



Universidad de Oviedo

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

**Adsorbentes de bajo coste
orientados a la separación y
captura de CO₂**

Amanda Suárez Fernández

Julio 2014, Oviedo



ENRIQUE FUENTE ALONSO, Científico Titular en el Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medioambiente del Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC),

MARIELLA MOLDOVAN FEIER, Investigadora Post-Doctoral del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo y Profesora en el Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado “**ADSORBENTES DE BAJO COSTE ORIENTADOS A LA SEPARACIÓN Y CAPTURA DE CO₂**”, ha sido realizado por Amanda Suárez Fernández en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR), bajo su dirección, constituyendo el Trabajo de Fin de Máster (2013-14) de la interesada, cuya presentación autorizan.

Oviedo, 24 de Junio de 2014

Fdo.: Enrique Fuente Alonso

Fdo.: Mariella Moldovan Feier

AGRADECIMIENTOS

El trabajo fin de máster realizado ha sido llevado a cabo en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) y ha sido posible gracias a la colaboración de distintas personas. Por este motivo quiero expresar mi agradecimiento a Enrique Fuente Alonso por su coordinación, por los conocimientos que me ha transmitido tanto en el laboratorio como fuera del mismo y por su atención en todo momento desde mi llegada al INCAR, a Begoña Ruiz Bobes por su ayuda en el laboratorio y en la comprensión de algunos aspectos del trabajo.

También me gustaría mostrar mi agradecimiento a Nuria y a Roberto por toda la paciencia mostrada y todo el material que me ofrecieron para la mejor comprensión del trabajo a realizar, así como al equipo del INCAR en general por haber hecho de esta estancia una experiencia reconfortante en todos los aspectos.

Por último agradecer a Mariella Moldován Feier y a Jorge Ruiz Encinar el haber hecho posible la realización de mi trabajo fin de máster en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR).

A mi sobrina Nora

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	3
1.La energía en el contexto mundial	3
2. Alternativas para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono	5
2.1 Fuentes de energía renovables.....	5
2.2. Métodos para la captación de CO ₂	10
3. Materiales adsorbentes	11
3.1. Carbones Activados.....	11
3.1.1 Características generales.....	11
3.1.2. Preparación de los carbones activados	13
3.1.2.1. <i>Precursores de los carbones activados</i>	13
3.1.2.2. <i>Métodos de activación</i>	15
OBJETIVO DEL TRABAJO	19
PARTE EXPERIMENTAL	21
4. ORIGEN Y PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES	21
5. PROCESOS TERMOQUÍMICOS LLEVADOS A CABO	23
5.1 Horno utilizado en los procesos termoquímicos.....	23
5.2 Procedimiento experimental.....	24
5.2.1 Proceso de pirólisis.....	24
5.2.2 Activación Química.....	26
6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	28
6.1. Determinación de Carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y cenizas.....	28
6.2. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo	29
6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	30
6.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
6.5. Adsorción física de gases	32
6.6. Balanza de presión.....	34
RESULTADOS	36
7. PROCESOS TERMOQUÍMICOS LLEVADOS A CABO.....	36
8. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	36
8.1 Residuos utilizados como precursores de los carbones activados	36
8.2 Materiales pirolizados, carbones activados y carbones comerciales	37
9. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LOS MATERIALES	38
10. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRECURSORES, PIROLIZADOS, CARBONES ACTIVADOS Y CARBONES COMERCIALES	42

11. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO ₂ /H ₂ /CH ₄	44
CONCLUSIONES	47
BIBLIOGRAFÍA	48

INTRODUCCIÓN

1. La energía en el contexto mundial

Actualmente nos encontramos ante una situación en la que la energía es necesaria para cualquier acción que realizamos, desde la más sencilla como desplazarnos hacia nuestro lugar de trabajo hasta la más compleja como el mantenimiento de la producción de una industria.

Tanto a nivel mundial como a nivel nacional existe una alta demanda energética que actualmente se suplente la gran mayoría a través de los combustibles fósiles. Los combustibles fósiles consisten en depósitos de organismos que en una ocasión estuvieron vivos. Los principales son el carbón que se trata de una roca sedimentaria, el petróleo que es una mezcla no homogénea de hidrocarburos insolubles en agua y el gas natural que consiste en una mezcla de gases.

Este tipo de combustibles han satisfecho la demanda energética durante el último siglo y han proporcionado el empuje necesario para el desarrollo energético de los países. La problemática surge con el aumento notable de la población, al aumentar ésta, mayor es el consumo de energía al que nos enfrentamos. En la **Figura 1** se muestra como ha sido el aumento mundial del consumo energético en los últimos años y cómo se prevé el consumo futuro. [1]

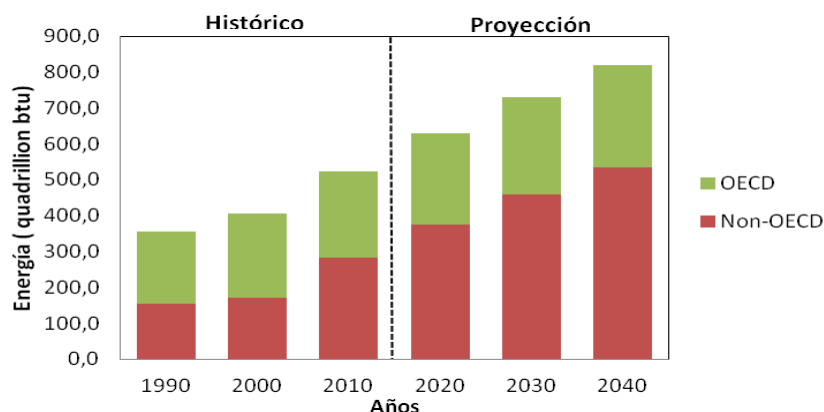


Figura 1. Consumo mundial total de energía desde los años 1990 a 2040 de los países pertenecientes a “organisation for economic co-operation and development” (OECD) y a los no pertenecientes a la misma (Non-OECD)

Dado que los combustibles fósiles son fuentes de energía limitadas, su precio aumenta notablemente con el transcurso de los años de manera que cada vez es más complicado mantener la demanda energética no sólo por la posible carencia de estas fuentes de energía potenciales sino también por la falta de recursos económicos para hacer frente al gasto que esto ocasionaría.

A su posible agotamiento y al elevado coste se suma el impacto ambiental que ocasionan estos tipos de combustibles, dado que son una de las principales fuentes de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera, originando el denominado efecto invernadero consiste en el calentamiento de la superficie terrestre debido a un exceso de radiación solar que al no poder escapar queda atrapada y provoca un aumento gradual de la temperatura [2] [3].

Los gases de efecto invernadero entre los que se encuentra el CO₂ dejan pasar la radiación solar pero absorben la radiación infrarroja que emite la superficie terrestre de manera que no la deja escapar hacia el espacio, es decir, no permite que la energía recibida regrese al espacio, de esta manera se provoca un desequilibrio energético que da lugar a un aumento de la temperatura terrestre. Estamos ante un fenómeno de contaminación global debido a que el dióxido de carbono posee un tiempo de vida muy largo en la atmósfera terrestre.

Actualmente la concentración de CO₂ está aumentando de manera no natural debido al uso de los combustibles fósiles que durante su combustión desprenden éste gas.

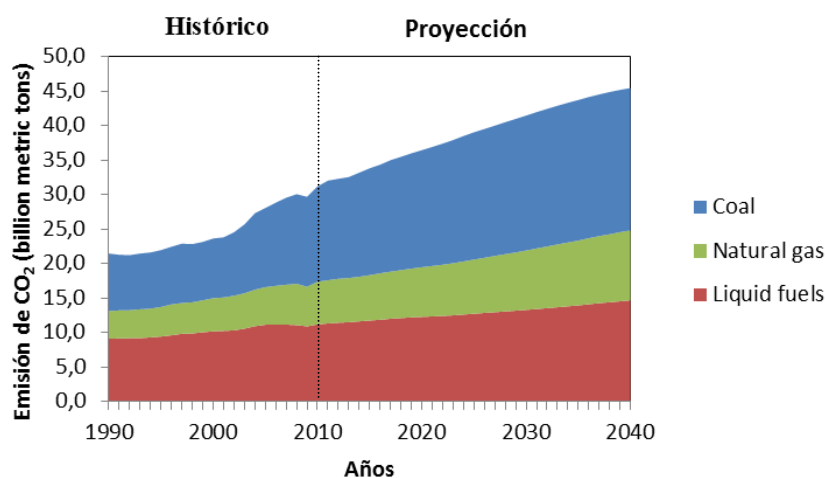


Figura 2. Aumento de las emisiones de CO₂ a través de las distintas fuentes.[1]

En la **Figura 2** se muestra el aumento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera desde 1990 a 2010 producido por varias fuentes, como son el carbón, gas natural y petróleo. A partir del 2010 se lleva a cabo una proyección hasta el año 2040. Tanto en la parte histórica del gráfico como en la proyección se observa como el aumento de las emisiones de CO₂ se debe a la combustión del carbón principalmente, seguido del gas natural y petróleo y como estas emisiones en lugar de reducirse se estima que aumenten en un 46% durante el período de proyección.

Si se continúa aumentando la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera llegará un momento en el que la vida en la tierra será totalmente inviable debido al aumento de la temperatura, por eso es necesario la búsqueda de alternativas a este tipo de combustibles, así como métodos para reducir el impacto de estas emisiones a la atmósfera.

2. Alternativas para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono

2.1 Fuentes de energía renovables

Una de las principales estrategias para reducir las emisiones de dióxido de carbono son el incremento del ahorro de energía, la mejora de la eficiencia energética, el desarrollo e implantación de fuentes de energía renovables así como el aprovechamiento de los residuos y la utilización de la biomasa.

Las energías renovables también llamadas energías limpias se caracterizan porque son inagotables, factor muy importante desde el punto de vista del aumento de la demanda energética, y porque hacen uso de fuentes naturales.

A lo largo de los últimos años se ha hecho un gran hincapié en este tipo de fuentes de energía con el fin de reducir el consumo de combustibles fósiles y se ha observado como fuentes de energía de este tipo, como son la eólica y la solar, han adquirido un gran desarrollo.

Una alternativa atractiva para el uso de fuentes de energías renovables es su combinación con sistemas energéticos fósiles, dando lugar a un sistema de energía híbrido entre energía renovable y combustible fósil. La mayoría de estos sistemas hacen uso de la energía solar en combinación de algún combustible fósil.

El gobierno de España ha elaborado un plan de energías renovables para el período 2010-2020 en el cual se incluye el diseño de nuevos escenarios energéticos y la

incorporación de objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE. El objetivo principal del plan es conseguir una cuota mínima del 20% de energía de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea [4]. En dicho plan se establece que España se encuentra en una situación de consolidación y desarrollo del uso de este tipo de fuentes.

Si se lleva a cabo un balance del papel de las energías renovables en la generación de energía eléctrica como el que se observa en la **Figura 3**, se puede comprobar como su contribución al consumo final bruto de electricidad ha pasado del 18,5% en 2004 al 29,9% en 2010.

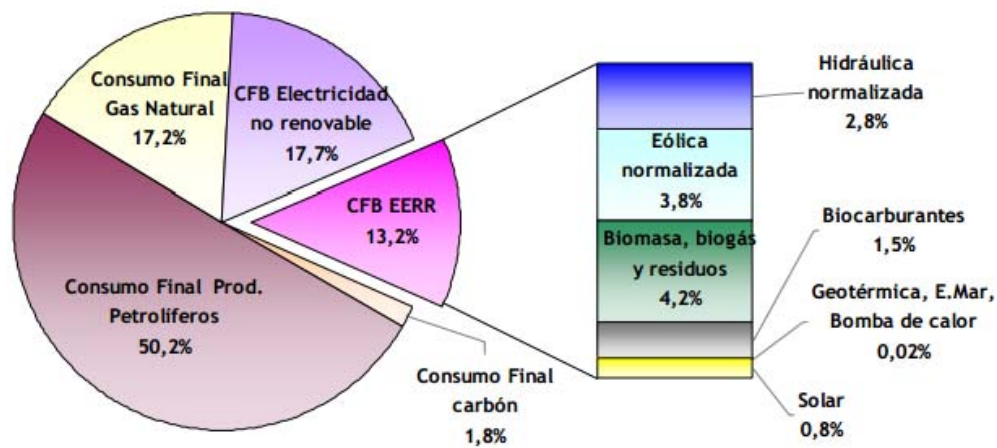


Figura 3. Contribución de las Energías Renovables a la generación de energía eléctrica. *(Resumen del plan de energías renovables 2011-2020)[4]*

Dicho plan engloba en el término energía renovable tanto aquellas fuentes de energía que no llevan a cabo ningún proceso de combustión, como son la eólica, la solar o la hidráulica, como aquellas que para su producción energética llevan a cabo una combustión que origina al igual que ocurría con los combustibles fósiles emisiones de CO₂ a la atmósfera. Este tipo de energías se obtienen a partir de la materia orgánica o biomasa, siendo la biomasa “toda aquella materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía”. Hay que tener en cuenta que las emisiones de CO₂ de este tipo de fuentes presentan una neutralidad en el medio, ya que el CO₂ que emiten ha sido captado durante la fotosíntesis vegetal tan recientemente que su emisión se considera que no altera el equilibrio, al contrario de lo

que ocurre con los combustibles fósiles que liberan CO₂ que ha sido acumulado durante períodos muy lejanos en el tiempo y su emisión produce una alteración notable.

La biomasa se clasifica según su origen geográfico en biomasa terrestre y marina y de ambas se puede conseguir un aprovechamiento de los residuos, dado que la fracción biodegradable de los residuos municipales e industriales es considerada como fuente de energía renovable según la directiva 2009/28/CE, tratando como residuo cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar [4].

