



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

CAPTURA DE CO₂ EN CENIZAS DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA

SEBASTIÁN ANDRÉS LIRA ZÚÑIGA

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencias Ingeniería

Profesor Supervisor:
CÉSAR SÁEZ NAVARRETE

Santiago de Chile, septiembre de 2017

© 2017, Sebastián Andrés Lira Zúñiga



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

CAPTURA DE CO₂ EN CENIZAS DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA

SEBASTIÁN ANDRÉS LIRA ZÚÑIGA

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

CÉSAR SÁEZ NAVARRETE

LEANDRO HERRERA ZEPPELIN

RODRIGO ESCOBAR MORAGAS

EDMUNDO MUÑOZ ALVEAR

JOSÉ RONALDO HERRERA URBINA

JORGE VASQUEZ PINILLOS

Para completar las exigencias del grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, septiembre, 2017

Dedicada a mi familia por su gran apoyo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia quienes me han acompañado y apoyado incondicionalmente en este largo camino.

Agradezco a mi profesor tutor Dr. César Sáez por su gran apoyo dejándome una gran enseñanza en mi formación.

Se agradece también a las distintas personas e instituciones que permitieron desarrollar parte del trabajo experimental de esta Tesis Doctoral: Dr. Paulo Araya del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile; Dr. Trevor Drage del Department of Chemical and Environment Engineering, University of Nottingham; Dr. Alejandro Cabrera de la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile; Dr. Rodrigo Assar de la Facultad de Medicina de la Universidad de Chile.

Agradezco también al Dr. Edmundo Muñoz de la Universidad Andrés Bello por su flexibilidad otorgada para terminar mi Tesis Doctoral.

Asimismo, quiero agradecer a los profesores integrantes del comité: Dr. Leandro Herrera, Dr. Rodrigo Escobar, Dr. Marcelo Mena, Dr. Edmundo Muñoz, Dr. José Rolando Herrea y Dr. Jorge Vasquez, por sus sugerencias y observaciones en esta investigación.

Finalmente agradecer a Conicyt por la Beca Doctoral N° 21100358 y la Beca de Apoyo a la Tesis Doctoral que permitieron financiar parcialmente esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hipótesis.....	10
1.2 Objetivos	10
1.2.1 Objetivo general.....	10
1.2.2 Objetivos específicos	10
1.4 Metodología	11
1.4.1 Caracterización química	11
1.4.2 Caracterización textural	12
1.4.3 Caracterización física.....	12
1.4.4 Estudio capacidad de adsorción CO ₂	13
1.4.5 Estudio selectividad CO ₂ y N ₂ en condiciones ambientales	13
1.5 Resultados	15
2. ADSORCIÓN DE CO ₂ EN CENIZAS DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA AGRÍCOLA.....	20
2.1 Introducción	20
2.3 Resultados y discusión	23
2.4 Conclusiones	32
3. SECUESTRO DE CO ₂ USANDO CENIZAS DE SPHAGNUM PEAT MOSS	34

