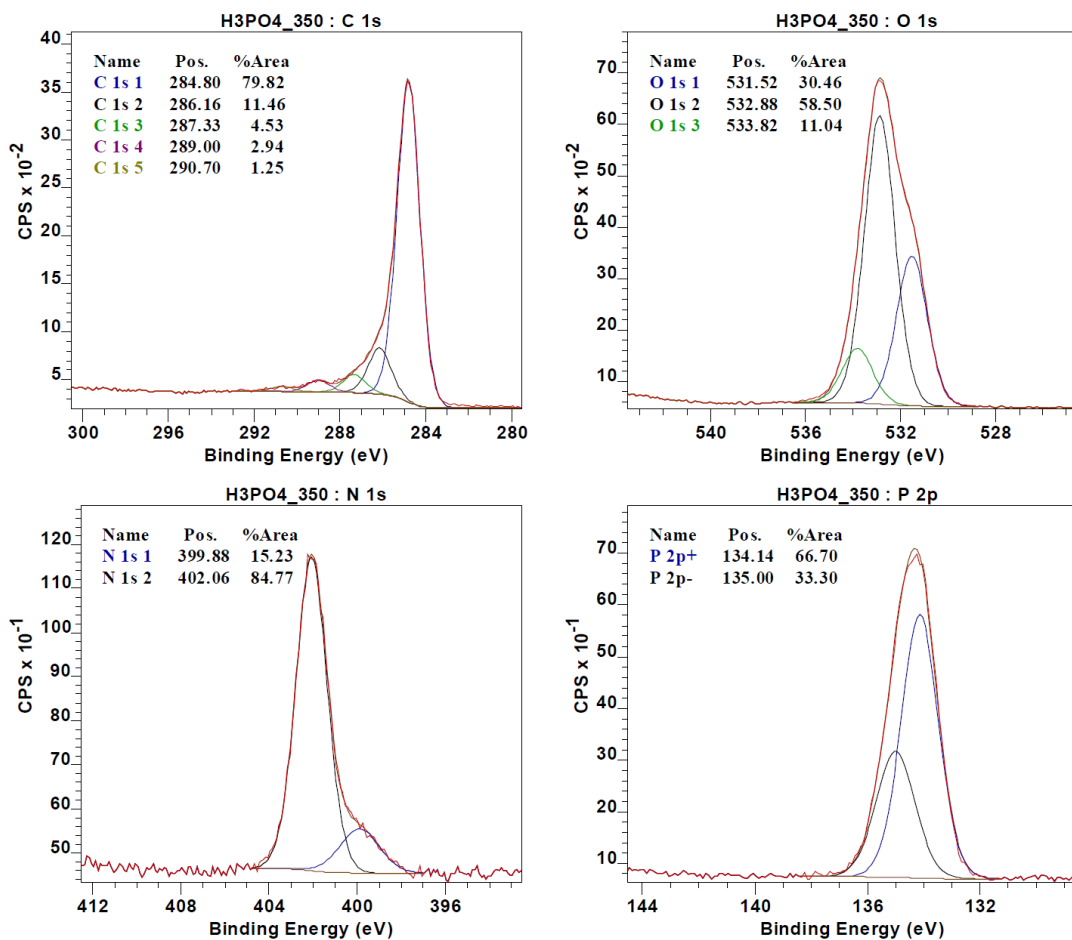


Figura A25.: espectro de alta resolución XPS en H_3PO_4 _350_ NH_3