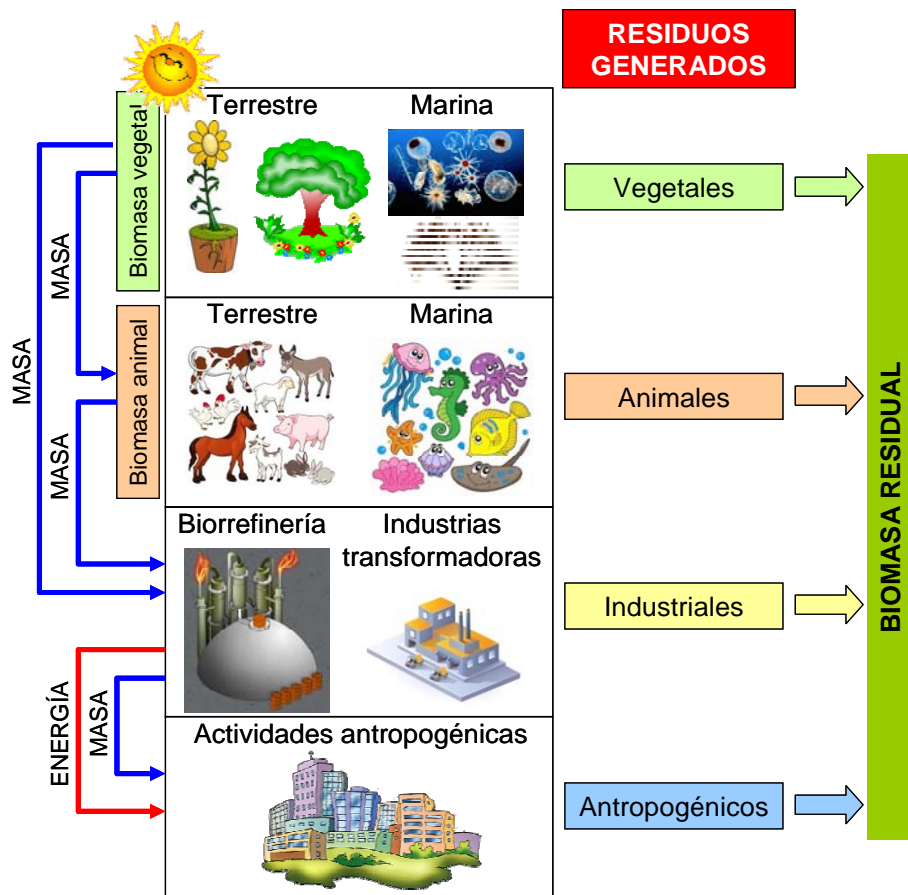


Figura 4. Origen y tipos de biomasa.

Dado que la biomasa tiene su origen en la fotosíntesis vegetal se podría considerar que la biomasa vegetal es el origen del resto de biomasas, como la biomasa animal. Así mismo posee carácter de energía renovable ya que su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético. A su vez se pueden clasificar en función de su origen geográfico, en biomasa terrestre y marina como se observa en la **Figura 4**.

Cualquier proceso que utilice biomasa para obtener productos destinados al consumo humano genera bioamasa residual. A partir de estos residuos biomásicos se pretende obtener un rendimiento energético, los principales procesos de obtención de energía a partir de los mismos son:

1. Procesos termoquímicos que llevan a cabo un tratamiento de la biomasa a temperaturas elevadas y se clasifican a su vez en función de la cantidad de oxígeno presente [5] en:

- Combustión directa de la biomasa con aire: Consiste en la oxidación de la biomasa con un exceso de aire. En esta reacción se libera vapor de agua y CO_2 .
- Pirólisis: Consiste en un calentamiento en ausencia de oxígeno, en el cual la materia orgánica se descompone y se transforma [6].
- Gasificación: Oxigenación parcial o hidrogenación, que permite la obtención de hidrocarburos.

2. Procesos bioquímicos que se basan en la actuación de microorganismos sobre la biomasa

- Fermentación alcohólica (aerobia): Consiste en el proceso de transformación de la glucosa en etanol que da lugar al bioalcohol, el cual es un combustible para vehículos.
- Fermentación anaerobia (Digestión): Consiste en fermentar la biomasa en ausencia de oxígeno durante tiempos elevados. Como ocurre en los vertederos, en los cuales se genera el denominado biogás, el cual es un gas combustible que se genera en medios naturales debido a la degradación de la materia orgánica como se observa en la **Figura 5**, se encuentra formado por una mezcla de gases entre los que se destaca el CO_2 , el CH_4 y el H_2 , encontrándose éste en una baja proporción respecto al resto. El objetivo del trabajo es captar el CO_2 generado en vertederos y separarlo de los demás gases combustibles que constituyen la corriente gaseosa como son el metano y el hidrógeno.

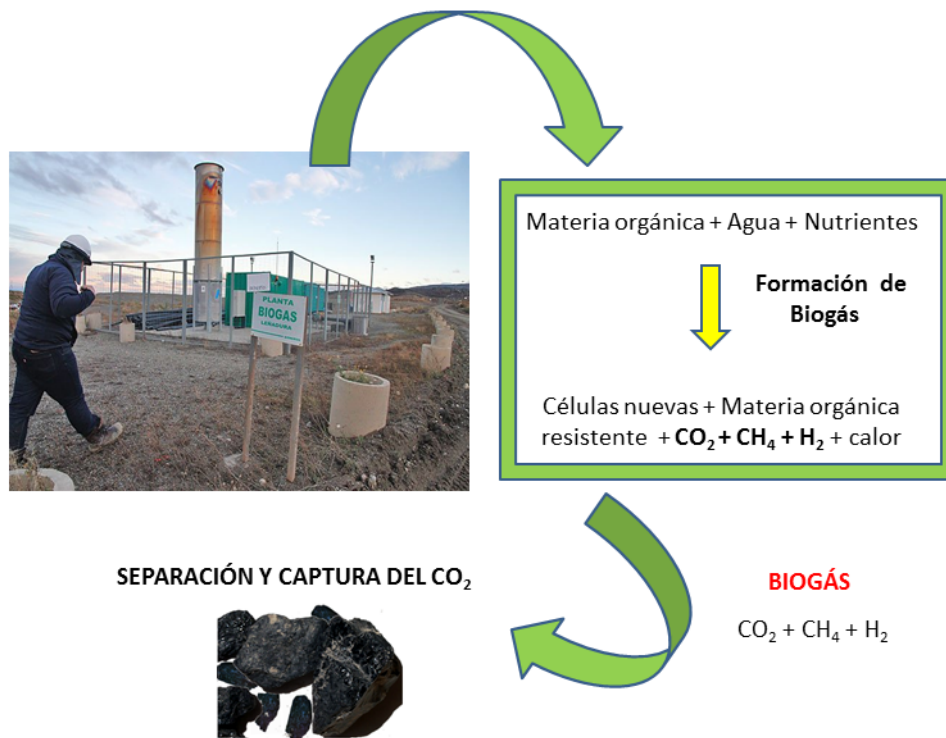


Figura 5. Esquema de la formación del biogás de un vertedero así como de su captura en un carbón activado.

3. Procesos químicos que consisten en la transformación de los ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales en una mezcla de hidrocarburos mediante procesos químicos no biológicos para dar lugar al biodiesel, que es utilizado como combustible.

Actualmente en España el uso de residuos como fuente de energía representa el 10% de la generación total de la misma. De esta manera la valorización energética en el sistema de gestión de los residuos supone un aprovechamiento de los recursos que poseemos así como una apuesta clara por el desarrollo sostenible.

En lo que respecta al impacto medioambiental de las fuentes de energías renovables en términos de emisión de gases de efecto invernadero, se estima que la incorporación de nuevas instalaciones de este tipo de energías de lugar a una reducción durante el período 2011-2020 de algo más de 170 Mt.

Dado que resulta casi imposible pensar en una sociedad en la cual el uso de fuentes de energía renovables satisfaga el total de su demanda energética y las alternativas propuestas también dan lugar a unas emisiones de dióxido de carbono, resulta imprescindible llevar a cabo métodos para la captación de CO_2 .

2.2. Métodos para la captación de CO₂

El objetivo de los métodos de captura de dióxido de carbono consiste en retener éste compuesto y separarlo del resto de gases para posteriormente almacenarlo y evitar que se emita a la atmósfera

Esto puede llevarse a cabo antes o después de un proceso de combustión, para el caso que nos ocupa nos centraremos en los métodos de captura durante el proceso de pre-combustión, que se centran en ciclos de absorción y desabsorción del CO₂ para dar lugar a un gas de pre-combustión rico en dicho compuesto [7][8].

Los métodos a llevar a cabo para la captación del dióxido de carbono se clasifican en función del principio mediante el cual llevan a cabo la captura, destacándose (i) Absorción Química, (ii) Adsorción física, (iii) Membranas y (iv) Ciclos de carbonatación-calcinación.

- (i) **Absorción Química:** Este proceso consiste en la reacción de una base alcalina en medio acuoso con un gas ácido. El CO₂ es nuestro gas ácido y reacciona con la base alcalina que normalmente suele ser una amina, aunque en los últimos tiempos se está intentando desarrollar un nuevo método haciendo uso de amoníaco frío.
- (ii) **Adsorción Física:** Se hace uso de materiales que son capaces de adsorber el CO₂ generalmente a presiones elevadas. Este tipo de procesos se caracterizan por ser procesos reversibles, es decir, tendrá lugar un proceso de desorción del gas tras el proceso de adsorción. El proceso de desorción se favorece realizando cambios en las condiciones de presión. Los principales materiales adsorbentes son el carbón activado, materiales mesoporosos, Zeolitas, Alúminas e Hidrotalcitas.
- (iii) **Membranas:** Muy utilizadas comercialmente para la captura de altas concentraciones de dióxido de carbono en gas natural a alta presión. El principal inconveniente de este tipo de dispositivos es que consume mayor energía al tratarse de una red de polímeros que separaran el gas y el factor de recuperación es menor que el obtenido en los procesos de absorción química dado que aún no se encuentran muy desarrolladas. Actualmente en el mercado nos podemos encontrar con membranas orgánicas e inorgánicas.

(iv) Ciclo de Carbonatación- Calcinación : Se trata de una modificación del proceso de absorción química, en este caso se utiliza como sorbente una caliza. Ocurre la reacción de carbonatación en la que se forma el CaCO_3 y el proceso de calcinación es el proceso inverso ya que se produce la desorción del CO_2 y el CaO mediante la descomposición de la caliza en presencia de calor.

A lo largo del trabajo se hará uso del método de captación de CO_2 basándose en el principio de adsorción física en el que el CO_2 sufrirá un proceso de adsorción/desorción en los poros de un carbón activado.

3. Materiales adsorbentes

Un material adsorbente es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracteriza por poseer una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que es utilizado. Los adsorbentes se clasifican en función de su naturaleza, existiendo los adsorbentes de carácter inorgánico entre los que se destacan las Zeolitas (materiales aluminosilicatos microporosos) y los adsorbentes de carácter orgánico. Éstos últimos vienen representados por los materiales adsorbentes carbonosos, que son aquellos que presentan un alto contenido en carbono en su composición química.

Los materiales carbonosos comerciales reciben el nombre de carbones activados, y éstos serán los materiales de estudio a lo largo del trabajo para la captura de dióxido de carbono.

3.1. Carbones Activados

3.1.1 Características generales

Los carbones activados son característicos por su gran capacidad de adsorción, su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica, presentando los productos comerciales valores de área superficial específica entre 500 y 2000 m^2g^{-1} [9][10][11]. El término activación corresponde al proceso mediante el cual se obtiene un material altamente poroso a partir de un material de porosidad poco desarrollada. Las principales características a tener en cuenta en un carbón activado y que de ellas dependerá su eficiencia como adsorbente son su estructura porosa y su naturaleza química.

La porosidad de los carbones activados resulta de la disposición aleatoria y entrecruzamiento de las especies macromoleculares, algunas de las cuales poseen un carácter pseudografítico, mientras que otras son amorfas.

En la **Figura 6** se muestra la estructura interna de un carbón activado donde se generan una serie de huecos entre las capas de grafenos [9], que constituyen la porosidad del material, encontrándonos con macroporos, Mesoporos y Microporos.

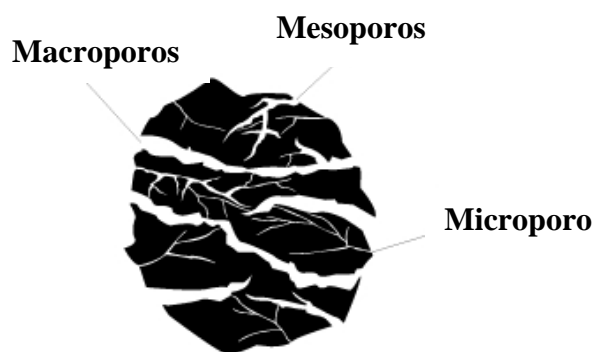


Figura 6. Estructura interna carbón activado.

Aunque generalmente, más del 90% de la superficie específica de estos materiales corresponde a los microporos (poros de tamaño hasta 2nm), los mesoporos (de 2 a 50 nm) y macroporos (mayores de 50 nm) son muy importantes en estos materiales al facilitar el acceso de las especies al interior de los microporos.

En cuanto a su naturaleza química, los carbones activados están constituidos por especies aromáticas policondensadas formadas por carbono y otros elementos como el Nitrógeno, Hidrógeno etc, siendo el carbono el componente mayoritario [12]. También presentan componentes inorgánicos que conforman la parte mineral, un aspecto bastante importante que se comentará posteriormente.

Los grupos funcionales oxigenados como los ácidos carboxílicos, lactonas, quinonas etc son los más abundantes y los más estudiados. Algunos autores han propuesto que este tipo de grupos suelen localizarse a la entrada y en la superficie externa de los Microporos [13].

Un aspecto a resaltar de la química superficial de estos materiales de estudio es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos funcionales de carácter ácido y grupos funcionales de carácter básico. El que un carbón

posea un carácter ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza ácida o básica de los mismos [14].

El carbón activado se puede clasificar según el tamaño de las partículas en carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG).

- Carbón activado en polvo (CAP): Poseen tamaños menores de 100 μm , estando el tamaño habitual comprendido entre 15 y 25 μm .
- Carbón activado granular (CAG): Presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5mm. Éstos a su vez pueden clasificarse en función de la forma en que se encuentren.
 - Carbón activado troceado: No presentan ningún tipo de forma ya que se obtienen mediante procesos mecánicos como la molienda y tamizado, en algunos casos, también es posible obtenerlos mediante la clasificación de briquetas de carbón.
 - Carbón activado conformado: Presenta una forma específica

Las formas en las que se presenta el carbón activado condiciona el uso para el cual serán empleados. Por ejemplo, los carbones activados en polvo suelen ser utilizados para llevar a cabo tratamientos en fase líquida en régimen discontinuo, mientras que el granular o conformado centran sus aplicaciones en procesos de retención de gases ya que estos suelen venir acompañados de una caída de presión cuando el gas de estudio pasa a través del adsorbente.

