



# Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino  
Francisco Carrasco Marín  
Francisco José Maldonado Hódar

un  
i Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
A





# CAPÍTULO I

## Carbones Activados

**María Teresa Izquierdo y Begoña Rubio**

Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC

## 1. El carbón activado.

El carbón activado es un material de carbón compuesto principalmente por el elemento carbono. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un carbón activado es un material carbonoso poroso (char) que ha sido sometido a reacción con gases, en ocasiones con agentes químicos, durante o después de la carbonización para aumentar sus propiedades adsorptivas.

El ICCCT (siglas en inglés del Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbón) establece definiciones en español de diferentes términos relacionados con los materiales de carbón, estableciendo que «el carbón activado es un material de carbón poroso, un carbonizado que se ha sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos químicos como el  $ZnCl_2$ , durante (o después) el proceso de carbonización con el objeto de aumentar su porosidad» (Rodríguez Reinoso, 1989). Aunque se puede encontrar en algunas definiciones o descripciones de carbón activado el concepto de microcristalinidad, éste ha sido ampliamente debatido (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

El uso de los materiales de carbón se remonta tan atrás en la historia, que no se puede establecer exactamente su origen.

Antes del uso de lo que hoy llamamos carbón activado, ya se utilizaban carbonizados de madera y carbón mineral o simplemente materiales de carbón parcialmente desvolatilizados. Los egipcios y sumerios utilizaban char de madera para la reducción de minerales de Zn y Sn para la fabricación de bronce unos 3750 aC y la aplicación de los chares con fines medicinales data del 1550 aC. Hay referencias alrededor de 450 aC de que Hipócrates espolvoreaba chares en polvo en las heridas gangrenadas, para evitar el olor; además recomendaba el filtrado del agua antes de su consumo. En este sentido, en los barcos fenicios se almacenaba el agua en barriles de madera carbonizados, práctica que continuó hasta el siglo XVIII como forma de prolongar el suministro de agua potable en viajes de larga duración.

Ya en nuestra era, en 1773, el químico sueco K.W. Scheele fue el primero en observar la adsorción de gases en carbonizados. En 1786, J.T. Lowitz realizó pruebas de decoloración de disoluciones, proporcionando un estudio sistemático de la adsorción en fase líquida y, poco después, se utilizó por primera vez el carbón activado como

decolorante en la industria azucarera en Inglaterra. Este hecho marcó el inicio de la investigación de carbones activados en fase líquida, de forma que, durante 18 años, esta aplicación permaneció en secreto, hasta que apareció una patente británica en 1812 para esta aplicación. En 1817 aparece la primera patente de regeneración térmica del carbón activado. Sin embargo, hasta 1854 no aparece la primera aplicación a gran escala del carbón activado en fase gas: el alcalde de Londres ordena la instalación de filtros de char de madera en todos los sistemas de ventilación del alcantarillado para eliminar malos olores, mientras que en 1872 se empiezan a utilizar máscaras de gas con filtros de carbón activado en las industrias químicas para prevenir la inhalación de vapores de mercurio. Pero no es hasta 1881 cuando H. Kayser utiliza por primera vez el término adsorción.

Hay que esperar hasta 1901 para que aparezcan patentados varios métodos de producción de carbón activado tal y como lo conocemos actualmente. Su autor, R. von Ostrejko, que puede considerarse el padre o inventor de los carbones, patentó dos métodos para producir carbones activados: uno basado en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros metálicos (la base de la activación química) y otro basado en la gasificación suave de chares con vapor de agua o dióxido de carbono (base de la activación física). Patentó también equipamiento específico para producir carbones activados.

A principios del siglo XX se inaugura la primera planta industrial de producción de carbón activado en Alemania. Después de esta aparecen más, cuya producción estaba principalmente destinada a la decoloración.

La I Guerra Mundial estimuló tanto la producción como la aplicación de los carbones activados. El uso de gases nocivos por parte de los alemanes hizo que los aliados desarrollaran máscaras de gases. El desarrollo de la sociedad en el siglo XX, y como consecuencia de la revolución industrial, afectó también a la producción y aplicaciones de los carbones activados, especialmente en la segunda mitad del siglo al comenzar a establecerse requisitos de calidad en las aguas, aire y las necesidades de recuperación de productos químicos.

Actualmente los carbones activados se utilizan en numerosas aplicaciones, mostrándose en la Tabla 1 un resumen de éstas.

Tabla 1. Principales usos de los carbones activados.

USO FASE GAS	USO FASE LÍQUIDA
<p><i>-Recuperación de disolventes</i> Industrias de adhesivos, pinturas, petroquímicas, colorantes. Acetonas, benceno, éteres, tolueno, THF..</p> <p><i>-Purificación de gases</i> Eliminación de sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno; separación de gases; recuperación de vapores de gasolina, de CFC, vapores de mercurio; sistemas de aire acondicionado, filtros de cigarrillos; mascarillas; adsorbentes centrales nucleares, control de emisión de gases en coches; eliminación de ozono; almacenamiento de gases (hidrógeno, metano,...).</p>	<p><i>-Procesos químicos</i> Decoloración y purificación de numerosos líquidos orgánicos; eliminación de cianuros y otros tóxicos.</p> <p><i>-Tratamiento de aguas</i> Para aguas potables; para aguas municipales; tratamiento de aguas subterráneas; para aguas industriales (alrededor del 80% de las sustancias tóxicas referidas en las Listas I y II de la UE y de las sustancias peligrosas incluidas en las directivas 76/464/EEC y 86/280/EE son adsorbidas por los carbones activos en las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales).</p> <p><i>-Farmacéuticos</i> Recuperación de vitaminas, antibióticos y esteroides.</p>

## 2. Estructura, principales características y tipos.

El elemento carbono, con un número atómico de 6, posee una configuración electrónica  $[\text{He}]2s^22p^2$  que le proporciona unas posibilidades de enlace consigo mismo, dando lugar a diferentes formas alotrópicas, o con otros elementos.

### 2.1. Carbono: hibridación y estructuras.

Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente.

La estructura del carbón activado suele ser estudiada por comparación de la estructura del grafito (Figura 1).

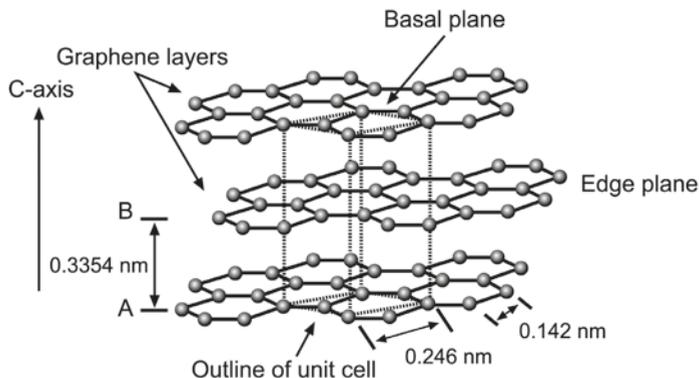


Figura 1. Estructura de grafito hexagonal con enlace trigonal plano entre las capas de grafeno (adaptado de Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

El grafito tiene una estructura consistente en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano. Los grafenos se unen entre sí en la dirección del eje z mediante un enlace de tipo metálico de muy baja energía (del orden de magnitud de las fuerzas de van der Waals). La forma de apilamiento de los grafenos de forma estable es hexagonal y se muestra en la Figura 1. En este grafito hexagonal las capas no se colocan inmediatamente encima y abajo unas de otras, sino que se desplazan para formar una secuencia ABABAB. La densidad del grafito hexagonal es aprox 2,25 g/cm<sup>3</sup>, la distancia entre capas es 0,335 nm y la distancia entre dos átomos de carbono es de 0,142 nm. Dentro de las capas, el enlace es trigonal sp<sup>2</sup>-híbrido  $\Sigma$ -enlace con enlaces  $\pi$  deslocalizados. El espaciado entre capas, mayor que la distancia entre dos carbonos enlazados, indica que no hay enlace entre capas, las fuerzas de atracción se limitan a enlaces tipo Van der Waals.

## 2.2. Estructura del carbón activado

En la Figura 2 se representa un diagrama ternario de las formas alotrópicas del carbono. A lo largo de los lados del triángulo aparecen formas con grado de hibridación intermedio sp<sup>n</sup>, tales como los fullerenos y nanotubos (2 < n < 3), los menos conocidos “grafinos” y carbonos monocíclicos (1 < n < 2), y los hipotéticos “superdiamantes” (1 < n < 3, n ≠ 2). En el interior del triángulo se sitúan los materiales de carbón que presentan contribuciones de los tres tipos de hibridación del carbono.

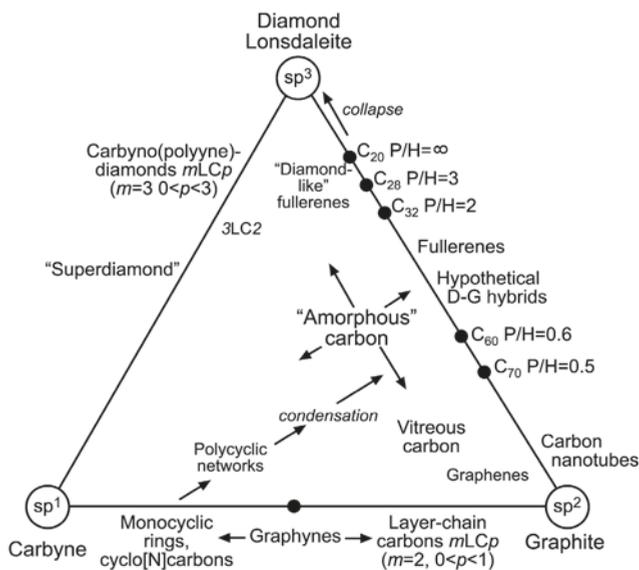
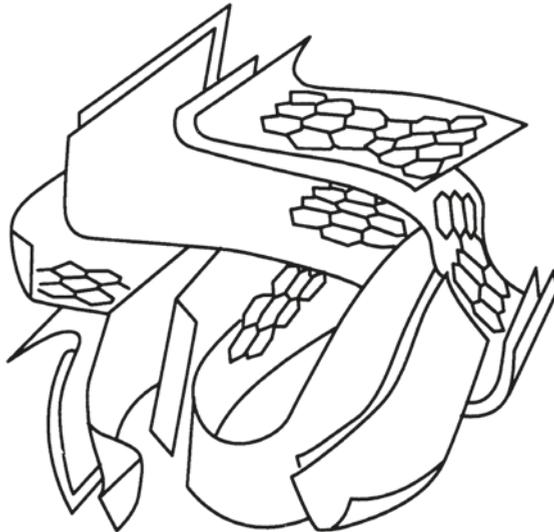


Figure 2. Diagrama ternario de las formas alotrópicas del carbono. Redibujado a partir de Heimann et al. (1997).

