

MÁSTER EN INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

***ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA Y QUÍMICA DE
ADSORBENTES CARBONOSOS SOSTENIBLES PARA
LA ELIMINACIÓN DE ANTIBIÓTICOS DE AGUAS
RESIDUALES***

Alumno: Ezpeleta Lopetegi, Hodei

Tutora: Caballero Iglesias, Blanca María

Curso: 2021-2022

Fecha: Bilbao, 16 de septiembre de 2022

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mi tutora Blanca María Caballero Iglesias, por estar dispuesta a dirigir el presente proyecto y siempre estar pendiente de mi trabajo, mis avances y mi bienestar, así como estar dispuesta a guiarme y aconsejarme siempre que la he necesitado.

Así, también quiero mostrar mi gratitud a todas aquellas personas que estuvieron presentes en la realización de este proyecto, ayudando directa e indirectamente. Quisiera agradecer todas sus ayudas, sus palabras motivadoras, sus conocimientos, sus consejos y su dedicación.

Agradezco, en especial, a Miren Itsaso Martínez Santos y Esther Acha Peña. No solo por la ayuda dada y la disposición mostrada. Ellas han sido mi brújula durante todo el proyecto. A ellas he acudido cuando estaba perdido, falto de ideas y de inspiración. Ellas han sido las que han activado (no solo los biocharres) sino que también mis ganas de seguir trabajando y seguir aprendiendo durante todo este proyecto e incluso en la vida. Mil gracias a ellas dos.

También querría mencionar y agradecer a Borja Baltasar Pérez Martínez la ayuda y la paciencia que ha mostrado en la sala de pirólisis. Ha sido, sin duda, un gran maestro, un gran profesional y una mejor persona.

Por último, quiero agradecer a Nere Viar Antuñano por, primeramente, hacer que esto haya sucedido. Gracias a ella soy parte de este proyecto. Y también por haber sacado tiempo para escucharme y aconsejarme cuando lo he necesitado.

MILA ESKER GUZTIOI.

RESUMEN

En el presente proyecto se han evaluado dos métodos de activación de carbón generado a partir de la pirólisis de residuos de biomasa (bambú), la activación química y la activación termofísica, para así crear un carbón activo de alta capacidad de adsorción dando salida y revalorizando los residuos de biomasa, en busca de la sostenibilidad.

El método de activación termofísica ha demostrado ser un método más rápido que la activación química, y más eficaz en cuando al aumento del área superficial en carbones con área inicial menor. La microporosidad de las muestras se ha visto mejorada por esta activación, lo que puede ser indicativo de una mayor capacidad y estabilidad durante el proceso de adsorción. En cambio, no se encuentran diferencias en las propiedades superficiales, dado que se han observado grupos funcionales similares. La activación termofísica es más adecuada para el objetivo fijado en este proyecto, que era la producción de carbones activos de origen renovable con capacidad de adsorción de antibióticos de aguas residuales.

De forma paralela se ha analizado la posibilidad de revalorizar como combustible los aceites y gases resultantes en la pirólisis de residuos de biomasa durante la activación termofísica, dando como resultado que los compuestos líquidos no combustionan y los gaseosos tienen un Poder Calorífico Superior (PCS) bajo.

**Palabras clave: Carbón activo, activación química, activación termofísica, biomasa, adsorción de antibióticos.*

LABURPENA

Proiektu honetan, biomasa-hondakinen pirolisian (banbua), aktibazio kimikoan eta aktibazio termofisikoan oinarrituta sortutako ikatza aktibatzeke bi metodo ebaluatu dira, adsortzio-ahalmen handiko ikatz aktibo bat sortzeko eta, horrela, biomasa-hondakinei irteera emateko eta balioa emateko, iraunkortasunaren bila.

Aktibazio termofisikoaren metodoak erakutsi du aktibazio kimikoa baino metodo azkarragoa dela, eta eraginkorragoa hasierako azalera txikiagoa duten ikatzetan gainazalaren azalera handitzean. Laginen mikroporositatea hobetu egin da aktibazio horren ondorioz, eta horrek esan nahi du gaitasun eta egonkortasun handiagoa dagoela adsortzio-prozesuan. Aitzitik, ez dago alderik gainazaleko propietateetan, antzeko talde funtzionalak ikusi baitira. Aktibazio termofisikoa egokiagoa da proiektu honetan finkatutako helbururako, hau da, jatorri berriztagarriko ikatz aktiboak ekoizteko, hondakin-uren antibiotikoak adsortzio zitzaketenak.

Aldi berean, aktibazio termofisikoan biomasa-hondakinen pirolisiaren ondoriozko olioak eta gasak erregai gisa errebalorizatzeko aukera aztertu da, eta horren ondorioz, konposatu likidoek ez dute errekuntzarik egiten eta gaseosoek Goiko Bero-ahalmen (PCS) baxua dute.

**Hitz gakoak: ikatz aktiboa, aktibazio kimikoa, aktibazio termofisikoa, biomasa, antibiotikoen adsortzioa.*

ABSTRACT

In this project, two methods of activation of charcoal generated from the pyrolysis of biomass waste (bamboo) have been evaluated, chemical activation and thermophysical activation, in order to create an activated charcoal with high adsorption capacity, thus providing an outlet and revaluing biomass waste, in the search for sustainability.

The thermophysical activation method has proven to be a faster method than chemical activation, and more effective in terms of increasing the surface area of coals with a smaller initial area. The microporosity of the samples has been improved by this activation, which may be indicative of a higher capacity and stability during the adsorption process. On the other hand, no differences in surface properties are found, since similar functional groups have been observed. Thermophysical activation is more suitable for the objective set in this project, which was the production of activated carbons of renewable origin with the capacity to adsorb antibiotics from wastewater.

In parallel, the possibility of revalorising as fuel the oils and gases resulting from the pyrolysis of biomass waste during thermophysical activation has been analysed, with the result that the liquid compounds do not combust and the gaseous compounds have a low Superior Calorific Value (PCS).

**Keywords: Activated carbon, chemical activation, thermophysical activation, biomass, antibiotic adsorption.*

MÁSTER EN INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

***ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA Y QUÍMICA DE
ADSORBENTES CARBONOSOS SOSTENIBLES PARA
LA ELIMINACIÓN DE ANTIBIÓTICOS DE AGUAS
RESIDUALES***

DOCUMENTO Nº1: MEMORIA

Alumno: Ezpeleta Lopetegi, Hodei

Tutora: Caballero Iglesias, Blanca María

Curso: 2021-2022

Fecha: Bilbao, 16 de septiembre de 2022

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	II
LABURPENA	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE TABLAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	vi
1. CONTEXTO	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. CONTEXTUALIZACIÓN DEL PROYECTO DENTRO DE LA SOSTENIBILIDAD	2
2.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUPERFICIALES.....	6
2.3. VALORIZACIÓN DE LA BIOMASA RESIDUAL PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCHAR Y CARBÓN ACTIVO MEDIANTE PIRÓLISIS	8
3. ESTADO DEL ARTE	10
3.1. EL CARBÓN ACTIVO.....	11
3.2. TIPOS DE ACTIVACIÓN	13
3.2.1. Activación Física.....	13
Agentes activadores físicos: CO ₂ , aire y vapor de agua.	14
Calentamiento por microondas.....	14
3.2.2. Activación Química	15
Activación con ácido fosfórico (H ₃ PO ₄).....	16
Activación con cloruro de zinc (ZnCl ₂)	17
Activación con carbonato de potasio (K ₂ CO ₃)	18
Activación con hidróxido de sodio (NaOH)	18
Activación con hidróxido de potasio (KOH)	19
Activación con otros agentes químicos	21
El efecto de la mezcla física y los métodos de impregnación.....	22

Conclusiones del método de activación químico	23
3.2.3. Activación mixta.....	24
3.2.4. Activación magnética	24
3.3. ADSORCIÓN DE ANTIBIÓTICOS	25
3.4. CONCLUSIONES DEL ESTADO DEL ARTE	26
4. OBJETIVOS Y ALCANCE	27
5. BENEFICIOS APORTADOS.....	28
6. TAREAS DE LA INVESTIGACIÓN	29
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	32
7.1. MÉTODO DE ACTIVACIÓN QUÍMICA	32
7.2. MÉTODO DE ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA	35
Planta de pirólisis:	36
7.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	38
7.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS Y GASES	39
Análisis de los líquidos	39
Análisis de los gases	41
7.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVO	44
Determinación del área superficial por fisorción de CO ₂	44
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
8.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	46
8.2. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVO (CA) ACTIVADO QUÍMICAMENTE 47	
8.3. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVO (CA) ACTIVADO TERMOFÍSICAMENTE.....	49
8.4. espectroscopia infrarroja POR transformadA de Fourier (FTIR)	50
8.4.1. FTIR después de la activación química	50
8.4.2. FTIR después de la activación termofísica.....	54
8.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS Y GASES OBTENIDOS EN LA ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA	56
8.5.1. Análisis de los líquidos o aceites de pirólisis	56
8.5.2. Análisis de los gases	57
9. CONCLUSIONES	59
10. DESCARGO DE GASTOS	61
REFERENCIAS	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Comparación entre diferentes activadores químicos. [Fuente: [2]]	23
Tabla 2 – Listado de tareas y duración.	30
Tabla 3 – Condiciones de la pirólisis de los biochares.	32
Tabla 4 – Condiciones de la activación química. Las equivalencias entre carbones activos y biochares son las siguientes: el AC1 se obtiene de B1, el AC2 del B2, el AC3 del B3, el AC4 del B4 y, por último, el AC10 del B10.....	33
Tabla 5 – Condiciones de la activación termofísica.	35
Tabla 6 - Especificaciones calorímetro automático Leco-500 AC.	40
Tabla 7 - Especificaciones del cromatógrafo de gases Agilent 6890 y el detector de masas Agilent 5973.	41
Tabla 8 - Especificaciones cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A.	43
Tabla 9 - Resultados obtenidos de la activación química.	47
Tabla 10 - Comparativa del adsorbente carbonoso antes y después de la activación.	48
Tabla 11 - Resultados obtenidos de la activación termofísica.	49
Tabla 12 – Comparación entre muestras pirolizadas a 800°C.	49
Tabla 13. Resultados de la pirólisis de las muestras.	56
Tabla 14. Composición de los residuos líquidos de la pirólisis.	57
Tabla 15 – Caracterización de los compuestos presentes en los gases de ambas muestras (0,75 y 1,25 mm), su porcentaje (en volumen) y su PCS.....	58
Tabla 16 -Poderes caloríficos superiores (PCS) de algunos combustibles.	58
Tabla 17 – Partida de horas internas.	61
Tabla 18 – Partida de amortizaciones.	61
Tabla 19 – Partida de gastos.	62
Tabla 20 – Presupuesto total del proyecto.	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Desarrollo sostenible. [Fuente: MinTic/MinEducación]	2
Figura 2 - Objetivos de Desarrollo Sostenible. [Fuente: ONU]	3
Figura 3 - Contextualización del proyecto dentro del Desarrollo Sostenible.....	5
Figura 4 - Vías de diseminación de antibióticos en el medio ambiente. Las EDAR son el principal foco de contaminación de antibióticos de uso humano en aguas superficiales. ..	7
Figura 5 - Gráfico sobre fuentes bibliográficas empleadas.	11
Figura 6 - Función de adsorción del CA. [Fuente: CARBOTECNIA]	12
Figura 7 - Muestra de CA magnética. [Fuente: [45]]	25
Figura 8 - Diagrama de los diferentes métodos de activación.	25
Figura 9 – Diagrama de Gantt.	31
Figura 10 – Muestras de biochar para su activación.	32
Figura 11 - Proceso de activación químico.....	34
Figura 12 – El secado de las muestras en un horno con mufla.	34
Figura 13 – Limpieza y neutralización del carbón activo.....	35
Figura 14 – Proceso de activación termofísico.	36
Figura 15 – Diagrama de funcionamiento de la planta de pirólisis	37
Figura 16 – Imagen real de la planta de pirolizado y activado termofísico.	37
Figura 17 – Balanza termogravimétrica (TGA) “TS0 801R0”.	39
Figura 18 – Análisis de la combustión y del PCS de los residuos líquidos de la activación termofísica mediante una bomba de combustión y un calorímetro automático LECO AC-500.....	40
Figura 19 – Cromatógrafo AGILENT 7890 A “GC-TCD/FID” para analizar residuos gaseosos provenientes de la activación termofísica.....	44
Figura 20 - Gráfico del TGA del bambú (muestra bruta).....	46
Figura 21 – FTIR de las muestras B1, CA1_1, CA1_2 y CA1_3 (0,75mm; 500°C pirólisis; 30min pirólisis).	51
Figura 22 – FTIR de las muestras B2, CA2_1, CA2_2 (0,75mm; 800°C pirólisis; 30min pirólisis).	51
Figura 23 – FTIR de las muestras B3, CA3_1, CA3_2 (1,75mm; 500°C pirólisis; 30min pirólisis).	52
Figura 24 – FTIR de las muestras B4, CA4_1, CA4_2 (1,75mm; 800°C pirólisis; 30min pirólisis).	52

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER: INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE

Figura 25 – FTIR de las muestras B10, CA10_1, CA10_2 (1,25mm; 650°C pirólisis; 60min pirólisis).53

Figura 26 – FTIR de las muestras CA1_1, CA1_2, CA1_3, CA3_1, CA3_2 (500°C pirólisis).54

Figura 27 – FTIR de las muestras CA2_1, CA2_2, CA4_1, CA4_2 (800°C pirólisis).54

Figura 28 – FTIR de las muestras CATF_1.25 (1,25mm) y CATF_0.75 (0,75mm), pirolizadas a una temperatura de 800°.55

Figura 29 – FTIR de las muestras CATF_1.25, CATF_0.75 y CA2_1, CA2_2, CA4_1, CA4_2 (800°C pirólisis).55

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

IQMA: Ingeniería Química y Medio Ambiente
UPV/EHU: Universidad del País Vasco- Euskal Herriko Unibertsitatea
TFM: Trabajo Fin de Máster
TFG: Trabajo Fin de Grado
EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales
ETAP: Estación de Tratamiento de Agua Potable
ODS: Objetivos de Desarrollo Sostenible
CBL: Campus Bizkaia Lab
IQMA: Ingeniería Química y Medio Ambiente
CAPV: Comunidad Autónoma del País Vasco
ONU: Organización de Naciones Unidas
UE: Unión Europea
CE: Contaminantes Emergentes
CA: Carbón Activo
GEI: Gases de Efecto Invernadero
EIB/BIE: Escuela de Ingeniería de Bilbao / Bilboko Ingeniaritza Eskola
FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
TGA: Análisis Termogravimétrico
PCS: Poder Calorífico Superior
GC: Cromatografía Gaseosa
MS: Espectrómetro de Masas
TDC: Detector de Conductividad Térmica
FID: Detector de Ionización de Llama
DFT: Teoría Funcional de la Densidad

1. CONTEXTO

El presente trabajo se ha desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente (IQMA) de la Escuela de Ingeniería de Bilbao de la Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU). Este Trabajo Fin de Máster (TFM) es parte del proyecto *Carbiotics*, cuyo objetivo principal es seleccionar residuos y convertirlos en adsorbentes carbonosos sostenibles para la eliminación de antibióticos en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR).

Inicialmente, el trabajo surge por el interés del Consorcio de Aguas Bilbao-Bizkaia y la Diputación Foral de Bizkaia para valorizar residuos orgánicos (residuos de jardinería y podas) e inorgánicos (lodos de Estación de Tratamiento de Agua Potable (ETAP)) y aplicarlos en la eliminación de contaminantes de las aguas residuales. Posteriormente, debido a su consonancia con el Pacto Verde Europeo, la Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), la idea se extiende a la UPV/EHU y, el proyecto se presenta a la Convocatoria del Programa Campus Bizia Lab (CBL) 2020-2021.

El biorresiduo seleccionado para la creación y activación de adsorbentes carbonosos sostenibles es bambú procedente de plantas de poda y jardinería ya que es considerada como especie invasora y hay que dar salida a la cantidad de restos y residuos que crea al año. Además, la eliminación de estos biorresiduos supone un gasto económico importante para los ayuntamientos y administraciones públicas encargadas de su gestión.

Varios artículos resaltan el gran potencial del bambú como predecesor del carbón activo para la adsorción [1];[2].

La activación y posterior caracterización de los biocharres activos, se ha realizado íntegramente en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente (IQMA). Este proceso se ha llevado a cabo a escala de laboratorio; sin embargo, su objetivo a medio-largo plazo, si el proyecto se concluye satisfactoriamente, sería la implantación de este proceso a escala industrial. La producción de biomasa residual únicamente por el Campus de Bizkaia (UPV/EHU) ronda las 15 t/año, mientras que en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV) asciende a 4000 t/año. La cantidad producida anualmente, así como las características fisicoquímicas de este biorresiduo lo convierten en un buen candidato para su valoración.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. CONTEXTUALIZACIÓN DEL PROYECTO DENTRO DE LA SOSTENIBILIDAD

La sobreexplotación de los recursos naturales está llevando a la escasez o incluso al agotamiento de algunas materias primas. Las principales causas de la sobreexplotación de los recursos naturales son: el aumento de la población humana, el aumento de la demanda por parte de la población, y un uso inadecuado de los recursos naturales. Por ello, hace falta cambiar de hábitos y la sociedad tiene que proponer poco a poco nuevos retos y objetivos, para que así, aunque tal vez no se pueda revertir la situación, se evite agravarla.

Es por ello que la sociedad actual tiene que afrontar numerosos retos, entre los que se encuentran aquellos relacionados con el término **sostenibilidad**. Dichos retos u objetivos aúnan especialmente las características del desarrollo que asegura las necesidades del presente sin comprometer las necesidades de futuras generaciones [3].



Figura 1 – Desarrollo sostenible. [Fuente: MinTic/MinEducación]

La sostenibilidad tiene tres pilares fundamentales, tal y como se observa en la **Figura 1**: la protección medioambiental, el desarrollo social y el crecimiento económico.

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER: INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE

Dentro de la protección medioambiental, la sostenibilidad implica asumir que la naturaleza y el medio ambiente no son una fuente inagotable de recursos, siendo necesaria su protección y uso racional. Factores como la preservación del medio ambiente, la apuesta por las energías renovables, el ahorro de agua o la innovación en construcción y arquitectura sostenible contribuyen a lograr esta sostenibilidad ambiental [4]. En el ámbito social, la sostenibilidad promueve el desarrollo de la sociedad buscando la cohesión entre comunidades y culturas para alcanzar niveles satisfactorios en la calidad de vida, sanidad y educación [4]. En tercer lugar, la sostenibilidad impulsará un crecimiento económico que genere riqueza equitativa en la sociedad, pero sin que ello conlleve daños medioambientales.



Figura 2 - Objetivos de Desarrollo Sostenible. [Fuente: ONU]

En el año 2015, la Organización de Naciones Unidas (ONU), mediante la Asamblea General de los Estados Miembros, definió la Agenda 2030, en la cual se recogen los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (**Figura 2**), asociados a 169 metas, y cuyo objetivo es poner fin a la pobreza, proteger el planeta y garantizar que todas las personas gocen de paz y prosperidad para el año 2030 [5]. La Agenda 2030 es, hasta la fecha, el documento más ambicioso redactado por la ONU en materia de igualdad entre personas y protección del planeta, desde una perspectiva económica, social y ambiental conjunta mencionadas anteriormente.

En línea con el Desarrollo Sostenible, el establecimiento de una economía circular, entre otras, se considera clave para alcanzar algunos de estos objetivos y metas. En

ese contexto, la Unión Europea (UE) ha adoptado el Pacto Verde Europeo (marzo de 2020) dentro del cual se presentó el *Plan de Acción para la Economía Circular de la UE* como hoja de ruta en el establecimiento de una economía más sostenible entre los Estados Miembros, comprometiéndose así con la Agenda 2030 y los ODS. [6]

Dicho plan incluye medidas a lo largo de todo el ciclo de vida de los productos que promueven procesos de economía circular, fomentan el consumo sostenible y garantizan que haya una menor producción residuos [6]. También se destaca la función que desempeña la economía circular a la hora de garantizar una recuperación ecológica tras el COVID-19. El Plan de Acción prevé más de treinta medidas sobre el diseño de productos sostenibles, la circularidad de los procesos de producción y el empoderamiento de los consumidores y los compradores públicos [7].

Este Pacto tiene como objetivo proteger el medio ambiente e impulsar la economía verde, con el fin de conseguir una UE climáticamente neutra para el año 2050 mediante el paquete legislativo *Objetivo 55*, basado en un crecimiento sostenible [7]. En éste, se anima a los Estados Miembros a reducir el consumo de fuentes y combustibles fósiles e impulsar las biológicas y renovables. Por tanto, para una transición a la economía circular, el Plan menciona la importancia de todo el proceso productivo, tratando de impulsar la bioeconomía y los productos clave.

Por su parte, cabe destacar el papel que juegan los centros educativos de Euskadi en la implantación de los objetivos de la Agenda 2030. Ejemplo de ello es la propia Universidad del País Vasco, la cual alinea el trabajo de la universidad con los grandes retos del planeta a través de la EHU agenda 2030 por el Desarrollo Sostenible. Desde esa perspectiva la UPV/EHU establece la idea de Campus Planeta, con la que pretende reducir al máximo el efecto negativo de la Universidad sobre el medio ambiente y, a su vez, establecer modos de vida más saludables aplicándolo a su labor principal, que es formar a la sociedad del futuro.

En base a este contexto y a los retos identificados por la UPV/EHU dentro de la convocatoria Campus Bizia Lab (CBL 2020/21), este trabajo de investigación se enmarca dentro del proyecto denominado CARBIOTICS, cuyo principal objetivo es impulsar la transición de la UPV/EHU hacia una economía más circular a través de la valorización de biorresiduos (ODS 12), de manera que el respeto al medio ambiente se convierta en un factor clave de sostenibilidad. Si, además, el producto obtenido con la valorización (adsorbente carbonoso sostenible) tiene como objetivo último ser implantado en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) para la mejora de la calidad de las aguas residuales mediante la reducción de su contaminación, se estarían favoreciendo el ODS 6 - Garantizar la disponibilidad de agua limpia y saneamiento, y el ODS 9 - Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación.