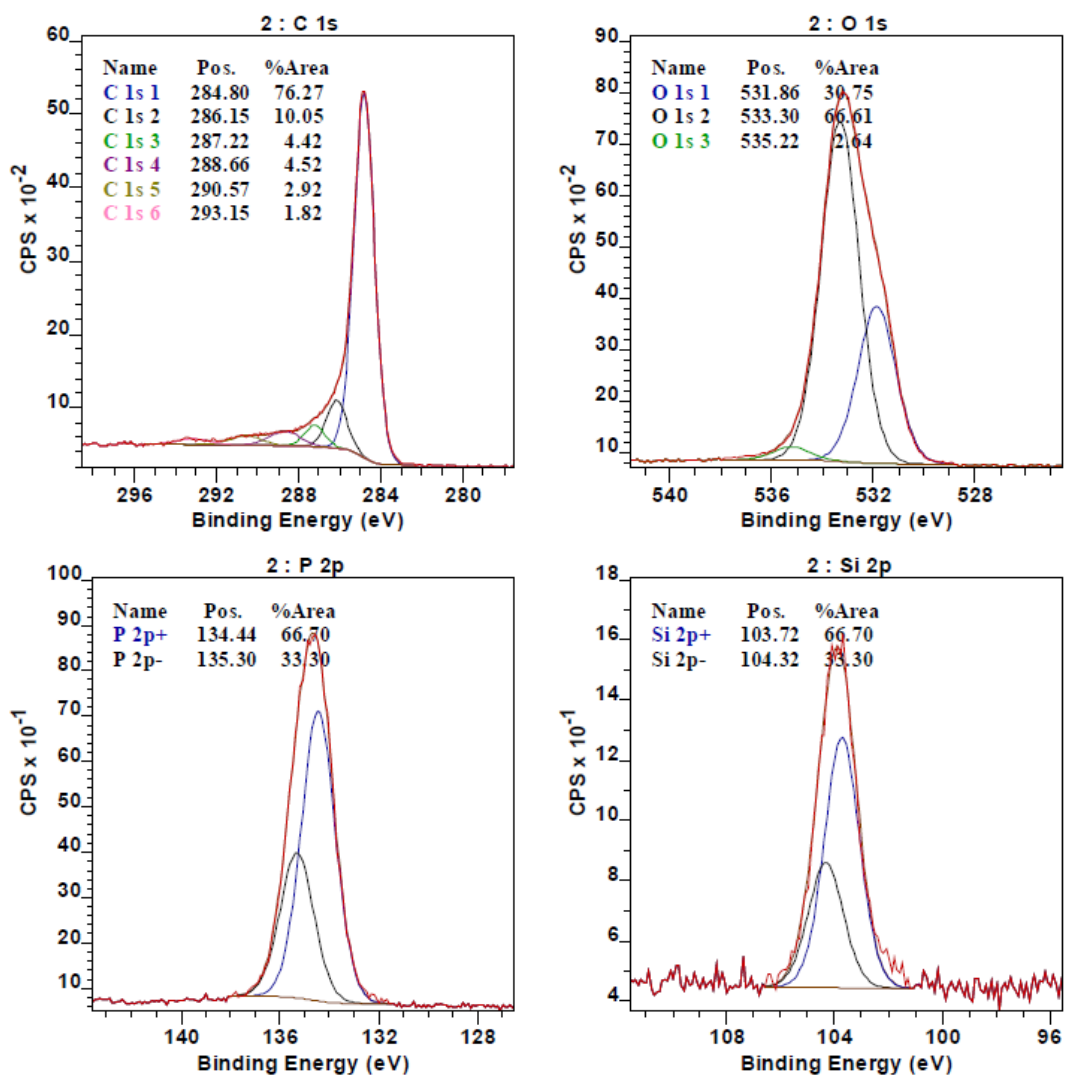


Figura A26.: espectro de alta resolución XPS en H₃PO₄_750

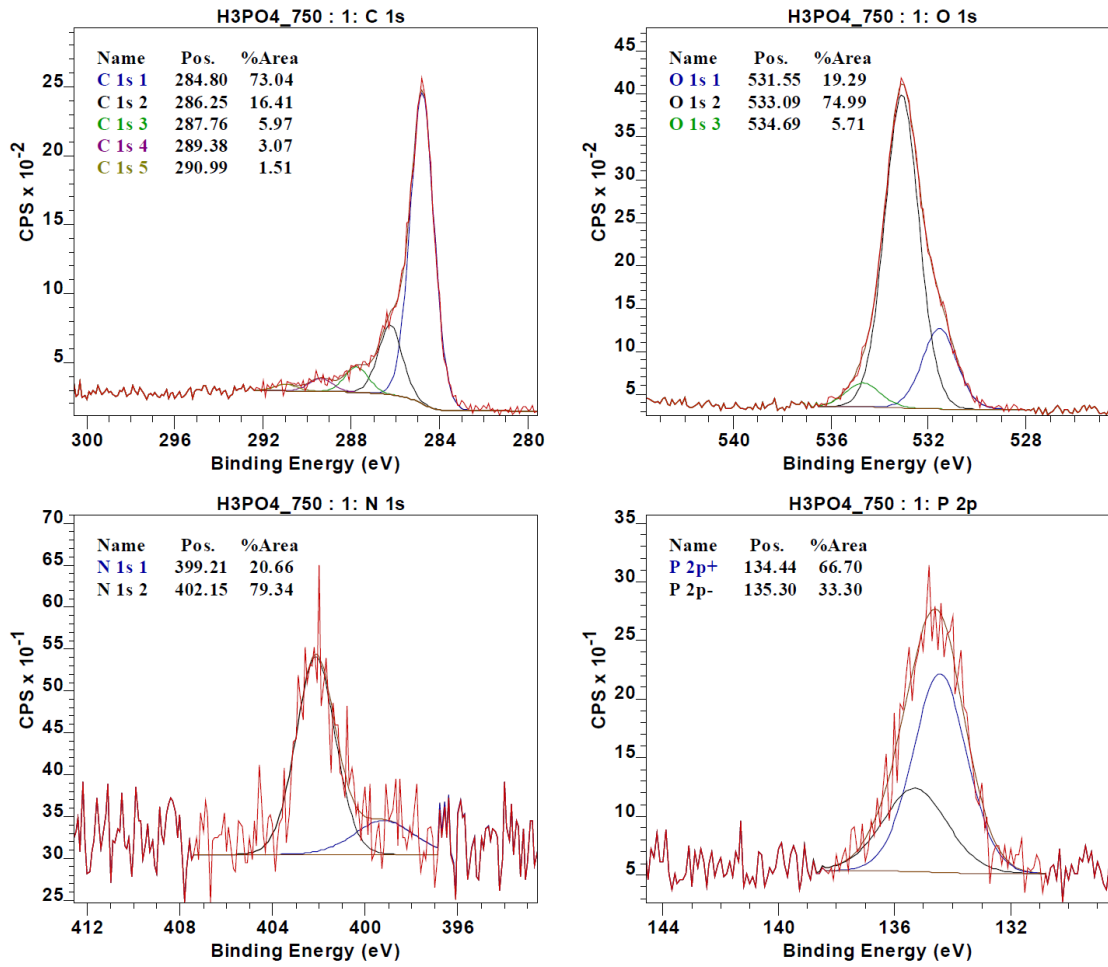