La estructura del carbón activado se considera como un descenso continuo en el grado de ordenamiento de los planos en el grafito. Pero el carbón activado también presenta una estructura tridimensional de átomos de carbonos en láminas planas de anillos hexagonales. Sin embargo, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas (Figura 3). Por otro lado, las imperfecciones estructurales en las capas bidimensionales son mucho más frecuentes en los carbonos activados que en el grafito, existiendo incluso ciclos de cinco y siete átomos de carbono, así como numerosos anillos aromáticos. Ésto da lugar a una estructura muy desordenada denominada estructura turboestática que es la que confiere a los carbonos activados una mayor superficie accesible a las fases gaseosa y líquida que el propio grafito. Además, las imperfecciones del carbón activado favorecen la reactividad de los átomos de carbono situados en las partes periféricas de los planos.



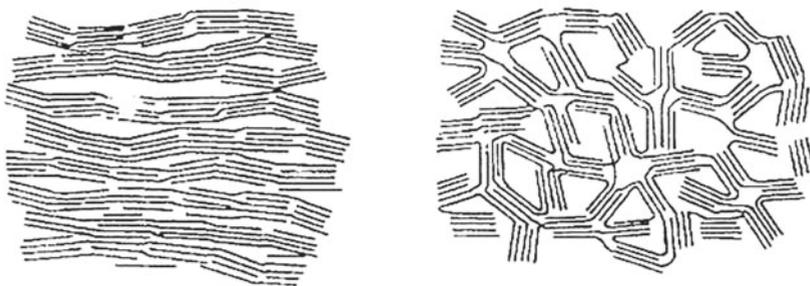
*Figura 3. Representación esquemática típica de la microestructura del carbón activado. Redibujado a partir de Stoeckli (1990).*

Se dice que el carbón es anisotrópico cuando sus propiedades son función de su dirección cristalográfica (carbón grafitizable) y en caso de no serlo, se trata de un carbón isótropo (carbón no grafitizable).

El ICCCT estableció una definición de materiales no grafitizables como aquellos sólidos carbonosos no grafiticos que no se transforman en carbono grafitico mediante un único tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3300 K y presión atmosférica o inferior a ésta (es decir, mediante grafitización). Algunos tipos importantes de formas del carbono no grafitizables son el negro de carbono, el hollín, el carbono tipo vidrio, el carbón activado, el carbonizado, el carbón mineral (exceptuando a los carbones bituminosos y a determinadas antracitas), y el carbón vegetal o de madera. El tipo más representativo de los sólidos carbonosos no grafitizables es el carbonizado, definido como un producto de la carbonización de materia orgánica natural o sintética que no ha pasado por un estado fluido durante la carbonización.

El grupo complementario del anterior lo constituyen los denominados materiales grafitizables, que se definen (simplemente “por diferencia”) como aquellos sólidos carbonosos no grafiticos que se transforman en carbono grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización. Entre ellos están el coque, la brea, la mesofase carbonosa, el carbono pirolítico y buena parte de las fibras de carbono. La forma del carbono más representativa de este grupo, alternativa al concepto de carbonizado, es el coque, que ha pasado, al menos en parte, a través de un estado líquido o de cristal líquido durante la carbonización.

R. E. Franklin (Franklin, 1951) fue pionera en la investigación de la estructura de carbones minerales y materiales de carbón y fue la primera en introducir los términos de grafitizable y no grafitizable (Figura 4).



*Figura 4. Representación esquemática de la estructura de un carbón grafitizable (izda.) y no grafitizable (dcha.). Redibujado a partir de Franklin (1951).*

Aunque el modelo es en dos dimensiones, era realmente acertado considerando los años en que fue publicado. Encontramos el concepto de paralelismo de las capas de grafeno, que facilita la grafitización. En contraste, los carbones no grafitizables no presentan este paralelismo de las capas de grafeno. La figura de la derecha nos mostraría el origen de la porosidad. Si este modelo se rediseña en tres dimensiones se derivan los modelos más actuales resumidos en Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006.

### 2.3. Características.

Las principales características de los carbones activados provienen de su estructura porosa y de la presencia de heteroátomos en esa estructura. La estructura porosa la constituyen los espacios en la estructura tridimensional que se esquematiza en la Figura 3.

Las paredes de la porosidad se componen de átomos de C unidos mayoritariamente en sistemas de anillos conjugados en una capa de grafeno tridimensional con defectos. Los heteroátomos se sitúan en los bordes de las capas de grafeno. La capa de grafeno se convoluciona y se enlaza entre ella a intervalos variables, creando y estabilizando porosidad.

Según la IUPAC, los poros se pueden clasificar en microporos (diámetro de poro  $<2$  nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro  $>50$  nm). En general, los carbones activados son esencialmente microporosos, con poros en forma de rendija, con superficies específicas aparentes que pueden superar los  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esto determina en gran medida la capacidad de adsorción de un carbón activado, siempre teniendo en cuenta que las dimensiones de la molécula a adsorber sean del rango del tamaño de los microporos, que son los que constituyen la mayor parte de la superficie interna.

Además de la estructura porosa, los carbones activados poseen una estructura química, ya que contienen pequeñas cantidades de heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, lo que permite que sustancias polares sean débilmente retenidas sobre la superficie del carbón activado. Ésto es debido a que los átomos de carbono situados en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible, ya que no están saturados de átomos de carbono y poseen electrones libres. Estos sitios están normalmente unidos a heteroátomos dando lugar a grupos funcionales superficiales que pueden modificar sus propiedades adsorbentes.

De estos grupos superficiales, los que contienen oxígeno se consideran los más importantes (Figura 5). Los bordes de los planos de la estructura de los carbones activados presentan una fuerte propensión a quimisorber oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales.

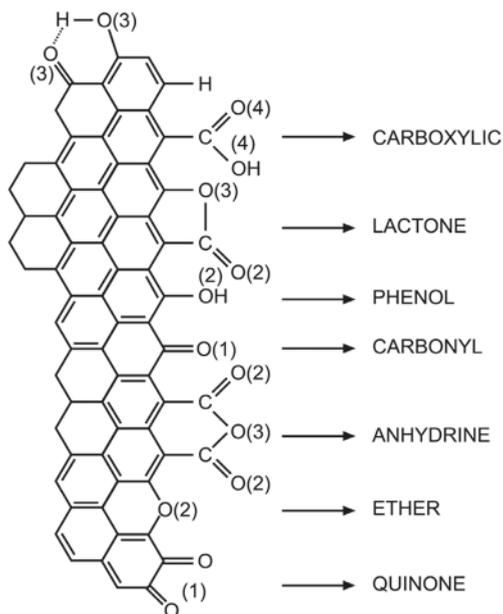


Figura 5. Principales grupos funcionales presentes en la superficie de un carbón activado (adaptado de Figueiredo et al., 1999).

La química superficial del carbón activado tiene una naturaleza anfótera debido a la coexistencia de grupos superficiales ácidos y básicos. Que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos y de la fuerza como ácido o base de los mismos.

#### 2.4. Tipos de carbón activado.

Las formas más habituales de encontrar los carbones activados son granulares (GAC, del inglés granular activated carbon), que presentan tamaños de partícula mayores de 0.177 mm y en polvo (PAC, del inglés powder activated carbon), que presentan tamaños de partícula menores, típicamente de 0.02 mm. También se pueden encontrar los carbones activados conformados en forma de pellets que pueden obtenerse por pelletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes. Existen además otras formas, como las fibras de carbón activadas (ACF, del inglés activated carbon fiber), las telas y los filtros de carbón activadas (ACC, del inglés activated carbon cloth). Una descripción detallada de éstas y

otras formas de carbón activado así como imágenes de las mismas se pueden encontrar en Menéndez-Díaz y Martín-Gullón (2006).

Al seleccionar un carbón activado, una de las claves, aparte de las propiedades fisicoquímicas del mismo, es la aplicación a la que se va a destinar (Tabla 2).

Los carbones activados en forma de polvo presentan una ratio superficie/volumen elevada lo que hace que no haya problemas difusionales y se usen en aplicaciones en fase líquida. Los carbones activados en forma granular, debido al mayor tamaño de partícula, presentan menos superficie externa, con lo que se pueden encontrar problemas difusionales. Por ello se suelen utilizar en aplicaciones en fase gas. Típicamente, los PACs se dosifican dentro de la corriente de proceso, gas o líquido y, después de cierto tiempo de contacto, se separa por ejemplo por filtración. Los aspectos que están involucrados son tiempo requerido de contacto, sistema de dosificación, separación del PAC, medidas de seguridad (en la industria alimentaria, por ejemplo), etc. Es decir, se usan en aplicaciones donde lo que se va a adsorber tiene problemas de difusión desde los poros de transporte y donde es necesario gran cantidad de tiempo para alcanzar el equilibrio.

Los GACs se usan principalmente en lechos fijos o rotatorios, donde el efluente a tratar, gas o líquido, se pone en contacto. Los aspectos que están involucrados: problemas difusionales, cinética. Una consideración importante es la posibilidad de regeneración.

Las ACFs no aumentan, en general, sus prestaciones en cuanto a capacidad de adsorción respecto a los GACs, sin embargo, su estructura asegura un aumento de la velocidad de adsorción. Las telas de carbón activado suelen ser ligeras, de forma que la masa a utilizar para una misma capacidad de adsorción, respecto a los GACs, es menor y además su conformado permite configuraciones muy estables, fáciles de mantener y sustituir al final de su vida útil.

Tabla 2. Aplicaciones de los diferentes tipos de carbones activados.

Tipo	Características operacionales	Ejemplos
PAC	Dosificación. Reducción de problemas difusionales o cinéticos. Separación. No se regeneran.	Tratamiento de aguas, decolorización de azúcar, industria alimentaria, emisiones de mercurio.
GAC	Baja pérdida de carga. Se regeneran. Mejores propiedades mecánicas.	Purificación de gases, recuperación de disolventes, máscaras de gas.
ACF ACC	Elevada capacidad de adsorción. Sin problemas difusionales o cinéticos.	Purificación de aguas. Recuperación de disolventes.

### 3. Precursores.

Ya que un carbón activado es estructuralmente un material de carbón no grafitico, se puede preparar a partir de cualquier precursor orgánico de origen natural o sintético. Sin embargo existen algunas limitaciones. Ya que los carbones activados son desordenados e isotrópicos, el material de partida no debe pasar por un estado fluido o semifluido que le permita transformarse en estructuras ordenadas. En consecuencia, carbones coquizables no son un material de partida apropiado, a no ser que se sometan con algún tratamiento anticoquización, como una oxidación. Asimismo, residuos termoplásticos no son apropiados como material de partida ya que funden la incrementar la temperatura. Los precursores pueden ser de origen orgánico, mineral y algunos residuos industriales. En la Tabla 3 se muestra un resumen de los diferentes precursores utilizados en la producción de carbones activados. Dentro de estos precursores se encuentran maderas o restos de podas, residuos de la agricultura como son restos de frutas, bien sean huesos de oliva, de melocotón e incluso la piel de alguna fruta o cáscaras de frutas, principalmente cáscara de coco, pero también es muy utilizada la cáscara de arroz, y de frutos secos como de pistacho, de nuez, o de almendra. También se emplean en la preparación de carbones activados diversos tipos de carbón, principalmente bituminosos y subbituminosos. Diferentes residuos industriales también se han utilizado como precursores de carbones activados, como residuos de petróleo, neumáticos fuera de uso, inquemados de cenizas volantes y lodos de depuradora.