A este respecto, la producción de adsorbentes carbonosos y su posterior activación para la eliminación de antibióticos de las aguas residuales se alinea perfectamente en

dos áreas prioritarias de actuación, establecidas para el desarrollo sostenible (**Figura 3**):

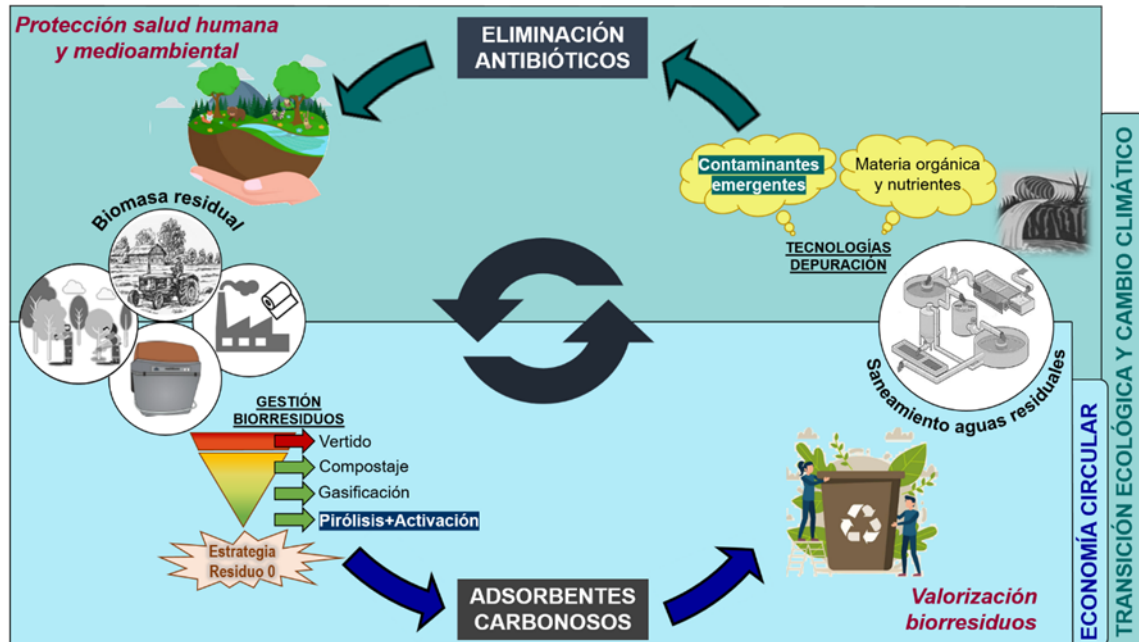


Figura 3 - Contextualización del proyecto dentro del Desarrollo Sostenible. [Fuente: Elaboración propia]

- Economía circular:** La transición hacia una economía circular supone un cambio sistémico, en el que la investigación científico-técnica y la innovación juegan un papel clave. La transición de un modelo lineal a un modelo económico circular supone pasar del “extraer, producir, usar y tirar” al “reducir, reutilizar y reciclar”. Debido a su naturaleza, la biomasa residual puede ser, a priori, valorizada energéticamente. Sin embargo, no siempre es la opción más adecuada para un aprovechamiento eficiente y debe sustituirse por otras formas de valorización (Directiva 2018/851/CE). Por tanto, la diversificación de tratamientos para la gestión de residuos es crucial para dotar al sistema de una infraestructura que evite perder recursos por la vía del vertido. En base a esto, la valorización de material residual se convierte en una estrategia efectiva de economía circular para la implantación de nuevos procesos que garanticen la reciclabilidad integral (Estrategia Residuo 0), que permitan transformar los residuos en nuevos insumos y pasen a formar parte de la nueva cadena de valor. Cabe destacar que una de las metas del ODS 12 a alcanzar para el 2030 es una considerable reducción de la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización. Asimismo, la propia reintroducción de la biomasa residual como materia prima secundaria en otros ciclos de gestión de residuos, como el saneamiento de aguas residuales, y la optimización del proceso de valorización promueven la adopción de

tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente racionales, una de las metas del ODS 9.

- **Transición Ecológica y Cambio Climático:** En este contexto de disminución de los recursos hídricos como consecuencia de los efectos del Cambio Climático, la mejora de las instalaciones y tecnologías para la depuración y saneamiento de aguas se circunscribe dentro de las reformas para la Transición Ecológica. El agua es un bien escaso y los planes hidrológicos evidencian problemas en su gestión, tanto en su cantidad como calidad. En este contexto, la eliminación de la contaminación de las aguas residuales es otro de los grandes retos establecidos por la Unión Europea. Estos contaminantes emergentes corresponden en la mayoría de los casos a sustancias que, aunque no estén reguladas por la legislación (Directiva 2000/60/CE), pueden representar un riesgo significativo para la salud humana y ambiental. Por tanto, si los adsorbentes carbonosos generados se aplican en la eliminación de antibióticos de aguas residuales, se trabajará en la mejora de la calidad de las aguas reduciendo la contaminación, y se ayudará a proteger y restablecer los ecosistemas hídricos, metas contempladas en el ODS 6.

2.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUPERCIFIALES

Hoy en día, dado el crecimiento de la población y el aumento de sus necesidades energéticas, el uso de combustibles fósiles es insostenible. Ha de pasar un período de tiempo muy largo para que se generen, comparándolo con el corto período que tarda el ser humano en explotarlos y consumirlos. Por otro lado, también está la influencia de los gases y residuos que se desprenden al quemar combustibles fósiles en que el efecto invernadero se agrave subiendo las temperaturas del planeta. Estos cambios de temperatura hacen que muchos territorios se deserticen, los glaciares se derritan y los climas se vuelvan más extremos. Los territorios que tienen pocas precipitaciones, tendrán menos y los lugares donde aún perdure el nivel medio de precipitaciones, se verán afectados por la calidad del agua debido a la insostenibilidad de la sociedad consumista que no hace más que generar residuo de manera incontrolada. Parte de los residuos y basuras generados acaban en sumideros y contaminan el agua. Entre las principales fuentes de contaminación del agua (en cuencas urbanas) se encuentran los efluentes de las EDAR.

Las múltiples fuentes de contaminación a las que pueden estar expuestas las aguas superficiales (ríos y arroyos), especialmente en las cuencas hidrográficas urbanas, han sufrido modificaciones mucho más importantes que las cuencas que no han sido antropizadas [8]. Los impactos de estas modificaciones se evidencian en los ríos a través de su régimen hidrológico y su efecto sobre la acumulación de contaminantes en los sedimentos fluviales o directamente sobre la calidad del agua, afectando la salud

de los ecosistemas y del ser humano [9]. Entre las principales fuentes de contaminación en las cuencas urbanas estarían los efluentes de las EDAR (**Figura 4**). El vertido de efluentes de EDAR al río aumenta la carga de nutrientes, bacterias y contaminantes emergentes en los sistemas acuáticos [10]. El principal problema de las EDAR convencionales es su incapacidad para eliminar por completo algunos contaminantes emergentes, como los antibióticos, ya que no están diseñadas específicamente para ello [11] y su variabilidad en composición y pequeña concentración los hacen complicados de gestionar. En consecuencia, las aguas residuales urbanas se consideran la principal fuente de antibióticos para los ecosistemas fluviales.

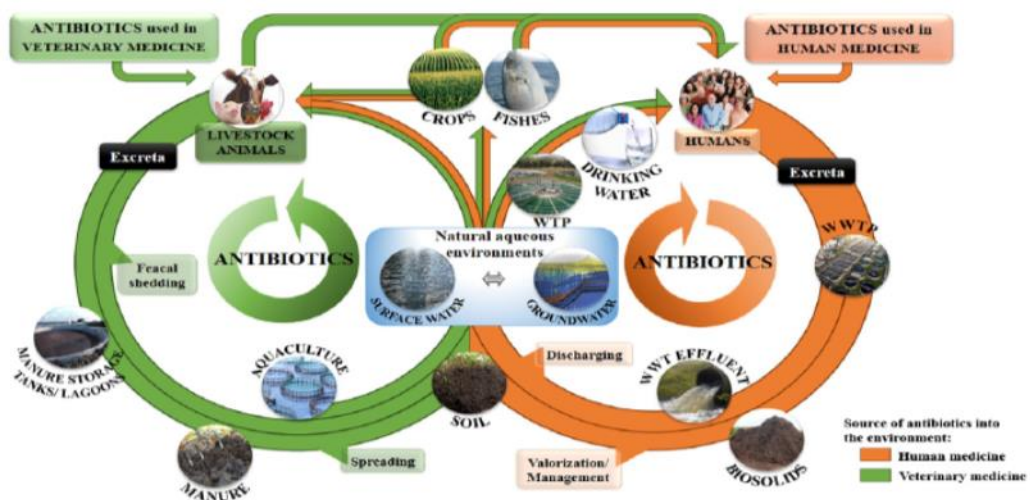


Figura 4 - Vías de diseminación de antibióticos en el medio ambiente. Las EDAR son el principal foco de contaminación de antibióticos de uso humano en aguas superficiales. [Fuente: Elaboración propia]

El término "contaminantes emergentes" (CE) se corresponde generalmente con sustancias o compuestos de distinto origen y naturaleza química (lo comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, etc.), cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que hasta hace muy poco eran indetectables con la tecnología existente. Sin embargo, actualmente, estos CE han sido detectados en numerosos ecosistemas y matrices diferentes (agua, sedimentos, biota), observándose su elevado riesgo ecotoxicológico, es decir, tanto para el medio ambiente como para los seres vivos que lo habitan. La característica de estos contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar con su continua introducción en el ambiente. Las EDAR no están diseñadas para eliminar los CE, siendo motivo de preocupación para la comunidad científica y la administración reguladora [12].

Una EDAR tiene como finalidad tratar el agua residual de origen urbano e industrial para eliminar la materia orgánica y determinados contaminantes; de manera que la concentración de estos elementos se encuentre por debajo del límite máximo establecido por la *Directiva 2000/60/CE* [13]. Para llevar a cabo este objetivo, una EDAR consta principalmente de tres: 1) pretratamiento (separación de la fracción gruesa); 2) tratamiento primario (reducción de los sólidos suspendidos); y 3) secundario (tratamiento biológico para la eliminación de la materia orgánica biodegradable y nutrientes). Aunque la implantación de tratamientos terciarios es cada vez más común en las EDAR, estos suelen estar principalmente enfocados en la eliminación de fósforo y metales. Sin embargo, muy pocas EDAR aplican tratamientos terciarios para la eliminación de fármacos, entre ellos los antibióticos [14];[15].

En el último quinquenio, los esfuerzos de la comunidad científica se orientan a valorar las ventajas e inconvenientes de los diferentes métodos desarrollados para la eliminación de fármacos de las aguas residuales. Frente a otras tecnologías y procesos, tales como la coagulación, tratamientos biológicos tradicionales, oxidación, cloración, filtración por membrana o ultrafiltración, intercambio de iones, etc. [16];[17], la adsorción se considera una técnica robusta, sencilla de implementar, respetuosa con el medio ambiente y eficaz en la eliminación de antibióticos. Además, los procesos de adsorción no añaden subproductos no deseables al agua potable [12]. Es ahí donde se implementa el carbón activo (CA), un adsorbente carbonoso poroso de buen rendimiento. Aunque desgraciadamente, el coste de los CA comerciales sigue siendo relativamente elevado y limita su uso extensivo, se están desarrollando nuevos materiales renovables, provenientes de biorresiduos, siendo éstos mucho más accesibles [18]; [17]. El inconveniente es que se necesitan altas tasas de adsorbente en el caso del carbón activo para eliminar los CE, y una vez tratado se encuentran problemas a la hora de retirar el 100% del CA del agua.

2.3. VALORIZACIÓN DE LA BIOMASA RESIDUAL PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCHAR Y CARBÓN ACTIVO MEDIANTE PIRÓLISIS

Los biorresiduos (desechos agroforestales, municipales -como son los residuos de poda y jardinería-, lodos de depuradora o subproductos de la industria papelera como la lignina) se están posicionando como una alternativa para la producción de adsorbentes carbonosos a las materias primas de origen fósil y no renovable, como son el petróleo y el carbón, comúnmente utilizadas [19];[20];[21];[22]. Sin embargo, no existen conclusiones claras que permitan estandarizar el uso de los adsorbentes carbonosos en la eliminación de antibióticos. Esto se debe a que su eficacia está sujeta a las características químicas del agua residual y los parámetros operacionales de la adsorción, así como a la naturaleza del antibiótico y del adsorbente en cuestión. Las propiedades del adsorbente carbonoso son función de la materia prima de origen y del proceso de producción (por ejemplo, pirólisis + activación).

La producción de adsorbentes carbonosos a partir de biomasa (biochar) mediante pirólisis y su posterior activación termofísica o química, representan una alternativa de dos pasos para la producción de adsorbentes sostenibles y de elevada eficiencia.

- **Pirólisis:** La pirólisis es la degradación térmica de una sustancia, en este caso biomasa residual, en ausencia de oxígeno y con una atmósfera inerte (N₂), por lo que esta biomasa se descompone mediante calor (300-1200 °C) sin que se produzcan reacciones de combustión.

Los productos generados tras el proceso de pirólisis son tres: bio-oil (líquido), biogás (gas) y carbón de baja porosidad (sólido) también llamado biochar.

Cabe esperar que la condición pirolítica más determinante sea la temperatura, ya que es la que altera la estructura de la biomasa y ayuda a la carbonización. A temperaturas altas, la materia orgánica de la biomasa se carboniza, e incrementa el área superficial y la porosidad, haciendo más probable, de cara a su aplicación como adsorbente, que los contaminantes se queden retenidos en la superficie del carbón.

La fracción líquida (bio-oil), se consigue tras el enfriamiento de los vapores condensables del proceso pirolítico, por medio de condensadores. La fracción gaseosa (biogás), es la fracción no condensable. Al igual que los líquidos, dependerá tanto de la materia prima como de las condiciones de operación y estos gases pueden ser recogidos. La fracción sólida (carbón), es un producto carbonoso de color negro también denominado biochar. Las propiedades físico-químicas, estructurales y funcionales del carbón dependerán de la biomasa usada y de las condiciones de pirólisis. El biochar se ha utilizado de forma exitosa en la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en disoluciones acuosas y gaseosas.

- **Activación físico/química:** Tras la producción del biochar (adsorbente carbonoso no activo), éste puede ser activado mediante tratamientos físicos, químicos o mixtos, cuyo objetivo es mejorar sus propiedades fisicoquímicas, tales como su porosidad, superficie específica y grupos funcionales, para ampliar su capacidad de adsorción.

3. ESTADO DEL ARTE

Para poder llevar a cabo y comprender todo lo que involucra este proyecto, se han revisado más de 50 artículos científicos, obtenidos de diferentes fuentes bibliográficas y bases de datos (Google Scholar, SciFinder, The Web of Science y Sciencedirect), para, finalmente, haber acabado seleccionando 26 relacionados con diferentes aspectos de este proyecto. Los artículos seleccionados sobre el tema que aquí nos ocupa -activación química y física de materiales carbonosos- proporcionan una visión global del contexto, de los precedentes y de los tratamientos aplicables a carbones, concretamente, sobre los métodos de activación de los carbones no activos o biochars. Dicho conocimiento se plasmará a continuación para poder situar el proyecto dentro del ámbito de la investigación sobre adsorbentes carbonosos a nivel global.

Para la búsqueda bibliográfica se han introducido palabras clave como: activación de materiales carbonosos, adsorción, antibióticos, carbón activo, activación física, activación química, métodos de activación, caracterización del carbón activo, y activación in situ, entre otras. Esta búsqueda bibliográfica abarca un amplio periodo temporal (desde 2006 hasta 2022), observándose que algunos métodos de activación han sufrido pocas variaciones, siendo la tecnología empleada en este trabajo sobre la caracterización de estos carbones la que mayores modificaciones ha constatado.

Cabe destacar que no ha habido preferencias en cuanto a la fecha de publicación, dado que en el laboratorio la tecnología de activación es rudimental y lo único que llega a cambiar o innovar en lo tecnológico son las máquinas o aparatos para la caracterización del CA que pueden ser algo más actuales, pero no varían mucho. Esto se ha ratificado leyendo todos los artículos.

Por otro lado, de todos los artículos científicos consultados caben destacar 5 *reviews* de gran interés relacionados con el análisis de los grupos funcionales en el espectro FTIR, el análisis termogravimétrico, el análisis elemental y atómico de los diferentes compuestos de la pirólisis, así como otros documentos también de carácter científico, como son 2 Trabajos de Fin de Grado o TFG (*Yiluan Garitanoandia* [23], *Borja Baltasar Pérez* [24]) y 1 Trabajo de Fin de Máster o TFM (*Borja Baltasar Pérez* [25]) que han ayudado a interpretar los resultados obtenidos en el marco de este trabajo.

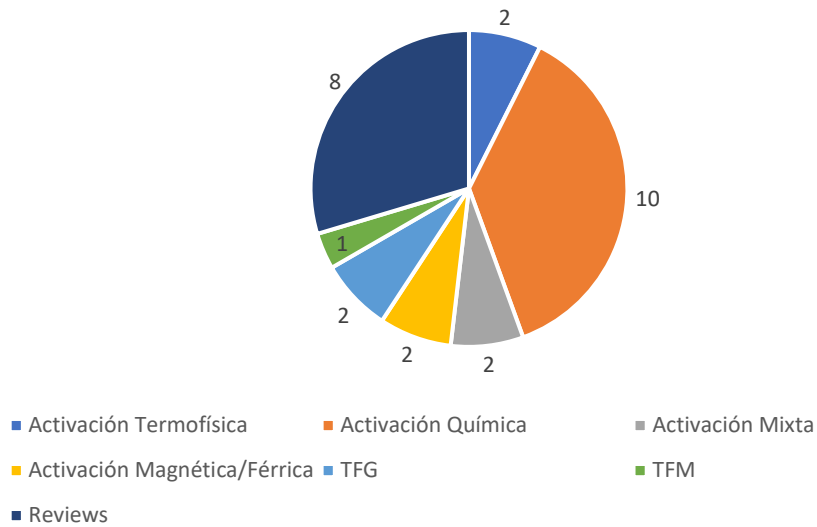


Figura 5 - Gráfico sobre fuentes bibliográficas empleadas.

En los artículos de revisión consultados, dos tratan sobre la activación termofísica, diez sobre la química, 2 sobre la mixta y otras dos sobre activación magnética. Por otra parte, se han revisado 8 artículos de diversos temas como la eliminación de antibióticos, depuración de agua, revisiones sobre tipos de adsorción, y propiedades adsorbentes por falta de información a la hora de interpretar algunos datos y resultados obtenidos. También se han revisado dos TFGs y un TFM anteriormente mencionados.

De entre todos los trabajos revisados sobre activación termofísica (**Figura 5**), la activación física mediante CO₂ es la más utilizada debido a su limpieza y fiabilidad en cuanto a los resultados.

En la activación química, 2 artículos reportan la activación con NH₄Cl, otros 2 con ZnCl₂, 4 con KOH, una con K₂CO₃, y finalmente una con H₃PO₄.

Los dos artículos sobre la activación mixta, resaltan la activación conjunta mediante KOH y CO₂ por su efectividad y sencillez. Y, por último, la activación magnética trataba de disoluciones con FeSO₄ y disoluciones con Fe³⁺ y Fe²⁺ que se analizarán en investigaciones futuras.

3.1. EL CARBÓN ACTIVO

El carbón activo (CA) se refiere a una amplia gama de materiales carbonizados de alto grado de porosidad y alta área superficial [17];[2]. El CA tiene muchas aplicaciones en el medio ambiente y la industria para la eliminación, recuperación, separación y modificación de diversos compuestos en fase líquida y gaseosa [17]. Hoy en día, las

aplicaciones de tratamiento y desalinización de agua, tratamiento de aguas residuales y purificación de aire están en constante expansión debido a las características únicas del CA [26]. Actualmente, aunque la mayoría del carbón activo se produce a partir de la madera o la antracita, actualmente, se está dedicando mucho esfuerzo a la utilización de residuos como materia prima en la producción de CA. Los residuos más comúnmente utilizados son los de origen agrícola, aunque también se emplean, a una escala menor, otro tipo de biomásas, como son los restos de poda y jardinería [17];[2];[26].

El CA es un material adsorbente con una propiedades fisicoquímicas variables, pudiendo estar constituido hasta un 90% por carbón. Entre esas propiedades fisicoquímicas, se encuentra una mayor o menor superficie específica, volumen y tamaño de poro, así como diversidad de grupos funcionales presentes como son el carboxilo, carbonilo, fenol, hidroxilos, aminas y amidas, los cuales son responsables de la quimio adsorción de contaminantes [2]. El oxígeno, el hidrógeno, el azufre y el nitrógeno también están presentes en forma de grupos funcionales o átomos químicos en la estructura del carbón activado [2]. Las propiedades únicas de adsorción dependen de los mencionados grupos funcionales existentes en la estructura del carbón activado, que se derivan principalmente de procesos de activación, precursores y purificación térmica [2]. De la misma manera se deriva el número de grupos funcionales en la superficie de los carbones activados que puede aumentar, lo que promueve una mayor actividad superficial (mayor acidez o basicidad) de los CA [27]. Por lo tanto, es esperable que tener más grupos funcionales mejorará las capacidades de adsorción del carbón activado resultante [27].

Las características del carbón activo dependerán en gran medida tanto del método de activación utilizado como de la temperatura, del tiempo de activación, del pH del medio y de la proporción entre activador y biochar (en masa).