3.1	Introducción	34
3.2	Metodología	36
3.3	Resultados y discusión	38
3.4	Conclusiones	45
4.	ADSORCIÓN SELECTIVA DE CO ₂ y N ₂ en cenizas de combustión de biomasa agrícola y forestal en condiciones ambientales	46
4.1	Introducción	46
4.2	Metodología	48
4.3	Resultados y discusión	49
4.4	Conclusiones	57
5.	CONCLUSIONES	58
	BIBLIOGRAFIA.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1: Principales componentes de las muestras de ceniza FA y BA.....	23
Tabla 2.2: Propiedades texturales de cenizas y pellet determinadas por isoterma de adsorción de N ₂	24
Tabla 3.1: Principales componentes cenizas de turba.	38
Tabla 3.2 Propiedades texturales de las cenizas de turba.....	38
Tabla 4.1. Propiedades texturales de las cenizas.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Imagen SEM muestra FA (3KX).....	26
Figura 2.2: Imagen SEM muestra PFA (3KX).....	26
Figura 2.3: Imagen SEM muestra BA (3XK)	26
Figura 2.4: Imagen SEM muestra PBA (3XK)	26
Figura 2.5: Isotherma de adsorción de N ₂ a -196 °C para BA y PBA	28
Figura 2.6: Isotherma de adsorción de N ₂ a -196 °C para FA y PFA.....	28
Figura 2.7.: Capacidad de adsorción de CO ₂ de BA y PBA en función de la temperatura de adsorción.	29
Figura 2.8: Capacidad de adsorción de CO ₂ de FA y PFA en función de la temperatura de adsorción.	29
Figura 3.1: Imagen SEM cenizas de turba x300	41
Figura 3.2: Imagen SEM cenizas de turba x 500	41
Figura 3.3: Diafractograma cenizas de turba peat ash	41
Figura 3.4: Isotherma de adsorción de N ₂ de ceniza de turba a -196 °C.....	42
Figura 3.5: Isotherma de adsorción de CO ₂ cenizas de turba peat ash a 25°C	43
Figura 4.1: Isothermas de adsorción componentes puros CO ₂ y N ₂ en fly ash.....	50
Figura 4.2: Isothermas de adsorción componentes puros CO ₂ y N ₂ en bottom ash.....	51
Figura 4.3: Isothermas de adsorción componentes puros CO ₂ y N ₂ en peat ash.....	51
Figura 4.4: Isothermas de adsorción compontes puros CO ₂ y N ₂ e Isotherma IAST de la mezcla de gases a 25°C en fly ash	53
Figura 4.5: Isothermas de adsorción compontes puros CO ₂ y N ₂ e Isotherma IAST de la mezcla de gases a 25°C en bottom ash.....	53
Figura 4.6: Isotherma de adsorción compontes puros CO ₂ y N ₂ e Isotherma IAST de la mezcla de gases a 25°C en peat ash	54
Figura 4.7: Predicción de la selectividad de CO ₂ a 1 bar y 25°C en fly ash, bottom ash y peat ash cuando aumenta la fracción molar de N ₂ en la mezcla binaria CO ₂ /N ₂	55

RESUMEN

La captura y secuestro de carbono CSC se ha convertido en una alternativa para enfrentar el calentamiento global del planeta causado por la dependencia mundial de combustibles fósiles. Dentro de los fundamentos aplicables a la separación de CO₂, la adsorción requerirá de la búsqueda de materiales adecuados y de bajo costo, no solo para la fijación de CO₂ en formas más estables para su confinamiento, sino también para su concentración en fase gas que factibilice aplicaciones de CSC con diversos principios de operación.

En este trabajo se estudiaron tres tipos de cenizas, dos de combustión de biomasa agrícola (fly ash y bottom ash) y un tipo de cenizas de biomasa de turba (peat ash).

Para las cenizas de biomasa agrícola se estudió la capacidad de adsorción de CO₂ a distintas temperaturas en forma de polvos y pelletizados, permitiendo de esta forma identificar el mecanismo de adsorción. La identificación del mecanismo de adsorción para peat ash, se realizó estudiando la capacidad de adsorción a distintas presiones y temperatura ambiente.

Basado en Ideal Adsorbed Solution Theory, se determinó la selectividad de CO₂ sobre N₂ en los tres tipos de cenizas ensayadas, manteniendo la humedad ambiental de tal forma de estudiar su efecto en la adsorción competitiva.

A una temperatura de 25°C, bottom ash y su pellet lograron una capacidad de adsorción de CO₂ de 0,06 mmol/g y 0,07 mmol/g respectivamente. Peat ash alcanzó una capacidad de adsorción de 0,15 mmol/g demostrándose que en conjunto con sus características físico químicas pueden ser una alternativa eficiente y de bajo costo en la captura de CO₂. Fly ash y su pellet mostró una capacidad significativamente menor. Las capacidades de adsorción a

25°C de las bottom ash y peat ash, son valores cercanos a las capacidades de adsorción de CO₂ de carbón en bruto que es de 0,09 mmol de CO₂/g y a sílica mesoporosa (MCM-41) cuya capacidad es de 0,04 mmol de CO₂/g.

Se identificó un mecanismo de adsorción física de CO₂ predominante en bottom ash, mientras que fly ash predominó un mecanismo de adsorción química.

En una mezcla de gases tipo de combustión de combustibles fósiles (85% N₂ y 15% CO₂) bottom ash presentó una selectividad de CO₂ de 0,06, sin embargo, esta decayó al aumentar la fracción molar de N₂. Peat ash y fly ash presentaron valores menores de selectividad 0,025 y 0,016; respectivamente. No obstante, la selectividad de peat ash no sería afectada significativamente al aumentar la fracción molar de N₂.

Palabras Claves: Adsorción; captura de carbono; selectividad; peat ash; bottom ash; fly ash.