Los precursores más empleados en la producción de carbones activados son la madera y carbones, como se puede observar en la Figura 6. Entre las biomazas utilizadas, es la cáscara de coco el precursor de mayor utilización como precursor.

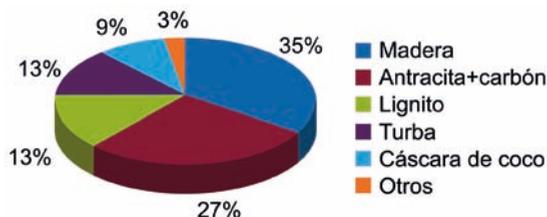


Figura 6. Principales precursores de los carbones activados (a partir de Gupta y Ali, 2013).

Una consideración importante al seleccionar la materia prima es que las características del carbón activado están influenciadas, en parte, por la naturaleza del precursor como se puede deducir a partir de la Figura 7. Otros parámetros importantes a tener en cuenta son: la disponibilidad del material, coste, bajo contenido en materia inorgánica, la tecnología disponible y la demanda del mercado de un tipo de carbón activado.

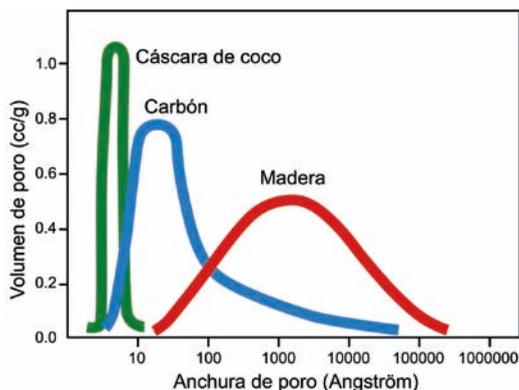


Figura 7. Influencia del precursor en la porosidad de los carbones activados producidos.

En el mundo, existen unas 150 compañías que fabrican carbones activados y entre las que producen mayor cantidad están Calgon Carbon Corporation (19%), American Norit (12%)-adquirida en 2012 por Cabot Corp.-, MeadWestvaco (7%), Pica S.A. (7%) - adquirida en 2011 por Jacobi Carbons- y Ceca S.A. (6%).

Tabla 3. Precursores utilizados en la preparación de carbones activados.

Precursor		Referencia
Maderas		Budinova et al., 2006 Gómez-Tamayo et al., 2008 Lillo-Ródenas et al., 2006 Gómez-Serrano et al., 2005 Mohamed et al., 2006 Patnukao et al., 2008
Restos de poda		Román et al., 2006 Gañán et al., 2006 Corcho-Corral et al., 2006 Ip et al., 2008
Residuos agrícolas	Huesos de oliva	Alvim-Ferraz et al., 2003 El-Sheikh et al., 2004 Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso, 2004 Schroder et al., 2007 Petrov et al., 2008 Silvestre-Albero et al., 2009
	Huesos de melocotón	Soleimani y Kaghachi, 2008 Molina-Sabio et al., 2004 Puziy et al., 2007
	Piel de fruta	Prahas et al., 2008
	Cáscara de coco	Azevedo et al., 2007 Gratuito et al., 2008 Mohan et al., 2008 Praunchner y Rodríguez-Reinoso, 2008 Hwang et al., 2008
	Cáscara de arroz	Guo y Rockstraw, 2007 Fierro et al., 2010
	Cáscara de pistacho	Lua y Yang, 2004
	Cáscara de nuez	Schroder et al. 20017 Bansode et al., 2003
	Cáscara de almendra	Nabais et al., 2011 Izquierdo et al., 2011
Lignina		Fierro et al. 2007
Carbón Antracita Lignito		Linares-Solano et al. 2000 Izquierdo et al., 1998 Jagtoyen et al., 1993 Zhao et al., 2011
Residuos industriales	Residuos de petróleo	Martínez-Escaldell et al., 1999
	Neumáticos fuera de uso	Aylón et al., 2010
	Cenizas volantes	Izquierdo y Rubio, 2008
	Lodos de depuradora	Rio et al, 2005 Ros et al., 2006

## 4. Preparación de los carbones activados.

Una vez seleccionado el precursor, y de forma previa a la activación, hay unas etapas de acondicionamiento del material de partida, como es la molienda y el secado. Si se van a preparar pellets tienen lugar etapas de mezclado con un ligante y extrusión. Estas etapas son más mecánicas y este apartado se va a centrar únicamente en los procesos de activación que desarrollan la estructura porosa del precursor utilizado.

Existen dos procesos de activación, que se esquematizan en la Figura 8, denominados activación física (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006), que consta de dos etapas, y activación química (Linares-Solano et al., 2008; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

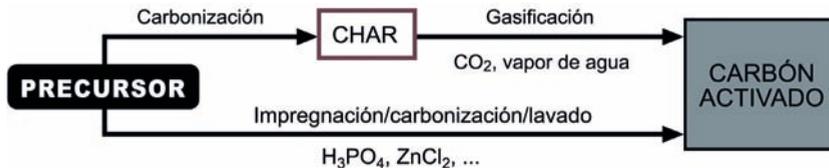


Figura 8. Rutas de activación para la preparación de carbones activados. Redibujado a partir de Rodríguez-Reinoso (2002).

### 4.1. Activación física.

La activación física o térmica involucra dos etapas, la carbonización del precursor a temperaturas entre 400°C y 900°C en atmósfera inerte y la activación del char resultante en presencia de agentes gasificantes. Durante la etapa de carbonización la mayoría de los heteroátomos del precursor, como O, H y N, son liberados como especies volátiles, con lo que se produce un enriquecimiento en carbono y un aumento de la aromaticidad, comparado con el precursor. Debido a la masa liberada, este incremento de la aromaticidad está acompañado de un aumento de la microporosidad incipiente, ya que las capas aromáticas están entrecruzadas de forma aleatoria e irregular, dejando intersticios. Estos intersticios se llenan con material tipo alquitrán o productos de descomposición que bloquean la estructura. Esta estructura es la que se desarrolla y mejora durante la activación.

Durante la etapa de activación tiene lugar la reacción entre los átomos de carbono y el gas utilizado en la activación. En términos sencillos, la activación física es un proceso de gasificación selectiva de átomos de carbono, donde no todos los átomos tienen la misma reactividad.

Suele considerarse que hay dos etapas diferenciadas, una primera, en la que se gasifica todo el material desorganizado, y una segunda, en la que se abren los poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados.

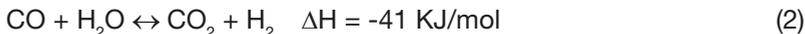
Los principales factores que influyen en las velocidades de las reacciones de gasificación son: la estructura del char de partida, la presencia de compuestos inorgánicos, el agente gasificante (tipo de gas y su presión parcial), la temperatura de reacción y las reacciones de inhibición ( $H_2$  y CO).

Los gases más utilizados en la activación física son vapor de agua y  $CO_2$ . Como se analizará más adelante los carbones activados obtenidos con cada uno de ellos presentan ciertas diferencias en su porosidad.

La reacción global de *gasificación con vapor de agua* es una reacción endotérmica:



Sin embargo la reacción es más compleja e involucra varias etapas. No sólo el vapor de agua está involucrado sino también  $H_2$ ,  $CO_2$  y CO, debido al equilibrio de reacción de “water gas shift”.



Sin embargo estas reacciones tienen lugar a temperaturas elevadas, son muy lentas y difícilmente tienen lugar.

Desde el punto de vista cinético, la velocidad de reacción, para muchos precursores estudiados, referida al grado de conversión del carbón (masa reaccionada frente a inicial), es función de la constante cinética aparente, que depende de la temperatura y de la presión parcial de los componentes de los gases y del orden de reacción  $n$ , que puede variar entre 0 y 1.

El valor de  $n=0$  es poco común e indicaría que la velocidad de reacción es independiente del grado de conversión. El valor de  $n=1$  significa que la reacción sigue un modelo de reacción uniforme, con control de la reacción química: el vapor de agua primero difunde a través de

los poros y después reacciona con cualquier sitio activo, no viéndose modificado el tamaño de la partícula durante la reacción. Un orden de reacción intermedio correspondería al modelo de disminución del tamaño del partícula. La reacción está controlada por la difusión y el vapor de agua sólo reacciona en la superficie porque no tiene tiempo para difundir al interior, por lo que la partícula comienza a hacerse más pequeña al aumentar el grado de conversión. En este caso la constante cinética aparente dependerá del tamaño de partícula y de los parámetros derivados de la difusión interna.

Por lo tanto, lo ideal es que la reacción tenga control químico, para desarrollar porosidad en el interior de las partículas. Esto se puede conseguir a elevadas temperaturas, dependiendo del carbonizado que se vaya a activar. Un aspecto importante puede ser la materia mineral contenida, que puede catalizar la reacción de gasificación.

La activación con vapor de agua es la forma de activar más usada a nivel mundial. Como resultado de la activación con vapor de agua se obtienen fácilmente superficies de 1000 m<sup>2</sup>/g a grados de conversión del 50%, a pesar del rendimiento durante la carbonización, con precursores con un contenido del 10% de materia inorgánica. Suelen ser materiales microporosos, con un tamaño de microporo que aumenta con el grado de activación.

La reacción global de *gasificación con CO<sub>2</sub>* es una reacción endotérmica:



Desde el punto de vista cinético se obtiene una velocidad de reacción para muchos precursores estudiados que depende de la presión parcial de CO y CO<sub>2</sub>, con orden de reacción n. Este orden de reacción varía, como en el caso de la activación con vapor de agua, entre 0 y 1. La gasificación con CO<sub>2</sub> es más lenta que con vapor de agua, para la misma temperatura y presión parcial de gas. A partir de 900°C, bajo el control de la reacción química, el desarrollo de la porosidad puede ser tan alto como con vapor de agua. Bajo el control difusional, el desarrollo de la porosidad es pobre y poco satisfactorio, dando lugar al quemado externo de la partícula. Es necesario por ello saber en qué condiciones de activación se está bajo control de la reacción química. En general, mediante la activación con CO<sub>2</sub> se obtienen carbones activados con microporosidad más estrecha que en el caso de la activación con vapor de agua.

## 4.2. Activación química.

La activación química involucra una etapa inicial de impregnación del agente activante. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado a una temperatura inferior a 100°C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido, y por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire en un rango de temperaturas entre 400°C y 900°C. En esta etapa, el agente químico deshidrata la materia prima y se incrementa el grado de aromatización del carbón, creando la estructura porosa tridimensional. Posteriormente, se necesita una etapa de lavado para eliminar el exceso de agente activante.

Se pueden obtener carbones activados con superficies específicas aparentes de 3000 m<sup>2</sup>/g, con presencia de mesoporos, en función del agente químico utilizado, la ratio de impregnación (masa de precursor/masa de agente activante), el caudal de gas, la velocidad de calentamiento y la temperatura y tiempo de activación.