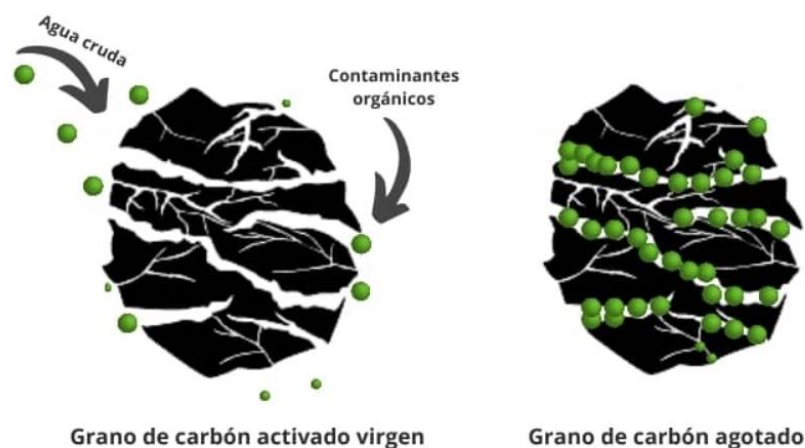


Figura 6 - Función de adsorción del CA. [Fuente: CARBOTECNIA]

Las ventajas del CA como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales, frente a otros métodos, es su alta eficiencia en la eliminación de contaminantes (**Figura 6**). Además, el proceso de producción es relativamente sencillo, es fácil de explotar, posee una alta resistencia a ambientes corrosivos (ácidos y alcalinos) y tóxicos, alto potencial de adsorción en la purificación de gases y líquidos, y su uso como soporte para catalizadores [2]. Otras características incluyen alta resistencia a la abrasión, alta resistencia térmica y diámetros de poro variables (de microporoso a macroporoso) con alta área superficial habitualmente, lo que da como resultado una mayor superficie de exposición y, por tanto, un aumento en la capacidad de adsorción [27]; [17]. Finalmente, las propiedades del carbón activado dependerán principalmente del tipo de agente de activación empleado (químico o físico) [2] tal y como se expone a continuación (apartado 3.2).

3.2. TIPOS DE ACTIVACIÓN

Teniendo en cuenta que el tipo de activación influye directamente en las propiedades fisicoquímicas del CA y que esas propiedades son las que determinarán el uso de estos carbones en la eliminación de contaminantes [2], en este apartado se comparan extensamente dos métodos de activación: físicos y químicos. También se mencionan otros dos métodos como la activación mixta y la magnética. La **Figura 8** (al final del apartado 3.2) muestra un diagrama más visual.

El carbón activado puede prepararse a través de la activación directa del precursor crudo, en bruto, seco (activación in situ) o a través de un proceso de dos etapas que incluye la carbonización inicial y luego la activación. En el proceso de dos etapas, las materias primas orgánicas secas, deben pirolizarse inicialmente. Después de conseguir el biochar o el residuo sólido carbonoso de la pirólisis, se utilizan diversos métodos de activación (físicos o químicos) para desarrollar aún más la porosidad y crear estructuras que conducen a la formación de finas cavidades sólidas en el carbón activado. Los poros creados en la superficie del carbón activado podrían clasificarse como macroporos $> 25 \text{ nm}$, $1 \text{ nm} < \text{mesoporos} < 25 \text{ nm}$, y microporos $< 1 \text{ nm}$ [2].

Teniendo en cuenta la naturaleza del proceso de activación, el carbón activado podría prepararse de dos maneras, física o química, o de una combinación de las dos siendo una activación mixta.

3.2.1. Activación Física

La activación física utilizada comercialmente es un proceso de dos etapas que implica el proceso de carbonización (pirólisis) en una atmósfera neutra (la mayoría de las veces N_2) y, a continuación, la activación en gases oxidantes atmosféricos como son el vapor de agua, el dióxido de carbono, el aire, o mezclas de dióxido de carbono con nitrógeno y aire, con temperatura creciente [2]; [28].

Este método tiene la capacidad de producir carbón activado de estructura porosa y buen poder físico ante la degradación, aparte de ser un método barato para la preparación de CA y se considera que tiene un enfoque verde porque no emplea productos químicos [2]. Sin embargo, en el proceso de activación física, el largo tiempo de activación, la baja capacidad de adsorción del CA obtenido y su alto consumo de energía son las principales desventajas [26].

El proceso de activación física también es ampliamente adoptado a nivel industrial para la producción comercial debido a la simplicidad del proceso y a la capacidad de producir carbones activados con una microporosidad bien desarrollada y características físicas deseables como la buena resistencia física [28].

Agentes activadores físicos: CO₂, aire y vapor de agua.

Comparando los diferentes gases activadores como son el CO₂, el aire o el vapor de agua, de entre todos ellos el dióxido de carbono es el más utilizado por su limpieza ya que no genera residuos líquidos y por su fácil aplicación [29]. También tiene una activación controlada a temperatura elevada (en torno a 800°C) y suele conseguir una mayor uniformidad en el poro del CA [29]. Por contraparte, el vapor es más efectivo en cuanto al área superficial y al tiempo de activación se refiere, dado que consigue un área superficial mayor y la activación es entre 2 y 3 veces más rápida que con el CO₂ [29].

Calentamiento por microondas

El uso de la energía de microondas para preparar el carbón activado dentro del tratamiento termofísico se considera una forma eficaz de reducir el consumo de energía y acortar el tiempo de activación [28]; [30].

Los métodos de calentamiento convencionales utilizan un reactor y dan lugar a un calentamiento superficial de la pared del mismo reactor, que no garantiza una temperatura uniforme para las diferentes formas y tamaños de las muestras. Esto genera un gradiente de temperatura desde la superficie caliente de la partícula de la muestra hasta su interior e impide la eliminación efectiva de los productos gaseosos a su entorno, lo que se traduce en un largo tiempo de activación y un mayor consumo de **energía**.

Recientemente, el calentamiento por microondas se está utilizando en varios campos tecnológicos y científicos para diversas aplicaciones. La principal diferencia entre el calentamiento por microondas y el sistema de calentamiento convencional radica en la forma en que se genera el calor. En el empleo de microonda, la transferencia de energía no se produce por conducción o calentamiento convencional, sino que se transforma en calor en el interior de las partículas mediante la rotación de dipolos y la conducción iónica [28]. Cuando se aplican tensiones de alta frecuencia a un material,

la respuesta de las moléculas con un dipolo permanente al campo de potencial aplicado es cambiar su orientación en la dirección opuesta a la del campo aplicado. La agitación sincronizada de las moléculas genera entonces calor [28]. Por lo tanto, el alto gradiente de temperatura desde el interior de la partícula de carbón hasta su superficie fría permite que la reacción inducida por microondas sea más rápida y eficaz, lo que se traduce en un ahorro de energía y en un menor tiempo de reacción [28].

3.2.2. Activación Química

La selección del agente químico activador es un paso importante que controla el rendimiento y la aplicabilidad del carbón activado frente a los compuestos que se deseen adsorber.

La activación química, conocida como oxidación húmeda, suele utilizarse con aquellos adsorbentes producidos a partir de materias primas que contienen celulosa, como la madera, el serrín o los huesos de fruta [2]. A estos residuos también se les denomina biomasa. En la activación química, la biomasa se activa en presencia de sustancias químicas [2].

En la primera etapa, la materia prima se satura con productos químicos oxidantes y altamente deshidratados. Tras la impregnación, la suspensión se seca y la mezcla restante se calienta durante un tiempo determinado. Dependiendo del material activador y de las propiedades del producto final, la activación puede tener lugar a temperaturas que oscilan entre los 400 y los 900°C, a las que se degrada la celulosa [2]. Finalmente, el CA se obtiene del lavado repetido de la mezcla resultante. Otra finalidad del lavado final es la recuperación de las sustancias activas [2].

Los agentes de activación química son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición pirolítica aumentando el contenido de carbón activado y, con los consiguientes cambios en la degradación térmica de los precursores, dan lugar al desarrollo de la estructura porosa de los materiales de carbón [2]. Estos agentes activadores con penetración profunda en la estructura del carbón conducen al desarrollo de pequeños poros, aumentando así su superficie [2].

Una de las ventajas más importantes de la activación química sobre la física es la menor temperatura de tratamiento y el menor tiempo de tratamiento [29]. Además, el CA obtenido mediante la activación química posee una mayor superficie y una microporosidad bien controlada en rangos más pequeños [29].

En el proceso de activación química, las variables que afectan a las características del carbón activado final son la cantidad de impregnación y la proporción en peso de los agentes químicos respecto al precursor seco. En comparación con la activación física, este tipo de activación es más económico porque requiere una temperatura de activación más baja, un tiempo de procesamiento más corto y una mayor eficiencia del carbón. Además, el carbón activado preparado mediante activación química tiene

una estructura más porosa que el de la activación física. Los productos químicos activados reaccionan con las matrices de carbono y liberan productos gaseosos para formar una estructura porosa [29]. Sin embargo, una de las desventajas de este método es la necesidad de una repetida y larga etapa de lavado para eliminar el agente activador gastado de la mezcla final del proceso de activación. Además, en el paso de lavado se producen aguas residuales tóxicas que provocan la contaminación del agua y, por tanto, requieren un tratamiento secundario [2].

La selección de los parámetros del proceso de activación química es importante para la calidad del CA producido. Además, en la producción de carbón activado, la eficiencia del proceso también se considera un factor importante. En el método químico, se han investigado los parámetros del efecto del agente químico, la proporción y el método de impregnación, la temperatura de activación, la temperatura final de carbonización, el tiempo de carbonización, la presión de activación y el método de activación [2]. Los distintos tipos de productos químicos tienen diferentes reacciones con los precursores y, por tanto, afectan al comportamiento de la adsorción. Los principales productos químicos que se han utilizado como posibles activadores son grupos alcalinos como el hidróxido de potasio (KOH), el hidróxido de sodio (NaOH), el cloruro de calcio (CaCl_2) y el carbonato de potasio (K_2CO_3), grupos ácidos como el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4), sales metálicas intermedias como el ZnCl_2 y otros agentes activadores. En función de la naturaleza física del agente activador, el activador y el precursor podrían mezclarse mediante dos enfoques: la mezcla física del activador y el precursor en condiciones secas y la impregnación.

Más adelante (apartado 3.2.2.) se comparan el método de impregnación con el método de mezcla física utilizado en la activación con hidróxidos alcalinos.

Activación con ácido fosfórico (H_3PO_4)

Entre los agentes activadores, el ácido fosfórico (H_3PO_4) se utiliza muy habitualmente en la activación de diversos materiales lignocelulósicos. En la reacción del ácido fosfórico con la lignocelulosa, al principio de la mezcla de los compuestos, el ácido reacciona primero con la celulosa y la lignina [2]. Es decir, la activación con ácido fosfórico se utiliza en la preparación de CA a partir de biomasa.

Durante la etapa de impregnación y debido a la alta polaridad del ácido fosfórico, es esencial controlar las interacciones físicas y químicas que se producen en la masa de la solución y con el sustrato [2]. En este sentido, la concentración de la solución es un factor primordial del proceso de activación con este agente ácido [2]. Durante el proceso de activación, la reacción del ácido fosfórico con el precursor basado en el carbono activo conduce a la formación de productos en forma de partículas o sustancias volátiles, que como resultado crean poros o aumentan el número de poros en los sitios previamente ocupados por este material [2]. Además, el ácido fosfórico conduce a la expansión de los microporos y mesoporos en el carbón activado, por lo

que el carbón activado producido a partir de residuos de lignocelulosa mediante la activación con ácido fosfórico es muy poroso [2].

En general, el refinamiento con ácido conduce a un aumento de los grupos ácidos, elimina los elementos minerales y mejora la naturaleza hidrofílica de la superficie, por lo que la superficie del carbón tendrá más acceso a la fase acuosa [2]. El ácido fosfórico tiene dos funciones importantes mejorar la descomposición pirolítica del material de partida y la formación de una estructura reticular (red o entramado). Sin embargo, una cantidad excesiva de ácido fosfórico da lugar a la formación de una capa aislante en el carbón activado y no mejora la porosidad superficial [2].

Shamsuddin et al., 2016 [31] demostraron que el carbón activado preparado con ácido fosfórico tiene menos grupos carbonilos (C=O-) que las materias primas. La reducción de los grupos carbonilo puede deberse al efecto de la hidrólisis del H_3PO_4 , que descompone estos grupos y otros productos como las sustancias volátiles [2]. Los grupos de fósforo se encuentran entre las sustancias más importantes para la adsorción de metales pesados de soluciones ácidas [2]. Por lo tanto, el carbón activado $H_3PO_4^-$ puede considerarse un intercambiador de cationes para la eliminación de cationes de metales pesados de soluciones acuosas en el futuro [2].

Activación con cloruro de zinc ($ZnCl_2$)

Entre los reactivos activadores, el cloruro de zinc se utiliza ampliamente para producir carbón activado, especialmente con precursores lignocelulósicos y celulósicos [2].

El cloruro de zinc actúa como agente amortiguador de las muestras impregnadas con este material durante la activación. El movimiento de las sustancias volátiles a través de los poros saturados de cloruro de zinc no se interrumpe, y después, durante el proceso de activación, las sustancias volátiles se liberan de la superficie del carbón activado [2]. El aumento de la proporción de masa del activador facilita la liberación de sustancias volátiles, por lo que la adsorción de nitrógeno aumenta en el CA. Esta activación induce una acción electrolítica llamada "swelling" en la estructura molecular de la celulosa [2]. La hinchazón provoca una ruptura de las moléculas de celulosa y conduce a un aumento de las diferentes cavidades intra e interdigitales, lo que provoca una mayor superficie final en el carbón activado [2]. Durante el proceso de activación, los materiales lignocelulósicos se convierten en carbono y se liberan átomos de hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y aldehídos [2]. El cloruro de zinc impide la formación de alquitrán y otros fluidos que bloquean la superficie del monóxido de carbono e impiden el movimiento de las sustancias volátiles, y éstas se liberan posteriormente de la superficie del carbón activado [2].

Al aumentar la cantidad de cloruro de zinc, pueden producirse más grietas en la estructura del carbón activado, por lo que la productividad puede disminuir, dando lugar a un aumento de la mesoporosidad de la estructura del carbón activado. Se puede decir que, al aumentar la proporción de peso de cloruro de zinc, la estructura

se rompe y los microporos se deforman y se convierten en mesoporos [2]. El aumento de la cantidad del activador conduce a la eliminación de los compuestos volátiles de la estructura de carbón activado, por lo que se reduce el número de grupos ácidos [2]. También se ha informado (*Angin, 2014 [32]; Gundogdu et al., 2013 [33]*) de que, al aumentar el cloruro de zinc, los grupos fenólicos y carboxílicos se ven afectados, mientras que los grupos lactona no. Entonces, durante la activación con cloruro de zinc, los grupos fenólicos y carboxílicos se reducen, mientras que los grupos lactona formados como producto de la condensación de un grupo alcohol con un grupo ácido carboxílico [34] aumentan [2].

Activación con carbonato de potasio (K_2CO_3)

El carbonato de potasio, con la fórmula química K_2CO_3 , es un agente activador muy conocido en la producción de carbón activado. El hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio, por ejemplo, tienen efectos adversos para el consumo humano, pero el carbonato de potasio no es perjudicial si se utiliza para complementos alimenticios (en cantidades pequeñas) [2]. Se sabe que el carbonato de potasio es un agente activador mejor que el hidróxido de potasio debido a la producción de carbón activado con mayor rendimiento, mayor superficie y volumen de poros, y mayor capacidad de adsorción de moléculas grandes como el azul de metileno de las soluciones acuosas [2].

Al aumentar la proporción de carbonato de potasio con respecto a la masa de carbón, la capacidad de adsorción del carbón activado preparado aumenta [2]. Además, la presencia de carbonato de potasio evita la formación de alquitrán y otros líquidos como el ácido acético y el metanol durante el proceso de activación [2].

El compuesto de potasio formado durante la etapa de activación penetra en la estructura interna de la matriz del carbón, expande los poros existentes y crea nuevos poros. Además, debido a la evaporación del carbonato de potasio, se pueden producir cavidades en la superficie del carbón activado a partir de los espacios ocupados por el agente activador [2]. Estas cavidades crean canales que proporcionan a las moléculas adsorbentes acceso a los micro y mesoporos del CA. En los carbones activados con K_2CO_3 , los grupos fenólicos de la superficie son más específicos que los demás grupos y, con el aumento de la temperatura de activación, el número de grupos funcionales disminuye [2]. Además, al aumentar la concentración de carbonato de potasio, el efecto de deshidratación disminuye y conduce a la degradación de los mesoporos, lo que reduce la eficacia de la adsorción. Al aumentar las temperaturas de carbonización de 600 a 800 °C, los poros microporosos aumentan en la superficie del carbón activado [2];[35].

Activación con hidróxido de sodio (NaOH)

Los estudios demuestran que la activación química con materiales alcalinos como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio produce grandes cantidades de microporos

en la superficie del carbón activado [2]. El hidróxido de sodio es ampliamente conocido como un agente activador eficaz para la producción de carbón activado.

Mediante el proceso de reducción y oxidación, el hidróxido de sodio provoca la separación y destrucción de las capas del carbón y, por tanto, hace que los poros se expandan [2]. La producción de carbonatos y metales alcalinos en la matriz de carbono conduce a la expansión de los espacios entre las capas de carbono, por lo que, el aumento de la relación hidróxido de sodio y carbón en el proceso de activación desempeña un papel clave en el desarrollo de los poros y el aumento del área superficial, así como el volumen de los mismos [2]. Sin embargo, el exceso de hidróxido de sodio promueve una vigorosa reacción de gasificación, que destruye las paredes entre los poros, lo que conduce a un aumento de diámetro de poros y a una drástica disminución del área superficial [2]. Además, un exceso de moléculas de hidróxido de sodio depositadas en la pared de los poros de carbono podrían provocar una oxidación y descomposición catalítica, disminuyendo la capacidad de adsorción y el rendimiento del carbono [2].

En la activación química con compuestos alcalinos, la activación con hidróxido de potasio suele mostrar mejores resultados que el hidróxido de sodio en términos de área superficial y rendimiento en diferentes aplicaciones. Sin embargo, el hidróxido de sodio es más barato, más respetuoso con el medio ambiente y menos dañino que el hidróxido de potasio. Además, el hidróxido de sodio tiene aplicaciones industriales [2]. A altas temperaturas, la reacción entre el carbono y el NaOH conduce a la reducción del catión sodio a un metal sódico, la formación de carbonato de sodio y la reducción del anión hidroxilo a gas hidrógeno [2].

Activación con hidróxido de potasio (KOH)

En los últimos años, las sales de potasio, como el KOH y el K_2CO_3 , se han utilizado ampliamente en la producción de carbón activado de bajo coste. Entre los diversos activadores, el hidróxido de potasio ha sido ampliamente utilizado, debido a su capacidad para producir carbón activado con una alta área superficial, su distribución de tamaño de poro fino en las mismas condiciones, baja contaminación ambiental, menor corrosividad y menor coste [2]. La activación química con ácido fosfórico y el cloruro de zinc se utiliza para activar materiales lignocelulósicos que no han sido carbonizados previamente, mientras que los compuestos metálicos como el hidróxido de potasio se utilizan para activar los precursores del biochar. Recientemente, el carbón activado preparado a partir de residuos mediante activación convencional con KOH ha demostrado un excelente rendimiento en la eliminación de productos farmacéuticos debido a su elevada área superficial y a la combinación de una estructura de microporos bien desarrollada y las propiedades químicas de la superficie.[35]

Las cavidades formadas en el carbón activado son el resultado de la evaporación del hidróxido de potasio de los lugares previamente ocupados por este activador [2]. El

activador KOH es un agente activador que se satura rápidamente con los precursores y no se evapora completamente, por lo que su temperatura de activación suele ser inferior al punto de ebullición del KOH (1327 °C). El carbón activado con KOH tiene una mayor área superficial y volumen de poros, pero suele tener un menor rendimiento de adsorción (10-40%) en comparación con otros activadores como el $ZnCl_2$ y el H_3PO_4 [2]. Durante la activación del carbón activado con sustancias alcalinas, se crean metales alcalinos y carbonatos que, en la matriz del carbón, son responsables de la estabilidad y la expansión de los espacios entre las capas de átomos de carbono y, como resultado, aumentan la eficiencia y la capacidad de adsorción del carbón activado [2]. El carbón activado producido a partir de hidróxido de potasio tiene una estructura más microporosa que el producido a partir de hidróxido de sodio.

El carbón activado con hidróxido de potasio se oxida en un medio alcalino con alto contenido de oxígeno, los átomos de carbono se eliminan de la estructura interna del carbón, y la superficie específica aumenta con la formación de esta estructura porosa. Los grupos funcionales oxigenados como sitios activos son capaces de interactuar con otras moléculas en aplicaciones de adsorción [2]. Al aumentar la temperatura de activación del hidróxido de potasio, el área superficial del carbón activado y el número de grupos oxigenados del carbón activado aumentan. En general, al aumentar la proporción de impregnación del hidróxido de potasio con respecto al carbón activado, el área superficial del carbón activado aumenta, pero si la cantidad de hidróxido de potasio es aproximadamente ocho veces mayor, las paredes entre los poros formados en el carbón activado se degradan aún más, por lo que el área superficial se reduce [2]. Al aumentar la concentración del activador de hidróxido de potasio, la deshidratación y la degradación de los mesoporos y su conversión en poros más grandes conducen probablemente a una disminución de la capacidad de adsorción del carbón activado [2].

La activación con hidróxido de potasio también puede realizarse mediante activación química directa (mezcla física) o impregnación con productos químicos activados. En la activación química directa, en la primera etapa los precursores de carbón activado se saturan, se elimina la humedad y la activación se produce en la proporción deseada (el peso del KOH es mayor que el del precursor). La impregnación es sólida y luego se coloca en el horno a una temperatura y tiempo determinados para calentarla y secarla. Al aumentar la activación, se suele utilizar una gran cantidad de hidróxido de potasio, y la relación de peso entre el KOH y el carbono está en el rango de 3-7 en la mayoría de los casos [2]. Esto no sólo aumenta el coste de la preparación de los materiales, sino que también incrementa el potencial de riesgos medioambientales causados por el hidróxido de potasio, la corrosividad del proceso de lavado con soluciones ácidas, lo que hace que se utilicen otros métodos adecuados (como la inducción de potasio como agente de activación por intercambio iónico) para la activación con hidróxido de potasio. [2]

Comparándolo con los ácidos más utilizados para la activación, la molécula de KOH es más pequeña que la de H_3PO_4 ; por tanto, se difunde más rápidamente en los poros

del carbón. En consecuencia, la reacción con el KOH es esperable que sea más rápida que con el H₃PO₄, contribuyendo a la creación de la estructura porosa [26].