ABSTRACT

Carbon capture and sequestration (CCS) has become an alternative to address global warming caused by the global dependence on fossil fuels. Within the fundamentals applicable to the separation of CO₂, the search for suitable, low cost, adsorbent materials will be required, not only for the fixation of CO₂ in more stable forms of confinement, but also for its concentration in a gas phase that makes applications feasible (CCS) with various operating principles.

In this work three types of ash, fly ash, bottom ash (from agricultural biomass), and one type of peat ash (from peat biomass) were studied. The CO₂ adsorption capacity of ash from agricultural biomass at different temperatures was studied in both powder and pellet form, thus allowing for the identification of the adsorption mechanism. The identification of the adsorption mechanism for peat ash was carried out by studying the adsorption capacity at different pressures and at room temperature.

Based on the Ideal Adsorbed Solution Theory, the selectivity of CO₂ over N₂ was determined in the three types of ash tested, maintaining the environmental moisture content in order to study its effect on competitive adsorption.

At a temperature of 25 °C, bottom ash, in both powder and pellet form achieved a CO₂ adsorption capacity of 0.06 mmol /g and 0.07 mmol /g respectively. Peat ash reached an adsorption capacity of 0.15 mmol /g demonstrating that in conjunction with its physical and chemical characteristics can be an efficient low cost alternative in the capture of CO₂.

Fly ash, and as well as in the form of a pellet showed significantly less capacity. The adsorption capacities at 25 °C of the bottom ash and peat ash are values close to the CO₂ adsorption capacities of raw carbon which is 0.09 mmol CO₂/g and mesoporous silica (MCM-41) whose capacity is 0.04 mmol of CO₂/g.

A mechanism of physical adsorption of CO₂ predominant in bottom ash was identified, whereas the mechanism predominant in fly ash is chemical adsorption.

In a mixture of fossil fuel combustion gases (85% N₂ and 15% CO₂) bottom ash showed a CO₂ selectivity of 0.06, however, this decayed with increasing N₂ molar fraction. Peat ash and fly ash showed lower values of selectivity of 0.025 and 0.016 respectively. However, the selectivity of peat ash would not be significantly affected by increasing the molar fraction of N₂.

Keywords: Adsorption; Carbon capture; selectivity; Peat ash; Bottom ash; Fly ash.

1. INTRODUCCIÓN

Las concentraciones atmosféricas globales de gases de efecto invernadero (GEI), como el dióxido de carbono, metano y óxido nitroso, han aumentado sensiblemente como resultado de las actividades humanas desde 1750. El dióxido de carbono (CO₂) es el GEI antropogénico más importante y su concentración en la atmósfera mundial ha pasado de un valor preindustrial de aproximadamente 280 ppm a 400 ppm en el 2016 (NASA 2016), superando en gran medida su margen de variación natural durante los últimos 650.000 años. En términos globales, las emisiones anuales de CO₂ fósil aumentaron de una media de 23,5 GtCO₂ por año en los noventa, a 30 GtCO₂ por año en 2000-2012 (Pachauri 2007). El problema es grave al considerar que la principal causa del aumento del CO₂ atmosférico es el uso masivo de combustibles fósiles (Pachauri 2007), que el 81% de la matriz mundial de energía primaria se basa en este tipo de combustibles (33% petróleo, 27% carbón y 21% gas) (IEA 2010) y que el 65% de las emisiones de GEI provienen del consumo de energía (Stern 2006).

La mitigación de las emisiones de CO₂ es un desafío futuro para la estabilización del calentamiento global generado por la dependencia mundial de los combustibles fósiles que ha llevado a la necesidad de desarrollar estrategias efectivas de abatimiento de emisiones de CO₂ tales como la captura y secuestro de carbono (CSC) (IPCC and Metz 2005) las cuales están aún en etapa de estudio y no se han desarrollado a gran escala (Wang and Lawal 2011).

La importancia de las tecnologías de CSC han sido avaladas por el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) señalando que forman parte de la

estrategia clave para en la reducción de las emisiones de CO₂ además de ser contempladas como parte esencial para la transición a la generación de energía baja en carbono (Pachauri 2007).

Los tres principales enfoques para la captura de carbono son la captura post combustión, pre combustión y procesos oxígeno gas, dentro de las cuales la primera de ellas ofrece algunas ventajas por ser más fácil de implementar en plantas que ya están en funcionamiento (Wang and Lawal 2011).