3.1.2. Preparación de los carbones activados

3.1.2.1. Precursores de los carbones activados

A la hora de la selección de un precursor óptimo para la preparación de un carbón activado se debe tener en cuenta que propiedades como el área superficial específica y la dimensión de los poros dependerá tanto de la naturaleza del precursor como del método llevado a cabo para su preparación [15]. También es necesario valorar una serie de criterios como un bajo contenido en materia mineral, un alto contenido en carbono, disponibilidad y coste de la materia prima, así como un fácil manejo de la misma.

Atendiendo al tipo de precursor, existen dos familias de materias primas, la derivada del carbón en la que nos encontramos a los combustibles fósiles y la derivada de la biomasa [16][17].

Los principales precursores utilizados eran los combustibles fósiles como la antracita, lignito o turba pero debido al encarecimiento de los mismos y la posibilidad de su agotamiento ha sido imprescindible abrirse al uso de otro tipo de precursores, como son los residuos de origen biomásico (cáscara de coco, huesos de aceituna, madera). De esta manera se reducen los costes de producción de los carbones activados y los residuos son aprovechados de manera efectiva.

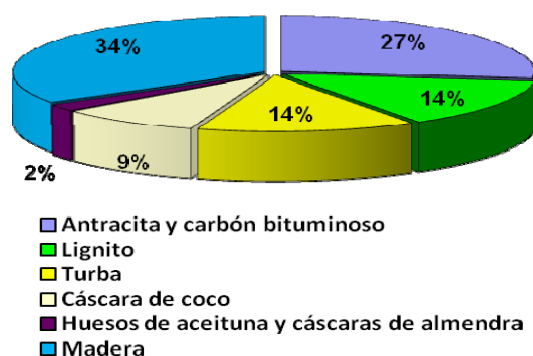


Figura 7. Precursores más utilizados para la producción de carbón activado.

En la **Figura 7** se muestra la distribución en porcentaje de los principales precursores de carbones activados. Se observa como los precursores más utilizados siguen siendo los combustibles fósiles como la antracita y carbón bituminoso con un 34% a pesar de que el uso de la biomasa vegetal como la madera se encuentra en un porcentaje próximo a los mismos.

En este trabajo de acuerdo con el plan nacional integrado de residuos 2008-2015 sobre la generación y gestión de los residuos [18] que promueve un reciclado y reutilización de los residuos así como un aprovechamiento energético de los mismos como ocurre con el biogás, se ha decidido partir de residuos biomásicos para el desarrollo de unos nuevos materiales adsorbentes carbonosos. Para ello se ha partido de dos tipos de residuos, uno de origen animal que se trata de un residuo de curtición y un residuo de origen vegetal que consiste en una harina de algas de la obtención del Agar-Agar, que debido a su alto contenido en carbono y a la ausencia de metales pesados presentan unas buenas características para ser precursores óptimos del carbón activado.

3.1.2.2. Métodos de activación

Los métodos de activación se basan en la obtención de un material altamente poroso a partir de un material de porosidad poco desarrollada y son principalmente de dos tipos, activación física y activación química.

La activación física consiste en un proceso de dos etapas a alta temperatura obteniéndose un rendimiento bajo en carbón activado mientras que la activación química tiene lugar en una sola etapa a temperatura más baja y obteniéndose un rendimiento superior del material creado.

Activación Física

En ocasiones también recibe el nombre de activación térmica y ha sido el método de activación de carbones por excelencia durante mucho tiempo, existiendo numerosos estudios con diferentes tipos de precursores entre los cuales se destacan los materiales lignocelulósicos, entre otros como carbones minerales, materiales de origen polimérico etc.

Consiste en un proceso que tiene lugar en dos etapas sucesivas. En la primera etapa ocurre la carbonización de la materia prima en la cual se eliminan productos volátiles del precursor donde se obtiene un material de porosidad poco desarrollada y en la segunda etapa se activa el material carbonizado mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas, bajo la acción de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o mezcla de alguno de ellos. De esta forma se eliminan los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentando el volumen de los poros y el área superficial específica [19]. Para que la activación sea la adecuada la pérdida de átomos de carbono debe tener lugar dentro de la parte interna y no de la externa para proporcionar la porosidad y la capacidad de adsorción deseada.

Activación Química

Éste es el método que se llevará a cabo para la activación de los materiales carbonosos estudiados en este proyecto.

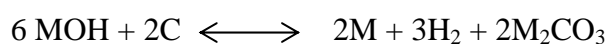
El proceso de activación química consiste en la mezcla de un precursor carbonoso con un agente químico activante y su posterior calentamiento en una atmósfera inerte. La mezcla del precursor con el agente activante puede llevarse a cabo mediante

impregnación o por mezcla física. Tras el tratamiento térmico y una serie de lavados, el material obtenido posee un alto contenido en carbono y una estructura porosa óptima [11].

Existe una diversidad de agentes activantes como los cloruros ($ZnCl_2$), ácidos como el H_3PO_4 , hidróxidos siendo los más usados el NaOH y KOH y diversidad de carbonatos como el Na_2CO_3 , K_2CO_3 y Li_2CO_3 . [20-22] La mayoría de estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol.

Debido a que el uso de carbonatos como agentes activantes requiere muy altas temperaturas, para el desarrollo del proyecto se ha hecho uso de hidróxidos como agentes activantes, en nuestro caso KOH, basándonos en toda la experiencia previa del grupo.

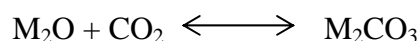
La activación del precursor mediante hidróxidos implica la siguiente reacción donde M representa al Potasio.



Reacción 1. Reacción involucrada en el proceso de activación mediante hidróxidos.

Esta reacción consiste en una reacción redox sólido-líquido en la cual los hidróxidos son convertidos en sus productos principales como son el hidrógeno, metales alcalinos y carbonatos alcalinos, como resultado de la oxidación del precursor carbonoso. Esta reacción suele llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre los 700 y 900°C usando una relación hidróxido/precursor que podrá variar según la experiencia [22].

Se debe de tener en cuenta que se producen una serie de reacciones secundarias debido a la descomposición del hidróxido y la reducción del carbono simultáneamente.



Reacción 2. Reacción secundaria que da lugar a la formación de carbonatos.

La formación de carbonatos (**Reacción 2**) es una reacción competitiva con la reacción principal (**Reacción 1**). Entre otras reacciones secundarias se forma CO_2 produciéndose

cierta activación física del material carbonoso.

La activación química presenta una serie de ventajas respecto a la activación física, ya que presenta temperaturas más bajas, ocurre en una sólo etapa y se obtiene un grado de activación mayor. Una de las principales ventajas que presenta es que actúa sobre la parte mineral del precursor, siendo capaz de disminuir su contenido.

Dentro de la materia mineral se destacan los óxidos y las sales. Durante el proceso de activación química alcalina los metales correspondientes de estas sales y óxidos insolubles son capaces de intercambiarse con el potasio aportado por el activante alcalino como se observa en la **Figura 8**, ya que en las condiciones en las que nos encontramos se produce una fusión alcalina que da lugar a una disolución iónica. De esta manera el material mineral se ha convertido en compuestos inorgánicos solubles en medio acuoso ácido, de tal manera que tras un lavado ácido se podría disminuir notablemente el contenido de materia mineral.

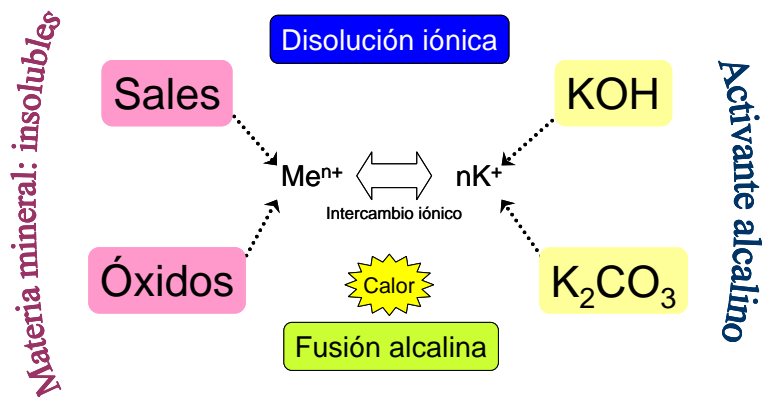


Figura 8. Reacciones involucradas en la fracción mineral.

Aprovechamiento energético previo a la activación química

A la hora de realizar la activación química podemos partir bien del precursor carbonoso o bien realizar una pirolisis previa al precursor y partir del pirolizado, obteniéndose de esta manera un rendimiento energético como se observa en la **Figura 9**.

La pirolisis es la descomposición química de una sustancia mediante calentamiento en ausencia de oxígeno, o cualquier otro reactivo que lo contenga como puede ser el aire o el agua. La biomasa mediante el proceso de pirólisis se descompone en volátiles los cuales son retirados de la zona caliente mediante un gas de arrastre, algunos de estos

volátiles pueden ser condensados y recuperados como productos líquidos y los no condensables son recuperados como productos gaseosos. El sólido carbonoso que nos queda después de recuperar ambas fracciones líquida y gaseosa recibe el nombre de residuo carbonoso o char.[23]

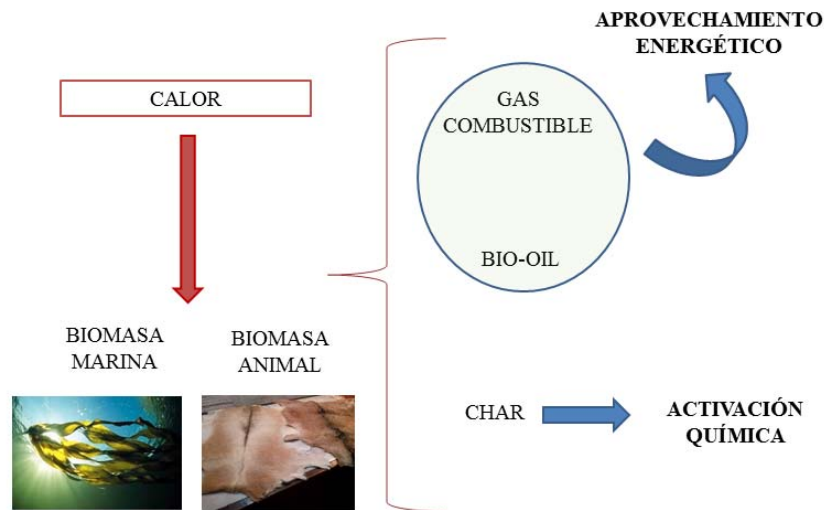


Figura 9. Fracciones generadas durante la pirólisis de la biomasa.

La fracción gaseosa consiste principalmente en una mezcla de gases entre los que se destacan el H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 o C_2H_6 , dicha fracción tras unos tratamientos (Lavado, filtración, etc) puede ser utilizada como combustible, como fuente para la generación de electricidad o para la producción de gases de síntesis. La fracción líquida también es susceptible de un aprovechamiento energético ya que se encuentra formada por agua y por compuestos orgánicos de ahí que reciba el nombre de Bio-oil y puede ser usado directamente como combustible de calderas, motores, etc. Además posee una ventaja respecto a la fracción gaseosa, facilidad para su almacenamiento y manipulación.

Por último el sólido pirolizado o char, que será uno de nuestros precursores, contiene la materia inorgánica, los sólidos orgánicos que no se llegaron a transformar, y en mayor medida, un residuo carbonoso generado de la descomposición térmica de los componentes orgánicos. Actualmente este tipo de sólido, además de ser utilizado para la producción de carbones activados, se usa como acondicionador de suelo, enriqueciéndolo y a su vez secuestrando CO_2 . Para dicha aplicación recibe el nombre de Bio-char.

OBJETIVO DEL TRABAJO

Desde el punto de vista **científico** el objetivo del trabajo consiste en la obtención y caracterización de materiales carbonosos adsorbentes de bajo coste, que reciben el nombre de carbones activados, para la captura de CO₂ como se muestra en la **Figura 10**.