Aunque el hidróxido de potasio aumenta la superficie de los poros, el carbón activado saturado de hidróxido de potasio es menos eficaz que el carbón activado saturado de cloruro de zinc o de ácido fosfórico, por lo que la activación con hidróxido de potasio requiere una temperatura elevada (superior a 650 °C) [2]. En estas condiciones, el metal de potasio se coloca en la matriz de carbono, con una eficiencia del carbono activado inferior al contenido de carbono de la materia prima. El uso de KOH como agente activo sirve para producir carbón activado con una distribución estrecha del tamaño de los poros y el desarrollo de una porosidad efectiva. Se cree que el mecanismo de activación con metales alcalinos como el KOH se basa en el hecho de que los metales alcalinos actúan como un catalizador de entrada en la red de carbono, un donante de electrones, durante la reacción a gas (gasificación) [2].

Generalmente, la activación química con grupos alcalinos conduce a un aumento de la carga positiva en el carbón activado, que es deseable para adsorber contaminantes con carga negativa [2].

Aplicar la activación mediante KOH o K₂CO₃ para posteriormente utilizar la técnica de microondas de activación es una práctica que se lleva investigando los últimos años y que han dado buenos resultados [36];[37];[35].

Activación con otros agentes químicos

El ácido fítico, cuya fórmula química es C₆H₁₈O₂₄P₆, es uno de los materiales que se están desarrollando e investigando en la actualidad para la activación de carbón. El ácido fítico es un tipo de ácido fuerte con la capacidad de reaccionar químicamente con las proteínas en forma de despolimerización parcial. Además, puede entrar fácilmente en los espacios de la materia prima y causar la deshidratación de las hemicelulosas y la celulosa [2]. La descomposición del ácido fítico puede conducir simultáneamente a la liberación de algunos radicales que pueden acelerar la descomposición oxidativa y el proceso de carbonización a temperaturas más bajas [2]. Como resultado, se generan algunas grietas y poros en la superficie del carbón activado después de la activación. Al aumentar la cantidad de impregnación, los poros en la superficie del carbón activado se reducen porque se degradan más al aumentar la cantidad de impregnación, y se produce más materia orgánica, por lo que se deposita en la superficie del carbón activado y se bloquean los poros [2].

El ácido sulfúrico, H₂SO₄, es un agente químico activador capaz de disolver muchos minerales e impurezas del precursor del carbón activado. Un método alternativo es la purificación química de la carbonización en seco con ácido sulfúrico concentrado [2]. El ácido sulfúrico es un material altamente reactivo que puede combinarse con compuestos orgánicos (como carbohidratos y otros materiales orgánicos) para eliminar el agua y descomponer los precursores orgánicos en elementos de carbono [2].

Además, el ácido sulfúrico reacciona con los compuestos minerales del material lignocelulósico. De hecho, el ácido sulfúrico se utiliza como agente de limpieza y deslavado de los precursores del carbón activado, por lo que el uso de H_2SO_4 para la carbonización tiene algunas ventajas, además del bajo coste [2].

Otro compuesto que está en estudio es el hidrógeno di-amónico, con una fórmula molecular de $(NH_4)_2HPO_4$, obtenido a partir de la descomposición del fosfato de amonio $((NH_4)_3PO_4)$ a temperaturas superiores a $155\text{ }^\circ C$. Es uno de los agentes activadores para la producción de carbones activados con diversas distribuciones de poros y áreas superficiales [2].

El cloruro férrico es un agente activador que rara vez se ha utilizado como tal. El pequeño tamaño de los cationes de hierro permite que el cloruro férrico produzca carbón activado de pequeño tamaño de poro. Varios informes indican que la impregnación con cloruro férrico tiene un efecto significativo en el aumento de la superficie específica y el desarrollo de microporos [38]; [39]; [40]. Los agentes férricos son también investigados por sus propiedades magnéticas, pues estas propiedades se adhieren al CA haciendo que una vez el agua haya sido tratada, el adsorbente se retire de una manera simple utilizando imanes.

El efecto de la mezcla física y los métodos de impregnación en la activación

En el proceso de activación química, la mezcla inicial del precursor seco y los hidróxidos alcalinos (como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio), puede realizarse de dos maneras:

- 1.- Impregnación: los precursores se mezclan con volúmenes adecuados de soluciones de hidróxido y luego las muestras se filtran y se secan a $110\text{ }^\circ C$.
- 2.- Mezcla física: los precursores se mezclan directamente con lentejas sólidas de hidróxido a temperatura ambiente y se realizan otros pasos de activación (cabe destacar que este proceso se realiza en ausencia de agua).

Se ha demostrado en diferentes estudios que el método de mezcla física es mucho más eficaz en el caso del hidróxido de sodio e hidróxido de potasio [41];[42]. Además, como el método de mezcla física requiere menos tiempo y trabajo que el método de impregnación, la mezcla física es apropiada para producir carbón activado a escala industrial [2].

Otros estudios también informaron de que, mediante la impregnación, se crean más microporos en la superficie del carbón activado y una pequeña fracción de los poros son mesoporos [43];[44]. Parece que, en el método de impregnación, se desarrollan pequeños microporos durante el proceso de activación, porque el agente químico activador se distribuye mejor en los poros de la materia prima que por el método de mezcla física [2].

Conclusiones del método de activación químico

La activación del carbón activado se puede realizar de dos formas, tanto física como químicamente. En comparación con la activación física, la activación química es más económica porque requiere una temperatura de activación más baja, un tiempo de procesamiento más corto y una mayor eficiencia del carbón. Además, en el método de activación química, el desarrollo de estructuras porosas en el carbón activado es mayor.

Tabla 1 - Comparación entre diferentes activadores químicos. [Fuente: [2]]

	COMPARACIÓN (filas con columnas)	Activación de materiales lignocelulósicos sin carbonizar (in situ)			Hidróxidos metálicos alcalinos. Activación de materiales carbonizados.	
		Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	Cloruro de zinc (ZnCl ₂)	Carbonato de potasio (K ₂ CO ₃)	Hidróxido de sodio (NaOH)	Hidróxido de potasio (KOH)
Activación de materiales lignocelulósicos sin carbonizar (in situ)	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	Material lignocelulósico. Tª bajas.	Menos contaminación ambiental y toxicológica.			Tª de activación más baja. Menos contaminantes ambientales y toxicológicos.
	Cloruro de zinc (ZnCl ₂)	Genera más superficie. Se utiliza menos por su impacto ambiental.				Mayor rendimiento dado que no reacciona con el carbón.
	Carbonato de potasio (K ₂ CO ₃)				No es perjudicial para la salud si se utiliza en cantidades pequeñas.	Mayores rendimientos y mayor área superficial para la adsorción de moléculas contaminantes grandes como los colorantes.
Hidróxidos metálicos alcalinos. Activación de materiales carbonizados.	Hidróxido de sodio (NaOH)	La comparación del rendimiento y las propiedades del carbón activado con diferentes productos químicos muestra que en el proceso de eliminación de moléculas grandes como el tinte los hidróxidos metálicos produjeron carbón activado con un área superficial más alta que otros agentes activadores, por lo que la capacidad la adsorción del adsorbente es mayor con hidróxidos metálicos.				Más barato. Más respetuoso con el medio ambiente y menos dañino. Tiene aplicaciones industriales.
	Hidróxido de potasio (KOH)				Mejores resultados en área de superficie y eficiencia/rendimiento.	Su activación es más eficiente en la adsorción que otros activadores.

Por otra parte, las sales de metales alcalinos se utilizan en base a los dos métodos de mezcla física y método de impregnación para la activación del carbón activado. La comparación de estos dos métodos ha demostrado que el carbón activado producido

por mezcla física tiene una estructura más porosa y un mayor volumen de poros que el carbón activado producido por impregnación [2].

3.2.3. Activación mixta

Este tipo de activación suele combinar tanto la química como la física. Primero suele pirolizarse la biomasa cruda para después mezclarlo con un activador químico y acto seguido calentarlo en un reactor bajo un gas activador.

La investigación llevada a cabo por *H. Laksaci et al. (2017)* [18], puso a prueba una técnica para la preparación de carbones activados mediante la combinación de procesos de activación química (KOH) a baja proporción de impregnación y física (CO₂). Se estudió el efecto del CO₂ como agente de activación sobre el área superficial específica, el volumen total, el volumen de microporos y la eficiencia de los carbones activados elaborados. En el estudio se encontró que el CO₂ agrandó los poros finos. Este estudio concluyó que las activaciones combinadas por CO₂ y KOH mejoran considerablemente la microporosidad de los CA y aumentan la adsorción para moléculas orgánicas de gran tamaño. La estructura porosa parece ser el parámetro más influyente que controla la adsorción de ambas moléculas [18].

3.2.4. Activación magnética

Aunque los AC son eficaces en la adsorción de antibióticos, tienen un defecto común: los materiales no se separan fácilmente de las soluciones acuosas una vez que los antibióticos son adsorbidos. Dado que estos adsorbentes son granulares o en polvo, generalmente se requieren largos tiempos de centrifugado, precipitación o filtrado. Para resolver este problema, se están desarrollando materiales denominados compuestos de carbono magnético. Los materiales magnéticos tienen la siguiente ventaja en comparación con los adsorbentes tradicionales: el proceso de separación puede realizarse directamente en muestras crudas que contienen materiales sólidos en suspensión utilizando un campo magnético sin necesidad de centrifugación o filtración adicional; por lo tanto, la separación es más fácil y rápida. Debido a esto, y a que apenas cambia la capacidad de adsorción, existe una creciente demanda de desarrollo de materiales de carbón magnético rentables y eficaces para la adsorción de contaminantes en muestras de agua [45].

La activación magnética o la adición magnética (**Figura 7**) es un paso extra que se le suele dar al CA para así poder dar solución a la problemática de la retirada de adsorbentes del agua. Este paso también se da porque la adición de un elemento férrico funciona como **catalizador** a la hora de adsorber antibióticos [46].



Figura 7 - Muestra de CA magnética. [Fuente: [45]]



Figura 8 - Diagrama de los diferentes métodos de activación. [Fuente: Elaboración propia]

3.3. ADSORCIÓN DE ANTIBIÓTICOS

En el estudio de *M. J. Ahmed (2017)* [29] se revisa el rendimiento de adsorción de los CA preparados por activaciones físicas y químicas hacia tres grupos de antibióticos (tetraciclinas, quinolonas y penicilinas). Los CA obtenidos por activaciones químicas o físicas con altos volúmenes de microporos mostraron altos rendimientos de adsorción hacia los fármacos estudiados con el orden de: tetraciclina > quinolonas > penicilinas. Los resultados de los efectos de las variables de adsorción en el rendimiento de la CA hacia los fármacos mostraron que la concentración inicial del fármaco y la dosis de CA tienen el mayor efecto en comparación con el pH de la solución y la temperatura de adsorción. Los resultados también revelaron que la adsorción de los fármacos en los CA preparados mediante activaciones físicas y químicas era favorable. También se observó la naturaleza endotérmica y espontánea de la adsorción de los fármacos en los CA. Esto sugirió la utilización de temperaturas más altas para una adsorción de fármacos favorable y de alto rendimiento [29].

Aunque cada vez son más los estudios que incluyen la adsorción de fármacos en CA procedentes de residuos agroindustriales, todavía hay varios puntos a los que hay que prestar más atención, como la modificación del adsorbente para mejorar la capacidad

de adsorción, la utilización de adsorbentes compuestos, la adsorción multicomponente, el tratamiento de efluentes reales, los estudios de lecho fijo y la mejora de la regeneración.

A pesar de que se ha escrito un gran número de artículos sobre la eliminación de diversos contaminantes utilizando carbón activado, pocos han comparado el rendimiento de diferentes factores de activación en la producción de carbón activado utilizando diversos precursores primarios. Como se ha señalado, varios factores afectan a la activación del carbón activado, por lo que son necesarios muchos estudios para comprender mejor el mecanismo de adsorción y mejorar la adsorción de contaminantes utilizando carbón activado producido a diversas escalas en todo el mundo [29].

3.4. CONCLUSIONES DEL ESTADO DEL ARTE

En el artículo [36] de *G. Moussavi et al. (2016)*, por ejemplo, se utilizan varios productos químicos en el proceso de activación del carbón asistido por microondas, y la mejor activación se ha obtenido con la presencia de hidróxido alcalino de KOH. Y en cuanto al artículo [26] de *V. Sricharoenchaikul et al. (2008)*, se comparan método termofísico con CO₂ y métodos termoquímicos ácidos (H₃PO₄) y alcalinos (KOH), dando el mejor resultado el método de activación por KOH. Es decir, en los artículos, entre los numerosos agentes activadores, el KOH es el más utilizado y preferido debido a su capacidad para producir CA altamente porosos con una distribución específica del tamaño de los poros utilizando las mismas condiciones de preparación, además de su baja capacidad de contaminación ambiental, su baja capacidad corrosiva y su bajo coste [47].

Otro estudio muestra que de entre los activadores físicos el CO₂ es el más fiable, seguro, y fácil por lo que es un método industrialmente implementado (*M. J. Ahmed (2017)*) [29].

Es por ello que en este proyecto se han escogido la activación química del biochar de bambú con KOH tomando como ejemplo el artículo [26] y la activación física del mismo bambú (muestra bruta) in situ mediante CO₂. Se han escogido estas por ser las técnicas más estudiadas y por lo tanto suponer de su fiabilidad y efectividad a la hora de activar y testar los carbones activos adsorbiendo antibióticos en aguas residuales.

4. OBJETIVOS Y ALCANCE

Tomando como referencia el Trabajo Fin de Grado de Yiluan Garitanoandia del 2021 "*GENERACIÓN DE ADSORBENTES CARBONOSOS SOSTENIBLES Y SU POSIBLE APLICACIÓN EN LA DEPURACIÓN DE AGUAS*" [23], cuyo objetivo fue el transformar diversos residuos en productos de valor añadido como son los carbones activos y así poder aplicarlos en la depuración de aguas, el objeto general del presente proyecto se centra también en transformar el biochar procedente de residuos de jardinería y poda en otro producto de mayor valor añadido como son los CA para la eliminación de antibióticos de las aguas residuales. Así aparte de cumplirse el objeto mencionado, también se cumplirá el objetivo de obtener adsorbentes carbonosos activados (mejorados) sostenibles capaces de eliminar contaminantes de las aguas residuales

Este hecho, repercutirá en la mejora de la calidad de aguas de nuestro entorno. Por tanto, el objetivo principal persigue alcanzar y cumplir los principios establecidos por la economía circular (ODS 12 – Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles) y, a su vez, garantizar la gestión sostenible del agua (ODS 6).

El cumplimiento del objetivo principal de este trabajo conlleva el desarrollo de los siguientes objetivos específicos:

- 01.** Contextualización bibliográfica y diseño experimental
- 02.** Activación del biochar (adsorbente carbonoso no activo) con KOH.
- 03.** Pirólisis y activación in situ de la biomasa (bambú, muestra bruta) con CO₂
- 04.** Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes: superficie específica, grupos funcionales y porosidad.
- 05.** Análisis y evaluación de los productos formados (líquido, gas) en la activación termofísica.

5. BENEFICIOS APORTADOS

Como se ha introducido anteriormente, el objetivo principal del trabajo se basa en la transformación de biochar de bambú en carbón activo haciéndolo así un producto de valor añadido, con el objetivo último de emplearlos en la eliminación de antibióticos de las aguas residuales. Si el trabajo se realiza adecuadamente, cumpliendo el objetivo, cabe esperar beneficios en los tres ámbitos del desarrollo sostenible:

- **Medio ambiente:** Se prevé una reducción de la huella de carbono al cambiar los adsorbentes sintéticos por adsorbentes carbonosos de origen residual vegetal donde se carbonizan y se activan con sencillos pasos. Por tanto, diversificar las estrategias de valorización, maximizando la capacidad de reciclado de la biomasa residual, y cambiando los procesos de creación de adsorbentes sintéticos por los de la activación de biochar provocará una disminución de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).
- **Sociedad:** El agua es un recurso escaso y de gran importancia para el desarrollo diario del ser humano. Una de las principales fuentes de contaminación del agua es por los vertidos de las EDAR que se ven incapacitadas para eliminar algunos contaminantes emergentes como los antibióticos. Con el desarrollo de adsorbentes carbonosos de alta porosidad se trata de mejorar la protección de la salud pública y el acceso al agua.
- **Economía:** En el trabajo se reintroduce biomasa residual como materia prima secundaria para la producción de adsorbentes carbonosos activos reutilizables en el saneamiento de aguas residuales y añade una nueva estrategia en la economía circular.

Además, los sectores como el agroforestal y el de saneamiento de aguas podrían verse beneficiados por los resultados del trabajo mediante la valorización de los residuos, creando un nuevo mercado de materias primas secundarias capaces de generar beneficios económicos, ambientales y sociales.

6. TAREAS DE LA INVESTIGACIÓN

En este apartado se describen las tareas realizadas en este Trabajo Fin de Master, cada una de ellas asociada a un objetivo específico y a sus riesgos.

Primeramente, se ha llevado a cabo la activación química de los adsorbentes carbonosos no activados (biochares) y posteriormente la activación termofísica de la biomasa residual (bambú). Para la activación química se ha intentado seguir los pasos del artículo [26] *Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (Jatropha curcas L.) Waste*. Para la activación termofísica, en cambio, se han analizado diferentes procesos y se han adecuados a las condiciones y equipos disponibles en el laboratorio del Departamento de IQMA.

A continuación, se desglosa cada una de las tareas más en detalle.

TAREA 1. BUSQUEDA BIBLIOGRÁFICA Y SELECCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ACTIVACIÓN.

Se ha buscado bibliografía relacionada con el proyecto para comparar los diferentes métodos de la activación fisicoquímica de biochares. Una vez constatados aquellos métodos de activación existentes, se han seleccionado y adecuados dos métodos y sus requerimientos al laboratorio de la Escuela de Ingeniería de Bilbao (EIB/BIE).

Se relaciona con el objetivo específico **O1**.

TAREA 2. ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LOS BIOCHARES

El objetivo de esta tarea es aplicar una activación química a los biochares previamente producidos y mejorar así sus propiedades adsorbentes. Para llevar a cabo este objetivo se ha seleccionado entre todos los métodos químicos consultados, la activación con potasa (KOH), por las ventajas que este método presenta, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.2.

Esta tarea estaría relacionada con el **O2**.

TAREA 3. ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA DE LA BIOMASA RESIDUAL CON CO₂

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER: INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE

En esta tarea, a diferencia que en la Tarea 2, la activación será termofísica (pirólisis + CO₂) y el precursor utilizado no será el biochar obtenido el año anterior, sino la biomasa residual (bambú, muestra bruta), la cual primeramente se pirolizará a 800°C y, posteriormente, se le aplicará un flujo de CO₂.

Esta tarea estaría relacionada con el **03**.

TAREA 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES CARBONOSOS ACTIVOS Y TGA DEL BAMBÚ

Primeramente, se llevará a cabo un análisis termogravimétrico del bambú (muestra bruta) para predecir qué porcentaje de peso se convierte en biochar.

Una vez obtenidos los adsorbentes carbonosos activados física y químicamente, sus propiedades fisicoquímicas serán evaluadas y comparadas con la de los biochares para determinar si la eficiencia de adsorción de estos ha mejorado tras su activación. Por tanto, en esta tarea se medirá la superficie específica del adsorbente (Área Superficial), los grupos funcionales presentes mediante Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y su análisis elemental.

Esta tarea estaría relacionada con el **04**.

TAREA 5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS Y GASEOSOS OBTENIDOS EN LA ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA.

Acabada la pirólisis y posterior activación termofísica, se analizará el potencial calorimétrico de los residuos tanto líquidos como gaseosos formados para poder evaluar su uso como combustibles.

Esta tarea estaría relacionada con el **05**.

Las tareas previamente mencionadas, junto con el desglose de subtareas se muestran en la **Tabla 2** indicando fecha de inicio y final, lo que se complementa con el Diagrama de Gantt temporal del proyecto mostrado en la **Figura 9**.

Tabla 2 – Listado de tareas y duración.