En la captura post combustión, el CO₂ se separa del resto de los gases de combustión, principalmente N₂ procedente del aire. En la etapa pre combustión, el CO₂ se separa antes de la gasificación del carbón y antes de su combustión, a una cierta presión de otros gases como H₂. En este punto cabe mencionar que la separación CO₂/H₂ es más sencilla que la separación CO₂/N₂ dada su diferencia en sus propiedades físicas y químicas. Una vez eliminado el CO₂ en el primer caso, el H₂ puede ser utilizado como combustible para generar electricidad en pilas de combustible con H₂O como único subproducto.

La tecnología oxígeno gas es otra alternativa para disminuir las emisiones de CO₂. Esta tecnología consiste en realizar la combustión del combustible fósil (carbón o gas natural) en presencia de oxígeno puro (previa separación de N₂/O₂ del aire) parcialmente diluido con CO₂. De esta manera los productos de la combustión serán CO₂ y H₂O que son fácilmente separables con la tecnología actual. Cualquiera de los tres escenarios es factible, aunque a la hora de desarrollar una tecnología útil hay que tener presente la diferente temperatura, presión y composición del gas a tratar.

Las principales tecnologías de captura de carbono se basan en operaciones de absorción, adsorción, y en las tecnologías de separación por membranas y destilación criogénica siendo las dos primeras con mayor tiempo en estudio.

Actualmente las tecnologías basadas en absorción son las mayormente utilizadas para la captura selectiva de CO₂. Esta se basa en el uso de sistemas de burbujeo mediante absorbentes acuosos compuestos -por ejemplo- por aminas (monoetanolamina-MEA) (Rochelle 2009). En estos sistemas la absorción de CO₂ se debe a procesos ácido-base entre la molécula de CO₂, con carácter ácido, y las aminas, con carácter básico. La absorción con aminas ha tenido buenos resultados en términos de selectividad hacia el CO₂, no obstante, estos procesos presentan desventajas significativas, como la evaporación y corrosividad de las aminas empleadas, la degradación de estos compuestos en presencia de oxígeno y, especialmente, la gran cantidad de energía necesaria para su regeneración.

Por su parte los procesos basados en fenómenos de adsorción son considerados como unas de las tecnologías más promisorias para capturar el CO₂ desde los gases de combustión (Arenillas, Smith et al. 2005) posibilitando una separación eficiente en mezclas de gases diluidas (Wilcox 2012).

La utilización de sólidos adsorbentes regenerables es una alternativa potencialmente válida para la captura de CO₂ en los gases de combustión de centrales térmicas frente a los líquidos absorbentes, aunque para ello es necesario que el proceso de separación resulte económico, hecho que pasa por emplear un material adsorbente de CO₂ altamente eficiente.

Se han investigado distintos tipos de materiales adsorbentes, tales como carbones activados, zeolitas, sílices mesoporosas, arcillas, óxidos metálicos, (Choi, Drese et al.

2009, Samanta, Zhao et al. 2012). Las zeolitas y carbones activos son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO₂ a temperatura ambiente, sin embargo, la capacidad de adsorción de estos adsorbentes se ve afectada al incrementar la temperatura, encontrándose además que la selectividad a CO₂ suele reducirse considerablemente en presencia de agua u otros gases (N₂, CH₄, etc.)(Marsh and Rodríguez-Reinoso 2006, Furukawa, Ko et al. 2010).

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos, cristalinos, y se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química, factores que las hacen buenos adsorbentes para la captura de CO₂ (Himeno, Tomita et al. 2007, Liu, Mace et al. 2010). En comparación con los procesos de absorción basados en soluciones acuosas de aminas, las zeolitas aplicadas en prototipos a pequeña escala muestran una mayor rapidez en la adsorción de CO₂ y un menor costo energético en el proceso.

A pesar de las ventajas mencionadas, en general las zeolitas se saturan rápidamente con humedad debido a su carácter hidrófilo, con la consiguiente pérdida en la capacidad de adsorción de CO₂ con el tiempo (Silvestre-Albero, Silvestre - Albero et al. 2014). Otro inconveniente de las zeolitas está relacionado con su química superficial. La presencia de fuertes interacciones específicas con el momento cuadrupolar de la molécula de CO₂ - elevada entalpía de adsorción de CO₂- da lugar a una fuerte adsorción y, consecuentemente, a una elevada temperatura de desorción (aprox. 120 °C-150 °C), dificultando la regeneración del material (Konduru, Lindner et al. 2007).