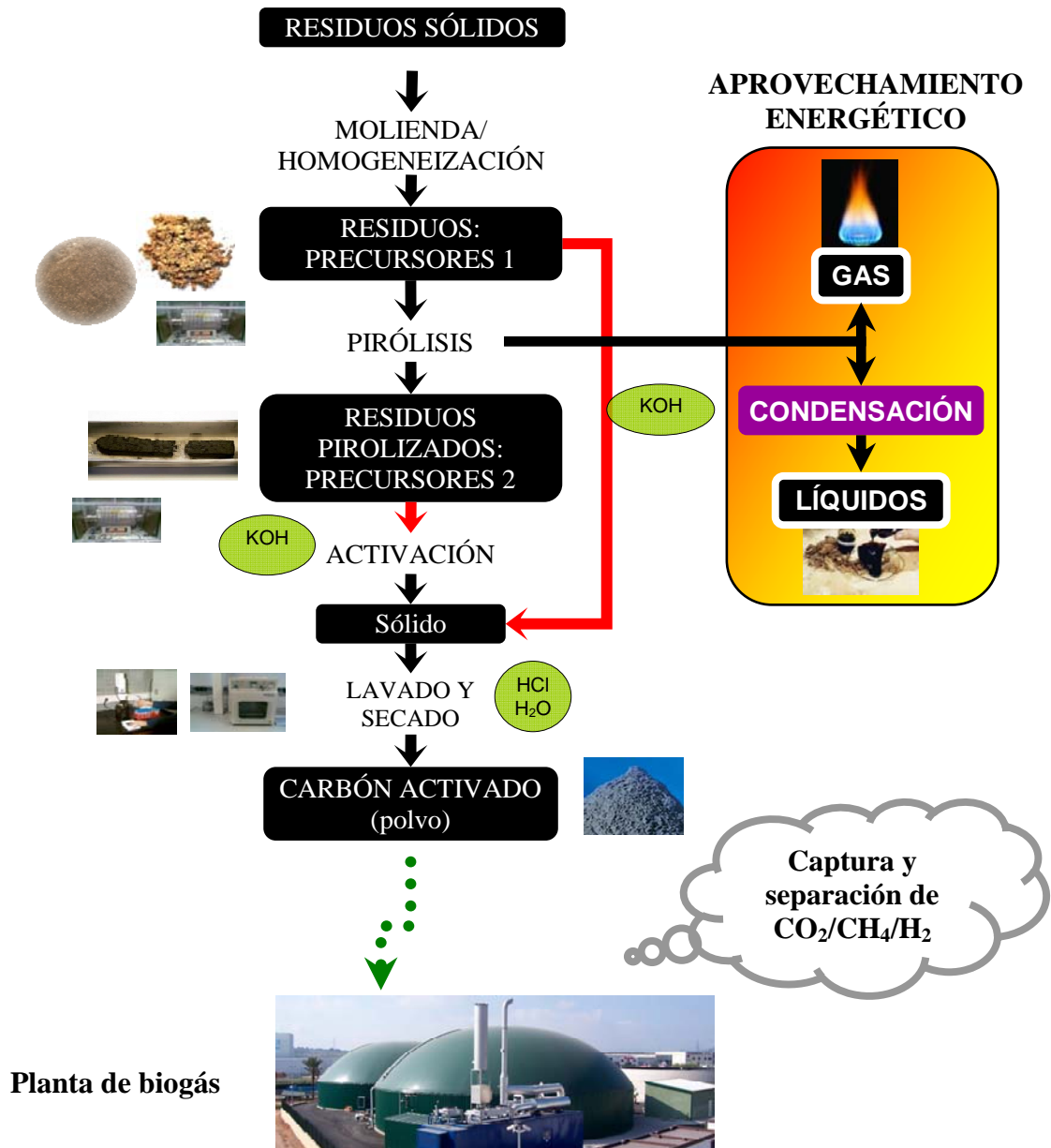


Figura 10. Esquema del objetivo del trabajo.

El **objetivo principal** de este trabajo es la obtención de carbones activados a partir de dos tipos de residuos biomásicos de distinto origen, uno de origen vegetal y marino, la harina de algas y uno de origen animal y terrestre, un residuo de curtición vegetal. La aplicación de estos carbones activados será la captación de CO₂ a alta presión en un proceso de pre-combustión, centrándose no sólo en su captación sino también en la separación de otros tipos de gases como el metano (CH₄) e Hidrógeno (H₂), que pueden encontrarse en corrientes gaseosas que provienen de vertederos (biogás).

Los **objetivos parciales** del trabajo son:

- (i) Elaboración de cuatro carbones activados, dos a partir del residuo directamente y dos partiendo de la fracción carbonosa obtenida en un proceso de pirólisis previo.
- (ii) Comparativa de los materiales adsorbentes elaborados centrándonos en dos aspectos, en primer lugar la influencia del origen del residuo del que se parte para su elaboración y en segundo lugar las diferencias observadas en el producto final tras partir del material pirolizado o del residuo directamente.
- (iii) Estudio del grado de eficiencia de los carbones activados para la adsorción y separación del CO₂ presente en una mezcla de CO₂/CH₄/H₂ y comparando los resultados obtenidos con dos carbones comerciales de muy diferente origen, como es el F400 y el Maxsorb.

El objetivo desde el punto de vista **académico** no solo se centra en la adquisición de conocimientos acerca de los carbones activados y sus procesos de obtención y caracterización sino también se pretende desarrollar capacidades como la integración en un grupo de investigación, trabajo colectivo así como un buen manejo de las herramientas experimentales.

PARTE EXPERIMENTAL

4. ORIGEN Y PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES

Las muestras de estudio son dos residuos biomásicos de distinto origen, **vegetal** y **animal**.

El residuo de origen vegetal se trata de una harina de algas suministrada por la empresa **Industrias Roko, S.A.** (Llanera-Asturias), entidad asociada a partir del proyecto de investigación PC 10-40 “Valorización de residuos sólidos originados en la obtención industrial de Agar-Agar”. El residuo es generado durante la extracción del Agar-Agar del alga “*Gelidium Sesquipedae*” la cual es utilizada como materia prima.

El Agar-Agar es un carbohidrato estructural de la pared celular de las algas y se encuentra formado por una mezcla de polisacáridos compuesta a su vez por agarosa, polímero neutro y la agarpectina (polímero sulfatado con carga). El Agar-Agar debido a sus propiedades es ampliamente utilizado en la industria alimentaria, farmacológica y microbiológica en aquellos casos que sea necesario un agente de suspensión, estabilización, espesamiento o gelificación. En cambio el residuo generado de su extracción, unos 2400 kg/día tan sólo es utilizado como abono o forraje y en muchas ocasiones se desaprovecha en vertederos, por lo que el aprovechamiento de este tipo de residuos resulta muy conveniente al realizarse una gestión eficaz de un residuo que no tiene una salida sostenible. Para la obtención de la harina de algas es necesario llevar a cabo un tratamiento alcalino de las mismas y un lavado, tras la extracción del Agar-Agar se lleva a cabo una filtración, una segunda extracción y por último un secado y molienda de las algas.

El segundo residuo utilizado es un residuo de origen animal, un residuo de curtición vegetal suministrado por la empresa **Miquel Farrés Rojas S.A.** (Barcelona), dicha entidad ha sido cofinanciadora del proyecto nacional PETRI denominado “Aprovechamiento integral de residuos sólidos de empresas de curtición: obtención de carbón activado mediante procesos termoquímicos con aprovechamiento energético en etapas del proceso”.

El proceso de curtición se basa en el recubrimiento de la piel con sustancias que al ser absorbidas por la dermis la hace insoluble e imputrescible. En la industria del curtido, las pieles en bruto se transforman en cuero por medio de una serie de operaciones

mecánicas y químicas. Uno de los agentes de curtido vegetal más usados son los taninos, polímeros complejos que son metabolitos secundarios de las plantas. Los taninos comerciales más utilizados son extraídos principalmente de la madera de Quebracho, Castaño y Mimosa. Los residuos que se obtienen durante el proceso de curtición derivan de tres etapas del proceso de curtición con taninos vegetales: escurrido y rebajadura, recorte y esmerilado. Tanto las rebajaduras como los recortes y el polvo de esmerilado, tras un proceso de trituración se mezclan y previamente al trabajo la mezcla es molida y homogeneizada.

Dadas las cantidades de los residuos suministrados (decenas de kg) lo primero que debemos realizar es la preparación de la muestra a escala de laboratorio, para ello se debe tomar una porción homogénea y representativa de la misma y que a su vez posea un tamaño que resulte manejable a escala de laboratorio. Es necesario llevar a cabo un proceso de partición de la muestra total mediante división por cono y cuarteo. Para ello se prepara un cono con la muestra a dividir como se muestra en la **Figura 11**, se aplasta la zona superior y se divide en cuatro partes iguales. De las cuatro partes, se descartan tres y se recoge una de ellas. Las proporciones seleccionadas se mezclan y la muestra se sigue dividiendo mediante esta técnica y haciendo uso de divisores de tabiques como el que se observa en la **Figura 12**.

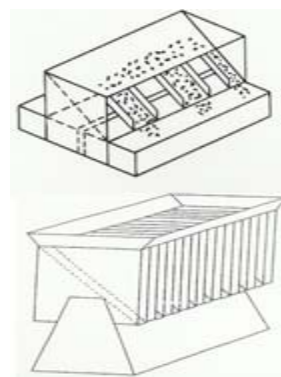
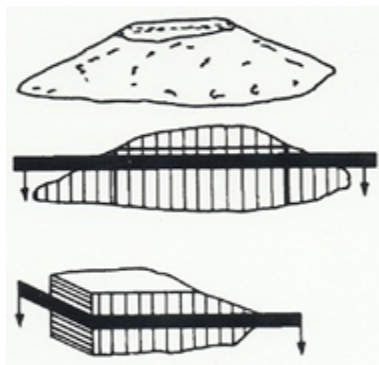


Figura 11. División por cono de la muestra. **Figura 12.** Divisor de tabiques, “rifle”.

Una vez que se dispone de una cantidad de muestra lo suficientemente pequeña como para poder ser manejada a escala de laboratorio, se procede a la realización de los procesos termoquímicos.

5. PROCESOS TERMOQUÍMICOS LLEVADOS A CABO

5.1 Horno utilizado en los procesos termoquímicos

Todos los procesos termoquímicos que se han llevado a cabo, tanto pirolisis como activación química, se han realizado en un horno tubular horizontal Carbolite CTF 12/65/550. La cámara de reacción del mismo consiste en un tubo cerámico convencional que se encuentra sellado con cierres metálicos que garantizan la estanqueidad del sistema. El gas inerte que se introduce es N_2 , cuyo flujo es controlado mediante medidores de flujo másicos.

El calentamiento y enfriamiento graduado y regulado del horno se consigue mediante el microprocesador PID, el cual también garantiza la mínima repercusión de un posible choque térmico. Está dotado de una resistencia, que está bobinada alrededor de la parte externa del tubo de trabajo de cerámica y de esta manera, forma parte integral de la misma resistencia. Además el termopar se encuentra en una posición protegida entre la parte externa del tubo de trabajo y la resistencia, permitiendo el pleno uso de todo el diámetro del tubo y protegiendo el termopar de posibles daños mecánicos. La **Figura 13** refleja una imagen del horno eléctrico tubular horizontal utilizado.



Figura 13. Horno Carbolite 12/65/550

En la **Figura 14** se presenta un esquema del montaje realizado durante el proceso de pirólisis donde se lleva a cabo la recogida de las fases gaseosa y líquida para su aprovechamiento energético, aunque para el caso que nos ocupa no se lleva a cabo dicho aprovechamiento, ya que el trabajo se centra en la preparación y caracterización de carbones activados.

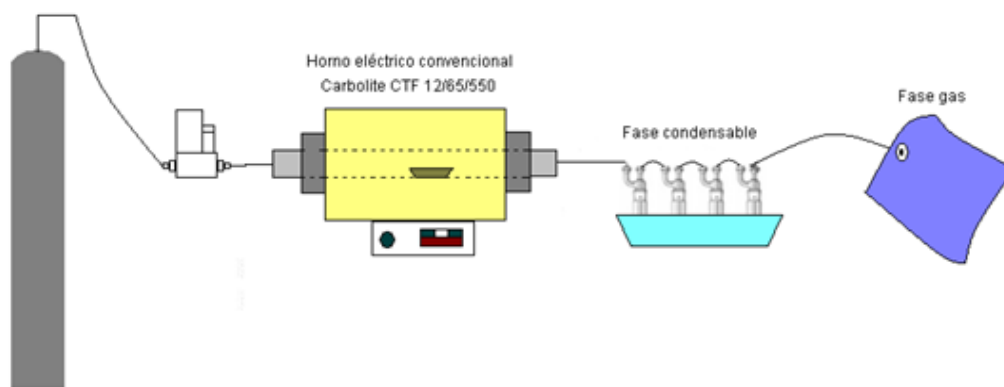


Figura 14. Dispositivo experimental para la pirólisis en horno tubular.

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Proceso de pirólisis

El proceso de pirólisis provoca la descomposición térmica del residuo, obteniéndose tres fracciones, una fracción sólida (char), una fracción condensable (bio-aceites y agua) y una fracción gaseosa (biogás). El procedimiento experimental consiste en depositar una cantidad de muestra, 20-30 g en el caso de harina de algas y unos 10 g en el caso del residuo de curtición, en una navecilla de alúmina recocida e introducirla en un horno tubular horizontal *Carbolite CTF 12/65/550*, con la ayuda de condensadores y un flujo de N_2 es posible capturar la fase condensable mientras que la fase gaseosa se recoge en bolsas Tedlar.

Previo al proceso de pirólisis el grupo de investigación llevó a cabo un estudio termogravimétrico de los residuos utilizados para conocer el comportamiento térmico de los mismos y establecer las condiciones óptimas del proceso de pirólisis. Se estudiaron distintas rampas de calentamiento para ambos residuos y como se observa en las **Figuras 15 y 16** la descomposición química se puede dividir en tres rangos de temperatura que coinciden para todas las rampas de calentamiento. La primera etapa se corresponde con la pérdida de agua; la segunda con la degradación de proteínas y carbohidratos, así como la descomposición de compuestos de metales volátiles y carbonatos y la tercera se corresponde con la descomposición de la materia inorgánica. Por otro lado, al comparar el comportamiento termogravimétrico a las diferentes rampas de calentamiento se observó que la pérdida de peso (mayor del 70%) prácticamente no dependía de la rampa de calentamiento. Estos resultados indicaron que las condiciones

más adecuadas para el posterior proceso de pirólisis era una temperatura final de 750°C y una rampa de calentamiento de 5°C/min.

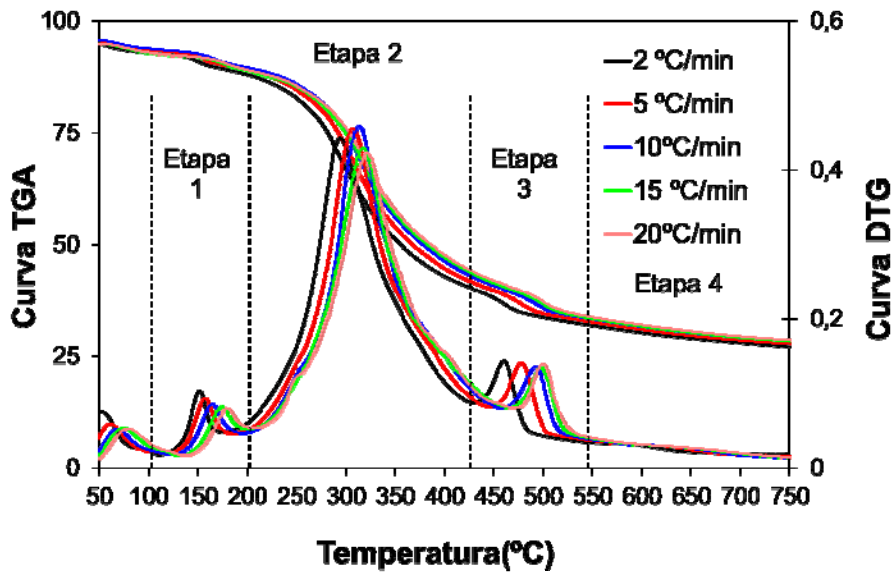


Figura 15. TGA/DTG del residuo de curtiembre.