TAREA	ACCIÓN	FECHA DE INICIO	DURACIÓN (en días)	FECHA FINAL
Tarea 1	Búsqueda bibliográfica y selección de los métodos de activación.	26-ene	199	13-ago
Tarea 1.1	Búsqueda de artículos científicos relacionados	26-ene	199	13-ago
Tarea 1.2	Síntesis y preselección de diferentes métodos de activación	26-ene	95	01-may
Tarea 1.3	Presentación y selección de dos métodos de activación	01-may	7	07-may
Tarea 2	Activación química de los biochares.	07-jun	5	12-jun
Tarea 2.1	Impregnación en disolución de KOH de los biochares	07-jun	1	08-jun

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER: INGENIERÍA ENERGÉTICA SOSTENIBLE

Tarea 2.2	Secado de las muestras	08-jun	1	09-jun
Tarea 2.3	Lavado de las muestras	09-jun	1	10-jun
Tarea 2.4	Mezclado en disolución de HCl de las muestras	10-jun	1	11-jun
Tarea 2.5	Lavado y neutralización de las muestras	11-jun	1	12-jun
Tarea 3	Activación termofísica de la biomasa residual con CO2.	07-jul	8	15-jul
Tarea 3.1	Pirólisis y posterior activación de la muestra con tamaño de partícula 0,75mm	07-jul	1	08-jul
Tarea 3.2	Pirólisis y posterior activación de la muestra con tamaño de partícula 1,25mm	11-jul	1	12-jul
Tarea 3.3	Lavado de material utilizado	14-jul	1	15-jul
Tarea 4	Caracterización de los adsorbentes carbonosos activos y TGA del bambú	01-jun	101	10-sep
Tarea 4.1	TGA del bambú	01-jun	2	03-jun
Tarea 4.2	Análisis de la porosidad de las muestras activadas químicamente en INCAR-CSIC	13-jun	64	16-ago
Tarea 4.3	Análisis de los grupos funcionales superficiales de las muestras activadas químicamente (FTIR) en SGIKER	13-jun	15	28-jun
Tarea 4.4	Análisis de la porosidad de las muestras activadas termofísicamente en INCAR-CSIC	16-jul	56	10-sep
Tarea 4.5	Análisis de los grupos funcionales superficiales de las muestras activadas termofísicamente (FTIR) en SGIKER	13-jul	5	18-jul
Tarea 5	Caracterización de los productos líquidos y gaseosos obtenidos en la activación termofísica.	07-jul	8	15-jul
Tarea 5.1	Medición de los gases	07-jul	5	12-jul
Tarea 5.2	Síntesis y lectura de datos de los gases	08-jul	5	13-jul
Tarea 5.3	Preparación de los productos líquidos	12-jul	2	14-jul
Tarea 5.4	Análisis y prueba de combustión (PCS) de los productos líquidos	14-jul	1	15-jul

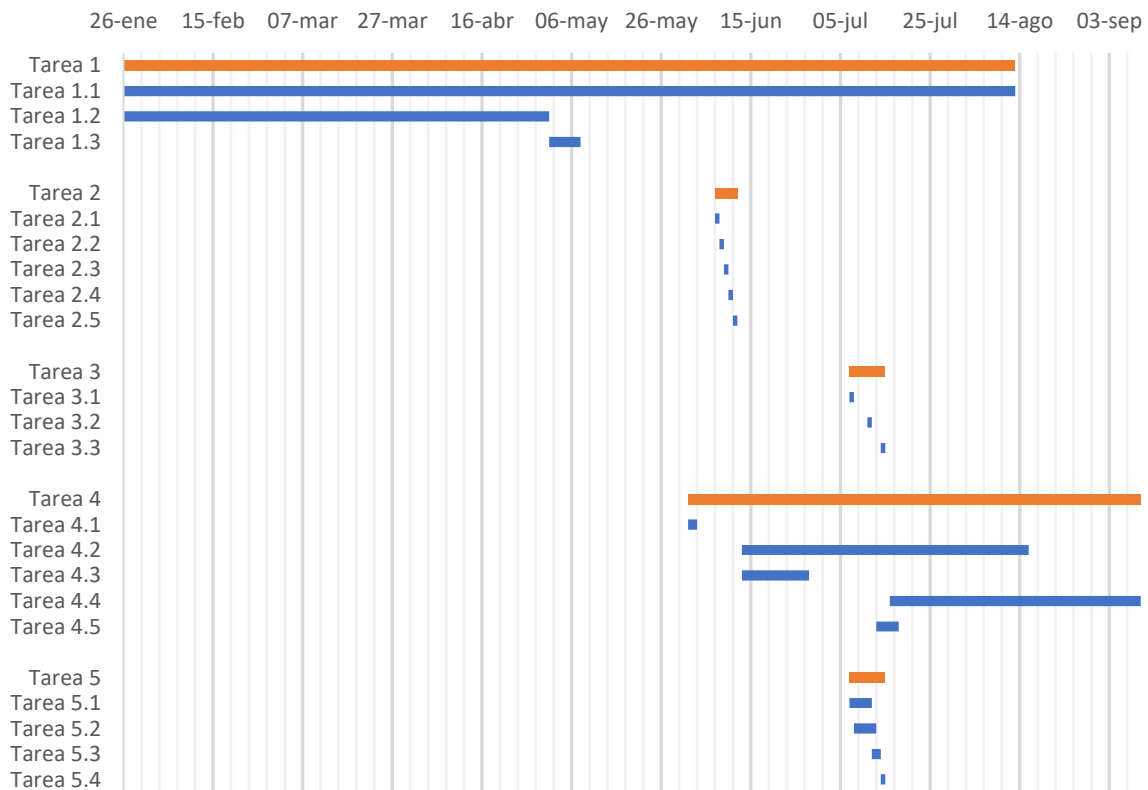


Figura 9 – Diagrama de Gantt.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. MÉTODO DE ACTIVACIÓN QUÍMICA

Para la activación química se ha utilizado biochar de bambú procedente de los residuos de poda y jardinería. Este bambú ha sido carbonizado previamente por la estudiante *Yiluan Garitanoandia, 2021* [23], donde antes de realizar el proceso de pirólisis explica que la biomasa residual fue secada al aire, molida (molino Retch SM 2000) y, finalmente, tamizada para distintos tamaños de partícula: 0,75, 1,25 y 1,75 mm. En la **Figura 10** se pueden observar las distintas muestras de biochar obtenidas en el proceso de pirólisis.

La **Tabla 3** recoge las condiciones de pirólisis (temperatura de pirólisis, tiempo de isoterma y tamaño de partícula de la biomasa a pirolizar) para cada uno de los biochar obtenidos (B1, B2, B3, B4 y B10):

Tabla 3 – Condiciones de la pirólisis de los biochares.

Muestra	Tamaño de partícula (mm)	Temperatura de pirólisis (°C)	Tiempo de isoterma (min)
B1	0,75	500	30
B2	0,75	800	30
B3	1,75	500	30
B4	1,75	800	30
B10	1,25	650	60

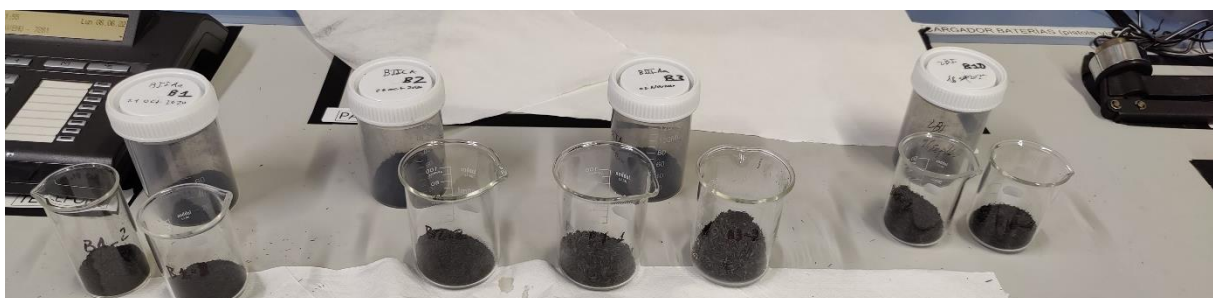


Figura 10 – Muestras de biochar para su activación.

La **Figura 11** recoge paso a paso del proceso de activación química con KOH. Cada muestra de biochar por duplicado (B1, B2, B3, B4 y B10) se ha impregnado con una disolución de KOH (99,9 %) y agua (relación 1:1 en peso), obteniéndose así el carbón activo (CA). En el caso del AC1_1 y AC4_2, se ha duplicado la masa de KOH aplicada con el objetivo de determinar si esto mejoraría las propiedades de estos adsorbentes. La **Tabla 4** recoge las condiciones de activación:

Tabla 4 – Condiciones de la activación química. Las equivalencias entre carbones activos y biochares son las siguientes: el AC1 se obtiene de B1, el AC2 del B2, el AC3 del B3, el AC4 del B4 y, por último, el AC10 del B10.

Muestra	Peso de Carbón (g)	Peso de KOH (g)	Peso de Agua (g)
CA1_1	2,988	5	16,38
CA1_2	1,99	2,05	15,4
CA1_3	2,01	2	15,5
CA2_1	3,005	3	15
CA2_2	3,004	3,05	15
CA3_1	3,001	3,05	15
CA3_2	3	3,01	15
CA4_1	3,02	2,99	15
CA4_2	3,018	5,04	15
CA10_1	2,96	3,01	15,2
CA10_2	2,945	3,02	15,3

El biochar se sumerge en la disolución de KOH y se mantiene en agitación (1280 r.p.m) durante 1 h. Tras el proceso de impregnación, el adsorbente se seca en un horno a 80°C durante 24 h (**Figura 12**), tras este paso el adsorbente obtenido es un carbón activo (AC o CA), el cual será lavado con agua desionizada (MilliQ) para neutralizar el carbón y para retirar los restos de KOH no adherido al adsorbente (**Figura 13**). Posteriormente se sumerge en una disolución de HCl (0,1 M) agitándolo a 1280 r.p.m. durante una hora y, seguidamente, el carbón activo se lava con agua desionizada hasta que el pH descienda a la neutralidad (pH 6-7), asegurando que el HCl en exceso es eliminado. Finalmente, el carbón activo se seca a temperatura ambiente.

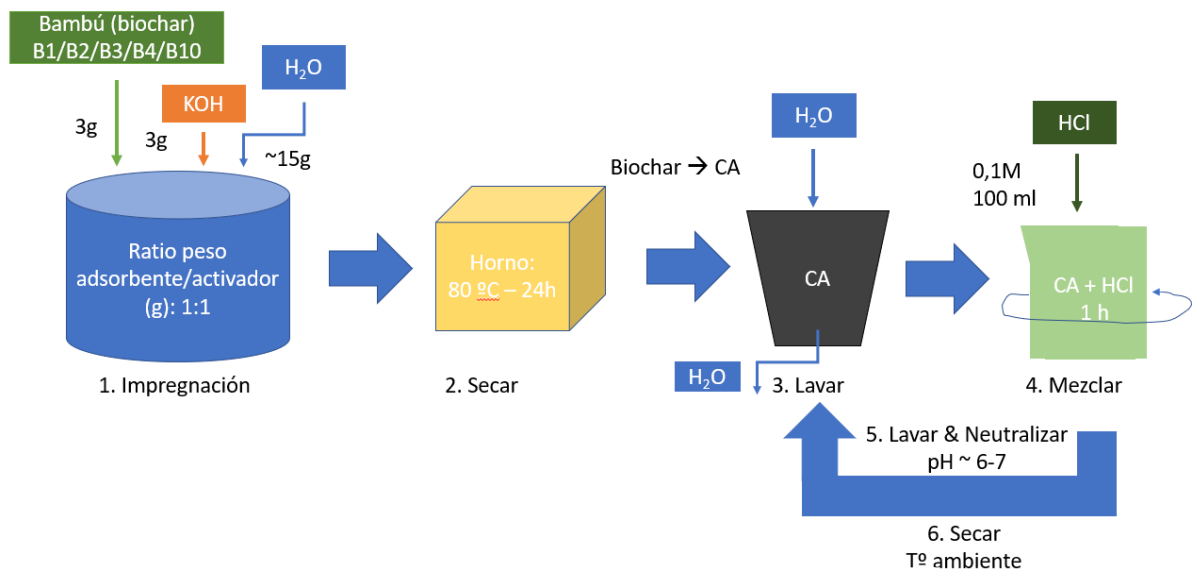


Figura 11 - Proceso de activación química.



Figura 12 - El secado de las muestras en un horno con mufla.



Figura 13 – Limpieza y neutralización del carbón activo.

El material empleado para la activación química ha sido: kitasatos, Erlenmeyers, vasos de precipitados, agitadores magnéticos, horno con mufla y disoluciones de KOH y HCl (0,1 M).

7.2. MÉTODO DE ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA

La biomasa residual (bambú) fue secada, molida (molino Retch SM 2000) y, finalmente, tamizada a distintos tamaños de partícula: 0,75 y 1,25 mm, previo a la pirólisis y su activación termofísica. Se ha hecho un ensayo con 100 g de cada tamaño de partícula.

La temperatura de pirólisis y activación con CO₂ ha sido de 800°C. Durante la pirólisis se ha mantenido una atmósfera inerte con N₂ durante 30 minutos, para posteriormente cambiar a una atmósfera de CO₂ (agente activador) y mantener la isoterma durante 60 minutos más, tal y como se recoge en la **Tabla 5** y en la **Figura 14**:

Tabla 5 – Condiciones de la activación termofísica.

Tamaño de partícula (mm)	N ₂			CO ₂	
	Tª pirólisis (°C)	Tiempo pirólisis (min)	Rampa (°C /min)	Tª activación (°C)	Tiempo de activación (min)
0,75	800	30	20	800	60
1,25	800	30	20	800	60

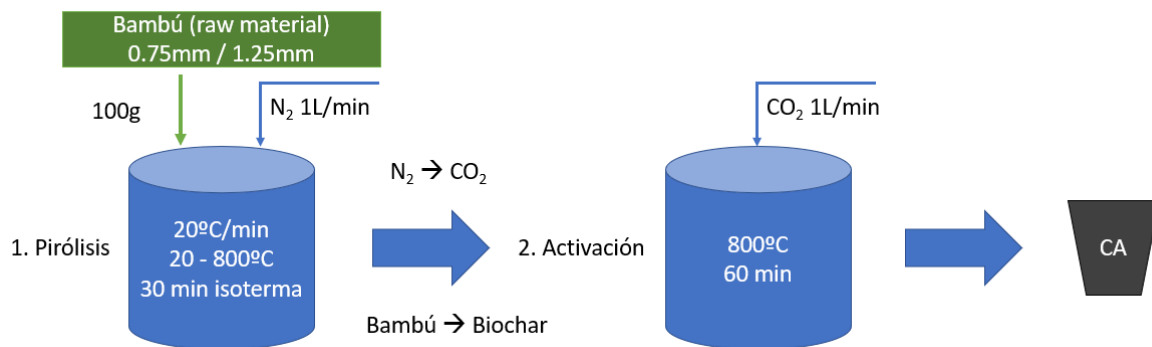


Figura 14 – Proceso de activación termofísica.

Durante el proceso pirolítico y posterior activación termofísica de la biomasa de bambú se producen gases, que son recogidos en bolsas Tedlar de 25L cada 15-20 minutos. Cabe esperar que los principales gases generados en la pirólisis son gases de combustión e hidrocarburos. Su determinación será mediante la inyección de los gases provenientes de la bolsa a un cromatógrafo de gases (AGILENT 7890 A "GC-TCD/FID").

Planta de pirólisis:

La planta de pirólisis (A.Lopez-Uriónabarrenechea, Bilbao, 2012), ubicada en el Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente (Escuela de Ingeniería de Bilbao), es una planta semiindustrial (3,5 L) en régimen discontinuo (**Figuras 14 y 15**). La instalación consta de tres zonas o secciones, cada una de ellas se corresponde con la obtención de cada una de las fracciones generadas en la pirólisis (sólidos, líquidos y gases). La planta, además, dispone de una toma de N₂ y controladores de flujo y temperatura del horno.

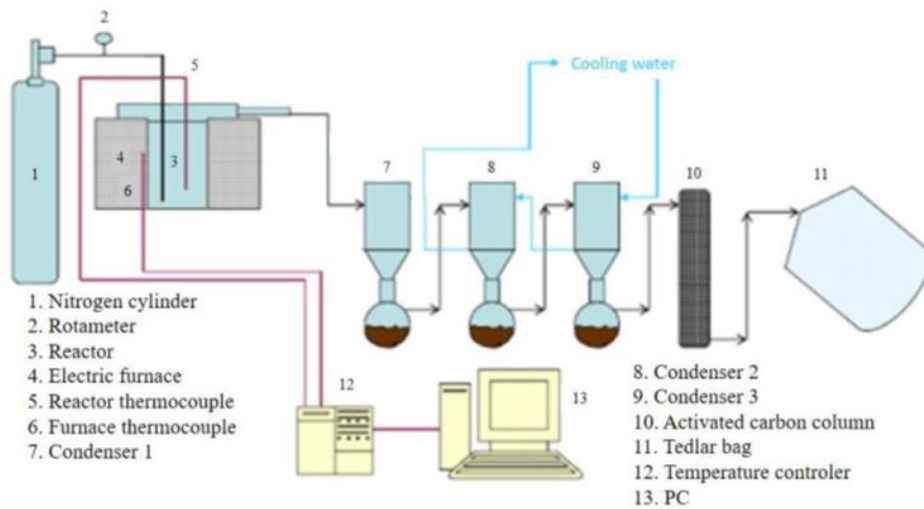


Figura 15 – Diagrama de funcionamiento de la planta de pirólisis



Figura 16 – Imagen real de la planta de pirólisis y activado termofísico.

- Zona de sólidos/reacción:** Esta zona consta de un horno de 3,5 L de volumen donde tiene lugar la reacción. En cada ensayo se pesan 100 g de residuo (biomasa o lodo) y se introducen en el interior del horno. Las condiciones para la reacción se dan en atmósfera inerte, que se asegura por medio de la conexión del horno a la toma de nitrógeno (N₂). Tras el proceso de pirólisis se ha cambiado de entorno a una atmósfera activadora por CO₂. Al acabar el ensayo, los sólidos obtenidos se retiran del horno y se pesan. Los controladores de flujo

de N₂, CO₂ y temperatura, además, permiten establecer las condiciones del proceso.

- **Zona de líquidos:** Tras el horno pirolítico, se sitúa un tren de condensadores (un total de tres). El primero de ellos sería un condensador a temperatura ambiente; mientras que los dos siguientes, son condensadores de flujo de agua. Los líquidos generados durante la pirólisis son recogidos en los condensadores, los cuales son pesados antes y después de cada ensayo de pirólisis, obteniéndose así la cantidad de líquidos producidos.
- **Zona de gases:** Por último, los gases se recogerán en diferentes bolsas de fluoruro de polivinilo (PVF) para su posterior análisis por medio de cromatografía gaseosa.

7.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El bambú se ha sometido previamente a un análisis termogravimétrico para observar la degradación del material y determinar el porcentaje de pérdida de peso tras su pirólisis.

Las cenizas obtenidas tras la pirólisis corresponden a la parte inorgánica del material que permanece tras la combustión a 900°C. La determinación de cenizas se realiza mediante un análisis inmediato por termogravimetría (TGA). En un análisis termogravimétrico, la muestra se pesa a lo largo del ensayo mientras la temperatura aumenta. Por tanto, la información que proporciona el ensayo termogravimétrico es la relación de la masa respecto a la temperatura. La finalidad de este análisis es obtener el porcentaje de materia inorgánica de los adsorbentes carbonosos y, por tanto, de la materia prima usada.

Los perfiles termogravimétricos de las muestras se obtienen por medio de una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA851 (**Figura 17**), en condiciones de análisis dinámico, en un rango de temperaturas de 30 °C hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 15 °C min⁻¹ y en una atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) con un caudal de 50 cm³ min⁻¹. Para este análisis se necesitaron 0,011 g de muestra replicando el análisis tres veces con cada tamaño de partícula. Las temperaturas a las que la muestra pierde mayor cantidad de masa se establecen según la primera derivada de la curva de pérdida de masa o curva DTG.



Figura 17 – Balanza termogravimétrica (TGA) "TS0 801R0".

7.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS Y GASES

Tras la activación termofísica, se han caracterizado, aparte de los residuos sólidos (CA), los residuos líquidos y gaseosos.

Análisis de los líquidos

El poder calorífico superior (PCS) es la cantidad de calor liberado por un kilogramo de muestra en su combustión, medida a 25 °C, estando en estado líquido el agua generada en el proceso. En un calorímetro automático, el calor de combustión liberado se transmite al agua que rodea el recipiente donde se da la combustión (bomba de combustión, ver **Figura 18**) y en base al incremento de temperatura, que se toma por medio de un termopar en contacto con el agua, y con unos ligeros ajustes que realiza el equipo, se determina de manera automática el PCS.



Figura 18 – Análisis de la combustión y del PCS de los residuos líquidos de la activación termofísica mediante una bomba de combustión y un calorímetro automático LECO AC-500.

Los ensayos de PCS de los líquidos obtenidos en los ensayos de pirólisis se han realizado con un calorímetro automático LECO AC-500 (**Figura 18**), que se ajusta a la norma ASTM D3286-96. Las especificaciones del calorímetro están recogidas en la **Tabla 6**.

En cada ensayo se utilizan 0,5 g de muestra que se depositan en un crisol metálico, que se introduce en la bomba. Esta se llena con oxígeno puro hasta alcanzar una presión de 20 bares que asegura la total combustión de la muestra. Al comienzo de cada tanda de análisis es necesaria la comprobación de la calibración que se realiza por medio de gasóleo de un PCS conocido (45000 J g^{-1}), de esta manera también se ayuda al equipo a adquirir las condiciones de funcionamiento que hacen que los demás análisis sean representativos y fiables.

Tabla 6 - Especificaciones calorímetro automático Leco-500 AC.

Calorímetro automático	
Método	Method-1
Tamaño de muestra	0,5-1,0 g
Rango	6000 a 15000 BTU/lb (para muestra de 1g)
Precisión	0,05 % RSD (1 g de ácido benzoico)
Resolución	1 BTU/lb = 1 J/g
Tiempo de análisis	
Modo precisión	8 minutos
Modo predictivo	4,5-7,5 minutos
Temperatura	
Resolución de las medidas	0,00025 °C
Temperatura ambiente	13-23 °C
Gas requerido	Oxígeno (99,99 % pureza)

Agua requerida	16 L agua destilada
----------------	---------------------

Por otro lado, se ha realizado la caracterización elemental de los líquidos y se ha implementado una caracterización adicional por medio de cromatografía gaseosa (GC), Agilent 6890, acoplada a un espectrómetro de masas Agilent 5973 (MS).

La preparación de las muestras para el análisis mediante GC-MS se realiza diluyendo 0,1 g de líquidos de pirólisis en 10 mL de tetrahidrofurano (THF) para cromatografía (pureza 99,99 %); de esta disolución se extraen 2 mL que se vierten en un vial y se cierra mediante un tapón con septum, que permiten la toma de muestras por la aguja del cromatógrafo sin dejar que la disolución se degrade.

Las especificaciones del método utilizado en el cromatógrafo de gases y el detector de masas son las que se pueden observar en la **Tabla 7**.

Tabla 7 - Especificaciones del cromatógrafo de gases Agilent 6890 y el detector de masas Agilent 5973.

Cromatógrafo gases/masas	
Columna	Agilent 123-3262
Gas de arrastre	He
Flujo del gas de arrastre	2,3 mL/min
Temperatura de inyección	250 °C
Volumen de inyección	0,5 µL (Split 75:1)
Tª del detector (Source/Quad)	230 °C /150 °C
Modo de adquisición	Scan
Método	PIRO-THF
Programación del horno	40°C / durante 5 min
	8°C / min hasta 150°C & 5 minutos a 150°C
	8°C / min hasta 240°C & 10 minutos a 240°C
Tiempo de análisis	45 minutos
Parámetros de escaneo	
Tiempo de inicio / masa mín.- máx	0 min / 10 – 120 a.m.u
	10 min / 50-350 a.m.u

Análisis de los gases

La cromatografía es un método de análisis químico para la separación de los componentes de una mezcla por distribución entre dos fases, una estacionaria y otra móvil. En el caso de la cromatografía de gases, la fase estacionaria es un líquido retenido por un sólido inerte (columna) y la móvil es el gas a analizar. Este método de

análisis de separación es capaz de identificar (cualitativo) y determinar (cuantitativo) componentes químicos en mezclas gaseosas complejas.