Durante la activación química se ven involucrados dos mecanismos: el primero es la formación de microporos, que comienza durante la impregnación del precursor, y el segundo es el ensanchamiento de los poros como resultado de la reacción química con el activante dentro de los poros.

Los agentes químicos activantes más utilizados son el hidróxido de sodio y potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc y ácido sulfúrico, aunque también se utiliza el sulfuro de potasio, hidróxido de tiocianato de potasio, carbonatos metálicos y cloruros de calcio, magnesio y hierro. Estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, y aumentan la producción de carbón.

El ZnCl<sub>2</sub> es activo a temperaturas menores de 500°C, aunque la temperatura óptima de activación está en 600-700°C, por debajo de las temperaturas utilizadas en la activación física, favoreciendo el desarrollo de la estructura porosa. El volumen de microporo desarrollado es similar al volumen de agente activante introducido,

con lo que la distribución de tamaño de poros en el carbón activado final está fuertemente influenciada por el grado de impregnación. Generalmente, al aumentar el grado de impregnación aumenta el diámetro de poro del carbón. Sin embargo, debido a los problemas medioambientales que genera el uso de cloruro de zinc, este agente activante cada vez se utiliza menos.

Cuando se utilizan hidróxidos, KOH ó NaOH, como agente activante, las temperaturas de activación son superiores a las utilizadas con  $ZnCl_2$ , aumentando hasta 700-750°C. El desarrollo de la porosidad está relacionada con la cantidad de agente activante. Inicialmente se forma microporosidad estrecha, desarrollándose microporosidad más ancha a expensas de la microporosidad estrecha. El mecanismo general de activación es como sigue: inicialmente se produce la reducción del hidróxido a metal libre que penetra en la estructura, entre las capas de grafeno. Las capas se expanden por el metal intercalado. Tiene lugar una eliminación destructiva de las capas intercaladas al aumentar la temperatura, separándolas y creando microporosidad (dependiendo de la ratio de impregnación y la temperatura). El oxígeno que proviene del hidróxido tiene un efecto de activante físico y tanto K como Na pueden tener un efecto catalítico en la gasificación, de forma que se acelere la eliminación de grupos oxigenados superficiales. La formación de  $CO_2$ , CO y  $H_2$  y carbonatos no parece que juegue ningún papel en la activación.

En el caso de la activación con  $H_3PO_4$ , la temperatura de activación desciende a 350-500°C produciendo carbones activados de características similares a los anteriores. El volumen de microporo desarrollado es similar al volumen de agente activante introducido. Se obtienen carbones muy activados, con microporosidad heterogénea y con desarrollo de la mesoporosidad. El  $H_3PO_4$  actúa como catalizador ácido: rompe enlaces y forma entrecruzamientos vía reacciones de ciclación y condensación. Actúa combinándose con especies orgánicas para formar puentes de fosfatos y polifosfatos que conectan y entrecruzan los fragmentos. La inserción de fosfatos conduce a una dilatación que, después de eliminar el ácido, deja la matriz en un estado expandido con una estructura porosa accesible. A temperaturas por encima de 450°C las uniones con fosfatos empiezan a ser inestables y tiene lugar una contracción de la estructura. La reducción de la densidad de entrecruzamiento permite el crecimiento a alineación de clusters poliaromáticos, produciendo una estructura con una densidad de empaquetamiento elevada, pero con ligera reducción de la porosidad.

### 4.3. Influencia del precursor y la activación física.

En general, variando el precursor utilizado y las condiciones de gasificación se puede obtener un carbón activado de características definidas. Es lo que se conoce como “tailoring”.

En la Figura 9 se muestra la distribución de tamaño de poro de cuatro GAC comerciales, obtenidos por activación con vapor de agua. Como se puede observar, el precursor tiene un efecto importante en la porosidad del carbón activado resultante.

La superficie específica también varía en función del precursor utilizado, como se puede observar en la Figura 10, con diferentes precursores lignocelulósicos activados con  $\text{CO}_2$ .

Otro factor importante que afecta la porosidad de un carbón activado obtenido a partir de un mismo precursor, son las condiciones de activación, ya que éstas modifican el grado de “burn-off”. En la Figura 11 se muestra la evolución del volumen total de microporo y el volumen de mesoporo con el burn-off a partir de chares de cáscara de almendra y huesos de oliva activados con  $\text{CO}_2$ . Se observa que hay un aumento inicial del volumen de microporo hasta el 20%, principalmente producida por la creación de nueva microporosidad y ensanchamiento de la porosidad existente. Se produce un aumento de volumen de poro y alrededor del burn-off del 40-50% decrece progresivamente. Este comportamiento indica que durante la activación posterior se produce un ensanchamiento de la porosidad hacia la formación de mesoporos.

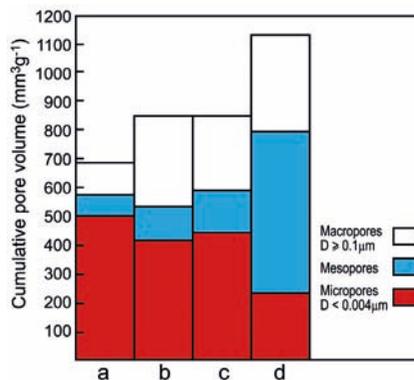


Figura 9. Histogramas de distribución de volumen de poro de GAC. Precursores: a) antracita; b) briquetas de mezcla de carbones; c) briquetas de carbón bituminoso; d) lignito. Redibujado de Wilson (1981).

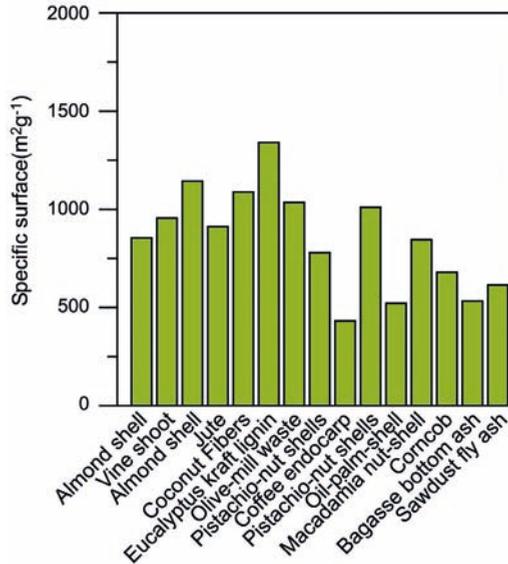


Figura 10. Superficie específica de carbones activados obtenidos por activación física con  $\text{CO}_2$  de precursores lignocelulósicos. Adaptado a partir de Hernández-Montoya (2012).

Otro aspecto importante a considerar es la influencia del agente activante en las características del carbón activado obtenido a partir de un mismo precursor.

Aunque tradicionalmente la industria de los carbones activados ha utilizado siempre vapor de agua en lugar de  $\text{CO}_2$  para su producción, no hay acuerdo en qué agente activante es mejor.

Como se ha descrito anteriormente, el vapor de agua reacciona bajo control de la reacción química en un amplio rango de temperaturas. El  $\text{CO}_2$ , en cambio, puede reaccionar en las condiciones de control difusional, lo que es negativo, como ya se ha descrito en el apartado anterior, lo que hace que haya que incrementar las temperaturas de activación.

La porosidad desarrollada por ambos agentes sobre un mismo carbonizado, asumiendo control de la reacción química para ambos, se compara en la Figura 12 a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$ . Se trata de la activación del mismo material de partida, con similares grados de activación. La capacidad de adsorción del carbón activado con vapor es algo mayor. Sin embargo, la porosidad

desarrollada con  $\text{CO}_2$  es algo más estrecha que activando con vapor (rodilla a bajas presiones algo más abierta para vapor de agua y una pendiente positiva en el plateau).

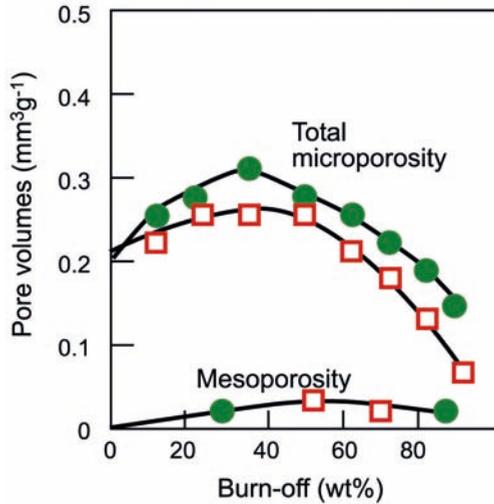


Figura 11. Evolución del volumen total de microporo y del volumen de mesoporo con el grado de burn-off en carbones activados obtenidos al activar con  $\text{CO}_2$ : (●) cáscara de almendra; (□) huesos de oliva. Redibujado a partir de Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006).

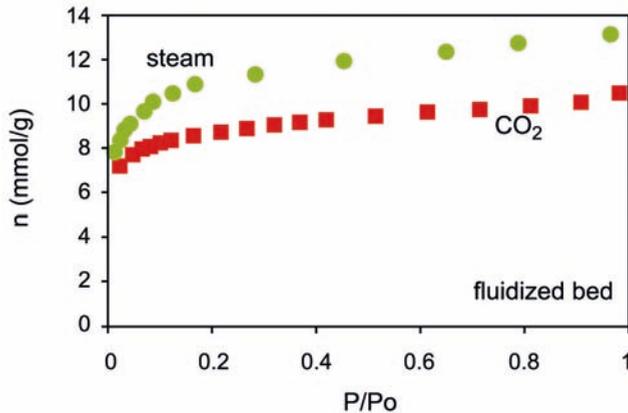


Figura 12. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K para carbones activados obtenidos a partir de la activación de un carbón bituminoso con vapor de agua a 800°C (58.9% burn-off) y a 850°C con  $\text{CO}_2$  a (58.6% burn-off). Redibujado a partir de Linares-Solano et al., (2000).

La elección de qué agente activante utilizar dependerá del uso final del carbón activado obtenido. Así, carbones activados con porosidad algo más estrecha se suele utilizar en aplicaciones en fase gas, mientras que una estructura de microporos más abierta se suele preferir en fase líquida, ya que los microporos más grandes facilitan la difusión del soluto dentro de las partículas.

En la Figura 13 se muestra la evolución de la microporosidad total, la mesoporosidad y la microporosidad estrecha con el burn-off para carbones activados obtenidos con vapor de agua y con  $\text{CO}_2$  a partir de carbonizados de huesos de oliva. Para los carbones activados con  $\text{CO}_2$  hay un aumento de volumen de poro hasta burn-off del 20%, seguido de un ensanchamiento de los poros. Pero el volumen de microporo estrecho disminuye antes. El aumento del volumen de microporos estrechos con vapor de agua es diferente, porque la porosidad se destruye en los estados iniciales de la activación.

En resumen, la activación con  $\text{CO}_2$  desarrolla microporosidad estrecha, mientras que con el vapor de agua inicialmente se ensancha la microporosidad y produce una distribución de tamaños de poro más ancha.