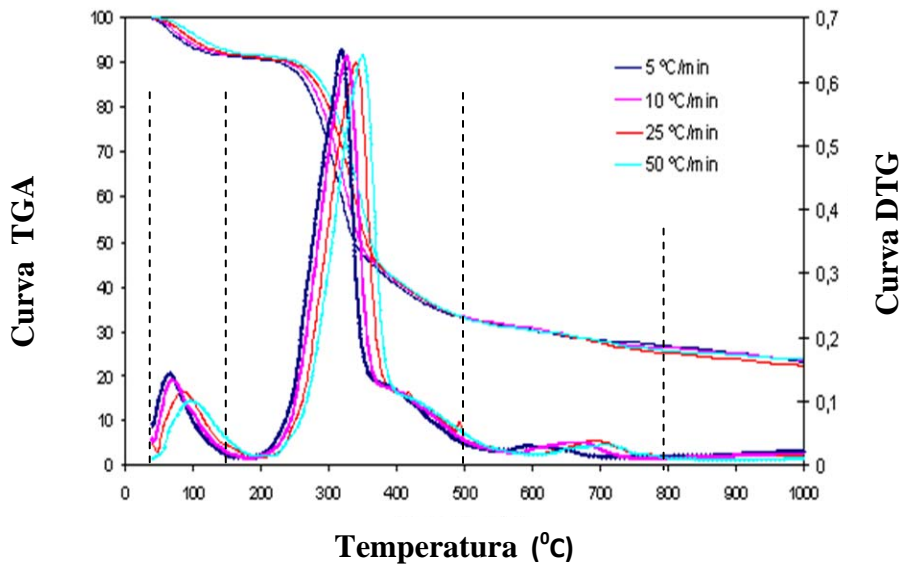


Figura 16. TGA/DTG de la harina de Algas.

Las condiciones de pirólisis son las siguientes:

Temperatura final: **750°C**
Velocidad de calentamiento: **5°C/min**
Tiempo de recocido de la temperatura final de pirólisis: **60 min**
Flujo de N₂: **150 mL/min**

5.2.2 Activación Química

El proceso de activación química fue llevado a cabo tanto para el residuo como para el material pirolizado o char de ambos tipos de residuo y se realizó en un horno tubular horizontal *Carbolite CTF 12/65/550*.

En primer lugar se mezcla físicamente una cantidad de residuo con el agente activante (KOH), esto tiene que realizarse como se muestra en la **Figura 17** y en el menor tiempo posible para evitar procesos de hidratación y carbonatación. Dicha mezcla se deposita sobre una navecilla de alúmina y es introducida en el horno tubular horizontal para que se lleve a cabo el proceso termoquímico [22].

Las condiciones bajo las que se ha llevado a cabo se muestran a continuación:

Temperatura final de calentamiento: **750°C**

Tiempo de activación **60 min**

Relación en peso de agente activante y precursor: **0,5:1**

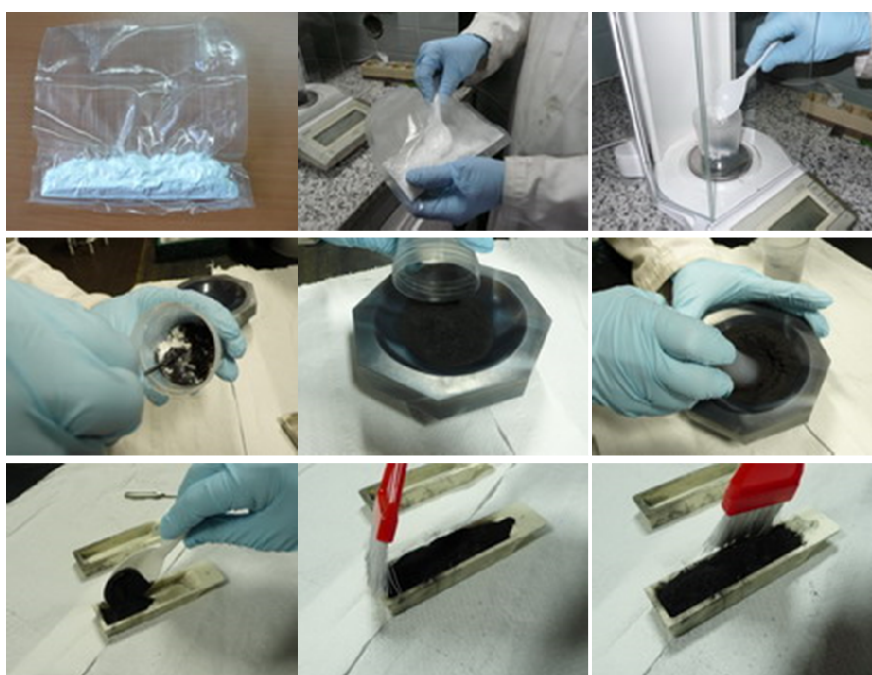


Figura 17. Secuencia de operaciones para el mezclado del precursor y el activante y su colocación en la navecilla.

Tras el proceso de activación se obtuvieron una serie de materiales porosos, pero dichos materiales no están disponibles para su uso como adsorbentes dado que los poros se

encuentran obturados por posibles productos de la activación, por restos de los agentes inorgánicos empleados y otros. Es por ello que la etapa de eliminación de estos productos mediante un lavado con ácido y agua, es crucial en el desarrollo de la porosidad, y por tanto, de las posibles aplicaciones finales que se dé a estos materiales.

El procedimiento de lavado con ácido de los materiales activados se muestra en la **Figura 18** y es el siguiente: la muestra sólida se dispone en tubos de centrífuga con 30 mL de HCl 5M, posteriormente se mezcla durante 10 minutos en un agitador rotativo *Stuart Sb3* y a continuación se centrifuga 15 minutos a 3500 rpm en una centrífuga de *Thermo Electron Corporation (Heraeus Labofuge 400)*, quedando así el sólido separado de la fase líquida. Tras este primer lavado con ácido, se repite el mismo proceso con sucesivos aclarados de 30 mL de agua mediante un dosificador volumétrico *Opus Hirschmann*, hasta que el pH de las aguas de lavado se aproxime a la neutralidad.

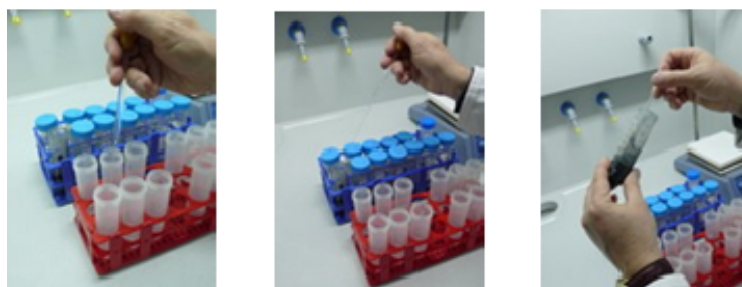


Figura 18. Adición de HCl 5M para el lavado de la muestra.

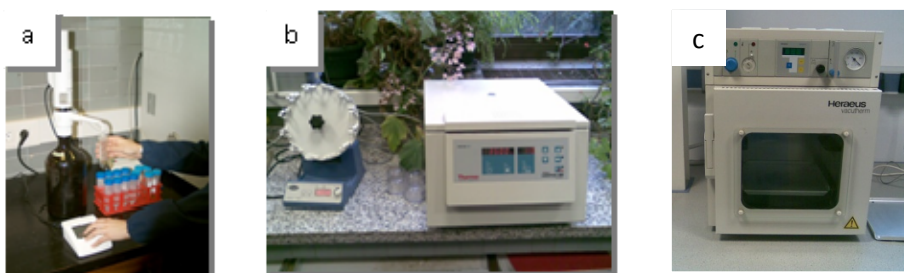


Figura 19 .a) Dispensador volumétrico, **b)**Mezclador y centrífuga usadas en la etapa de lavado.**c)** Estufa de vacío para el secado final de las muestras.

Una vez que se han llevado a cabo todos los lavados con agua y tras un proceso de centrifugado, el sólido separado se seca. El proceso de secado se divide en dos etapas, la primera consiste en secar el sólido dentro del mismo tubo de centrífuga en una estufa a 105°C durante 12 horas para posteriormente en la segunda etapa llevarlo a una estufa de vacío calentando a 85°C durante 8 horas.

6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En este apartado se introducen las técnicas de caracterización llevadas a cabo para el estudio tanto de los precursores, como de los materiales adsorbentes obtenidos y como de los carbones comerciales F400 y Maxsorb, haciendo hincapié en los fundamentos de las mismas y el objetivo de su utilización para el desarrollo de la caracterización de los materiales.

Se debe de tener en cuenta que es importante conocer la composición química tanto de los precursores como de los carbones activados, así como su comportamiento con la temperatura, con el fin de comprender como se ve afectado el material y que ocurre en el mismo durante los procesos termoquímicos.

Otro aspecto de elevada importancia, recae en los parámetros texturales obtenidos mediante la adsorción física de gases, en los que se destaca el área específica equivalente (S_{BET}) y la distribución de los tamaños de poro de los materiales, ayudándonos de la microscopía para conocer su morfología. Por último, dado que nuestra aplicación consiste en la separación y captación del CO_2 en una mezcla del mismo con metano e hidrógeno, es necesario, llevar a cabo su captura en una balanza de presión en la que se ensaya el material en presencia de estos gases.

6.1. Determinación de Carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y cenizas

La determinación del contenido en Carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras se llevó a cabo en un equipo automático LECO CHN-2000 o en el analizador LECO CHNS-932 en el caso de que se realizase un microanálisis. El sistema dispone de un horno donde lleva a cabo la combustión de la muestra en atmósfera de oxígeno a 950 °C, posteriormente los gases de combustión se arrastran con helio y se hacen pasar por un detector de infrarrojo sensible a las moléculas de CO_2 y finalmente la corriente de gas se hace pasar por un detector de conductividad térmica.

La determinación del contenido en azufre se llevó a cabo en un equipo automático LECO Sulphur Determination S-144-DR con una temperatura de trabajo de 1500°C y donde se produce la combustión de la muestra. Los gases de combustión son arrastrados con una corriente de oxígeno y se hacen pasar por un detector de IR selectivo que cuantifica el contenido en SO_2 .

El contenido en cenizas se determinó calentando la muestra en una mufla a 815°C durante una hora en presencia de oxígeno ciñendonos a la Norma UNE 32004.

Dispositivo

Los dispositivos utilizados han sido para la determinación del carbono, hidrógeno y nitrógeno el equipo automático LECO CHN-2000 como se muestra en la **Figura 20(A)** y para la determinación del azufre el equipo automático LECO sulphur determination S-144-DR como se muestra en la **Figura 20(B)**.



Figura 20. Equipos automáticos LECO CHN-2000 (A), LECO S-144DR (B).

6.2. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo

(ICP-MS)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, *Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry*), es una de las variantes de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. La muestra es introducida en el interior del plasma generado en el ICP debido a la ionización del Argón (Ar), dicha muestra es desolvatada, volatilizada, atomizada e ionizada. Los iones formados son separados mediante un analizador y posteriormente detectados [24][25].

La técnica ICP-MS combina dos propiedades analíticas: por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas.

Dispositivo y procedimiento

El dispositivo que se ha utilizado a lo largo de la experiencia es un equipo Agilent modelo 7700x, como el que se muestra en la **Figura 21**. La muestra previamente al estudio es tratada en un horno microondas y posteriormente se diluye y se lleva a cabo

un calibrado externo comprendido entre 0 y 1000 ppb con patrón interno y finalmente haciendo uso de la celda de colisión de He con el fin de eliminar posibles interferencias de matriz se cuantifican los elementos de la muestra mediante este dispositivo.

Se ha hecho uso de esta técnica para cuantificar la parte no carbonosa (materia mineral) de los diferentes materiales.



Figura 21. Equipo 7700x Agilent .

6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TGA, *thermogravimetry analysis*) basa su fundamento en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura o de tiempo en una atmósfera controlada.

Se obtiene una curva DGT(*derivate thermogravimetry*), donde se representa la velocidad de variación de masa en función de la temperatura (dm/dT), las variaciones que pueden ser detectadas mediante este tipo de dispositivo recaen en la pérdida o ganancia de masa. Es muy utilizado para estudios previos a un proceso termoquímico como es la pirólisis, con el fin de conocer el comportamiento de la muestra con la temperatura.

El instrumento a utilizar para llevar a cabo un estudio de ésta índole es la termobalanza, que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura o tiempo. La muestra se coloca en un crisol que normalmente es de alúmina y se coloca en el interior de un horno donde se introducen los gases que se requieran para la experiencia. La temperatura del horno de la termobalanza debe de estar controlada en todo momento por un controlador que dispone el equipo [26].

Los principales factores que influyen en este tipo de experimentos termogravimétricos son desde el punto de vista instrumental, la velocidad de calentamiento del horno, el flujo y tipos de gases empleados, así como la geometría y composición de la navicilla de la muestra y desde el punto de vista de las características de la muestra, su naturaleza y composición.

Dispositivo y procedimiento

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo en una termobalanza TGA-Q5000 como se muestra en la **Figura 22**.



Figura 22. Termobalanza TGA-Q500.

6.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Se barre la superficie del sólido mediante un programa de haz de electrones de alta energía, algunos de ellos son dispersados y otros llamados electrones secundarios arrancan electrones de la muestra proporcionando información acerca de su topografía.

Además de poseer una gran profundidad de campo lo cual nos permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra, la preparación de muestra es mínima. La única condición es que los materiales de estudio sean conductores, en el caso de que no lo sean la muestra se debe recubrir con una fina capa metálica para aumentar su conductividad [27].

Dispositivo

El equipo del que se ha dispuesto es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Quanta FEG 650 que dispone de un detector S/TEM y lleva acoplado un analizador de energía dispersiva de rayos X (Ametek-EDAX. Detector: Apollo X).