Figura A27.: espectro de alta resolución XPS en H_3PO_4 _750_ NH_3

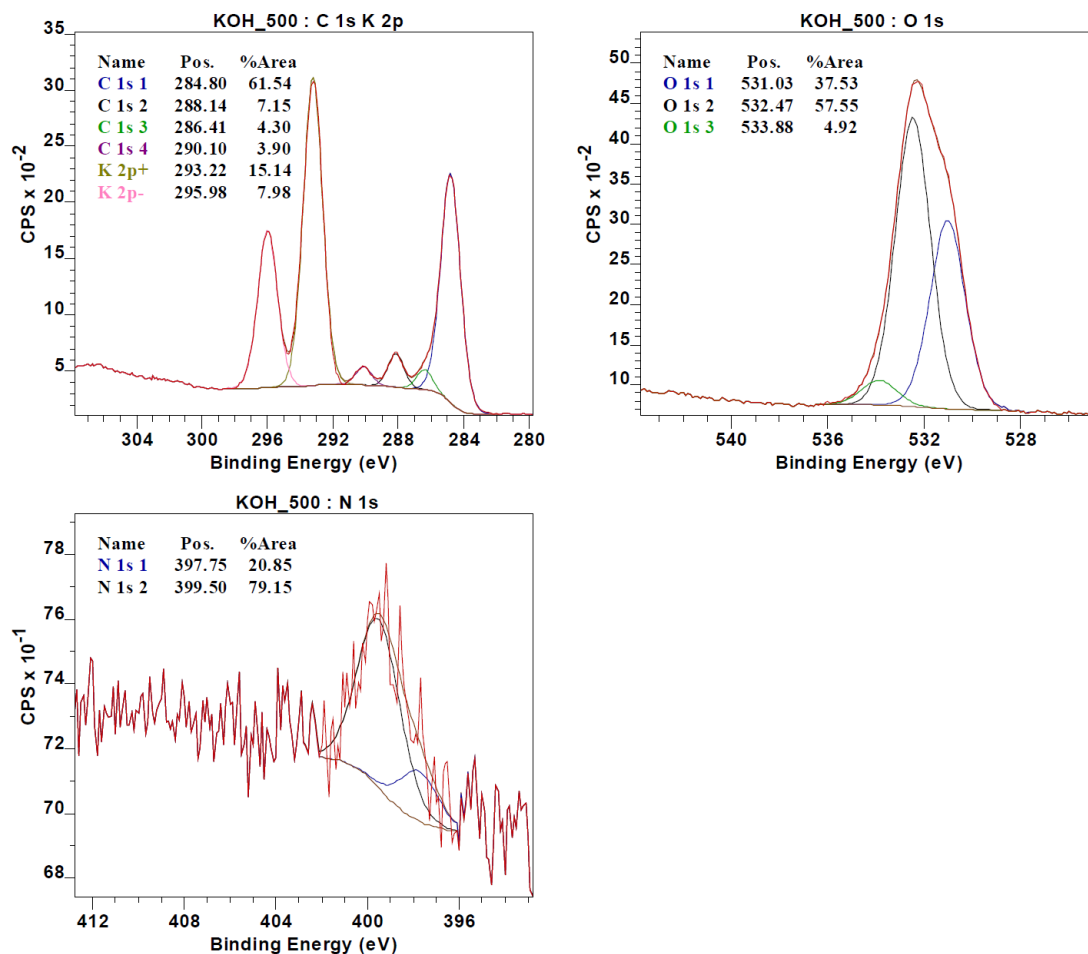