El carbón activado es otro material que ha sido estudiado para la adsorción de CO₂. Estos materiales están constituidos por micro-dominios de grafito desorganizados formando un entramado de canales y/o poros de dimensiones variables. Los materiales de carbón

activado se preparan principalmente por tratamientos de pirólisis de precursores de carbón, seguido de un tratamiento de activación física y/o química hasta alcanzar la porosidad deseada (Marsh and Rodríguez-Reinoso 2006). A diferencia de las zeolitas, el carbón activado presenta una entalpía de adsorción de CO₂ más baja y, por lo tanto, presentan una menor capacidad de adsorción a bajas presiones relativas. Sin embargo, la mayor porosidad, superficie específica e hidrofobicidad de los materiales de carbón activado frente a las zeolitas hace que estos materiales sean mucho más atractivos para procesos de adsorción de CO₂ tanto a presión atmosférica como a elevadas presiones, como por ejemplo en procesos de pre-combustión donde las presiones de trabajo son elevadas (Silvestre-Albero, Silvestre - Albero et al. 2014).

En este contexto, y bajo a las limitantes de los adsorbentes convencionales, resulta relevante el estudio de nuevos adsorbentes de bajo costo que puedan tener capacidades significativas de adsorción de CO₂.

Las cenizas de combustión son una alternativa viable, de bajo costo y con potencial para capturar el CO₂ proveniente de gases de combustión. Solo por concepto de generación de energía en base a carbón en Estados Unidos, en el año 2012 fueron producidas alrededor de 52,1 millones de toneladas de cenizas volantes, 14,1 millones de toneladas de cenizas de fondo y 1,7 millones de toneladas de escoria (ACAA 2012). En Europa del Este, en el año 2007 se produjeron 4,6 millones de toneladas de cenizas volantes, 5,7 millones de toneladas de cenizas de fondo y 1,5 millones de toneladas de escorias de caldera (ECOBA 2007). Como consecuencia del aumento en la generación de cenizas en las últimas décadas, ha ganado atención la búsqueda de nuevas alternativas de valorización, de manera de reducir los impactos ambientales que puede ocasionar una gestión inadecuada de estos

residuos (López-Antón, Abad-Valle et al. 2009); (Ríos R, Williams et al. 2009), (Arenillas, Smith et al. 2005, Maroto-Valer, Tang et al. 2005, Hong, Jo et al. 2009).

Las cenizas de combustión son subproductos alcalinos (Wilcox 2012) (Gerdemann, O'Connor et al. 2007), tal como lo son las escorias de fabricación de acero que se generan en el horno de arco eléctrico (Stolaroff, Lowry et al. 2005), los polvos de horno de cemento (Huntzinger, Gierke et al. 2009), los residuos del hormigón (Huntzinger, Gierke et al. 2009), las cenizas generadas en la incineración de los residuos municipales (Rendek, Ducom et al. 2006), los residuos de las minas de asbesto (Gerdemann, O'Connor et al. 2007) y los residuos de la refinera de alúmina (Hind, Bhargava et al. 1999).

Además de su carácter alcalino, las cenizas poseen ciertas propiedades únicas que la hacen un candidato idóneo para diferentes fines. Las propiedades físicas y químicas de las cenizas son muy variables, ya que dependen del tipo de combustible utilizado (carbón, biomasa, etc.), de las condiciones de combustión del proceso, del tamaño de sus partículas y de la eficiencia de los colectores en los cuales se depositan (Malik and Thapliyal 2009).

Las cenizas son sólidos químicamente heterogéneos y amorfos (Wilcox 2012), tienen una densidad que varía entre 1,01 hasta 1,43 g/cm³. Además, tienen una superficie hidrófila, son partículas muy porosas y de textura franco limosa, características que la hacen un potencial adsorbente.

Su estructura principal está compuesta de un 90% y 99% de compuestos inorgánicos y entre un 1% y 9% de compuestos orgánicos (Vassilev 2005). Las sustancias inorgánicas de las cenizas de combustión de carbón son óxido de silicio (SiO₂), óxido de calcio (CaO), óxido de hierro (Fe₂O₃), óxido de magnesio (MgO) y óxido de aluminio (Al₂O₃) (Hong, Jo et al. 2009, Malik and Thapliyal 2009, Wilcox 2012). Por lo general contienen valores de

CaO y MgO que van desde 1-37% y 1-15%, respectivamente (Wilcox 2012). Esta importante cantidad de óxidos alcalinos y alcalinotérreos las confiere un gran material para poder ser utilizadas como adsorbentes para la captura de CO₂.