Figura 23. Equipo Quanta FEG 650 con detector EDX

6.5. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases y vapores es la técnica más utilizada para la caracterización de la textura porosa de materiales adsorbentes [28]. Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas a una presión definida, el gas comienza a adsorberse mediante interacciones de van der Waals con el sólido hasta que se alcanza el equilibrio, es en ese momento en el que se aprecia un decrecimiento en la presión gaseosa y un incremento de masa en el sólido. El gas adsorbido por el sólido o adsorbente, se denomina adsorbato,

Esta técnica es adecuada para determinar el área superficial, los volúmenes y la distribución de tamaños de poro debido a :

- La fisorción es un proceso espontáneo que ocurre a temperaturas no muy elevadas y puede producirse en multicapas de manera que los poros se van llenando, permitiendo el cálculo de su volumen.
- Los calores de adsorción son bajos debido a la débil interacción adsorbente-adsorbato.
- Es posible realizar estudios de adsorción y desorción debido a que la adsorción física es reversible.
- No existen interacciones específicas entre adsorbente y adsorbato por lo cual las moléculas pueden adsorberse por toda la superficie del material y además no existe una energía de activación para que se produzca la adsorción.

Hay que tener en cuenta que el gas utilizado como adsorbato debe de ser químicamente inerte, poseer una presión de saturación alta a la temperatura de estudio y poseer una forma lo más esférica posible para minimizar la incertidumbre al calcular la sección transversal de sus moléculas.

Una isoterma es la forma en la que se obtiene la información de adsorción física de gases. La determinación experimental de la isoterma de adsorción consiste en medir la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio del gas a temperatura constante y a distintos valores de presión parcial del adsorbato [29].

Superficie específica: Teoría BET

El procedimiento estándar más ampliamente utilizado en la determinación del área superficial de sólidos aplicado a las isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ es el método de Brunauer, Emmett y Teller (Teoría BET).

El modelo establece que la adsorción química no es relevante, que el mecanismo de adsorción se interpreta con una ecuación de tipo Langmuir suponiendo homogeneidad total de la superficie, que las moléculas adsorbidas se encuentran en estado líquido y que el calor de adsorción de la segunda capa, menor que el de la primera e igual al de las capas sucesivas, es igual al calor de la licuefacción del adsorbato.

Estamos ante un modelo semiempírico que supone la adsorción en multicapas, sin limitación en el número de capas de gas que pueden ser adsorbidas.

Distribución de tamaños de poro. Método DFT

Para conocer la distribución de los tamaños de poro se hace uso de un modelo de simulación numérica por ordenador. Permite el cálculo del perfil de densidad de equilibrio de un fluido adsorbido en la superficie y en las paredes de los poros a partir de la cual se puede obtener la isoterma de adsorción y parámetros termodinámicos.

Volúmen de microporos: Teoría de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (ecuación DR) se basa en la teoría del potencial de Polanyi. Esta teoría considera que existe un campo de potencial en la superficie de los sólidos, de modo que todos los puntos situados a la misma distancia de la superficie poseen el mismo potencial.

Aplicando sus ecuaciones y realizando una representación gráfica se obtiene una recta cuya ordenada en el origen se corresponde con el volumen de los microporos.

Dispositivos

Isoterma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$: equipo automático Micromeritics ASAP 2420. 0,2 g de muestra se desgasificaron a vacío a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas para eliminar la humedad y los gases fisisorbidos con anterioridad a la medida.



Figura 24. Equipo automático Micromeritics ASAP 2420

6.6. Balanza de presión

Esta caracterización es un punto muy importante en el trabajo dado que es nuestra aplicación principal, la captura de CO_2 . La isoterma de CO_2 a presión se determina en una balanza de suspensión magnética mediante experimentos de adsorción estáticos. La adsorción de este tipo de gas a alta presión posee los mismos fundamentos que los explicados para la adsorción a presiones sub-atmosféricas. Sin embargo, al trabajar a altas presiones los gases poseen un comportamiento distinto y es necesario realizar los experimentos en balanzas que puedan trabajar a altas presiones, como la que se observa en la **Figura 25**.

Este tipo de balanza presenta una diferencia fundamental con respecto a la termobalanza convencional, ya que el mecanismo de la balanza está completamente aislado de la muestra. La balanza en la parte superior del equipo, tiene suspendido de uno de sus brazos un imán permanente, mientras la muestra cuelga de un hilo unido a un electroimán. Así, las medidas de las variaciones de masa de la muestra en estudio se registran mediante cambios en el campo magnético [30].

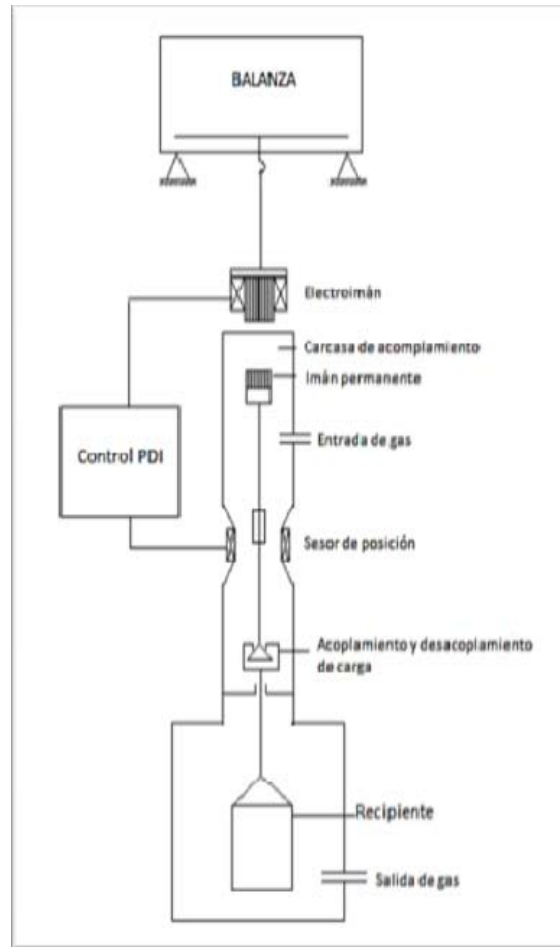


Figura 25. Esquema experimental de la balanza de suspensión magnética.

Dispositivo

Para la realización de las medidas se ha hecho uso de una balanza de suspensión magnética Rubotherm-VTI.

Bajo las condiciones de régimen estático, 1g de muestra, temperatura ambiente y presión máxima de 8MPa.

RESULTADOS

7. PROCESOS TERMOQUÍMICOS LLEVADOS A CABO

Se ha llevado a cabo la pirólisis de ambos residuos, tanto el vegetal como el animal, obteniéndose en ambos casos un material carbonoso llamado char. Posteriormente se ha llevado a cabo la activación química de los cuatro precursores, de esta forma se obtienen 4 carbones activados:

HACA: Carbón activado obtenido directamente de la harina de algas.

HAPCA: Carbón activado obtenido a partir del pirolizado de harina de algas.

RCCA: Carbón activado obtenido directamente del residuo de curtición.

RCPCA: Carbón activado obtenido a partir del pirolizado del residuo de curtición.

Los resultados obtenidos para los materiales que hemos elaborado se comparan con dos carbones comerciales de distinto origen, el F400 y el Maxsorb. El F400 es un carbón activado obtenido a partir de la activación física con vapor de agua de un carbón mineral bituminoso, mientras que el Maxsorb se obtiene a partir de la activación química con KOH de un coque de petróleo.

8. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES

8.1 Residuos utilizados como precursores de los carbones activados

Para la caracterización química se determinó el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y cenizas como se ha explicado en el apartado de *Materiales y Métodos*.

Tabla 1. Análisis químico de los residuos industriales.

Nombre	%Cenizas	%C	%H	%N	%S
RC	2,59	48,21	5,75	7,51	1,91
HA	7,7	43,99	5,95	5,21	1,02

Resultados expresados en base seca.

En la **Tabla 1** se muestra como ambos residuos presentan un elevado contenido en carbono y nitrógeno, así como bajos contenidos en ceniza, lo que hace de ellos materiales adecuados como precursores de carbones activados.

Se ha llevado a cabo un análisis previo de los residuos mediante ICP-MS con el fin de conocer la composición mineral de ambos residuos, la harina de algas y el residuo de curtición, como se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Composición expresada en ppm de los distintos elementos en los residuos utilizados.

Elemento	Harina de alga Concentración (ppm)	Residuo de curtición Concentración (ppm)
Na	2410	2816
Mg	4390	1173
Al	620	47
K	960	503
Fe	510	83
Si	4380	-

Tal y como se observa en la **Tabla 2** ambos residuos presentan elementos característicos de biomasa, tanto animal como vegetal, y por lo tanto exentos de metales pesados.

8.2 Materiales pirolizados, carbones activados y carbones comerciales

Los materiales obtenidos a partir de los residuos se han elaborado siguiendo las condiciones descritas en las páginas 27 y 28 y el procedimiento experimental mostrado en las **Figuras 17, 18 y 19**.

En la **Tabla 3** se recoge la composición química elemental de los materiales pirolizados, carbones activados obtenidos y comerciales.

Tabla 3. Análisis químico elemental de los materiales.

Nombre	%Cenizas	%C	%H	%N	%S
RCP	12,96	78,12	0,86	6,21	0,94
HAP	20,41	70,00	1,07	5,42	1,02
RCCA	1,68	87,44	-	2,52	2,00
RCPCA	0,78	90,61	0,38	2,60	0,80
HACA	7,29	83,16	0,63	3,53	1,33
HAPCA	5,65	85,45	0,65	3,73	1,21
F400	6,92	91,00	0,34	1,01	0,69
Maxsorb	0,13	95,13	0,14	0,25	-

Se observa en la **Tabla 3** que los materiales pirolizados presentan elevados contenidos en carbono (70/78%), tal y como era de esperar dadas las condiciones utilizadas en el

proceso de pirólisis con velocidades lentas de calentamiento (rampa de 5°C/min). El contenido en cenizas aumenta hasta un 20%, aunque los materiales que finalmente derivan de estos pirolizados presentan contenidos en cenizas muy bajos y nunca superiores a un 6%.

Los carbones activados obtenidos presentan un contenido elevado en carbono, superior al 80%, contenidos elevados de nitrógeno entre el 2 y 4% lo que resulta interesante con vista a la aplicación final de estos materiales (captura y separación de CO₂). Por otro lado, presentan contenidos bajos de materia mineral, en ningún caso superior al 7,3%.

Los materiales adsorbentes derivados de la harina de algas presentan valores de ceniza superiores a los que presentan los materiales derivados de los residuos de cuero, probablemente debido a que provienen de un residuo vegetal y como tal, el silicio forma parte de su estructura, siendo la sílice un compuesto de difícil eliminación en el proceso de activación alcalina y lavado ácido. En cuanto al contenido en carbono, es ligeramente superior en el caso de los carbones activados obtenidos a partir de los residuos de curtición, mientras que en el nitrógeno ocurre lo contrario.

En cuanto a los carbones comerciales, ambos poseen un contenido en carbono superior al 90% mientras que su contenido en nitrógeno es inferior al obtenido en los carbones activados preparados en el presente trabajo (hasta un 1%).

9. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LOS MATERIALES

La caracterización textural de los materiales se lleva a cabo mediante adsorción de N₂ - 196°C. De las isotermas de adsorción de N₂, **Figura 26**, se obtienen los valores de área superficial específica equivalente BET (S_{BET}) y el volumen total de poro a una presión relativa de 0,95. La distribución de tamaños de poro, la cual se divide en ultra microporos (umi) <0,7nm, microporos de tamaño medio (Mmi) entre 0,7 y 2 nm, y mesoporos (me) entre 2 y 50 nm, se calcula haciendo uso de la isoterma de N₂ y la teoría DFT.

En la **Tabla 4** se recogen los datos obtenidos de caracterización textural de los carbones activados obtenidos, así como de los carbones comerciales F400 y Maxsorb.

Tabla 4. Análisis textural de los carbones activados obtenidos así como de los carbones comerciales F400 y Maxsorb

Nombre	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_T (cm^3/g)$ ($p/p^0=0,95$)	$V_{umi} (cm^3/g)$ ($<0,7 nm$)	$V_{Mmi} (cm^3/g)$ ($0,7- 2 nm$)	$V_{me} (cm^3/g)$ ($2 - 50 nm$)
RCCA	1602	0,695	0,249	0,264	0,021
RCPCA	1163	0,506	0,249	0,126	0,040
HACA	1982	0,914	0,205	0,412	0,100
HAPCA	813	0,364	0,199	0,060	0,034
F400	1271	0,640	0,163	0,229	0,114
Maxsorb	3420	1,681	0,071	0,708	0,645

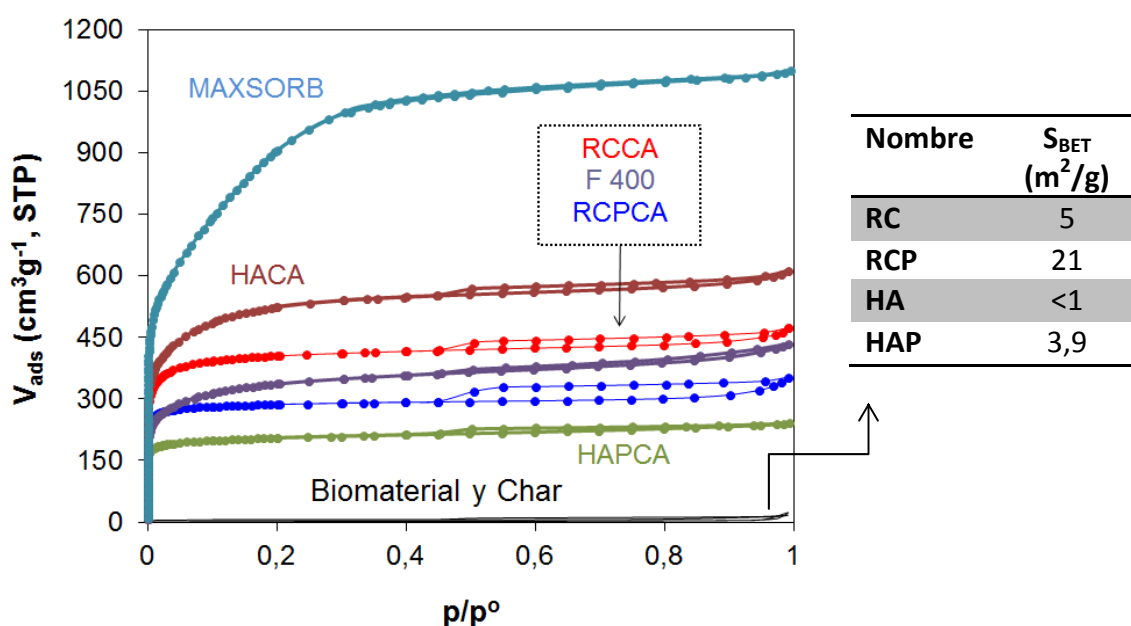


Figura 26. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los materiales.