Figura A28.: espectro de alta resolución XPS en KOH_500_NH₃

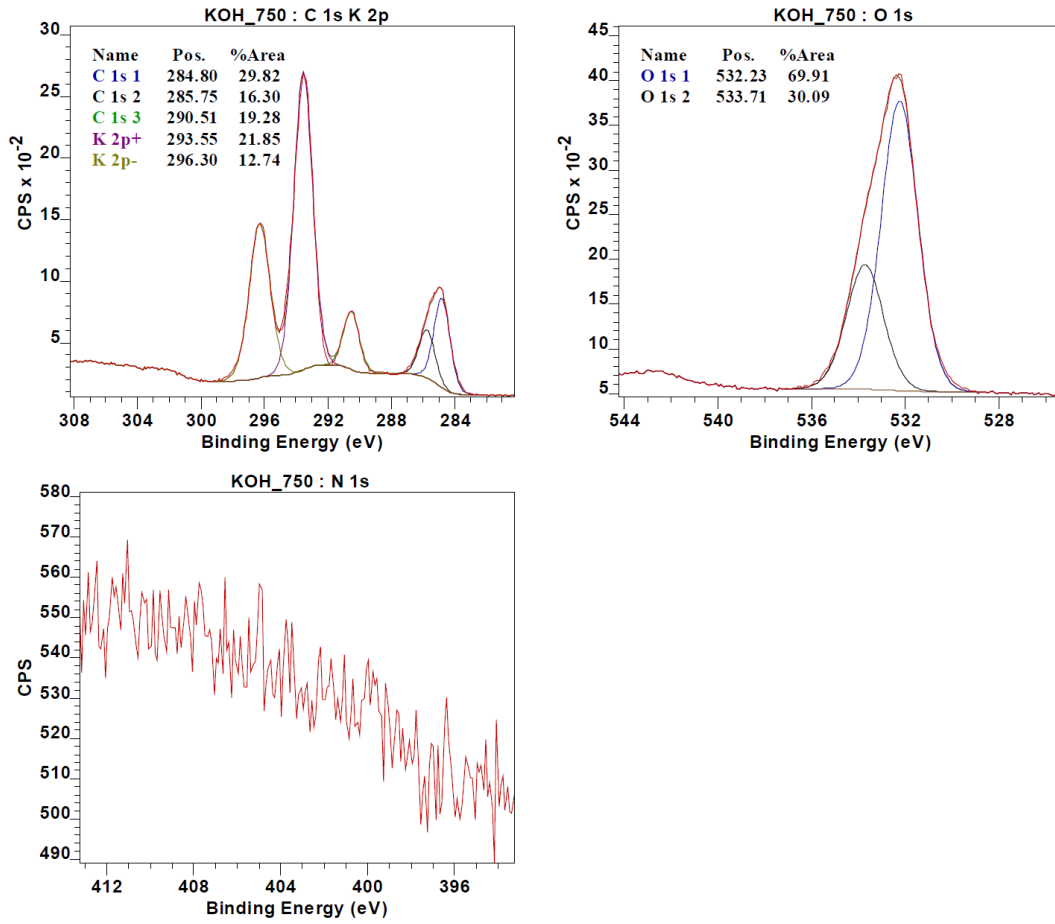