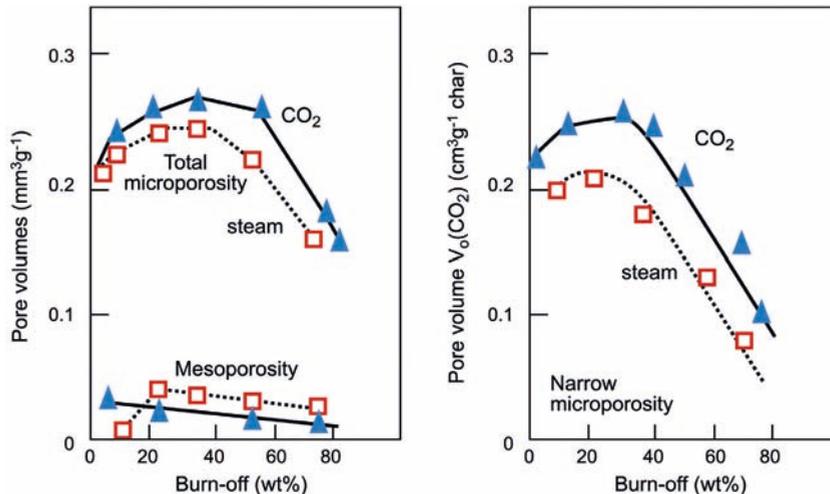


Figura 13. Evolución del volumen total de microporo, volumen de mesoporo y microporosidad estrecha con el burn-off en carbones activados obtenidos por activación de un char de hueso de oliva con: ( $\Delta$ )  $\text{CO}_2$ ; ( $\square$ ) vapor de agua. Redibujado a partir de Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006).

Hasta ahora se han dado detalles de la influencia de las condiciones de activación física en la porosidad de los carbones activados. Sin embargo, la química superficial también varía en función de éstas. En la Figura 14 se puede seguir la evolución de los grupos  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  liberados en experimentos de desorción térmica programada (TPD) en función de la severidad de las condiciones de activación con mezclas vapor de agua- $\text{N}_2$  llevada a cabo  $720^\circ\text{C}$  sobre un char de lignito. Se considera que los diferentes grupos oxigenados superficiales liberan  $\text{CO}_2$  ó  $\text{CO}$  ó ambos (en el caso de los anhídridos) a temperaturas conocidas (Figueiredo et al., 1999).

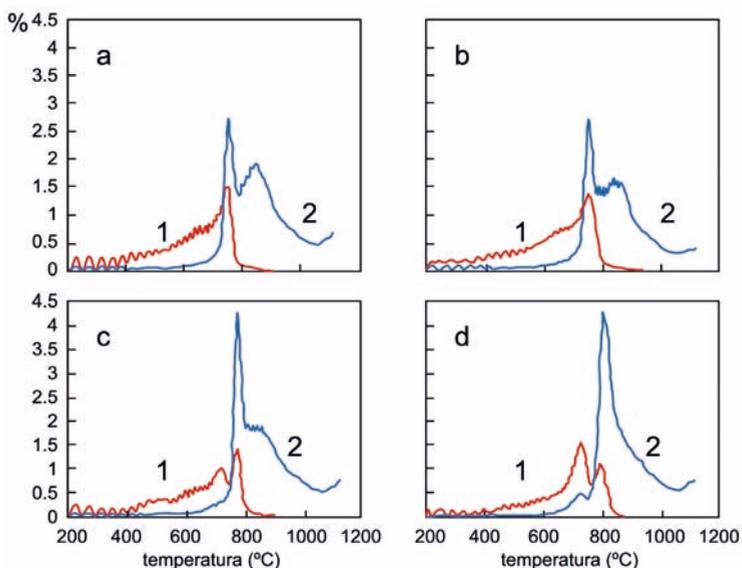


Figura 14.  $\text{CO}_2$  (1) y  $\text{CO}$  (2) liberados durante TPD de carbones activados obtenidos por activación física de un char de lignito con vapor de agua en distintas concentraciones de vapor de agua en  $\text{N}_2$ ; a) 25%; b) 40%; c) 75%; d) 100%. Redibujado a partir de Izquierdo et al. (2008).

La cantidad total de grupos oxigenados superficiales aumenta con la concentración de vapor de agua utilizada en la activación, en particular los grupos que liberan  $\text{CO}$ . Es decir, que en función de las condiciones de activación se puede conseguir modular la química superficial de los carbones activados. Esta posibilidad resulta muy interesante en aplicaciones en las que las moléculas a adsorber son polares.

#### 4.4. Influencia del precursor y la activación química

Al igual que en el caso de la activación física, el precursor utilizado influye en la porosidad del carbón activado resultante, como se deduce de los resultados que se muestran en la Tabla 4. En esta Tabla no se diferencia entre el tipo de carbón o biomasa utilizada que, como queda reflejado en la Figura 15, para diferentes biomásas, tiene gran importancia en la superficie específica del carbón activado.

Tabla 4. Superficie específica y volumen de microporo de carbones activados a partir de diferentes precursores y agentes activantes (Torné, 2006).

Precursor	RI*	Act	T (°C)	t (h)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Carbón comercial	1.87/1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	700	-	1688	0.70
Carbón natural	2/3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	500	3	850	0.40
Biomasa	1/1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	700	2	945	0.34
Lignina	1/1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	600	-	1000	0.40
Carbón comercial	3/1	KOH	700	2	3646	1.35
Carbón natural	3/1	KOH	800	1	3900	1.17
Biomasa	4/1	KOH	750	2	3302	1.73
Lignina	0.25/1	KOH	700	1	514	0.21
Carbón comercial	8/1	NaOH	750	1	3033	1.02
Carbón natural	3/1	NaOH	750	1	2193	0.60
Biomasa	3/1	NaOH	750	1.5	2952	1.60
Lignina	1/1	NaOH	800	-	1400	0.55

\* ratio agente activante/masa precursor

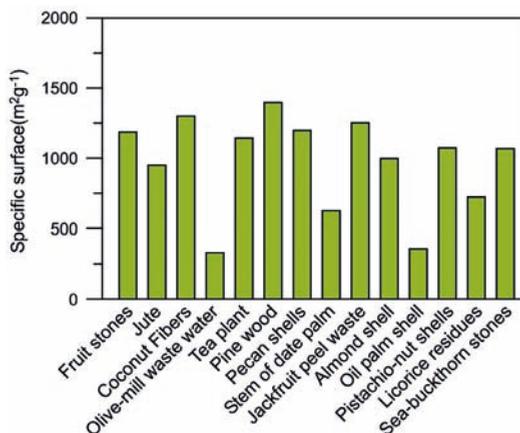


Figura 15. Superficie específica de carbones activados obtenidos por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de precursores lignocelulósicos. Adaptado de Hernández-Montoya (2012).

La Tabla 4 también permite observar que el agente activante también tiene una importante influencia sobre la porosidad del carbón activado obtenido, de forma que con los hidróxidos se obtiene un mayor desarrollo de la superficie específica. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, como ya se detalló anteriormente, utilizando  $H_3PO_4$  las temperaturas necesarias para la activación son menores que para otros agentes activantes. En la Figura 16 se muestra la evolución de la superficie específica con la temperatura de activación cuando se utiliza como activante KOH ó  $H_3PO_4$  y un carbón bituminoso. Con KOH hay un continuo desarrollo de la superficie específica con la temperatura de activación mientras que con  $H_3PO_4$  aparece un máximo en el desarrollo de la superficie alrededor de  $500^\circ C$ , pudiéndose explicar estas diferencias por la estabilidad térmica de los polifosfatos formados entre las capas de carbono.

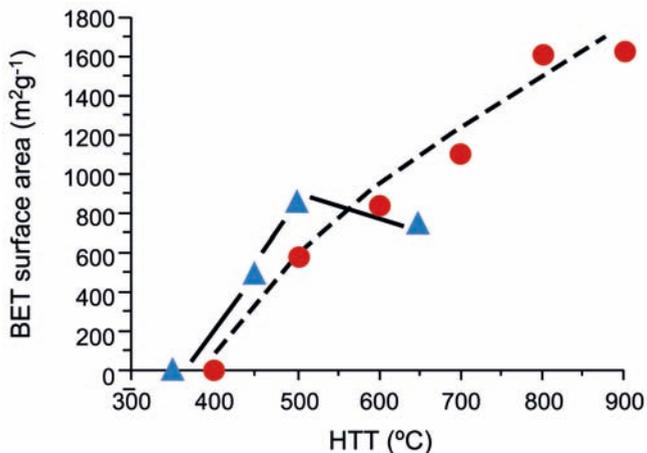


Figura 16. Superficie específica de carbones activados obtenidos a partir de la activación a distintas temperaturas con (Δ)  $H_3PO_4$  (ratio de impregnación 0.25) o con (○) KOH (ratio de impregnación 1) de un carbón bituminoso. Adaptado de Jagtoyen et al. (1993).

Por otro lado, la ratio de impregnación utilizada influencia de forma importante el tipo de porosidad obtenida. En la Figura 17 se muestran las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K de carbones activados obtenidos por activación química de huesos de melocotón con  $H_3PO_4$  (a  $450^\circ C$ ),  $ZnCl_2$  (a  $500^\circ C$ ) y KOH (a  $500^\circ C$ ) utilizando diferentes cantidades de agente activante (dada como g de metal/g de precursor). Se puede observar que cantidades pequeñas de agente activante inducen el desarrollo inicial de la microporosidad. Por ejemplo, para  $ZnCl_2$ , se

observa que a ratio baja la forma de la isoterma indica que sólo existe microporosidad, mientras que a ratio más alta indica el desarrollo de cierta mesoporosidad. Este efecto es más pronunciado en el caso del  $H_3PO_4$ .

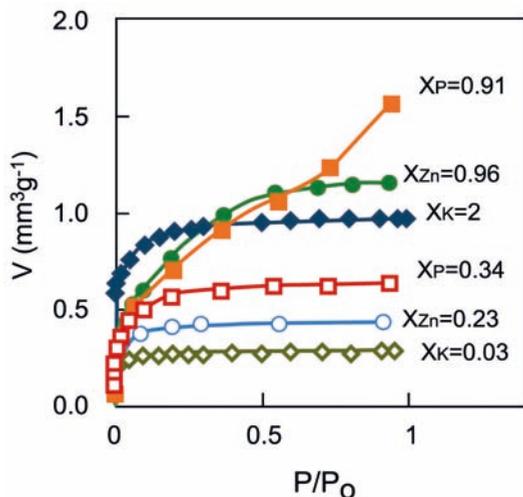


Figura 17. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K de carbones activados obtenidos por activación química de huesos de melocotón. Redibujado de Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso (2004).

En este sentido, en la Figura 18 se puede observar el aumento de la cantidad adsorbida (isoterma de  $N_2$  a 77K) al aumentar la ratio de impregnación de KOH al activar una antracita, así como la variación de la distribución de tamaño de poro (obtenida mediante el modelo DFT). El aumento de la ratio de impregnación no sólo aumenta el volumen de microporo sino que aumenta la fracción de poros más anchos, pasando de un tamaño de poro ( $L_p$ ) de 0.75 a 1.22 nm.