En la **Figura 26** se observa en primer lugar que los residuos de curtición y la harina de algas, así como sus carbonizados, apenas presentan adsorción de N_2 y muestran áreas BET por debajo de $21 m^2/g$, siendo la harina de alga la que presenta el valor más pequeño ($<1 m^2/g$). En cuanto a los carbones activados éstos ya presentan una importante adsorción de N_2 con isothermas de adsorción de N_2 del I y I-IV [31]. A bajas presiones relativas presentan una isoterma del tipo I ya que poseen volúmenes de adsorción muy altos, y es en esta zona donde se estudian los microporos, a presiones relativas superiores algunas de las isothermas comienzan a adquirir una morfología característica de las isothermas del tipo IV las cuales presentan ciclos de histéresis que indican la presencia de mesoporos, en los cuales se produce la condensación del N_2 .

Cuánto más pronunciado es el codo de la isoterma menor será el tamaño medio de poro y más estrecha la distribución de tamaño de los mismos. Para los dos materiales obtenidos tras un proceso de pirólisis (RCPCA, HAPCA) se consigue un desarrollo textural menor que en el caso de los materiales obtenidos directamente del residuo, presentando sus isotermas un codo mucho más cerrado indicativo de una distribución de poro más estrecha con un tamaño medio de poro más pequeño.

Se destaca que entre todos los materiales preparados a partir de los residuos el que presenta un mayor volumen de adsorción de N_2 es el derivado de la harina de algas sin etapa previa de pirólisis. En cuanto al origen de los residuos, se observa como hay una diferencia textural mayor entre los carbones activados obtenidos a partir de la harina de algas que los obtenidos a partir de los residuos de curtición.

En cuanto a los parámetros texturales, en vista a la **Tabla 4**, se comprueba que los materiales obtenidos por activación química de los residuos sin etapa previa de pirólisis presentan los mejores resultados, alcanzando áreas BET de 1982 y 1602 m^2/g para los materiales derivados de la harina de algas y del residuo de curtición respectivamente. Estos materiales también son los que presentan un mayor volumen total de poros a presiones relativas de 0,95, alcanzando valores de hasta 0,914 cm^3/g para el material derivado de la harina de alga, que es el adsorbente que presenta el mayor volumen de microporos de tamaño medio (0,412 cm^3/g) y el mayor volumen de mesoporos (0,100 cm^3/g)

Los materiales derivados de la activación de los residuos con etapa previa de pirólisis proporcionan valores menores de áreas BET (1163 y 813 m^2/g para los adsorbentes obtenidos a partir del residuo de curtición y la harina de algas respectivamente) y de volumen total de poros a presiones relativas de 0,95, **Tabla 4**.

De entre todos los adsorbentes preparados por activación química, con y sin etapa previa de pirólisis de los residuos, el que presenta mejor desarrollo textural es el preparado a partir de la harina de algas por activación química y sin etapa previa de pirólisis.

Si llevamos a cabo la comparación con los carbones activados comerciales, se observa como los resultados obtenidos para los carbones activados preparados a partir de los residuos y sin etapa previa de pirólisis presentan mejores resultados en los parámetros

texturales que el carbón activado comercial F400, si bien cuando la activación de los residuos tiene lugar con una etapa previa de pirólisis el desarrollo textural es menor al mostrado para el carbón activado F400. Sin embargo, todos estos carbones activados presentan valores más bajos de área BET y volumen total de poro que los presentados en el carbón activado comercial Maxsorb. Éste presenta un volumen de microporos de tamaño medio ($0,708 \text{ cm}^3/\text{g}$) y de mesoporos ($0,645 \text{ cm}^3/\text{g}$) muy elevado, siendo de entre todos ellos el que presenta el menor volumen de ultra microporo ($0,071 \text{ cm}^3/\text{g}$), esto en parte, se debe a que es preparado mediante activación química con KOH en una proporción agente activante/ precursor muy elevada (3:1).

En la **Figura 27** se presentan los resultados de la distribución de los tamaños de poro de todos los carbones activados expresados en forma de porcentaje.

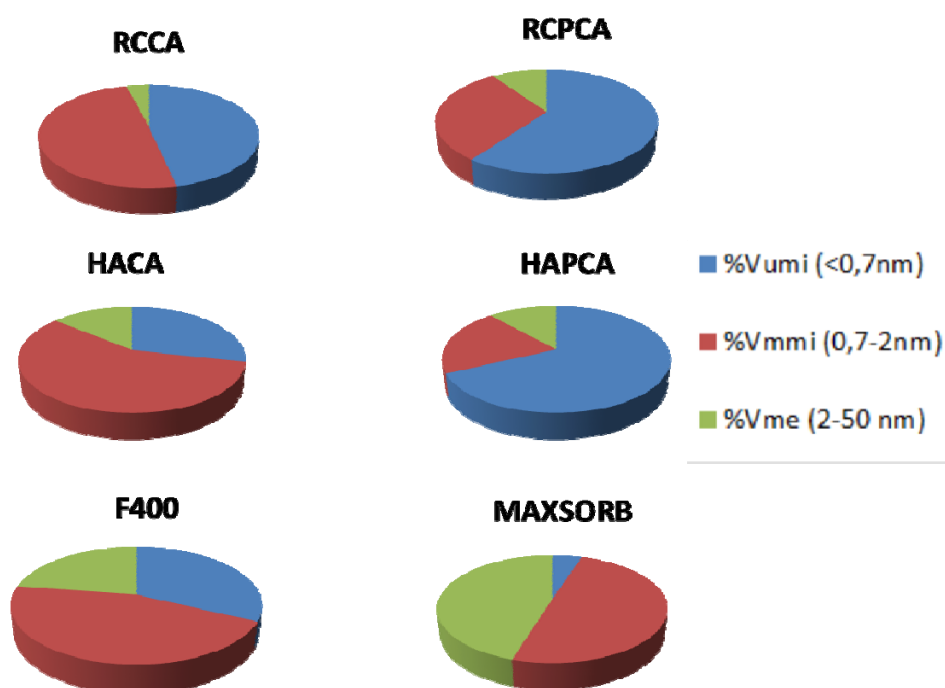
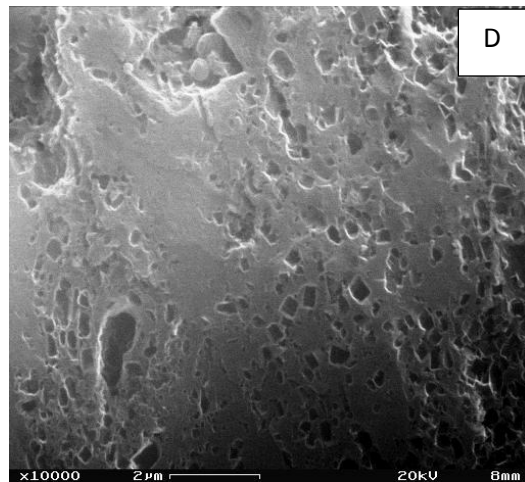
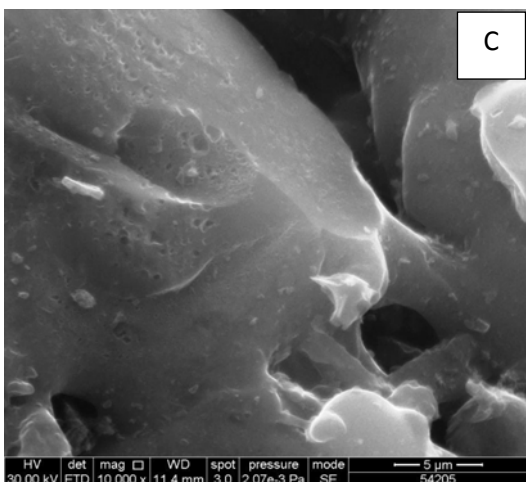
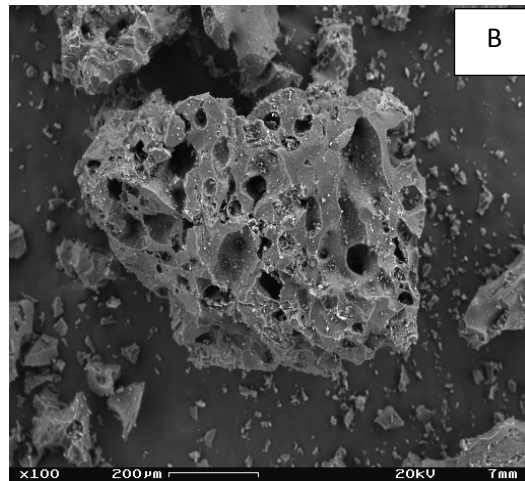
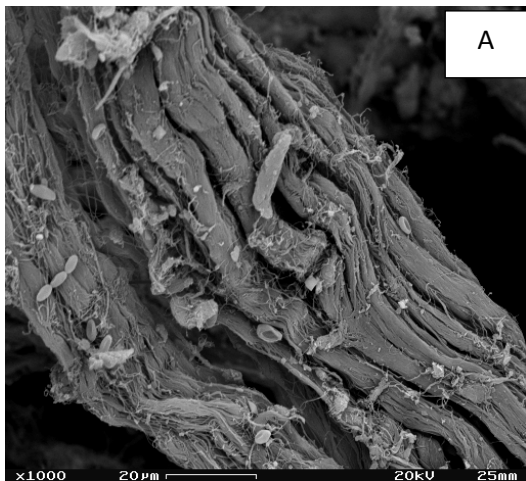


Figura 27. Distribución de tamaños de poro DFT de los carbones activados obtenidos y de los carbones activados comerciales.

10. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRECURSORES, PIROLIZADOS, CARBONES ACTIVADOS Y CARBONES COMERCIALES

Para llevar a cabo la caracterización morfológica de todos los materiales se hizo uso del equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) Quanta FEG 650 con detector EDX.

Entre toda la serie de imágenes obtenidas se han seleccionado un total de 10, correspondiendo cada una de ellas a uno de los materiales estudiados, escogiendo aumentos adecuados a los comentarios que se realizan.



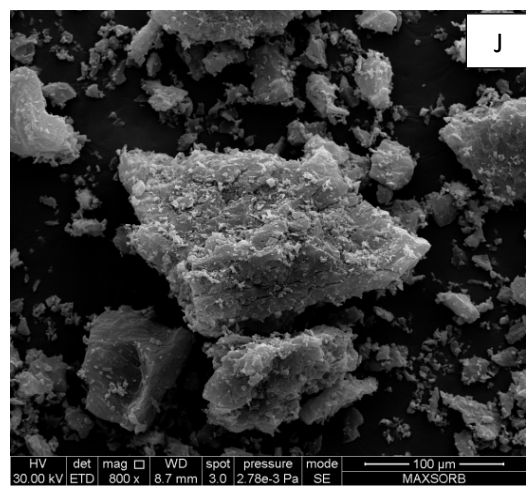
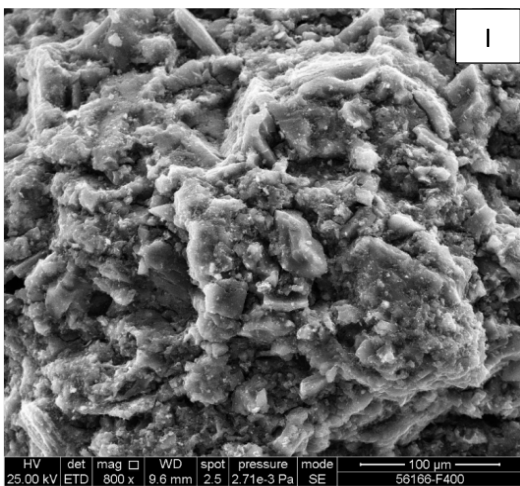
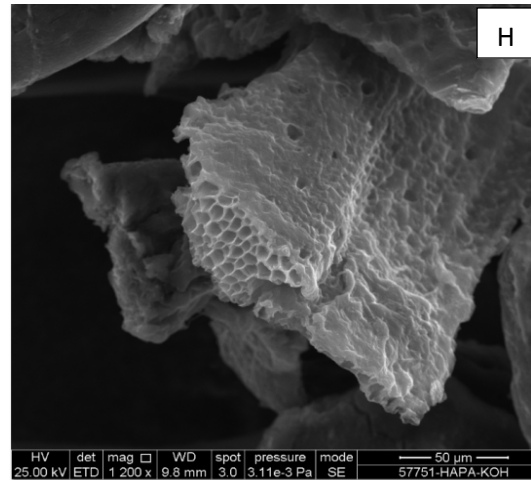
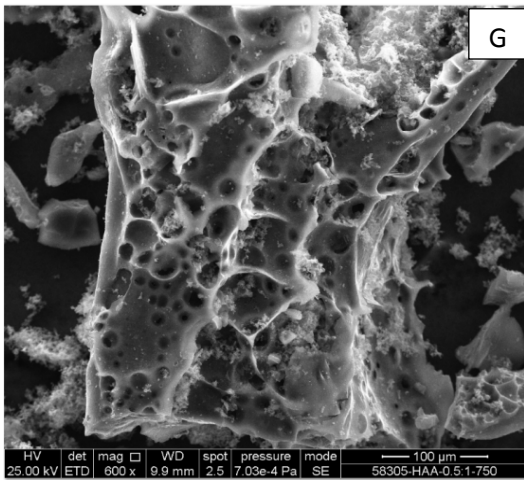
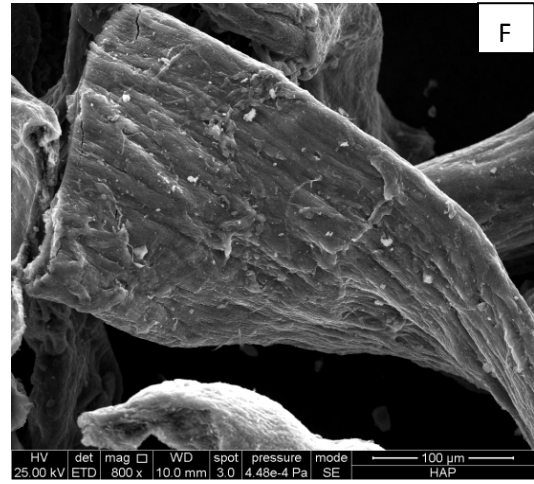
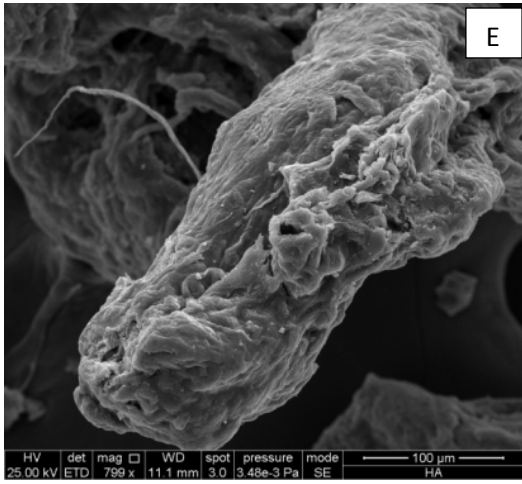


Figura 28. A) RC ; B) RCP; C) RCCA; D) RCPCA; E) HA 800x; F) HAP 800x; G) HACA 100x; H) HAPCA 1200x; I) F400 800x; J) Maxsorb 800x.