Figura A29.: espectro de alta resolución XPS en KOH_750_NH₃

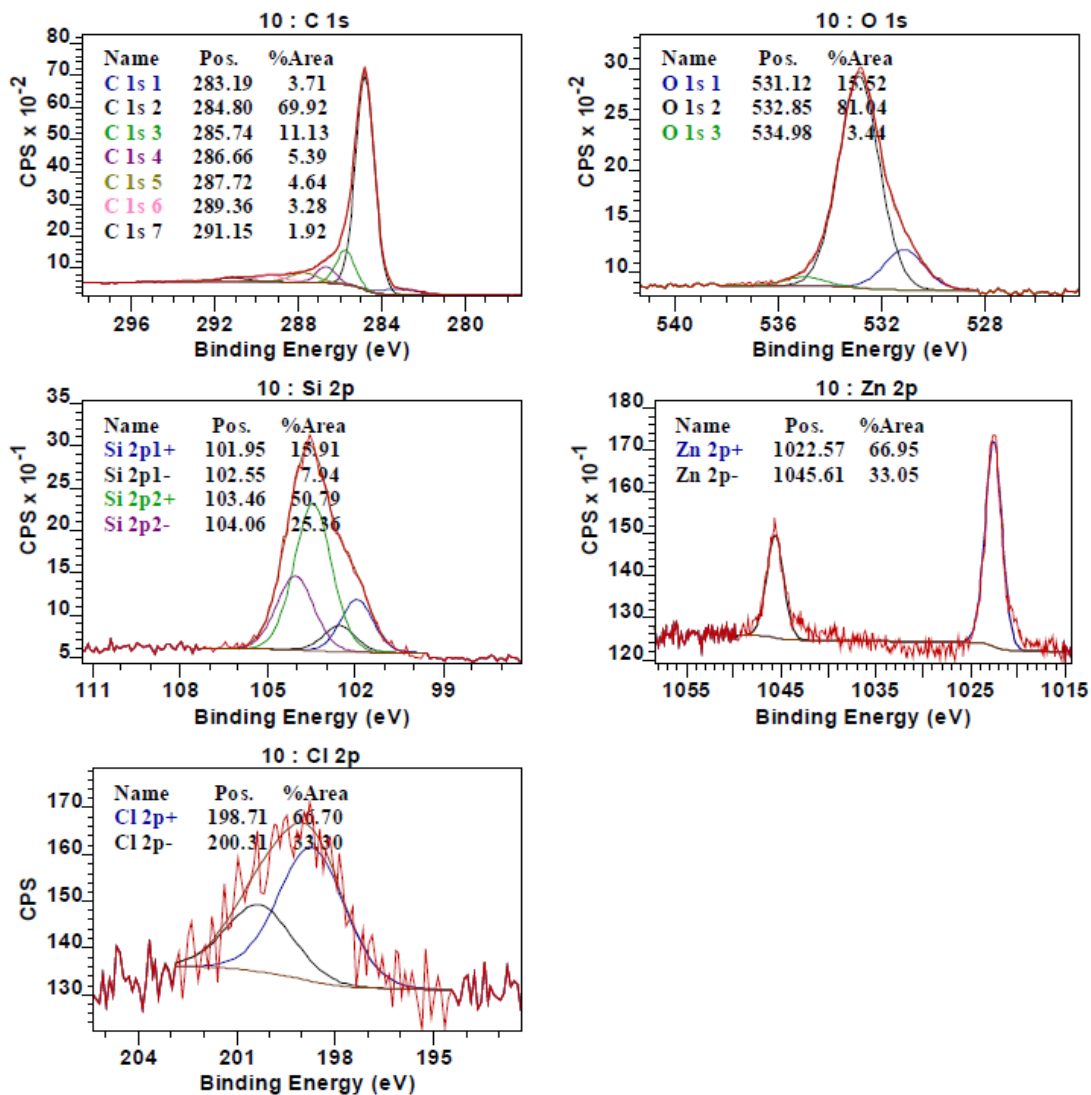