A partir de lo expuesto hasta ahora se puede deducir que las principales variables en activación química, agente activante, ratio de impregnación y temperatura de activación, están íntimamente relacionadas, de forma que para cada precursor se debería realizar un estudio de optimización de las condiciones de activación que hicieran máximo el desarrollo de la porosidad.

Se pueden encontrar en la bibliografía modelos de optimización para la producción de carbones activados con diferentes características para diferentes precursores: lodos de depuradora activados con  $H_2SO_4$

(Rio et al., 2005), antracita (Zhao et al., 2011), cáscara de almendra (Izquierdo et al., 2011). Se encuentra la combinación de temperatura de activación, ratio de impregnación y, en ocasiones, tiempo de activación que maximiza la superficie específica, volumen de poro, etc. En la Figura 19 se muestra un ejemplo de superficie de respuesta para la superficie específica, utilizando un modelo cuadrático simple, cuando se utilizan lodos de depuradora como precursor (Rio et al., 2005).

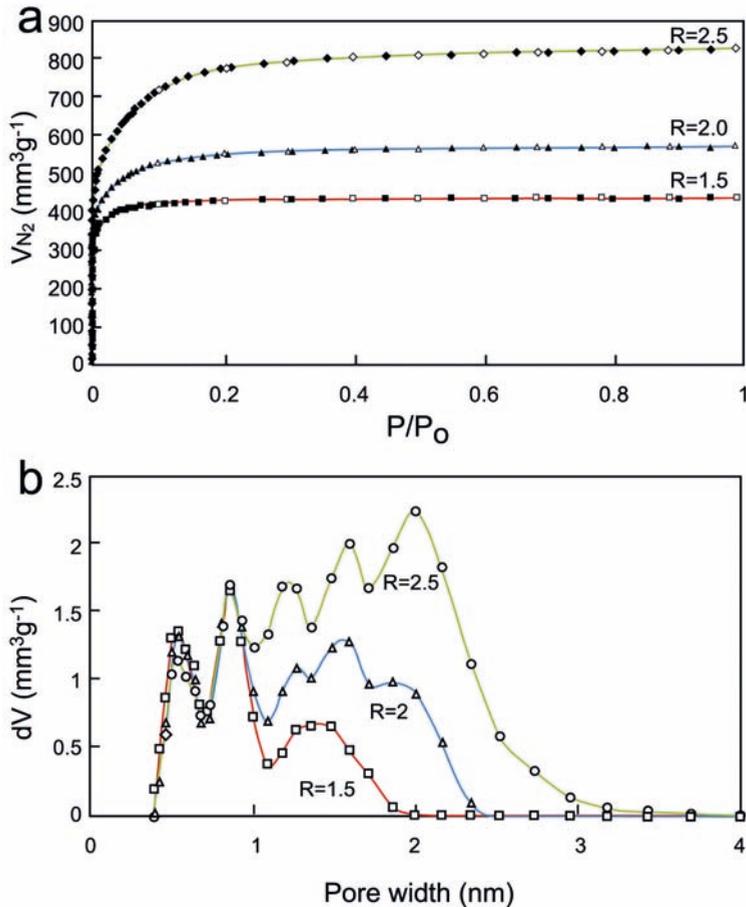


Figura 18. Isothermas de adsorción en  $N_2$  a 77K (a) y distribución de tamaño de poro (b) de carbones activados obtenidos a partir de la activación de una antracita con KOH a 800°C variando el ratio de impregnación. Redibujado a partir de Fierro et al. (2010).

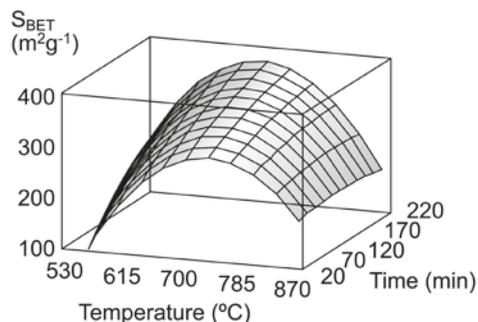


Figura 19. Superficie de respuesta para la superficie específica en la activación de lodos de depuradora, para una ratio de impregnación de 1.5. Redibujado a partir de Rio et al. (2005).

#### 4.5. Comparación entre actividad física y química.

Aunque hablar de ventajas y desventajas de ambos tipos de activación puede resultar poco apropiado, ya que un factor importante es la aplicación del carbón activado producido, que está íntimamente relacionada con las características del producto final. A su vez, las características del carbón activado dependen del precursor y del proceso de activación, por lo que si un proceso nos proporciona el carbón activado deseado, las desventajas operacionales pueden carecer de importancia, especialmente en la producción de carbones activados de prestaciones avanzadas.

Sin embargo, a modo de resumen, en la Tabla 5 se muestra una lista de las principales ventajas e inconvenientes de los dos procesos de activación, considerando, en el caso de la activación física, la etapa de carbonización.

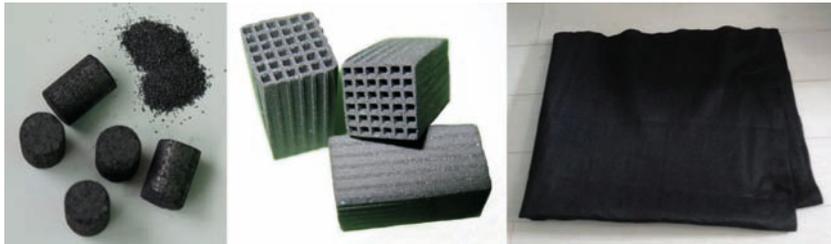
Tabla 5. Comparación entre activación física y química.

ACTIVACIÓN FÍSICA	ACTIVACIÓN QUÍMICA
<p><i>Ventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- No corrosivo</li> <li>- No requiere etapa de lavado</li> <li>- No incorpora impurezas del agente activante</li> </ul>	<p><i>Ventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Una sola etapa</li> <li>- Tiempos de activación menores</li> <li>- Menores temperaturas</li> <li>- Mejor control de la porosidad</li> <li>- Alto rendimiento</li> <li>- Elevadas superficies específicas</li> </ul>
<p><i>Desventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dos etapas</li> <li>- Temperaturas más elevadas</li> <li>- Peor control de la porosidad</li> </ul>	<p><i>Desventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Proceso corrosivo</li> <li>- Etapa de lavado</li> </ul>

Además de los aspectos descritos en los apartados anteriores respecto del desarrollo de la porosidad con cada proceso de activación, se ha observado que la forma de los poros de los carbones activados químicamente es diferente a los obtenidos mediante activación física. Parece que los poros tienen forma de cuello de botella con la activación química mientras que, con la activación física, los poros son de tipo cónicos. Los poros de cuello de botella se forman durante la activación química a temperaturas alrededor de 500°C y se asocia a que el material carbonoso pirolizado está en un estado semi-plástico. Así pues, cuando los gases que se forman durante la descomposición térmica escapan de la estructura crean unos agujeros en el material plástico por donde escapan a través de pequeños pasillos. Por otro lado, durante la activación física con vapor de agua a temperaturas entre 850-950°C, se produce un gradiente de concentración entre la entrada y el centro de los poros. Por tanto, la gasificación ocurre principalmente alrededor de la entrada del poro, donde se concentra la mayor cantidad de agente activante y, por tanto, es más usual obtener poros cónicos con entradas anchas.

## 5. Aspecto de los carbones activados.

Ya se ha descrito anteriormente que los carbones activados pueden presentar diversas formas, PAC, GAC, fibras, telas, etc. En la Figura 20 se muestra el aspecto de diferentes tipos de carbón activado (granular y en pellet, monolitos, fieltro).

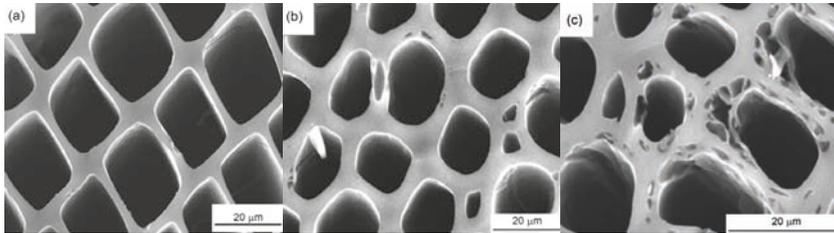


**Figura 20.** Carbones activados (de izda. a dcha. granular y en pellet, monolitos, fieltro).

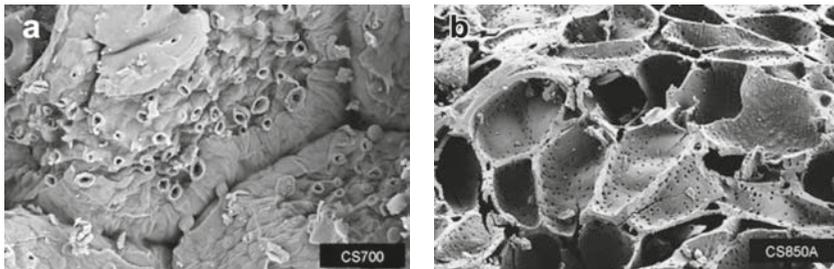
Bajo microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtienen imágenes del aspecto de los carbones activados en las que se puede observar la dependencia del precursor con el aspecto microscópico del carbón activado. En la Figura 21 se muestran imágenes obtenidas por SEM de carbones activados obtenidos a partir de madera de pino por activación

física con vapor de agua. En la Figura 22, se muestran imágenes SEM de carbones activados obtenidos a partir de la activación física con  $\text{CO}_2$  de cáscara de coco. En la Figura 23 se muestran imágenes SEM de una antracita sin tratar y activada por activación química a  $700^\circ\text{C}$ . Se debe tener en cuenta que en estas imágenes lo que se observa es la estructura macroporosa (en el orden de micras), ya que con la magnificación que permite la técnica en la mayoría de los equipos no se puede observar la estructura microporosa ( $< 2 \text{ nm}$ ).

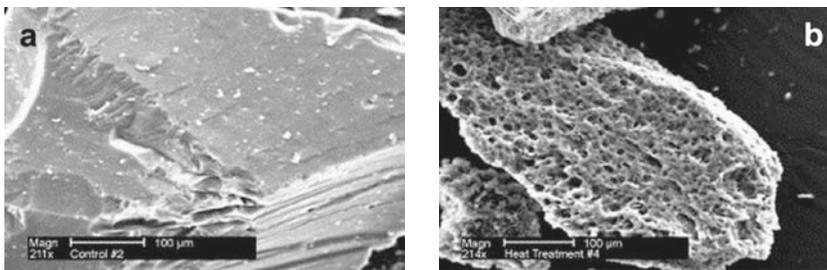
Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) si podemos observar la estructura de los carbones activados. En la Figura 24 se muestran imágenes TEM de una antracita carbonizada a  $750^\circ\text{C}$  y de una antracita activada con  $\text{NaOH}$  a  $750^\circ\text{C}$ . La estructura de estos materiales de carbón se asemeja a la descrita ya en 1951 por R. Franklin (Figura 4). Con estas imágenes sí que se puede observar que al activar se produce cierto desorden estructural, comparando con la referencia no activada.