Un cromatógrafo necesita de los siguientes componentes para su correcto funcionamiento:

- Gas portador: Gas químicamente inerte. Su caudal se controla con un regulador de presión y sirve para arrastrar el gas de muestra a lo largo de la columna
- Inyector de muestra: Ubicación por la cual la muestra es inyectada. Es importante el volumen de muestra a inyectar, para el correcto análisis del gas.
- Columna: Tubo largo, dispuesto en forma de espira, que contiene la fase estacionaria. Actualmente, las columnas más comunes son las capilares, cuya fase estacionaria es líquida e impregna el interior de la columna capilar. Se sitúa en el interior del horno.
- Horno termostaticado: Sirve para variar la temperatura necesaria para que se dé la elución de los distintos compuestos en el gas a analizar.
- Detectores: Son dispositivos que convierten las propiedades físicas dadas en la cromatografía y los convierte en respuestas válidas para su posterior interpretación. Los detectores más usados son el detector de conductividad térmica (TCD), que mide la capacidad de transferencia de calor de una sustancia, y el detector de ionización de llama (FID), que mide los productos iónicos mediante la amplificación de la corriente iónica.

El resultado obtenido en el cromatógrafo se representa en un cromatograma que identifica los componentes por los distintos tiempos de retención, tiempo que tarda en aparecer una banda, y la concentración por el área bajo las bandas.

El análisis de los gases se lleva a cabo mediante la determinación y cuantificación de estos a través de un cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A (**Figura 19**), equipado con dos detectores, uno TCD que detecta los gases inorgánicos H₂, CO, CO₂, N₂ y O₂ y otro FID para los hidrocarburos CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ y otros hidrocarburos en el rango de C₄, C₅ y C₆. Las condiciones de operación se recogen en la **Tabla 8**.

Tabla 8 - Especificaciones cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A.

Cromatógrafo de gases	
Programación del horno	40 °C durante 9,5 min 20 °C/min hasta los 100 °C 100 °C durante 2,5 min 10 °C/min hasta los 180 °C 20 °C/min hasta los 200 °C 200 °C durante 3,5 min
Tiempo de ejecución	27,5 min
Gas portador	He (99,99 % pureza) Presión 0,390 Mpa Temperatura 150 °C Caudal 30 mL/min
Columnas	
HP-Plot PoraPLOT Q HP-Plot Q+MOLESIEVE	
Detectores	
FID	Temperatura 300 °C Caudal H ₂ 45 mL/min Caudal aire 350 mL/min Caudal N ₂ 5mL/min
TCD	Temperatura 300 °C Caudal de referencia 10 mL/min

Los resultados obtenidos en el análisis de los gases son recopilados en un archivo Excel previamente trabajado que permite realizar los cálculos de una manera más rápida y eficaz, que cuenta con las fórmulas para establecer los valores de porcentaje en volumen de los gases y el poder calorífico de éstos.



Figura 19 – Cromatógrafo AGILENT 7890 A "GC-TCD/FID" para analizar residuos gaseosos provenientes de la activación termofísica.

7.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVO

Se han enviado las muestras de los carbones activados termofísica y químicamente al Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbón (INCAR-CSIC, Oviedo) para determinar su porosidad (cm^3/g) y su área superficial (m^2/g). A su vez, en estos mismos carbones se han enviado a SGIker (Servicios Generales de Investigación) de la UPV/EHU para analizar los grupos funcionales presentes en ellos (grupos aldehídos, carbonilos, hidroxilos, etc.) mediante espectrometría de infrarrojos de Fourier (FTIR).

Determinación del área superficial por fisisorción de CO_2

La adsorción consiste en la adhesión de moléculas (adsorbato) de gases, líquidos o sólidos disueltos a una superficie. En el caso de la fisisorción de gases (adsorción física), el adsorbato; en nuestro caso CO_2 , se deposita en el adsorbente, formando multicapas en la superficie sin que esto suponga ninguna alteración química de los componentes. Esto es debido a que la deposición ocurre gracias a las fuerzas de van Der Waals (débiles), a diferencia de la quimisorción, donde se crean enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie. El fenómeno de fisisorción es reversible conociéndose como desorción el proceso contrario en el que la molécula se libera de la superficie debido a un golpe térmico o a la reducción de la presión relativa. La fisisorción de gases sería, por tanto, una adsorción con fuerzas débiles y de carácter reversible, donde se depositan moléculas gaseosas en la superficie del sólido adsorbente. Esta técnica es ampliamente utilizada para determinar las propiedades texturales de los sólidos porosos como son el área superficial, el volumen de poro o la distribución de tamaño de poro.

En nuestro caso las condiciones de fisorción fueron las siguientes: isoterma a 0 °C y condiciones de desgasificación a 200 °C durante 10 h.

Determinación de los grupos funcionales mediante FTIR

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra [48]. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, es decir, mide la excitación vibracional de los átomos de los enlaces que los conectan. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones [48].

En el pasado, las muestras se analizaban paso a paso, por lo que la muestra se irradiaba con diferentes longitudes de onda únicas (dispersas). FTIR por otro lado, recoge los datos espectrales de todas las longitudes de onda en una pasada. Aquí, una fuente continua genera luz infrarroja en una amplia gama de longitudes de onda. La luz infrarroja pasa a través de un interferómetro y luego se dirige a la muestra [49].

Un grupo funcional es un tipo de enlace atómico que caracteriza a una clase de compuesto químico. Cada grupo funcional determina las propiedades químicas específicas de cada una de las sustancias que lo poseen, en otras palabras, determina su función química. Como ya hemos mencionado, en un espectro de FTIR-ATR existe una región, entre 4000 y 1500 cm^{-1} , denominada como región de los grupos funcionales, por lo tanto, en esa zona es posible identificar picos provenientes de grupos funcionales [50].

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La siguiente figura (**Figura 20**) muestra el comportamiento termogravimétrico de la muestra de bambú (muestra bruta) analizada, la curva TGA (verde) muestra el porcentaje de peso de la muestra que se ha volatilizado, mientras que la curva DTG (azul) muestra la primera derivada de la anterior y permite observar cuales son las temperaturas a las que ha habido mayor pérdida de masa.

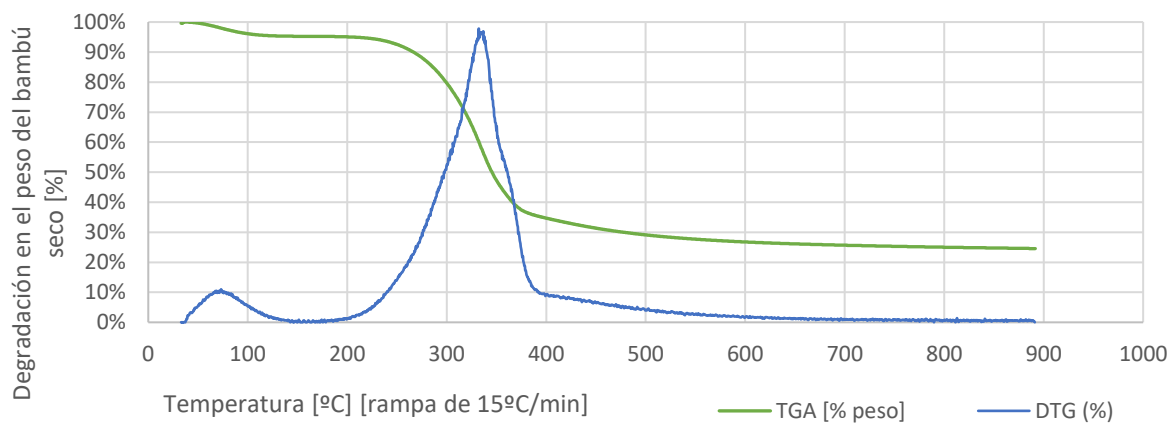


Figura 20 - Gráfico del TGA del bambú (muestra bruta).

El análisis termogravimétrico revela que la mayor descomposición térmica se produce en torno a los 300-350 °C, como se muestra en la **Figura 20**. En general, la biomasa está compuesta por hemicelulosa, celulosa, lignina y extractivos. A partir de las curvas pirolíticas de termogravimetría diferencial (DTG), la pérdida de peso inicial corresponde a la eliminación de la humedad (50-100 °C), seguida de un segundo evento de degradación alrededor de los 200-400 °C, donde se produce la evolución de compuestos volátiles ligeros a partir de la degradación de la celulosa y las hemicelulosas. La degradación de la lignina tiene lugar lentamente en un amplio rango de temperaturas y se prolonga hasta temperaturas más altas. [26]

Se concluye que, después de pirolizar el bambú, el sólido remanente en el crisol es únicamente el 25% del peso inicial. Es decir, el 25% del bambú utilizado en la pirólisis se convierte en biochar.

8.2. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVO (CA) ACTIVADO QUÍMICAMENTE

Analizando los resultados obtenidos del CA químico, mediante la técnica de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) para el tamaño de poro y Dubinin-Radushkevich para el análisis de los microporos, se han obtenido los siguientes resultados:

**Las muestras de biochar B1, B2, B3, B4 y B10, una vez activadas, se referirá a ellas como AC1, AC2, AC3, AC4 y AC10, respectivamente, siendo el sufijo el número de réplica de cada muestra.*

Tabla 9 - Resultados obtenidos de la activación química.

Muestra	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Área total de poros (m ² /g)	Área superficial de microporos (m ² /g)	% de microporos respecto al total	% de mesoporos respecto al total
AC1_1	0,10123	365,353	335,5528	91,84	8,16
AC1_2	0,10147	370,139	328,232	88,68	11,32
AC1_3	0,10903	377,072	339,8799	90,14	9,86
AC2_1	0,12388	478,999	423,3767	88,39	11,61
AC2_2	0,09815	389,015	354,1298	91,03	8,97
AC3_1	0,10358	400,829	332,5309	82,96	17,04
AC3_2	0,11128	406,737	332,3693	81,72	18,28
AC4_1	0,08933	358,309	361,2549	100	0
AC4_2	0,08937	267,727	328,8631	100	0
AC10_1	0,11628	471,205	354,1205	75,15	24,85
AC10_2	0,11315	460,61	363,8422	78,99	21,01

Se puede observar cómo el volumen total en los poros es similar en todas las muestras (**Tabla 9**). Por su parte, el área total de poros oscila entre 265 y 480 m²/g y que la mayoría de los poros son microporos (< 1 nm), entre el 75% (AC10_1) y el 100% (AC4_1 y AC4_2).

Viendo el porcentaje de microporosidad se puede suponer, basándose en el trabajo de *M. J. Ahmed* y *S. K. Theydan* (2012), que el carbón activado con KOH demuestra un buen rendimiento en la eliminación de productos farmacéuticos debido a su elevada área superficial y a la combinación de una estructura de microporos bien desarrollada y las propiedades químicas de la superficie [35]. Además, en el estudio de *M. J. Ahmed* (2017) [29] se revisa el rendimiento de adsorción de los CA preparados por activaciones físicas y químicas hacia tres grupos de antibióticos (tetraciclinas, quinolonas y penicilinas) y los CA con altos volúmenes de microporos mostraron altos rendimientos de adsorción hacia los fármacos estudiados, donde el rendimiento de

eliminación, de mayor a menor eliminación, seguía el siguiente orden: tetraciclina>quinolonas>penicilinas.

Por otro lado, se puede observar en la **Tabla 10** la comparación entre el biochar obtenido por *Yiluan Garitanoandia*, 2021 [23], y el CA activado químicamente.

Tabla 10 - Comparativa del adsorbente carbonoso antes y después de la activación.

Muestra	Tamaño de partícula (mm)	T de pirólisis (°C)	t de pirólisis (min)	Área superficial antes de la activación (m ² /g)	Área superficial después de la activación (m ² /g)	Incremento en área total en los poros	
AC1_1	0,75	500	30	422,79	365,353	-0,135852	-13,59%
AC1_2	0,75	500	30	422,79	370,139	-0,124532	-12,45%
AC1_3	0,75	500	30	422,79	377,072	-0,108134	-10,81%
AC2_1	0,75	800	30	362,27	478,999	0,322215	32,22%
AC2_2	0,75	800	30	362,27	389,015	0,073826	7,38%
AC3_1	1,75	500	30	445,05	400,829	-0,099361	-9,94%
AC3_2	1,75	500	30	445,05	406,737	-0,086086	-8,61%
AC4_1	1,75	800	30	48,06	358,309	6,455451	645,55%
AC4_2	1,75	800	30	48,06	267,727	4,570682	457,07%
AC10_1	1,25	650	60	461,33	471,205	0,0214055	2,14%
AC10_2	1,25	650	60	461,33	460,61	-0,0015607	-0,16%

La activación química no es eficaz para los biochares con áreas superficiales relativamente altas, es algo eficaz para biochares con áreas superficiales comprendidas entre 300 y 400 m²/g (AC2), incrementando su superficie hasta un 32%, y es muy eficaz para aquellos biochares con áreas superficiales bajas (< 50 m²/g, AC4), alcanzándose áreas superiores a 260 m²/g tras la activación (**Tabla 10**).

Estas dos últimas muestras (AC2 y AC4), dos réplicas por muestra (AC2_1, AC2_2, AC4_1 y AC4_2), tienen en común la temperatura de pirólisis (800°C).

Algunos autores (*Moussavi et al.*, 2013)[36] han observado que cuanto mayor es la temperatura de pirólisis, mayor es el área superficial. Sin embargo, en este trabajo, se observa lo contrario, es decir, cuanto mayor es la temperatura de pirólisis, menor es el área superficial y a su vez es más eficaz la activación química. Nuestros resultados están en concordancia con los aportados por otros autores (Liu et al., 2021)[51], los cuales justifican que a temperaturas de pirólisis elevadas se produce el colapso de los mesoporos, obteniéndose adsorbentes con menor área superficial y mayor volumen de microporos.

Por otro lado, las muestras pirolizadas a 500°C no requieren activación química, ya que no mejora su área superficial tras la activación. La activación química, en ese caso, presenta una mejora en la formación de nuevos grupos funcionales, tal y como se analizará en el apartado **8.4**.

8.3. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CARBÓN ACTIVO (CA) ACTIVADO TERMOFÍSICAMENTE

Se han activado individualmente dos muestras de bambú de diferente tamaño de partícula, 0,75mm y 1,25mm. Al igual que con la activación química, el objetivo aquí es obtener un carbón activo con una alta eficiencia de adsorción. Además, también se analizará el potencial de los residuos tanto líquidos como gaseosos obtenidos en el proceso de la pirólisis (apartado **8.5.**).

Analizando los resultados obtenidos del CA químico, mediante la técnica DFT para el tamaño de poro y Dubinin-Radushkevich para el análisis de los microporos, se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 11 - Resultados obtenidos de la activación termofísica.

Muestra	Volumen total en los poros (cm ³ /g)	Área total en los poros (m ² /g)	Área superficial de microporos (m ² /g)	% de microporos respecto al total	% mayor que microporos respecto al total
ACTF_0,75	0,13085	633,605	579,5332	87,33	12,67
ACTF_1,25	0,14349	671,088	614,1279	91,51	8,49

Comparando los resultados obtenidos de la activación termofísica con la muestra AC2_1 de la activación química, elegida por ser la muestra que más área superficial tiene, tanto la activación termofísica de la muestra de tamaño de partícula de 0,75mm (579,53 m²/g) como la activación de la muestra de tamaño de partícula de 1,25mm (614,13 m²/g) han obtenido una mayor área superficial. Un 20,98% más y un 28,21% más respectivamente.

En cambio, si comparamos los resultados de esta activación con los demás resultados de la activación química que se pirolizaron a la misma temperatura, 800 °C (AC2_2, AC4_1 y AC4_2), se obtienen los siguientes resultados (**Tabla 12**):

Tabla 12 - Comparación entre muestras pirolizadas a 800°C.

		Área total en los poros (m ² /g)			
		ACTF_0,75 (75mm)	Incremento		
AC2_2	389,015	633,605	0,628741822	62,87%	
AC4_1	358,309	633,605	0,768320081	76,83%	
AC4_2	267,727	633,605	1,366608523	136,66%	
		ACTF_1,25 (1,25mm)	Incremento		
AC2_2	389,015	671,088	0,725095433	72,51%	
AC4_1	358,309	671,088	0,872930906	87,29%	
AC4_2	267,727	671,088	1,50661308	150,66%	

Se observa que, sin importar el tamaño de partícula, las muestras activadas termofísicamente obtienen resultados mucho mejores que las activadas químicamente.

En cuanto al porcentaje de microporosidad, se mantiene en valores similares al de la activación química, pero esta activación, la termofísica, tiene un valor absoluto de microporos mayor que la activación química al tener más área superficial.

En este aspecto, es evidente que la activación termofísica obtiene mejores resultados que la activación química con KOH.

8.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía FTIR muestra los grupos funcionales presentes en las diferentes longitudes de onda. Las propiedades únicas de adsorción de cada adsorbente dependen de los mencionados grupos funcionales existentes en la estructura del carbón activado [2]. De la misma manera se deriva el número de grupos funcionales en la superficie de los carbones activados que puede aumentar, lo que promueve una mayor actividad superficial (mayor acidez o basicidad) de los CA [27]. Por lo tanto, es esperable que tener más grupos funcionales mejorará las capacidades de adsorción del carbón activado resultante [27] y, especialmente, aumentará la diversidad de moléculas adsorbidas.

Por ejemplo, *Fan et al.* [52] investigaron la adsorción de cloranfenicol (CAP) en biochar derivados del bambú, así como en biochar modificados con H₂SO₄ (BC-A) y KOH (BC-B). El BC-B mostró la mayor capacidad de adsorción hacia el CAP. Esto estaba relacionado con los cambios en la composición química y los tipos de grupos funcionales en este biochar. El BC-B tenía un mayor contenido de oxígeno, así como un mayor porcentaje de grupos superficiales C=O y estructuras de grafito en comparación con el otro biochar (BC-A). Los espectros de infrarrojos transformados de Fourier (FT-IR) confirmaron la eliminación de los grupos fenólicos y la formación de restos de lactona durante la modificación. La modificación química no afectó a la estructura y la porosidad de los materiales ensayados, ya que todos los BC se caracterizaron por un valor de área superficial muy bajo (< 1 m²/g). Por lo tanto, se puede concluir que la adsorción no dependía de la porosidad del material, sino más bien de las interacciones entre CAP y los grupos superficiales [53].

8.4.1. FTIR después de la activación química

Tras la activación de los biochar (B1, B2, B3, B4 y B10) obtenidos por *Yiluan Garitanoandia*, 2021 [23], los adsorbentes carbonosos activados químicamente (AC1, AC2, AC3, AC4 y AC10) presentan dos picos nuevos entre las longitudes de onda de 2900 y 3000 cm⁻¹ (**Figuras 21, 22, 23, 24 y 25**). Dichos picos se corresponden con

el grupo de los alifáticos (-CH₃), simétricos y asimétricos. Por otro lado, en general, se aprecia que el espectro del CA se atenúa en ondas de grupos aromáticos < 1000 cm⁻¹ y se resalta en ondas mayores a 2500 cm⁻¹, como se puede ver en las siguientes figuras, donde se comparan los espectros de cada muestra sin activar y una vez activadas (incluidas todas las réplicas de cada AC).

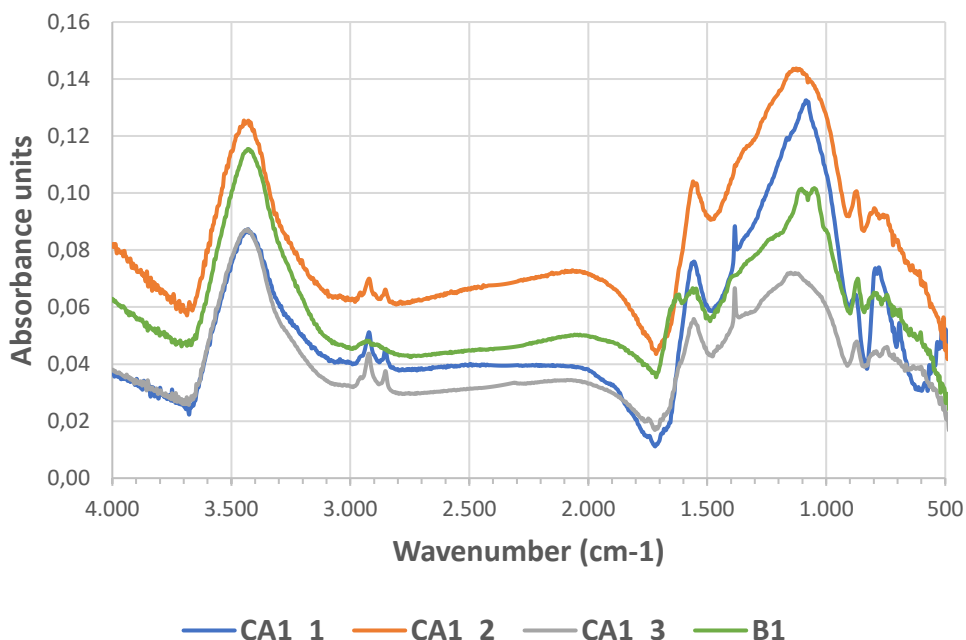


Figura 21 – FTIR de las muestras B1, CA1_1, CA1_2 y CA1_3 (0,75mm; 500°C pirólisis; 30min pirólisis).