Figura A30.: espectro de alta resolución XPS en ZnCl₂_750

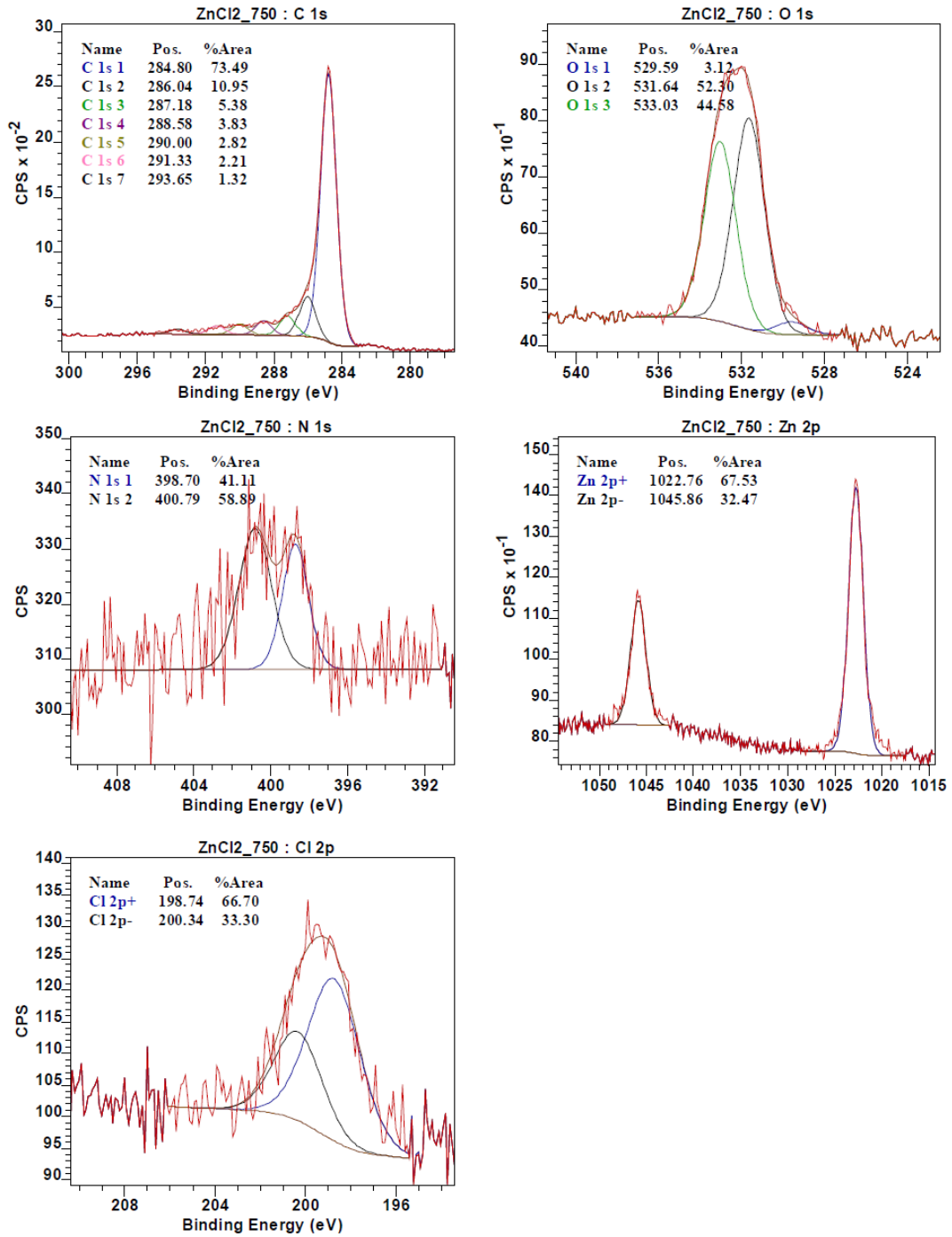


Figura A31.: espectro de alta