La estructura fibrosa de los residuos de curtición se muestra en la **Figura 28 A)**, la estructura del colágeno de la piel original se mantiene durante el proceso de curtido para asegurar la estabilidad de la piel. En la **Figura 28 B)** se observa como tras el proceso de pirólisis el residuo ha perdido su estructura fibrosa y ha adquirido una morfología porosa en la que se observa grandes vacuolas por donde han salido los volátiles que se originan del colágeno. En la **Figura 28 C) y D)** correspondientes a los carbones activados obtenidos a partir del residuo de curtición se observa como se ha perdido totalmente la estructura fibrosa inicial del residuo.

En cuanto a los precursores de los carbones activados de la harina de algas que se muestran en las **Figuras E) y F)** es de resaltar que en la segunda se aprecian pequeños puntos brillantes correspondientes a la materia mineral de la harina de algas pirolizada. Por lo que respecta a los carbones activados de la harina de algas, **Figura 28 G) y H)** es muy llamativo que después de todos los procesos realizados se conserva una parte importante de la estructura vegetal inicial.

La **Figura 28 I) y J)** correspondiente a los carbones activados comerciales, presentan una morfología bastante diferente a las demás imágenes debido fundamentalmente a que no poseen un origen biomásico.

11. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO₂/H₂/CH₄

Tal y como se muestra en la **Figura 5** sobre la formación de biogás en vertederos, este biogás está formado mayoritariamente por metano pero también contiene cantidades considerables de CO₂ y en menor proporción hidrógeno. Una posible aplicación de los materiales obtenidos en el presente trabajo es la separación de estos componentes, previo al proceso de combustión, por tanto la aplicación se llevaría a cabo en condiciones de pre-combustión [30].

Para ello se evalúa la capacidad que presentan tanto nuestros carbones activados como los carbones activados comerciales para la adsorción de estos tres gases en una balanza de suspensión magnética mostrada en la **Figura 25** y descrita en el **apartado 6.6** a temperatura ambiente bajo unas condiciones estáticas.

Los resultados se resumen en la **Tabla 4** y se representan en la **Figura 29**.

Tabla 4. Capacidad de adsorción de CO₂/H₂/CH₄ de los carbones activados obtenidos, así como de los carbones activados comerciales F400 y Maxsorb.

P(MPa)	CO ₂			H ₂			CH ₄			
	0,1	1	3	0,1	1	4-3	0,1	1	4 - 3	8
HACA	11,75	-	61,38	0,00	-	0,17	0,16	-	11,32	-
HAPCA	20,63	-	27,85	0,00	-	0,15	2,02	-	6,52	-
RCCA	13,51	41,37	51,24	0,00	0,04	0,27	1,72	7,78	11,77	13,00
RCPCA	14,56	35,39	40,46	0,02	0,08	0,28	2,11	7,27	9,94	10,39
F 400	8,83	29,96	40,01	0,01	0,06	0,18	1,42	5,77	8,58	8,96
Maxsorb	12,00	60,00	110,00	0,01	0,10	0,35	1,80	9,50	15,50	-

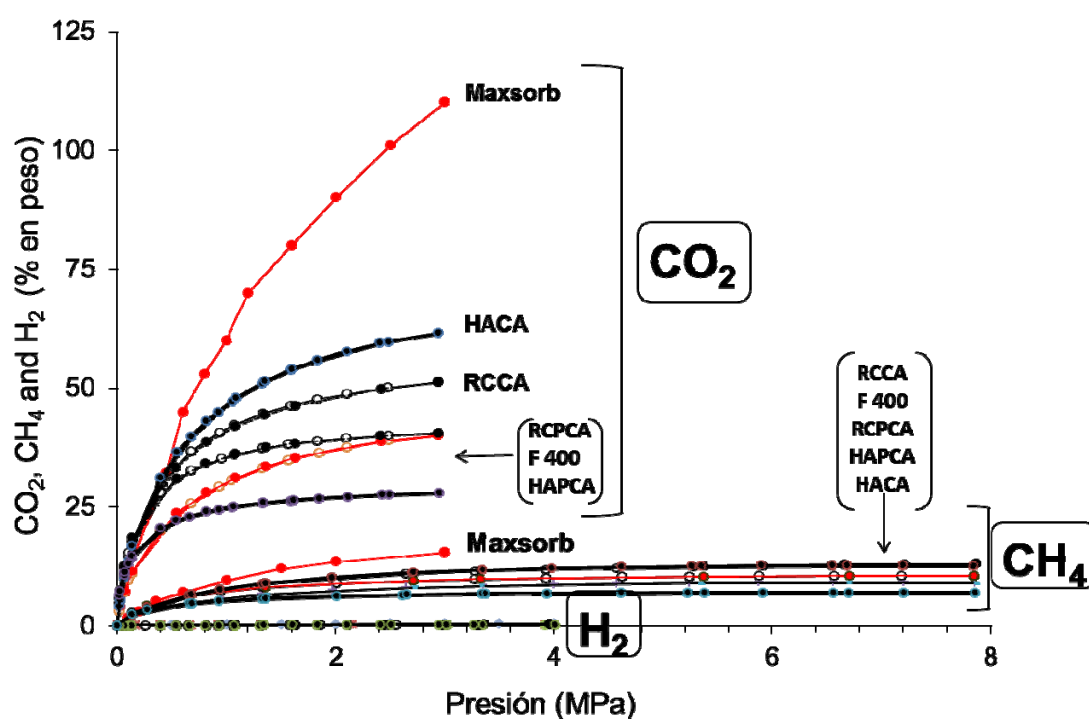


Figura 29. Isoterma de adsorción de alta presión de CO₂, H₂ y CH₄ de los carbones activados obtenidos y de los carbones comerciales, los cuales se encuentran representados en rojo.

En la **Figura 29** se observa que el carbón comercial Maxsorb es muchísimo más selectivo para el CO₂ que los otros materiales estudiados, esto no es extraño para este material puesto que como ya se ha comentado anteriormente se ha partido de un coque de petróleo y se ha realizado una activación con KOH en proporción 3:1, por lo que sus características texturales son mucho mejores que las que presentan el resto de carbones activados. Sin embargo, el otro carbón comercial utilizado (F400) dado que se ha fabricado a partir de la activación física de un carbón bituminoso presenta unas

características texturales más estándar como las que presentan nuestros carbones activados. Por tanto su selectividad con respecto al CO_2 se mueve en la zona de nuestros carbones activados.

Por otra parte, los materiales obtenidos directamente de los residuos presentan una selectividad superior a la mostrada por parte de los carbones activados elaborados a partir del material pirolizado, quedando el carbón comercial F400 en una situación intermedia entre ambos.

Por último, resaltar que la adsorción del CH_4 y el H_2 es mucho menor en todos los materiales estudiados.

Dados estos resultados sería posible realizar la adsorción selectiva de CO_2 en biogás procedente de un vertedero, tal y como se pretendía en el objetivo principal del trabajo.

CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se comprobó como los residuos utilizados son unos precursores óptimos para la elaboración de carbones activados, debido a su alto contenido en carbono, apreciable contenido en nitrógeno y bajo contenido en materia mineral, resaltando la ausencia de metales pesados como era de esperar al tratarse de residuos biomásicos.

Este trabajo nos ha dado la oportunidad de comparar dos residuos de muy distinto origen, uno vegetal marino y otro animal terrestre, obteniéndose resultados muy semejantes aunque con ligeros matices. Se comprueba como utilizando bajas proporciones de agente activante (KOH) 0,5:1 se obtienen carbones activados con un buen desarrollo textural, fundamentalmente de tipo microporoso.

Los materiales obtenidos por activación directa de los residuos presentan unas características algo mejores que los obtenidos a partir de los residuos pirolizados.

Por otra parte, los carbones activados obtenidos en este trabajo presentan una buena selectividad con respecto al CO₂, semejante a la del carbón comercial F400, puesto que sus desarrollos texturales resultan también semejantes. Todos ellos son inferiores al carbón comercial Maxsorb puesto que éste es un carbón de muy altas prestaciones dado su precursor y su proceso de fabricación.

Por todo lo comentado anteriormente, se puede concluir que los carbones activados elaborados son óptimos para llevar a cabo el objetivo de este trabajo, la captación de CO₂ en un corriente de biogás.

BIBLIOGRAFÍA

1. EIA-0484 (2013) “*International Energy Outlook 2013*” Energy Information Administration
2. Francis, M. *The greenhouse effect: A new source of energy*. Applied Thermal Engineering 2007, **27** 658-664.
3. www.aec.es Asociación Española para la Calidad. Consultada el 21/05/14.
4. IDAE. *Plan de energías renovables 2011-2020*. Instituto para la diversificación y ahorro de la energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.
5. Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. *Main routes for the thermoconversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*. Energy conversion and Management, 2009, **50**(12), 3147-3157.
6. Elías, X. *Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*. Díaz de Santos, Fundación Universitaria Iberoamericana. 2005.
7. Cristian, T., Hernán, M. *Tecnologías de captura y secuestro de CO₂*. Escuela de ingeniería, Pontificia Universidad católica de Chile. 2008.
8. Fundación para estudios sobre la energía. *Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂*. Capítulo 6. El futuro del carbón en la política energética española. 2006.
9. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, H.F. *Activated Carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1988.
10. Bansal, R.C., Goyal, M. *Activated Carbon adsorption*. Taylor & Francis Group, United States, 2005.
11. Patrick, J.W. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Edward Arnold, Londres, 1995.
12. Figueredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M. *Modification of the Surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999, **37**(9), 1379-1389
13. Salsli, A.M., Jorge, M., Stoeckli, F., Seaton, N.A. *Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content*. Carbon, 2004, **42**(10), 1947-1952.
14. Montes- Morán, M.A., Suárez, D., Menéndez, J.A., Fuente, E. “*The basicity of carbons. Novel carbon adsorbents*”. pp 173-203. Editor: Tascón. J.M.D. Elsevier, London, 2013
15. Rodriguez-Reinoso, F. *Handbook of Porous Solids*. 2002, **3**, 1766-1827.

16. Tascón, J.M. D. *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier Ltd: Oxford,2012.
17. Marsh, H., Reinoso, F.R., *Activated Carbon*. Elsevier Science: London, 2006.
18. *Plan Nacional Integrado de residuos, 2008-2015*
19. Marsh, H., Heintz, E.A., Reinoso, F.R. *Introduction to Carbon Technologies*. 1997.
20. Abdel-Nasser A., El-Hendawy. *An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations*. Applied Surface Science, 2009, **255**(6), 3723-3730.
21. Oliveira, L.C.A., Pereira, E., Guimaraes, I.R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita,J.P., Sapag, K. *Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents*. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165** (1-3), 87-94.
22. Linares-Solano, A., Lillo-Ródenas, M.A., Marco-Lozar,J.P., KunowSky,M., Romero-Anaya, A.J. *NaOH and KOH for Preparing Activated Carbons used in Energy and Environmental Applications*.International Journay of Energy, Environment and Economics, 2012, **20**(4), 59-91.
23. Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D. *An overview of fast pyrolysis of biomass*. Organic Geochemistry, 1999, **30**(12), 1479-1493.
24. Thomas, R. *Practical guide to ICP-MS*. Taylor and Francis Group. Florida, 2013.
25. Bayón,M.M. *UNIT 2,mass spectrometry*. Máster Universitario en Ciencias Analíticas y Bioanalítica de la Universidad de Oviedo. 2013.
26. Alonso, I.S., Quintanilla, D.P., Ruiz, S.G., Zarcero, S.M. *Análisis instrumental*. Netbiblo, España, 2010.
27. Echlin, P. *Handbook of Sample Preparation od Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, United Kindog, 2009.
28. Lowell, S., Shields, J., Scarlett, B. *Power surface area and porosity*. Chapman and Hall, London, 1984.
29. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. *Adsorption by Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, New York, 1999.
30. Dreisbach, F., Losch, H.W., Harting, P., *Highest pressure adsorption equilibrium data: measurement with magnetic suspension balance and analysis with a new adsorbent/adsorbate-volume*. Adsorption Science and Technology , 2002, **8**, 95-109.
31. Brunauer, S., Deming, L.S., Teller, E. *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940, **62**, 1723-1732.