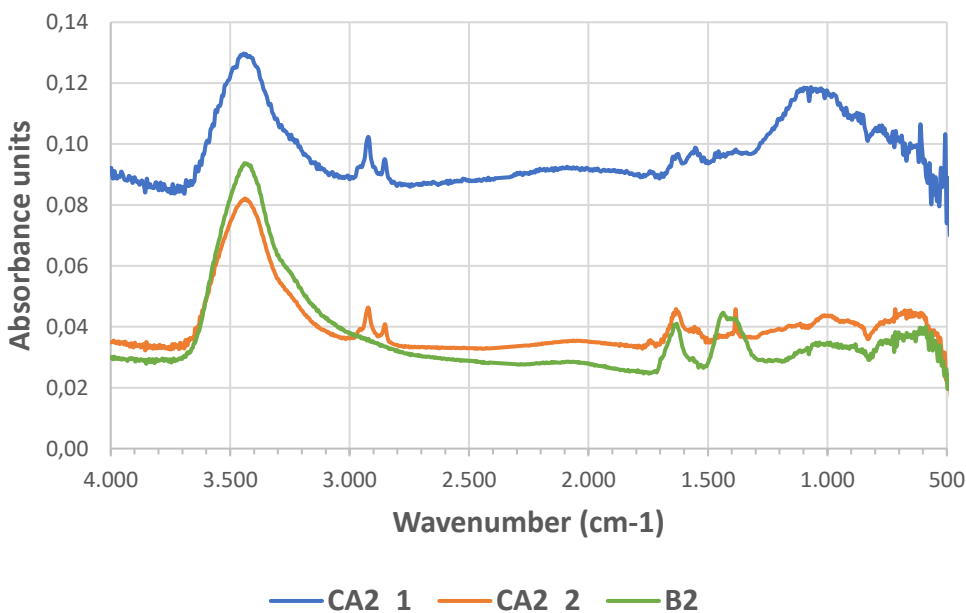


Figura 22 – FTIR de las muestras B2, CA2_1, CA2_2 (0,75mm; 800°C pirólisis; 30min pirólisis).

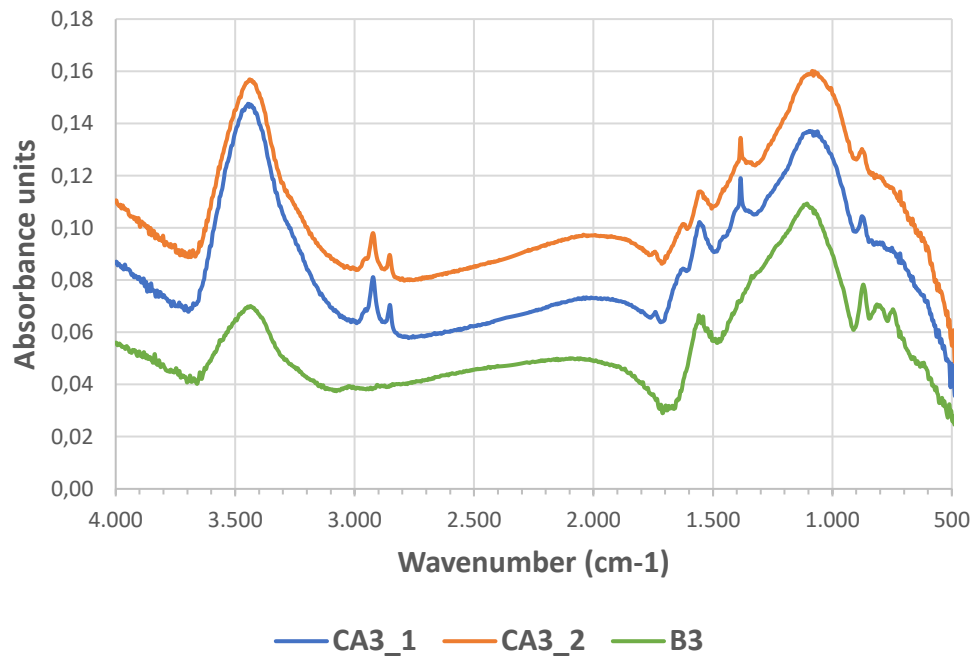


Figura 23 – FTIR de las muestras B3, CA3_1, CA3_2 (1,75mm; 500°C pirólisis; 30min pirólisis).

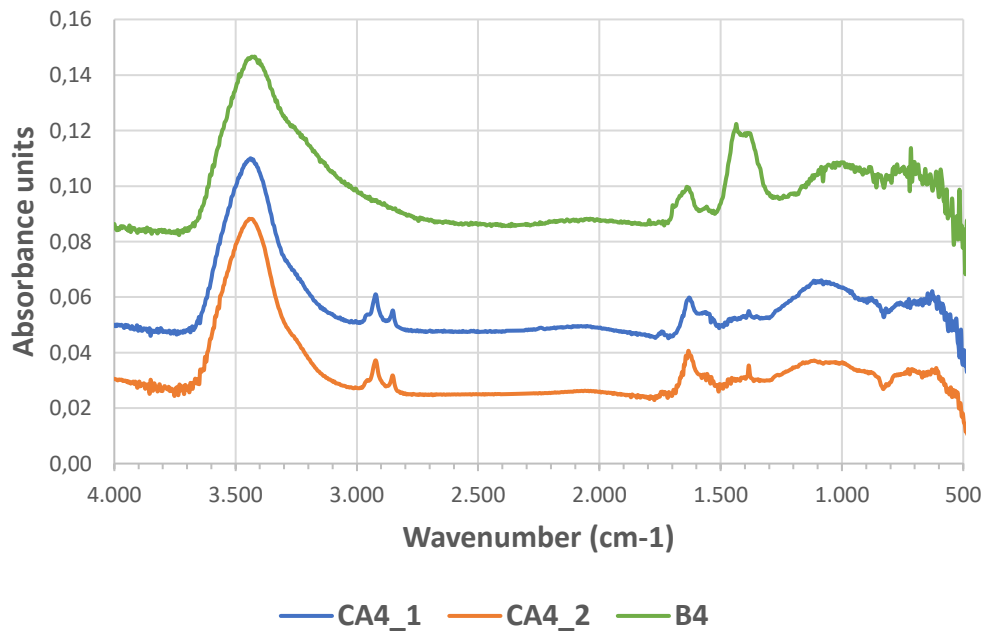


Figura 24 – FTIR de las muestras B4, CA4_1, CA4_2 (1,75mm; 800°C pirólisis; 30min pirólisis).

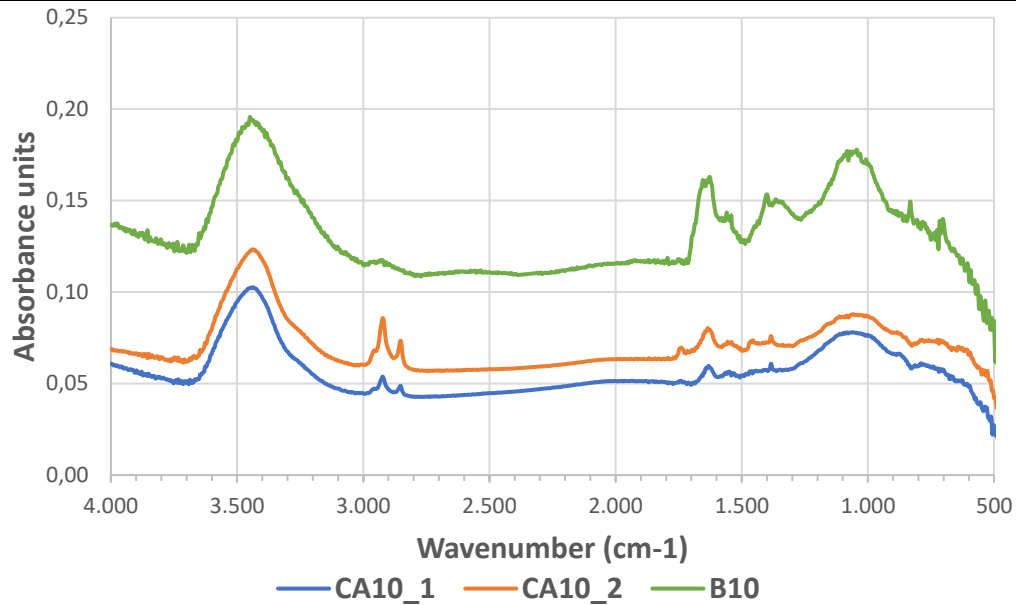


Figura 25 – FTIR de las muestras B10, CA10_1, CA10_2 (1,25mm; 650°C pirólisis; 60min pirólisis).

Si se comparan las muestras de CA en base a la temperatura de pirólisis previamente realizada, se observa que no existen grandes diferencias entre las muestras obtenidas a una misma temperatura, pero sí existen diferencias entre las muestras producidas a distintas temperaturas (500°C vs. 800°C).

Es evidente que las muestras pirolizadas a 800°C muestran menos grupos funcionales a longitudes de onda inferiores a 1500 cm^{-1} (grupos C-O, C-O-C y C-H), mientras que los grupos aromáticos (C=C, sobre longitudes de onda de 1600 cm^{-1} y longitudes de onda menores que 1000 cm^{-1}) aparecen más nítidamente. Esto se debe a que a mayor temperatura de pirólisis los enlaces -H y -OH desaparecen y prevalecen los enlaces de carbono (mayor carbonización).

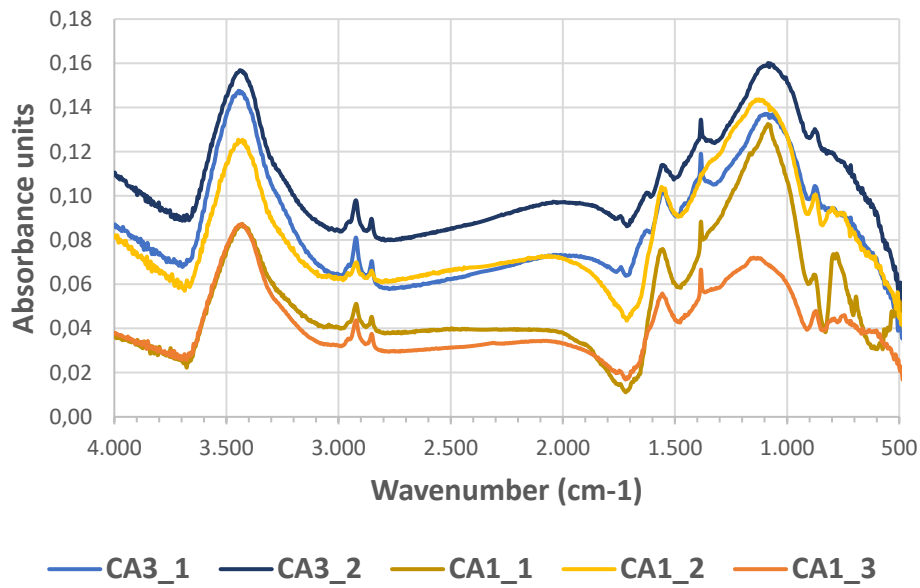


Figura 26 – FTIR de las muestras CA1_1, CA1_2, CA1_3, CA3_1, CA3_2 (500°C pirólisis).

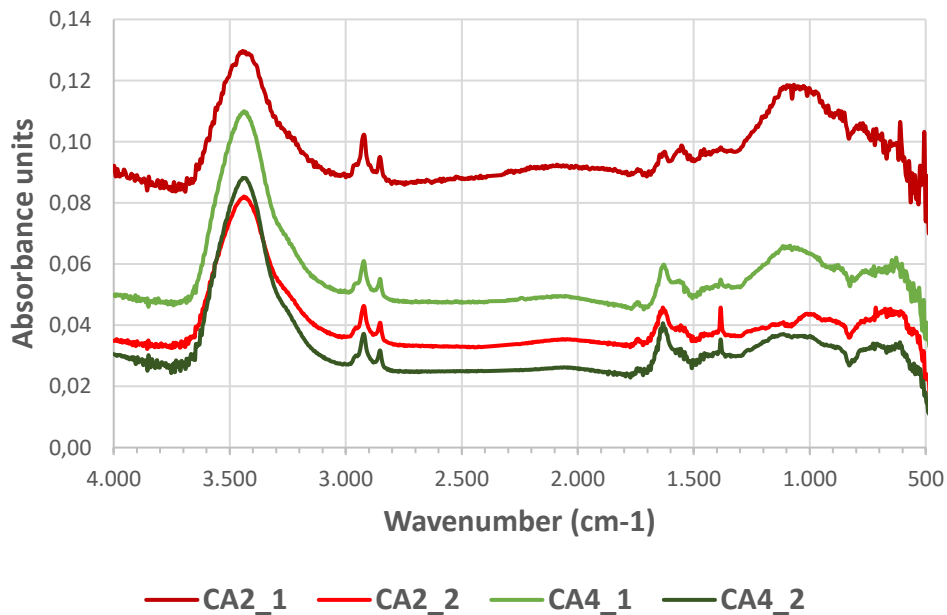


Figura 27 – FTIR de las muestras CA2_1, CA2_2, CA4_1, CA4_2 (800°C pirólisis).

8.4.2. FTIR después de la activación termofísica

En el caso de la activación termofísica, el espectro es el mismo para los dos tamaños de partícula considerados (0,75mm y 1,25mm). Esto puede ser indicativo de que esa diferencia de tamaño de partícula no tiene un efecto superficial químico en la activación, aunque no se puede asegurar que el tamaño de partícula sea un parámetro despreciable.

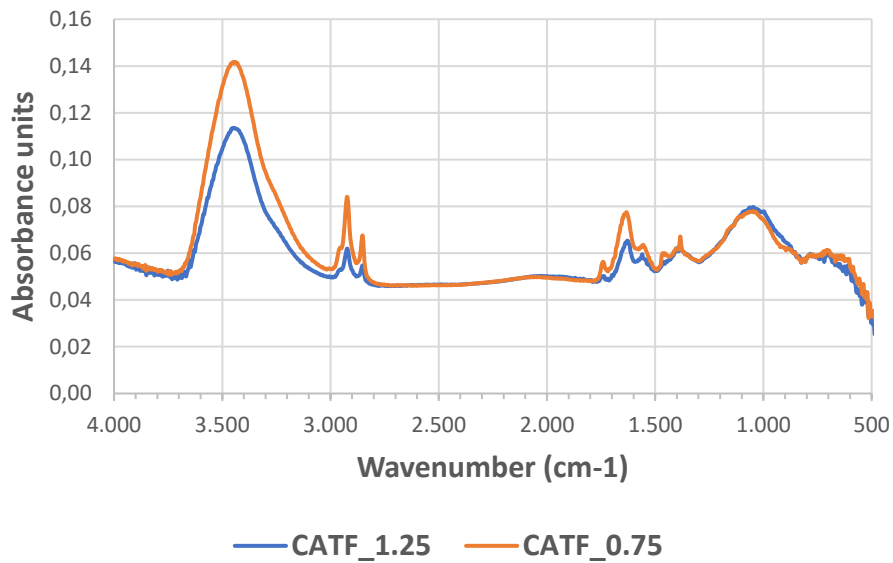


Figura 28 – FTIR de las muestras CATF_1.25 (1,25mm) y CATF_0.75 (0,75mm), pirolizadas a una temperatura de 800°.

Comparando el resultado de la activación termofísica con el de la activación química a la misma temperatura de pirólisis (800°C) (**Figura 29**), no se observan grandes diferencias entre los espectros, puesto que el CA termofísico muestra los mismos grupos funcionales. Por tanto, en este caso, la aparición de grupos funcionales depende principalmente de la temperatura de pirólisis, no mostrando diferencias significativas entre los dos métodos de activación, química vs. termofísica.

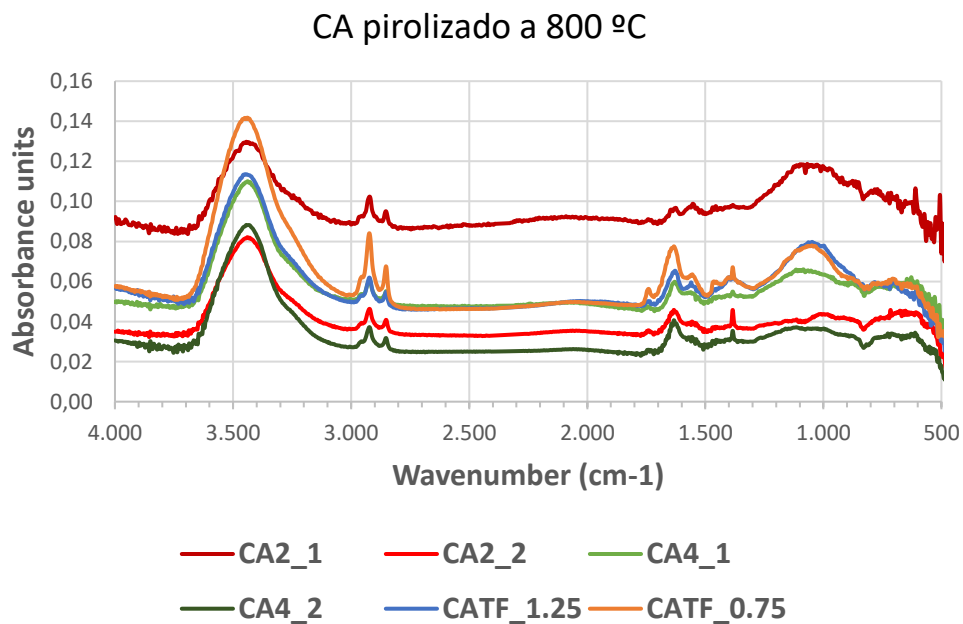


Figura 29 – FTIR de las muestras CATF_1.25, CATF_0.75 y CA2_1, CA2_2, CA4_1, CA4_2 (800°C pirólisis).

Se puede observar que la Espectroscopía de Infrarrojo es un método muy útil para identificar grupos funcionales, pero al momento de predecir el impacto que cada grupo tendrá en la adsorción concreta en que se emplee no resulta sencillo y se convierte en un método muy subjetivo y difícil de predecir [48].

8.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS Y GASES OBTENIDOS EN LA ACTIVACIÓN TERMOFÍSICA

Los líquidos provienen de los vapores condensables generados durante la carbonización de la biomasa y que se condensan tras su salida del reactor. En el caso de las biomásas, estos líquidos se componen principalmente de agua, hidratos de carbono y fenoles, correspondientes a la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina en el proceso de pirólisis. Los vapores no condensables se corresponden con la fracción gaseosa, y su composición depende de la composición elemental de la biomasa. En este caso cabe esperar una mezcla de CH₄, CO_x e hidrocarburos.

En la siguiente tabla (**Tabla 13**) se muestra el rendimiento de la pirólisis durante la activación termofísica de los dos tamaños de partícula (0,75 y 1,25 mm, a 800°C) de bambú. Los resultados muestran que no existen grandes diferencias en cuanto a producción (%) de sólidos, líquidos y gases entre ambos tamaños considerados.

Tabla 13. Resultados de la pirólisis de las muestras.

%	0,75 mm	1,25 mm
SÓLIDO	14,70	16,99
LÍQUIDO	54,89	53,82
GAS	30,41	29,19

Se observa que la mayoría del producto generado es líquido (> 50%). Estos líquidos son aceites de pirólisis, los cuales van a ser caracterizados (apartado **8.5.1**), con el objetivo de determinar su potencial en diferentes usos, es decir, su potencial para ser valorizados. Tras los líquidos son los gases, con un 30%, los más abundantes, lo que evidencia la gran cantidad de materia volátil presente en la biomasa y, por último, en menor proporción los sólidos (que es la fracción empleada para la fabricación de adsorbentes carbonosos), alrededor de un 17%.

8.5.1. Análisis de los líquidos o aceites de pirólisis

Se ha analizado el Poder Calorífico Superior (PCS) de los aceites obtenidos en la activación termofísica de las dos muestras, con el fin de determinar su posible aplicación como combustible alternativo. Durante los ensayos de combustión en la bomba calorimétrica, no se consiguió la combustión en ninguna de las muestras (0,75 y 1,25mm), deduciéndose que los aceites obtenidos de esta biomasa (bambú) no tienen cualidades para ser valorizados como combustible alternativo.

Por su parte, los aceites generados por las muestras se han caracterizado mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas. La identificación de los compuestos se realiza en base a la comparación de los espectros de masas obtenidos en el análisis con los que recoge la biblioteca del propio software y su porcentaje se da en área. Bajo la etiqueta de "no identificado" se presentan los compuestos que ofrecen un porcentaje de coincidencia menor al 85 % con los compuestos que ofrece la librería de equipo. Los resultados se presentan en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Composición de los residuos líquidos de la pirólisis.

Sustancia	Abundancia (% en área)					
	0,75_1	0,75_2	0,75_3	1,25_1	1,25_2	1,25_3
Ácido Acético	40,09	0	37,34	41,19	40,35	40,4
Furfural	3,24	5,06	3,08	3,54	3,43	3,43
Ácido Propanoico	5,25	8,73	5,26	5,12	5,04	5,25
2-Furanmetanol	5,03	5,42	4,88	5,31	5,27	5,06
1,2-Cyclopentanedione	0	5,08	3,57	0	0	0
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	0	0	3,64	3,13	3,12	2,94
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	3,71	5,67	0	0	0	0
Fenol, 2-methoxy-	4,82	7,43	4,66	3,04	3,06	2,88
Fenol	6,95	12,67	6,61	9,83	9,88	9,69
Fenol, 4-methyl-	0	0	0	2,36	2,4	2,61
Fenol, 4-ethyl-	2,13	3,05	2,14	3,19	3,23	3,05
Fenol, 2,6-dimethoxy-	6,87	9,61	6,52	4,37	4,26	4,18
Resto de sustancias	21,91	37,28	22,3	18,92	19,96	20,51

Principalmente los líquidos obtenidos en la pirólisis (anterior a la activación termofísica) consisten en una mezcla compuesta por una fase acuosa y una fase orgánica alquitranada. La fase acuosa está compuesta por un gran número de productos orgánicos oxigenados que pueden causar corrosión. Este tipo de problemas han sido observados en otros estudios llevados a cabo por otros autores [54]. Así, la compleja composición de la fase acuosa complica su uso directo como combustible y en todo caso debería ser sometida a diversos procesos de tratamiento para poder ser valorizado.