resolución XPS en ZnCl₂_750_NH₃

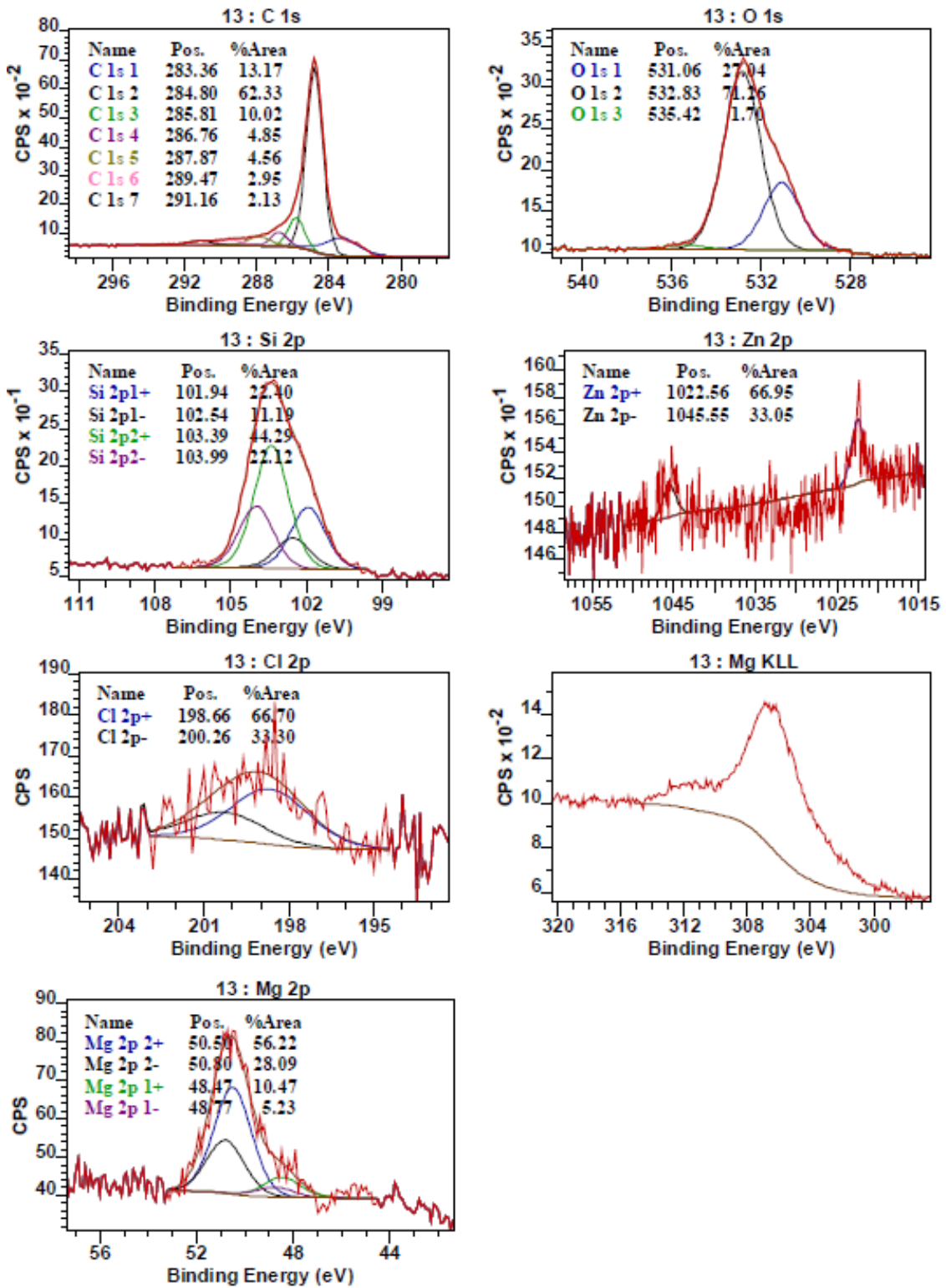


Figura A32.: espectro de alta resolución XPS en MgCl₂_750