A pesar de las atractivas características de las cenizas, al menos el 75% de aquellas generadas en los procesos de combustión en el mundo no son valorizadas, siendo dispuestas en rellenos sanitarios (Malik and Thapliyal 2009). Una adecuada valorización de los residuos permitiría disminuir los impactos ambientales y sociales, además de bajar los costos por concepto de transporte y disposición final. Distintos autores han estudiado alternativas para valorizar las cenizas, las cuales se centran principalmente en reutilizarlas como aditivos para materiales de construcción, como mejorador de suelos y en el tratamiento de residuos. En el caso de ser usadas en materiales de construcción, una opción es emplearlas en la fabricación de ladrillos, generando menor gasto energético, menor tiempo del proceso y mayor resistencia (Malik and Thapliyal 2009). También se ha demostrado que al ser usadas como complemento del hormigón para superficies de carreteras, estas disminuyen la permeabilidad y dan mayor resistencia (Malik and Thapliyal 2009, Ahmaruzzaman 2010).

Con respecto a su aplicación en suelos, se pueden utilizar en suelos ácidos para aumentar el pH, su conductividad eléctrica y la disponibilidad de nutrientes como el fósforo, ayudando a su revegetación (Ahmaruzzaman 2010).

Como tratamiento y estabilización de residuos, se ha estudiado su aplicación en adsorción de metales y color desde aguas residuales, reducción de patógenos y olores de lodos, drenajes ácidos provenientes de la minería y neutralización de residuos (Yang, Xu et al. 2007, Malik and Thapliyal 2009, Ahmaruzzaman 2010). Además, se ha estudiado la

factibilidad de utilizar las cenizas como adsorbente para capturar mercurio del gas de las calderas de carbón (Yang, Xu et al. 2007) y ayudaría a la adsorción de metales y colorantes de las aguas residuales (Nascimento, Soares et al. 2009, Mittal, Jain et al. 2010). Por otro lado, se ha usado como materia prima en la fabricación de productos como filtros de cerámica y pizarras de tiza (Hollman, Steenbruggen et al. 1999, Yang, Xu et al. 2007, Malik and Thapliyal 2009, Ahmaruzzaman 2010).

Hay que señalar que las cenizas de combustión de biomasa no han sido íntegramente estudiadas pese a que el uso de biomasa como combustible renovable para la generación de energía ha registrado en los últimos tiempos un incremento en el consumo provocando de manera paralela un importante aumento en la generación de cenizas de biomasa. A nivel global se proyecta que la generación de electricidad por biomasa aumentará de un 1,3% actual a un 3-5% en el año 2050, por lo tanto, su crecimiento podría ser de 5-8 veces la producción actual y a nivel país, Chile proyecta un aumento potencial de implementación al año 2025, entre 461 a 903 MW, con una participación del 3 al 6% del parque generador de electricidad (CIFES 2017).

Una de las consideraciones de esta alternativa de energía renovable, es que las calderas de poder generan entre 2 y 6% de cenizas respecto a la biomasa seca alimentada, proyectando volúmenes de cenizas de estimable magnitud. Es decir si una planta de combustión de biomasa típica produce 50 MW de energía, generará 1,4 toneladas de cenizas por hora (Integrity 2012), lo que involucrará un costo por disposición final entre 20 a 60 USD/toneladas de cenizas (Induambiente 2013). La gran cantidad de cenizas de biomasa generadas necesariamente requerirá buscar alternativas adecuadas de manejos de estos residuos.

Actualmente se han planteado distintas tecnologías para capturar el carbono de la atmósfera. Sin embargo, como se dijo anteriormente, éstas aún están en fase de estudio o presentan distintas limitaciones por lo que se genera un escenario ideal para proponer una nueva tecnología de captura de carbono a través de la utilización de las cenizas de combustión de biomasa que actuarán como adsorbentes.

El estudio de un nuevo material de bajo costo que capture CO_2 generará un aporte en la identificación de los principales mecanismos involucrados entre el CO_2 y las cenizas, contribuyendo en una nueva tecnología de abatimiento de CO_2 y valorizando además un residuo que es costoso de gestionar.