8.5.2. Análisis de los gases

Las muestras de gas no condensable obtenidas se han caracterizado, analizando los compuestos y su porcentaje de volumen, para ver su potencial como combustible, a partir de su PCS. Estos han sido los resultados (**Tabla 15**):

Tabla 15 – Caracterización de los compuestos presentes en los gases de ambas muestras (0,75 y 1,25 mm), su porcentaje (en volumen) y su PCS.

Compuesto	0,75 mm			1,25 mm		
	% vol	PCS (MJ/kg)	PCS (MJ/Nm ³)	% vol	PCS (MJ/kg)	PCS (MJ/Nm ³)
CO ₂	11,14	0	0,00	15,88	0	0
H ₂	14,48	137,89	10,89	13,33	137,89	10,89
CO	68,99	9,83	10,79	62,78	9,83	10,79
C ₂ H ₄	0,25	48,94	53,79	0,39	48,94	53,79
C ₂ H ₆	0,18	50,48	59,48	0,58	50,48	59,48
CH ₄	4,92	54,01	33,95	6,62	54,01	33,95
Propileno	0,02	48,99	84,65	0,23	48,99	84,65
Propano	0,01	47,6	78,49	0,11	47,6	78,49
C ₄	0,01	47,68	106,71	0,08	47,68	106,71
C ₅	0,00	46,18	128,73	0,00	46,18	128,73
TOTALES	100,00	11,00	10,97	100,00	11,02	11,39
		PCS del gas	PCS del gas		PCS del gas	PCS del gas

Comparando los datos obtenidos con diferentes combustibles, se observa en la **Tabla 16** que el producto gaseoso obtenido de la activación termofísica no tiene gran valor como combustible (bajo PCS), llegando a tener menos de la mitad de PCS que el etanol por cada unidad de peso.

Tabla 16 -Poderes caloríficos superiores (PCS) de algunos combustibles. [Fuente: Gasnam]

Combustible	PCS (MJ/kg)
Gas Natural (gas)	44
Gas Propano (gas)	50,29
Hidrógeno (gas)	141,85
Butano (gas)	49,65
Gasóleo (líquido)	43,70
Gasolina (líquido)	44,60
Queroseno (líquido)	46,5
Etanol (líquido)	29,72
Carbón mineral (sólido)	34,7
Carbón vegetal (sólido)	33,7

Una posible solución para la valorización de este gas sería la separación selectiva de alguno de los compuestos obtenidos (CO₂, H₂, etc.) y valorizarlos individualmente. Sin embargo, para ello se necesitaría una gran inversión económica y técnica, puesto que una separación eficiente requiere de procesos y equipamiento específico.

9. CONCLUSIONES

Valorizar la biomasa mediante pirólisis para obtener adsorbentes carbonosos (biochares) ha demostrado ser una alternativa eficaz, viable y sostenible a otras vías de valorización, como es el compostaje. En este trabajo, además, se ha sopesado la viabilidad de activar estos adsorbentes, mediante métodos químicos (KOH) y termofísicos ($800^{\circ}\text{C} + \text{CO}_2$), y evaluar la idoneidad de las características fisicoquímicas del adsorbente activado (carbón activo) para la eliminación de antibióticos presentes en las aguas residuales. Por consiguiente, entre las principales conclusiones obtenidas en este trabajo se encontrarían las siguientes:

- La activación química con KOH ha demostrado ser eficaz para aquellos biochares o adsorbentes carbonosos no activos con áreas superficiales relativamente pequeñas ($< 50 \text{ m}^2/\text{g}$), obteniéndose un área superior a $260 \text{ m}^2/\text{g}$ tras la activación. Sin embargo, para biochares con área superficial inicial de entre $300\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ el incremento es mucho menor (entre un 10 y 30%), y para aquellos biochares con áreas superficiales superiores a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, la activación química no es efectiva, no existiendo un aumento del área superficial.
- Un adsorbente carbonoso con una mayor área superficial debería poseer una mayor capacidad de adsorción de antibióticos, mediante mecanismos de fisisorción. Sin embargo, esto no siempre es así, ya que la adsorción de contaminantes no solo depende de la capacidad de fisisorción, sino también de su capacidad para retener químicamente (quimisorción) estos contaminantes a los grupos funcionales del adsorbente. De hecho, el biochar con menor área superficial (B4, $48,06 \text{ m}^2/\text{g}$) ha logrado el mejor rendimiento de adsorción de antibióticos (seis antibióticos de la familia de las penicilinas), prácticamente el 100% de eliminación (datos no incluidos en este estudio y pendientes de publicación).
- El estudio de las propiedades químicas (grupos funcionales) de los carbones activos, mediante espectrometría FTIR, se considera una metodología imprescindible para conocer aquellos grupos presentes en el adsorbente y su capacidad para unirse mediante quimisorción a los contaminantes de interés, en nuestro caso antibióticos. La activación química favorece la aparición de grupos alifáticos ($-\text{CH}_3$) simétricos y asimétricos (entre 2900 y 3000 cm^{-1}). Estos grupos no aparecía en los biochares. Además, también se han observado modificaciones en los grupos de fenoles, alcoholes, éteres, etc. ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$). Esta mayor diversidad funcional, aparición de nuevos grupos funcionales, tras

la activación química, hace suponer que estos adsorbentes han ampliado su espectro de adsorción; es decir, mayor diversidad funcional, mayor capacidad de eliminación de contaminantes varios (metales, antibióticos, etc.). Para conocer las implicaciones de estas diferencias funcionales en la adsorción de antibióticos es necesario realizar ensayos de adsorción en el laboratorio.

- La activación termofísica, por su parte, muestra una serie de ventajas frente a la química. La producción de adsorbente y su activación se realiza en un único proceso, el cual posee dos etapas: una producción de biochar mediante pirólisis (a 800°C), seguida de una activación con CO₂ (800°C + CO₂). Entre las ventajas, se encuentra su rapidez y la no generación de residuos químicos (como KOH en el caso de la activación química). Además, la activación termofísica ha demostrado ser muy eficiente en la producción de carbones activos con elevadas áreas superficiales (630 – 671 m²/g), muy superiores a las obtenidas por activación química. Por tanto, a falta de comprobar su eficacia en el laboratorio, se puede concluir que la activación termofísica es más apropiada en el caso del bambú.
- En cuanto a la diversidad de grupos funcionales presentes en los adsorbentes tras su activación física, no se han observado diferencias con respecto a los obtenidos con la activación química. Por consiguiente, al igual que en la activación química, también aparecen grupos alifáticos (-CH₃) entre los 2900 y 3000 cm⁻¹.
- Durante la activación termofísica, al igual que en la pirólisis, se generaron residuos líquidos (aceites) y gases. La valorización de estos residuos ha sido otro de los objetivos de este trabajo; sin embargo, no se consiguió la combustión de los aceites, por lo que la valorización de estos como combustible alternativo ha sido rechazada. En cuanto a los gases, estos fueron caracterizados para conocer su composición y su valorización. Estos mostraron una mezcla compleja, cuya separación, para su posterior valorización, resulta ser inviable económicamente. Por tanto, se concluye que los residuos líquidos y gases no pueden ser valorizados.
- Por último, a falta de testear la valía de los carbones activados química y termofísicamente en ensayos de laboratorio, sí se puede afirmar que estos carbones presentan características físicas (áreas superficiales y volumen de poros) y químicas (alta diversidad de grupos funcionales) adecuadas para la eliminación de antibióticos de las aguas residuales. Por tanto, la generación de carbones activos es una opción real para la valorización de los residuos de biomasa (bambú), fomentando la producción de materias secundarias sostenibles mediante los principios de la economía circular.

10. DESCARGO DE GASTOS

Los gastos de este trabajo se han dividido en cuatro partidas principales: horas internas, amortizaciones, gastos y subcontrataciones.

Las horas internas (**Tabla 17**) son las horas dedicadas por el personal especializado que realiza el trabajo. Cada especialista tiene una tasa horaria individual que se multiplicará por las horas dedicadas en el proyecto.

Tabla 17 – Partida de horas internas.

Horas Internas			
Concepto	Precio unitario	Unidades	Coste
Director de trabajo	70€/h	64h	4.480,00 €
Ingeniero Junior	20€/h	360h	7.200,00 €
Técnico de laboratorio (x2)	15€/h	76h x2	2.280,00 €
TOTAL horas internas			13.960,00 €

En la partida de amortización (**Tabla 18**) se estima la pérdida de valor de los distintos activos fijos debido a su utilización. En el caso de este proyecto, los activos fijos son los diferentes equipos usados. Cada amortización se ha calculado dividiendo el precio de adquisición por su vida útil y multiplicando por las horas de uso en el proyecto.

Tabla 18 – Partida de amortizaciones.

Amortizaciones			
Concepto	Precio unitario	Unidades	Coste
Molino Retch SM 2000	2,50€/h	32h	80,00 €
Planta de pirólisis	7,00€/h	64h	448,00 €
Cromatógrafo Agilent 7890A	7,00€/h	48h	336,00 €
Mettler-Toledo TGA/SDTA851	14,00€/h	36h	504,00 €
ICP-EOS Perkin Elmer Optima 2000	25,00€/h	8h	200,00 €
Leco-500 AC	6,00€/h	24h	144,00 €
Ordenador	0,20€/h	240h	48,00 €
Software SPSS	0,40€/h	24h	12,00 €
TOTAL amortizaciones			1.772,00 €

En los gastos (**Tabla 19**) se incluyen todos los consumibles usados a lo largo del proyecto y sólo se usa en dicho proyecto.

Tabla 19 – Partida de gastos.

Gastos			
Concepto	Precio unitario	Unidades	Coste
Nitrógeno	100€/botella	8 botellas	800,00 €
Carbono dióxido	120€/botella	1 botella	120,00 €
Material de laboratorio			300,00 €
Material de oficina			30,00 €
TOTAL gastos			1.250,00 €

Debido a las limitaciones de los equipos, se han subcontratado el análisis del área superficial, para aquellas muestras de naturaleza microporosa por fisisorción de CO₂ y la espectroscopía FTIR para analizar los grupos funcionales de la superficie.

A continuación, se muestra el presupuesto completo (**Tabla 20**), que incluirá un 10% de costes indirectos (luz, agua, limpieza, etc.) y un 5% para los posibles imprevistos. El proyecto tiene un valor total de **20.630,61 €**

Tabla 20 – Presupuesto total del proyecto.

Presupuesto total				
Concepto	Precio unitario	Unidades	Coste	
Horas Internas				13.960,00 €
Director de trabajo	70€/h	64h	4.480,00 €	
Ingeniero Junior	20€/h	360h	7.200,00 €	
Técnico de laboratorio (x2)	15€/h	76h x2	2.280,00 €	
Amortizaciones				1.772,00 €
Molino Retch SM 2000	2,50€/h	32h	80,00 €	
Planta de pirólisis	7,00€/h	64h	448,00 €	
Cromatógrafo Agilent 7890A	7,00€/h	48h	336,00 €	
Mettler-Toledo TGA/SDTA851	14,00€/h	36h	504,00 €	
ICP-EOS Perkin Elmer Optima 2000	25,00€/h	8h	200,00 €	
Leco-500 AC	6,00€/h	24h	144,00 €	
Ordenador	0,20€/h	240h	48,00 €	
Software SPSS	0,40€/h	24h	12,00 €	
Gastos				1.250,00 €
Nitrógeno	100€/botella	8 botellas	800,00 €	
Carbono dióxido	120€/botella	1 botella	120,00 €	
Material de laboratorio			300,00 €	
Material de oficina			30,00 €	
Subcontrataciones				880,00 €
Fisisorción de CO ₂			850,00 €	
Prueba FTIR			30,00 €	
COSTES DIRECTOS				17.862,00 €
COSTES INDIRECTOS (10%)			1.786,20 €	
SUBTOTAL				19.648,20 €
IMPREVISTOS (5%)			982,41 €	
PRESUPUESTO TOTAL				20.630,61 €

REFERENCIAS

- [1] B. H. Hameed, A. T. M. Din, y A. L. Ahmad, «Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, n.º 3, pp. 819-825, mar. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.049.
- [2] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, y M. Sillanpää, «Methods for preparation and activation of activated carbon: a review», *Environ Chem Lett*, vol. 18, n.º 2, pp. 393-415, mar. 2020, doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.
- [3] «Oxford Languages and Google - Spanish | Oxford Languages». <https://languages.oup.com/google-dictionary-es/> (accedido 1 de julio de 2022).
- [4] «¿Qué es la sostenibilidad?» <https://www.sostenibilidad.com/desarrollo-sostenible/que-es-la-sostenibilidad/> (accedido 1 de julio de 2022).
- [5] J. Aponte, «Qué es Desarrollo Sostenible», *Revista Ambiental Catorce 6*. <https://www.catorce6.com/directorio-ambiental/que-es-desarrollo-sostenible> (accedido 1 de julio de 2022).
- [6] «Pacto Verde Europeo: clave para una UE climáticamente neutral y sostenible | Noticias | Parlamento Europeo», 25 de junio de 2020. <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20200618STO81513/pacto-verde-europeo-clave-para-una-ue-climaticamente-neutral-y-sostenible> (accedido 1 de julio de 2022).
- [7] «Pacto Verde Europeo». <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/> (accedido 1 de julio de 2022).
- [8] K. G. Taylor y P. N. Owens, «Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities», *J Soils Sediments*, vol. 9, n.º 4, pp. 281-303, ago. 2009, doi: 10.1007/s11368-009-0103-z.
- [9] A. J. Horowitz y V. C. Stephens, «The effects of land use on fluvial sediment chemistry for the conterminous U.S. — Results from the first cycle of the NAWQA Program: Trace and major elements, phosphorus, carbon, and sulfur», *Science of The Total Environment*, vol. 400, n.º 1, pp. 290-314, ago. 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.027.
- [10] J. Gasperi, S. Garnaud, V. Rocher, y R. Moilleron, «Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow», *Sci Total Environ*, vol. 407, n.º 1, pp. 263-272, dic. 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.015.

- [11] N. Czekalski, E. Gascón Díez, y H. Bürgmann, «Wastewater as a point source of antibiotic-resistance genes in the sediment of a freshwater lake», *ISME J*, vol. 8, n.º 7, Art. n.º 7, jul. 2014, doi: 10.1038/ismej.2014.8.
- [12] M. J. Gil, A. M. Soto, J. I. Usma, y O. D. Gutiérrez, «Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos», *Producción + Limpia*, vol. 7, n.º 2, pp. 52-73, jul. 2012.
- [13] «BOE.es - DOUE-L-2000-82524 Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.» <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2000-82524> (accedido 3 de julio de 2022).
- [14] «Depuradores». <https://www.depuradores.ad/es/contingut-3/com-es-depura-l-aigua.html> (accedido 3 de julio de 2022).
- [15] «Los procesos de depuración de aguas residuales | Formación de ingenieros». <https://www.tecpa.es/tratamientos-procesos-depuracion-aguas-residuales/> (accedido 3 de julio de 2022).
- [16] U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, y D. D. Gülbayir, «Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH», *Energy Conversion and Management*, vol. 51, n.º 2, pp. 235-240, feb. 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2009.08.035.
- [17] A. Takdastan *et al.*, «Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions», *Water Science and Technology*, vol. 74, n.º 10, pp. 2349-2363, 2016, doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.402>.
- [18] H. Laksaci, A. Khelifi, B. Belhamdi, y M. Trari, «Valorization of coffee grounds into activated carbon using physic—chemical activation by KOH/CO₂», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, n.º 5, pp. 5061-5066, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.09.036.
- [19] M. S. Reza *et al.*, «Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review», *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 27, n.º 1, pp. 208-238, ene. 2020, doi: 10.1080/25765299.2020.1766799.
- [20] M. I. Inyang *et al.*, «A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, n.º 4, pp. 406-433, feb. 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1096880.
- [21] C. Peiris, S. R. Gunatilake, T. E. Mlsna, D. Mohan, y M. Vithanage, «Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review», *Bioresource Technology*, vol. 246, pp. 150-159, dic. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.150.
- [22] M. Sulyman, J. Namiesnik, y A. Gierak, «Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review», *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 26, n.º 2, pp. 479-510, mar. 2017, doi: 10.15244/pjoes/66769.

- [23] Yiluan Miren Garitanoandia Olano, «Generación de adsorbentes carbonosos sostenibles y su posible aplicación en la depuración de aguas», Trabajo de Fin de Grado, UPV/EHU, Bilbao, 2021.
- [24] Borja Baltasar Pérez Martínez, «Producción de hidrógeno mediante pirólisis de "orujillo" (residuo sólido de la industria olivarera)», Trabajo de Fin de Grado, UPV/EHU, Bilbao, 2020.
- [25] Borja Baltasar Pérez Martínez, «Producción de aceites de alto valor añadido mediante pirólisis de plásticos RAEE», Trabajo de Fin de Máster, UPV/EHU, Bilbao, 2022.
- [26] V. Sricharoenchaikul, C. Pechyen, D. Aht-ong, y D. Atong, «Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste», *Energy Fuels*, vol. 22, n.º 1, pp. 31-37, ene. 2008, doi: 10.1021/ef700285u.
- [27] Z. Guo, A. Zhang, J. Zhang, H. Liu, Y. Kang, y C. Zhang, «An ammoniation-activation method to prepare activated carbon with enhanced porosity and functionality», *Powder Technology*, vol. 309, pp. 74-78, mar. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2016.12.068.
- [28] K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, y X. Duan, «Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating», *Bioresource Technology*, vol. 101, n.º 15, pp. 6163-6169, ago. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.001.
- [29] M. J. Ahmed, «Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review», *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 50, pp. 1-10, mar. 2017, doi: 10.1016/j.etap.2017.01.004.
- [30] Y. Ge, B. Cheng, X. Wang, y T. Zhao, «Rapid Preparation of Activated Carbon Fiber Felt under Microwaves: Pore Structures, Adsorption of Tetracycline in Water, and Mechanism», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n.º 1, pp. 146-153, ene. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b04259.
- [31] M. S. Shamsuddin, N. R. N. Yusoff, y M. A. Sulaiman, «Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H₃PO₄ Activation», *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 558-565, ene. 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.053.
- [32] D. Angin, «Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride», *Fuel*, vol. 115, pp. 804-811, ene. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.060.
- [33] A. Gundogdu, C. Duran, H. B. Senturk, M. Soylak, M. Imamoglu, y Y. Onal, «Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 249-259, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.07.008.
- [34] «Lactona», *Wikipedia, la enciclopedia libre*. 17 de agosto de 2020. Accedido: 3 de agosto de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Lactona&oldid=128541446>

- [35] M. J. Ahmed y S. K. Theydan, «Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from Siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic», *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 310-318, ene. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.10.101.
- [36] G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, y M. Eskandari, «Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water», *Chemical Engineering Journal*, vol. 217, pp. 119-128, feb. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.069.
- [37] M. J. Ahmed y S. K. Theydan, «Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, n.º 1, pp. 219-226, ene. 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.05.014.
- [38] S. K. Theydan y M. J. Ahmed, «Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 97, pp. 116-122, sep. 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2012.05.008.
- [39] M. Auta y B. H. Hameed, «Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology», *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, pp. 233-243, nov. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.100.
- [40] M. Auta y B. H. Hameed, «Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye», *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, n.º 2, pp. 502-509, jul. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.04.017.
- [41] M. A. Lillo-Ródenas, J. P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, y A. Linares-Solano, «Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 80, n.º 1, pp. 166-174, ago. 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.014.
- [42] A. Ros, M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, y A. Linares-Solano, «High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors», *Chemosphere*, vol. 65, n.º 1, pp. 132-140, sep. 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.017.
- [43] A. Alabadi, S. Razzaque, Y. Yang, S. Chen, y B. Tan, «Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity», *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, pp. 606-612, dic. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.032.
- [44] N. Byamba-Ochir, W. G. Shim, M. S. Balathanigaimani, y H. Moon, «Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation», *Applied Surface Science*, vol. 379, pp. 331-337, ago. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.082.
- [45] J. Lou, X. Xu, Y. Gao, D. Zheng, J. Wang, y Z. Li, «Preparation of magnetic activated carbon from waste rice husk for the determination of tetracycline antibiotics in water

- samples», *RSC Adv.*, vol. 6, n.º 113, pp. 112166-112174, nov. 2016, doi: 10.1039/C6RA24397E.
- [46] L. Pan *et al.*, «Preparation of Iron-Loaded Granular Activated Carbon Catalyst and Its Application in Tetracycline Antibiotic Removal from Aqueous Solution», *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 16, n.º 13, 2019, doi: <https://doi-org.ehu.idm.oclc.org/10.3390/ijerph16132270>.
- [47] M. J. Ahmed, Md. A. Islam, M. Asif, y B. H. Hameed, «Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics», *Bioresource Technology*, vol. 243, pp. 778-784, nov. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.174.
- [48] A. Velez, «Determinación de grupos funcionales mediante la Espectroscopía Infrarroja», Accedido: 23 de agosto de 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/14541717/Determinaci%C3%B3n_de_grupos_funcionales_mediante_la_Espectroscop%C3%ADa_Infrarroja
- [49] «Guía sobre espectroscopía FT-IR». <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (accedido 24 de agosto de 2022).
- [50] «Cap 6 Analisis de los espectros de infrarrojo.pdf». Accedido: 24 de agosto de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1023/743/1/Cap%206%20Analisis%20de%20los%20espectros%20de%20infrarrojo.pdf>
- [51] Q. Liu *et al.*, «High mesoporosity phosphorus-containing biochar fabricated from *Camellia oleifera* shells: Impressive tetracycline adsorption performance and promotion of pyrophosphate-like surface functional groups (C-O-P bond)», *Bioresource Technology*, vol. 329, p. 124922, jun. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124922.
- [52] Y. Fan, B. Wang, S. Yuan, X. Wu, J. Chen, y L. Wang, «Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal», *Bioresource Technology*, vol. 101, n.º 19, pp. 7661-7664, oct. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.046.
- [53] P. Krasucka, B. Pan, Y. Sik Ok, D. Mohan, B. Sarkar, y P. Oleszczuk, «Engineered biochar – A sustainable solution for the removal of antibiotics from water», *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 126926, feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126926.
- [54] J. M. Encinar, J. F. González, G. Martínez, y S. Román, «Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, n.º 1, pp. 197-203, may 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.018.