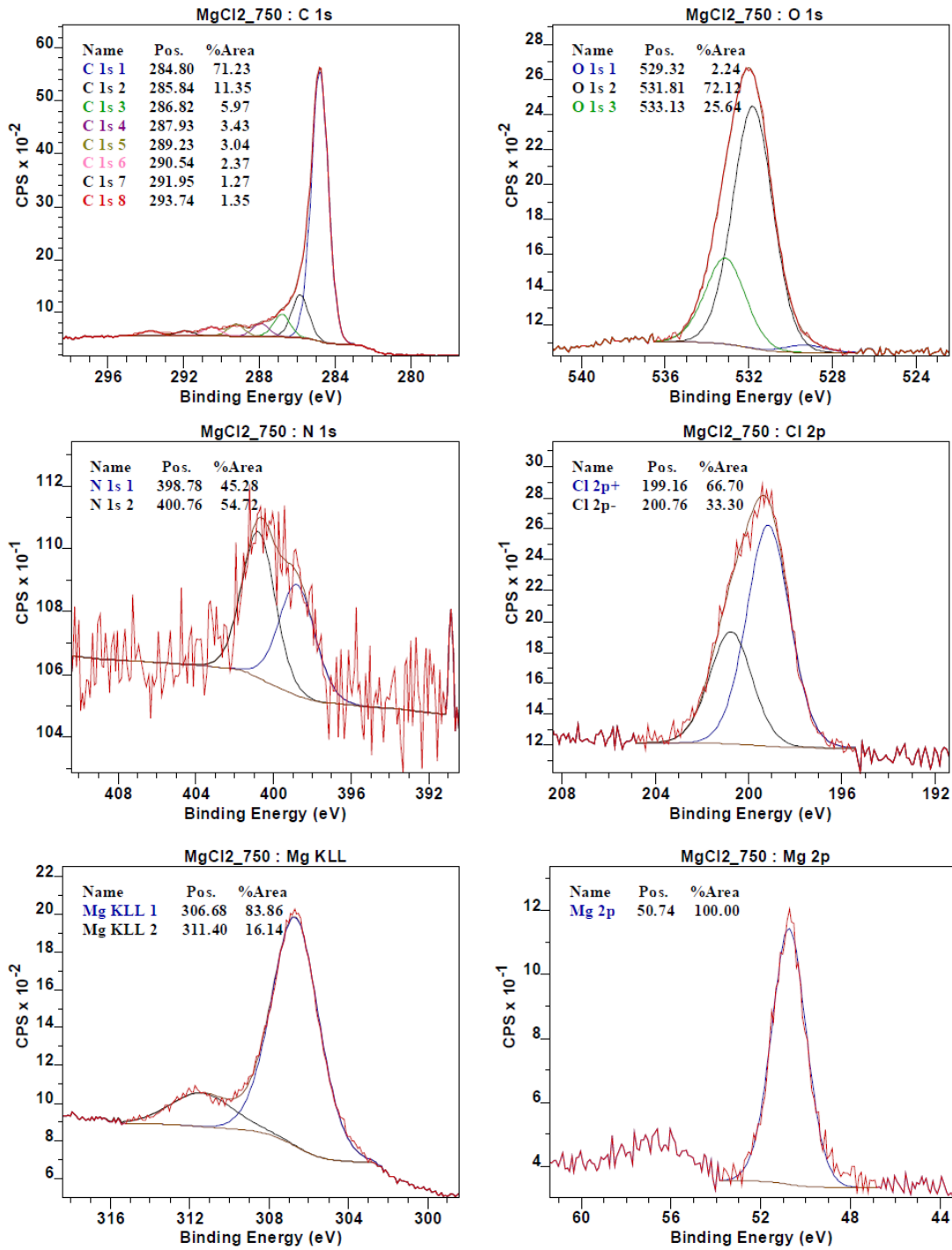


Figura A33.: espectro de alta resolución XPS en MgCl₂_750_NH₃