La identificación del mecanismo de adsorción se logrará estudiando la capacidad de adsorción cuantificando la cantidad de CO_2 adsorbida a distintas temperaturas de adsorción. Junto con el estudio de la capacidad de adsorción, se determinarán propiedades físicas y texturales fundamentales de un adsorbente como área específica, volumen de poro, diámetro de poro y sus características químicas relevantes para la adsorción de CO_2 como es la determinación de los óxidos alcalinos y alcalinotérreos en la superficie de las cenizas.

Por otro lado, el proceso de separación de mezclas de gases CO_2 y N_2 mediante adsorción selectiva en condiciones ambientales aportará información relevante y complementaria para el estudio de la adsorción competitiva y en la verificación del mecanismo de adsorción que se identificará para cada muestra de ceniza.

La caracterización física, química y textural de las cenizas investigadas y el estudio de la capacidad de adsorción de CO_2 son presentados en los artículos presentes en los capítulos

2 y 3 de esta tesis, mientras que el estudio de la selectividad se muestra en el artículo del capítulo 4.

1.1 Hipótesis

Es posible identificar el mecanismo que puede describir la interacción de las cenizas de combustión de biomasa como adsorbente de CO₂ por medio del estudio de la capacidad de adsorción de CO₂, la información que entrega la caracterización textural, física y química de las cenizas y la adsorción competitiva entre el CO₂ y el N₂.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Identificar los principales mecanismos involucrados en la adsorción de CO₂ en cenizas de combustión de biomasa agrícola (fly ash y bottom ash) y de turba (peat ash).

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar física, química y texturalmente las cenizas de la combustión de biomasa de agrícola (fly ash y bottom ash) y de turba (peat ash).
- b) Estudiar la capacidad de adsorción de CO₂ a distintas temperaturas de adsorción
- c) Estudiar la selectividad de las cenizas de combustión de biomasa agrícola (fly ash y bottom ash) y de turba (peat ash) de en la adsorción de CO₂ y N₂ en condiciones ambientales.

- d) Comparar la efectividad en la captura de CO₂ entre las cenizas de combustión de biomasa agrícola (fly ash y bottom ash) y de turba (peat ash) con otros sólidos y adsorbentes comerciales.

1.4 Metodología

Se trabajó con tres muestras de cenizas de biomasa fly ash, bottom ash y peat ash.

Fly ash y bottom ash son cenizas de biomasa agrícola, estas fueron obtenidas del proceso industrial de combustión de afrecho desde una caldera de 4,000 kcal/h.

Peat ash ceniza de biomasa forestal fue obtenida calcinando turba (*Sphagnum magellanicum* peat moss) en una mufla (K & K modelo KG1200) a 360°C durante 16 horas basado en el método de Pérdida por Calcinación (CNA-SCHCS 2014). La turba utilizada para la calcinación fue extraída de la región de Magallanes de Chile.

Se fabricaron pellets de 5 mm de diámetro a 200 psi para las muestras en una prensa marca Napoli modelo NP-RD10A. Las muestras estudiadas no fueron activadas ni por medios químicos ni térmicos.

1.4.1 Caracterización química

Se realizó una caracterización química elemental a cada muestra de ceniza a través de Difracción de Rayos X (XRD) con Difractómetro Bruker D-8.

La cuantificación de los óxidos alcalinos de las cenizas fue calculada en términos de la caracterización química elemental.

Para verificar la presencia de los óxidos alcalinos, se identificaron los principales grupos funcionales en la superficie de cada muestra de ceniza utilizando un Espectrómetro de Fotoelectrones (XPS).

1.4.2 Caracterización textural

La superficie específica de las cenizas y sus respectivos pellets se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando un Sorptómetro Micrometrics modelo ASAP 2010.

Para estimar la superficie específica (S_{BET}) se empleó el método BET (Brunauer S 1938). A partir de los datos de la isoterma BET se determinó tanto el volumen de poros como el volumen de microporos. El volumen de poros en el rango 1,7 a 300 nm fue determinado empleando el método BJH (Barrett 1951). Por su parte, el volumen de microporos fue determinado empleando el método t-plot. Tomando en cuenta el área específica y el volumen de poro, se calculó el tamaño promedio de poro empleando la relación $4V_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$.

1.4.3 Caracterización física

La morfología general y la estructura porosa y de las muestras de ceniza y sus pellets fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM (LEO VP 1400).