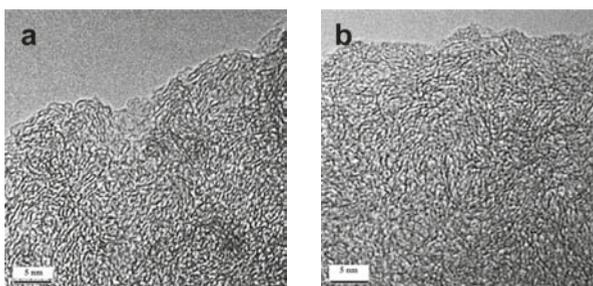
**Figura 21.** Imágenes SEM (Manocha et al., 2010) de (a) madera de pino carbonizada; (b) char de madera de pino activada con vapor de agua (0.1 ml/min); (c) char de madera de pino activada con vapor de agua (0.7 ml/min).



**Figura 22.** Imágenes SEM (Azam et al., 2009) de (a) cáscara de coco carbonizada a  $700^\circ\text{C}$ ; (b) char de cáscara de coco activado con  $\text{CO}_2$  a  $850^\circ\text{C}$ .



**Figura 23.** Imágenes SEM (Andresen et al., 2004) de (a) antracita sin tratar; (b) carbón activado de antracita obtenido por activación química a 700°C.



**Figura 24.** Imágenes TEM (Lillo-Ródenas et al., 2004) de (a) antracita carbonizada a 750°C; (b) antracita activada con NaOH a 750°C.

## 6. Costes.

El precio del carbón activado depende principalmente del coste de producción. En general, en Estados Unidos el coste de producción es menor que en Europa y es en Japón donde los costes de producción son mayores.

También depende el precio del tipo de carbón activado, siendo en general los granulares más caros que en forma de polvo. También depende de la calidad necesaria del carbón activado, que depende de la aplicación a la que se va a destinar. Por último, el mercado del carbón activado está condicionado por la demanda, que ha ido variando a lo largo de estos últimos años. A este respecto se dedica un apartado posterior.

Una vez establecidos los principales factores que influyen en el precio del carbón activado, se puede entender la gran variabilidad del mismo.

De esta forma podemos encontrar precios entre 700 y 3500 €/t de carbón activado obtenido a partir de diferentes cáscaras, carbones activos granulares para aplicaciones en fase gas con un precio de 5000 €/t (se considera que el precio de la regeneración es de 1000 €/t), y para aplicaciones en fase líquida de alrededor de 2000 €/t siendo el precio de los carbones activados en polvo alrededor de un tercio el precio de los granulares. En carbones superactivados se pueden alcanzar precios en torno a los 40000 €/t.

Recientemente se ha publicado un trabajo sobre el coste de producción de carbones activados en función del precursor utilizado y el proceso de activación empleado (Stavropoulos y Zabaniotou, 2009), considerando una planta de producción de 4.5 t/día y suponiendo unos rendimientos y una superficie específica diferentes por precursor y modo de activación. En la Tabla 6 se muestran los datos utilizados en los cálculos de los costes de producción. Los aspectos económicos de una planta de producción de carbones activados son muy sensibles al rendimiento y a la ruta de activación. Además, la economía de la producción se ve afectada de forma importante al comercializar del producto por su calidad (fundamentalmente su capacidad de adsorción) y no por su peso. Finalmente, el precio del precursor y la capacidad de la planta de producción también tienen su repercusión en el precio final.

*Tabla 6. Datos para el cálculo de los costes de producción (adaptado de Stavropoulos y Zabaniotou, 2009).*

Precursor	Coste precursor \$/kg	Precio producto (activación física) \$/kg	Precio producto (activación química) \$/kg
Madera	0.808	1.54	1.54
NFU*	1.558	0.96	1.34
Turba	1.394	1.92	5.76
Negro de carbón	1.459	0.96	0.96
Char de carbón	1.186	1.72	3.84
Lignito	0.739	1.54	4.22

\*neumático fuera de uso

## 7. Manejo y seguridad.

El carbón activado no es un producto tóxico. Muchos de ellos se utilizan de forma habitual en la industria alimentaria (fue uno de sus primeros usos industriales) y para tratamientos médicos (como se conocía ya en la Edad Antigua).

Los carbones activados en forma de polvo o los granulares, que por transporte o almacenamiento pueden contener polvos, se deben manejar con las precauciones habituales para materiales pulverulentos, como son las protecciones personales para ojos y máscaras de polvo. Además, si se han de manejar en grandes cantidades en una estancia, ésta debe disponer de filtros de polvo.

Aunque se trata de un producto de base carbono y, por lo tanto, es combustible, no se quema con facilidad. Sin embargo, a temperaturas superiores a 150°C y bajo fuerte ventilación, en cuyas condiciones puede adsorber ciertas cantidades de gases, el calor de adsorción puede ser suficiente para elevar la temperatura del carbón activado de forma significativa. Este hecho puede hacer pueda empezar a arder sin llama o que se varíen las características iniciales del carbón activado. El carbón activado adsorbe oxígeno del ambiente con una cinética lenta. Sin embargo, en lugares cerrados puede llegar a darse el caso de crearse atmósferas pobres en oxígeno y crear niveles peligrosos, por ejemplo para los operarios en revisión de silos de almacenamiento del carbón activado.

## 8. Perspectivas.

El carbón activado se ha utilizado de forma industrial desde finales del siglo XIX y en 2008 se consideraba que había alcanzado sus máximas perspectivas en cuanto al uso, con lo que el nivel de producción se mantenía estable y el precio descendió ligeramente debido, por un lado, a las mejoras del proceso productivo, y por otro lado a la ralentización de la demanda. En 2007 la demanda de carbón activado virgen era de unas 900 kt (World Activated Carbon, 2008). En uso, esta cantidad se unía al que había en las unidades de depuración, regenerable. La demanda por zona geográfica era parecida a la que se muestra en la Figura 25, referida al año 2011 (World Activated Carbon, 2012).

En 2008 se esperaba la siguiente evolución del mercado: un aumento de la demanda de un 5% anual hasta llegar al millón de toneladas en 2012, siendo EEUU, China y Japón los que demandarían aproximadamente la mitad de esa cantidad. También se preveía que el aumento de la demanda de PAC se ralentizaría y que la mayor demanda sería de GAC en 2012, por la facilidad de regeneración. La aplicación mayoritaria se preveía que sería el tratamiento de aguas y que la aparición de una normativa en EEUU promulgada en 2006 (US Disinfection Byproducts Rule) impactaría en el mercado de los carbones activados de forma leve. Se hablaba de la posibilidad de un incremento en las aplicaciones en fase gas, especialmente en centrales térmicas, pero todo dentro de ese 5% de aumento de la demanda. Según datos de 2006, el 80% de la producción de carbones activados se destinaba a aplicaciones en fase líquida y el 20% a aplicaciones en fase gas.

Sin embargo, desde 2012 las previsiones realizadas en 2008 se han visto alteradas de forma importante. Se alcanzó una demanda de 1300 kt, resultando la distribución de la demanda por áreas geográficas similar a la de 2007. Las previsiones para 2016 son un incremento de alrededor del 10% hasta llegar a 2 millones de toneladas. Este elevado incremento se atribuye, por una parte, a los cambios en legislación en EEUU, con la nueva legislación sobre emisiones de mercurio y agentes tóxicos de obligado cumplimiento a partir de abril de 2012, y, por otro lado, a que China ha aprobado su Plan nº12 para cinco años (2011-2015), para tratar de lograr la mejora de la calidad del agua y el aire en el país.

La EPA (US Environmental Protection Agency) introdujo la nueva legislación de mercurio y agentes tóxicos que requiere reducciones drásticas en el mercurio emitido en las centrales térmicas, unidades de combustión para usos industriales e incineradoras, entre otras. La tecnología que se ha puesto en las centrales térmicas es la de inyección de carbón activado (ACI), que va a requerir grandes cantidades del mismo. Además también se establece en EEUU una nueva normativa en 2012 sobre los límites de concentración de una variedad de productos químicos permitidos en el agua potable, así que se espera que la demanda en este país se duplique. En Europa, no existe legislación referida a las emisiones de mercurio procedentes de centrales térmicas. Sin embargo, en las incineradoras ya existe legislación al respecto desde diciembre de 2011, habiéndose adoptado la inyección de carbón activado como la tecnología a implementar.

Otra previsión que se ha modificado, además de la demanda, es el tipo de carbón activado demandado. En 2008 las previsiones eran la de ralentización en la demanda del PAC, sin embargo, y debido a la legislación concerniente a las emisiones de mercurio, la producción de PAC se va a incrementar más de lo que se preveía en 2008.

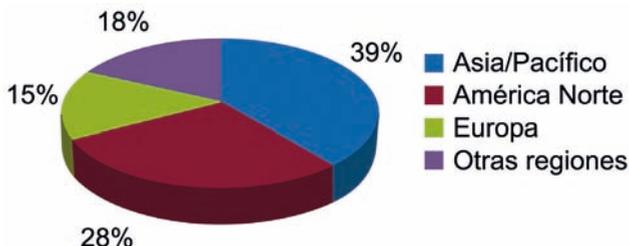


Figura 25. Distribución de la demanda de carbón activado en 2011 por áreas geográficas (a partir de *World Activated Carbon*, 2012).

## 9. Referencias.

ANDRESEN, J.M., BURGESS, C.E., PAPPANO, P.J., SCHOBERT P.J. (2004). «New directions for non-fuel uses of anthracites», *Fuel Proc. Technol.* 85, pp. 1373–1392.

AFRANE, G., ACHAW, O.W. (2008). «Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons», *Biores. Technol.* 99, 6678–6682.

ALVIM-FERRAZ, M.C.M., GASPAS, C. (2003). «Impregnated active carbons to control atmospheric emissions I. Influence of the impregnated species on the porous structure». *J.Coll. Interf. Sci.* 259, 133-138.

AYLÓN, E., FERNÁNDEZ-COLINO, A., MURILLO, R., NAVARRO, M.V., GARCÍA, T., MASTRAL, A.M. (2010). «Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor», *Waste Manag.* 30, pp. 1220-1224.

AZAM, T., MOHD, D., HAMEED, B.H., ABDUL, L. (2009). «Ahmad Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell», *J. Hazar. Mat.* 161, pp. 1522–1529.

AZEVEDO, D.C.S., ARAUJO, J.C.S., BASTOS-NETO, M., TORRES, A.E.B., JAGUARIBLE, E.F., CAVALCANTE, C.L. (2007). «Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride», *Microp. Mesop. Mat.* 100, pp. 361-364.

BUDINOVA T, EKINCIE, YARDIM F, GRIMMA, BJORN BOME, MINKOVA V, et al. (2006). «Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation», *Fuel Proc. Technol.* 87, pp.899-905.

CORCHO-CORRAL, B., OLIVARES-MARIN, M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., GÓMEZ-SERRANO, V., MACIAS-GARCÍA, A. (2006). «Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Chemical activation», *Appl. Surf. Sci.* 252, pp. 5961-5966.

EL-SHEIKH, A.H., NEWMAN, A.P., AL-DAFFAEE, H.K., PHULL, S., CRESSWELL, N. (2004). «Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques», *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71, pp.151-164.

FIERRO, V., TORNE-FERNÁNDEZ, V., CELZARD, A. (2007). «Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH», *Microp. Mesop. Mat.* 101, pp. 419-431.

FIERRO, V., ZHAO, W., IZQUIERDO, M.T., AYLON, E., CELZARD, A. (2010). «Adsorption and compression contributions to hydrogen storage in activated anthracites», *Int. J. Hyd. Ener.* 35, pp. 9038-9045.

FIERRO, V., MUÑIZ, G., BASTA, A.H. EL-SAIED, H. CELZARD, A. (2010). «Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid», *J. Hazar. Mat.* 181, pp. 27-34.

FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., FREITAS, M.M.A., ÓRFÃO, J.J.M. (1999). «Modification of the surface chemistry of activated carbons», *Carbon* 37, pp. 1379–1389.

FRANKLIN, R. E. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proceedings of The Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences, Vol. 209, pp. 196-218.

GANAN, J., GONZÁLEZ, J.F., GONZÁLEZ-GARCÍA, C.M., RAMIRO, A., SABIO, E., ROMAN, S. (2006). «Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization», *Appl. Surf. Sci.* 252, 5993-5992.

GÓMEZ-SERRANO, V., CUERDA-CORREA, E.M., FERNANDEZ-GONZÁLEZ, M.C., ALEXANDRE-FRANCO, M.F., MACIAS-GARCÍA, A. (2005). «Preparation of activated carbons from chestnut wood by

phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension”, *Mat. Lett.* 59, pp. 846-853.

GÓMEZ-TAMAYO, M.D., MACIAS-GARCÍA, A., DÍEZ, M.A.D., CUERDA-CORREA, E.M. (2008). «Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.)”, *J. Hazar. Mat.* 153, pp. 28-36.

GRATUITO, M.K.B., PANYATHANMAPORN, T., CHUMNANKLANG, R.A., SIRINUNTAWITTAYA, N., DUTTA, A. (2008). «Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology”, *Biores. Technol.* 99, pp. 4887-4895.

GUO, Y.P., ROCKSTRAW, D.A. (2006). «Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by  $H_3PO_4$  activation”, *Carbon* 44, pp. 1464-1475.

GUO, Y.P., ROCKSTRAW, D.A. (2007). «Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation”, *Microp. Mesop. Mat.* 100, pp. 12-19.

GUPTA, V. K., ALI, I. (2013). *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*. Elsevier, Amsterdam.

HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E.; KOGA, Y. (1997). «Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization», *Carbon* 35, pp. 1654-1658.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., GARCÍA-SERVIN, J., BUENO-LÓPEZ J. I. (2012). «Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons”, *Lignocellulosic Precursors used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. Hernández-Montoya, V., Bonilla Petriciolet, A. (ed.). Intech, Rijeka.

HWANG, Y.J., JEONG, S.K., SHIN, J.S., NAHM, K.S., STEPHAN, A.M. (2008). «High capacity disordered carbons obtained from coconut shells as anode materials for lithium batteries”, *J. Alloys Comp.* 448, pp. 141-147.

IZQUIERDO, M.T., RUBIO, B., MAYORAL, M.C., BONA, M.T., ANDRES J.M. (2007). «Denitrification of Stack Gases in the Presence of Low-Rank Coal-Based Carbons Activated with Steam”, *Energy & Fuels* 21, pp. 2033-2037.

IZQUIERDO, M.T., RUBIO, B. «Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO<sub>2</sub> removal”, *J. Hazar. Mat.* 155, pp. 199-205.

IZQUIERDO, M.T., MARTÍNEZ DE YUSO, A., RUBIO, B., PINO M.R. (2011). «Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics», *Biomass & Bioenergy* 35, pp. 1235-1244.

IP, A.W.M., BARFORD, J.P., MCKAY, G. (2008). «Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons”, *Biores. Technol.* 99, pp. 8909-8916.

JAGTOYEN, M., TOLES, C., DERBYSHIRE, F. (1993). «Activated carbons from bituminous coals: a comparison of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH activants”, *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 38, 400-407.

LILLO-RÓDENAS, M.A., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A., Béguin, F., Clinard, C., Rouzaud, J.N. (2004). «HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite”, *Carbon* 42, pp. 1305-1310.

LILLO-RODENAS, M.A., FLETCHER, A.J., THOMAS, K.M., CAZORLA-AMOROS, D., LINARES-SOLANO, A. (2006). «Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration”, *Carbon* 44, pp. 1455-1463.

LINARES-SOLANO, A., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C., CAZORLA-AMORÓS, C. D., MARTIN-GULLÓN, I. (2000). «Porosity Development during CO<sub>2</sub> and Steam Activation in a Fluidized Bed Reactor», *Energy & Fuels* 14, 142-149.

LINARES-SOLANO, A., LOZANO-CASTELLÓ, D., LILLO-RÓDENAS, M.A., CAZORLA AMORÓS, D. (2008). «Carbon activation by alkanine hydroxides. Preparation and reactions, porosity and performance», *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic, L.R. (Ed.), vol 30, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA.

LUA, A.C., YANG, T. (2004). «Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell”, *J.Coll. Interf. Sci.* 274, pp. 594-601.

MANOCHA, S. M., PATEL, H., MANOCHA, L. M. (2010). «Effect of Steam Activation Parameters on Characteristics of Pine Based Activated Carbon», *Carbon Lett.* 11, 201-205.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2006). *Activated Carbon*, Eastbourne (UK): ELSEVIER.

MARTÍNEZ-ESCANDELL, M., TORREGROSA, P., MARSH, H., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., SANTAMARIA-RAMIREZ, R., GÓMEZ-DE-SALAZAR, C., ROMERO-PALAZON, E. (1999). «Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses», *Carbon* 37, pp. 1567-1582.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J.A., DÍAZ-GULLÓN, I. (2006). «Types of Carbon Adsorbents and their Production», *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Interface Science and Technology, Bandosz, T.J. (ed.), vol. 7, Elsevier, Amsterdam.

MOHAMED, F.S., KHATER, W.A., MOSTAFA, M.R. (2006). «Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid», *Chem. Eng. J.* 16, pp. 47-52.

MOHAN, D., SINGH, K.R., SINGH, V.K. VINOD, K. (2008). «Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts-A case study», *J. Hazar. Mat.* 152, pp. 1045-1053.

MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2004). «Role of chemical activation in the development of carbon porosity», *Colloids Surf A: Physicochem Eng. Aspects* 241, pp.15-25

PATNUKAO, P., PAVASANT, P. (2008). «Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation», *Biores. Technol.* 99, pp. 8540-8543.

PETROU, N., BUDINOVA, T., RAZUIGOROVA, M., PARRA, J., GALIATSATOU, P. (2008). «Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents», *Biomass & Bioenergy* 32, pp.1303-1310.

PRAHAS, D., KARTIKA, Y., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. (2008). «Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization», *Chem. Eng. J.* 140, pp. 32-42.

PRAUCHNER, M.J., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2008). «Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas», *Microp. Mesop. Mat.* 109, pp. 581-584.

PUZIY, A.M., PODDUBNAYA, O.I., MARTÍNEZ-ALONSO, A., CASTRO-MUNIZ, A., SUAREZ-GARCÍA, F., TASCÓN, J.M.D. (2007). «Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material», *Carbon* 45, pp. 1941-1950.

RIO, S., FAUR-BRASQUET, C., LE COQ, L., COURCOUX, P., LE CLOIREC, P. (2005). «Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation-application to air and water treatments», *Chemosphere* 58, pp. 423-437.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1989). «Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbón», *Carbon* 27, pp. 305-312.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO M., GONZÁLEZ M. T. (1995). «The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons», *Carbon* 33, pp. 15-23.

RODRÍGUEZ-REINOSO F. (2002). *Production and applications of activated carbons. Handbook of Porous Solids*. Eds. Schuth f., Sing KSW., Weitkamp J. Wiley-VCH. Weinheim, pp. 1766-1827.

ROMAN, S., GONZÁLEZ, J.E., GANAN, J., SABIO, E., GONZÁLEZ-GARCÍA, C.M., RAMIRO, A., et al. (2006). «Preparation and characterization of carbons for the retention of halogens in the condenser vacuum system of a thermonuclear plant», *Appl. Surf. Sci.* 252, pp. 6036-6041.

ROS, A., LILLO-RODENAS, M.A., FUENTE, E., MONTES-MORAN, M.A., MARTIN, M.J., LINARES-SOLANO, A. (2006). «High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors», *Chemos.* 65, pp. 132-140.

RUBIO, B., IZQUIERDO M.T. MASTRAL, A.M. (1998). «Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases. 2. Activated chars», *Carbon* 36, pp. 263-268.

SCHRODER, E., THOMASKE, K., WEBER, C., HORNING, A., TUMIATTI, V. (2007). «Experiments on the generation of activated carbon from biomass», *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79, pp.106-111.

SILVESTRE-ALBERO, A., SILVESTRE-ALBERO, J., SEPULVEDA-

ESCRIBANO, A., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2009). «Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry», *Microp. Mesop. Mat.* 120, pp. 62-68.

SOLEIMANI, M., KAGHAZCHI, T. (2008). «Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste», *Biores. Technol.* 99, pp. 5374-5383.

STAVROPOULOS, G.G., ZABANIOTOU, A.A. (2009). «Minimizing activated carbons production cost», *Fuel Proc. Technol.* 20, pp. 952-957

STOECKLIH. F. (1990). «Microporous carbons and their characterization: The present state of the art», *Carbon* 28, pp. 1-6.

TORNÉ, V. (2006). «Preparación, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados Preparados a partir de Lignina Kraft», Tesis Doctoral, Universidad Rovira i Virgili.

VALENTE-NABAIS, J.M., LAGINHAS, C.E.C., CARROTT, P.J.M., RIBEIRO-CARROTT M.M.L. (2011). «Production of activated carbons from almond shell», *Fuel Proc. Technol.* 92, pp. 234-240.

WILSON, J. (1981). «Active carbons from coals», *Fuel* 60, pp. 823-831.

World activated Carbon. Industry Study with Forecast for 2012 & 2017. (2008). Freedomia Ed. Cleveland.

World activated Carbon. Industry Study with Forecast for 2016 & 2021. (2012). Freedomia Ed. Cleveland.

ZHAO, W., FIERRO, V., ZLOTEA, C., AYLON, E., IZQUIERDO, M.T., LATROCHE, M., CELZARD, A. (2011). «Optimization of activated carbons for hydrogen storage», *Int. J. Hydr. Ener.* 36, pp. 11746-1175.