La identificación de la estructura cristalina se caracterizó por Espectroscopía Raman con un microscopio LabRam 010 equipado con un láser He-Ne de 5,5 mW y 632,8 nm sin

filtro. El objetivo del microscopio utilizado para realizar el análisis Raman fue un Olympus Mplan 50x tomándose muestras entre 200 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} .

En forma consecutiva se verificó la presencia de estructura cristalina de las muestras de cenizas a través de difracción de rayos X (XRD) utilizando el Difractómetro Brunker D-8 que contiene una lámpara de radiación de CuK_α con una longitud de onda de $0,154\text{ nm}$.

1.4.4 Estudio capacidad de adsorción CO_2

La capacidad de adsorción de las cenizas y sus pellets a distintas temperaturas ($25, 40, 60, 80$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$) fue estudiada utilizando un analizador termo gravimétrico (TGA) TG Q500, con capacidad para $20\text{-}25\text{ mg}$ de muestra.

Para establecer las condiciones de base de la adsorción de las cenizas, se introdujo un flujo de N_2 (100% p/p) a 100 mL/min a una temperatura de 100°C por 30 minutos. Posteriormente, la temperatura fue ajustada a la temperatura de adsorción deseada para luego introducir un flujo de 100 mL/min de CO_2 a una concentración de 100% p/p. Después de la adsorción, se introdujo nuevamente N_2 a 100 mL/min para llevar a cabo la desorción de la muestra a la misma temperatura. La capacidad de adsorción fue determinada gravimétricamente.

1.4.5 Estudio selectividad CO_2 y N_2 en condiciones ambientales

Para el estudio de la selectividad competitiva se determinaron las isoterms de adsorción de componentes puros CO_2 y N_2 sobre cada ceniza estudiada.

Cada isoterma de componentes puros fue realizada en un rango de presión de 0 a 1 bar y a 25°C empleando una microbalanza de cristales de cuarzo (MDC model SQM-160), donde se depositó entre 10 a 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cenizas en el cristal de cuarzo.

Los cristales de cuarzo utilizados en el cabezal de la microbalanza se cortaron en forma AT a partir de un solo cristal. Las dimensiones de los cristales de forma circular eran $1,4 \times 10^{-2}$ m de diámetro y $0,6 \times 10^{-3}$ m de grosor. La oscilación se produjo en un movimiento de corte transversal con una frecuencia de resonancia entre 5 y 6 MHz.

Las muestras de cenizas fueron previamente desgasificadas a alto vacío ($4-5 \times 10^{-6}$ Torr) y a temperatura ambiente manteniendo así el contenido de humedad ambiental de cada ceniza de tal forma de estudiar su efecto en la adsorción competitiva.

Se midieron las curvas de frecuencia con respecto al tiempo. Con estos datos es posible cuantificar el desplazamiento de frecuencia de resonancia de los cristales de cuarzo durante la inyección de gas, lo que permitió determinar la cantidad de gas adsorbido por la superficie de la muestra.

Para la cuantificación de la cantidad de CO_2 y N_2 adsorbida, se utilizó la ecuación de Sauerbrey (Sauerbrey 1959) que relaciona la masa añadida o adsorbida y el cambio de la frecuencia de resonancia en el cristal de cuarzo.

Luego de obtener las isotermas de componentes puros CO_2 y N_2 de cada ceniza, se utilizó Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) (Myers and Prausnitz 1965) para predecir la adsorción de mezclas de gases binarias desde las isotermas de adsorción de los componentes puros de CO_2 y N_2 (Cessford, Seaton et al. 2012, McEwen, Hayman et al. 2013). Los cálculos de IAST fueron ejecutados usando Python package, pyIAST (Cory M.

Simon 2016). El programa pyIAST ajustó los datos experimentales de las isothermas de componentes puros en un modelo analítico de isoterma de adsorción creado a través de mínimos cuadrados. Posteriormente, el modelo de isoterma de adsorción mejor ajustado fue utilizado para la predicción de la adsorción frente a la mezcla de gases (Cory M. Simon 2016) para así determinar la diferencia entre la adsorción de los componentes puros frente a la adsorción de una mezcla de gases binarios. La selectividad CO_2/N_2 fue calculada de acuerdo a la Ecuación 1.

$$S = \frac{x_1 y_2}{x_2 y_1} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde y e x son las fracciones molares de los componentes en la fase gas y en la fase adsorbida, respectivamente.

1.5 Resultados

La caracterización química de las cenizas verificó que estas están compuestas por distintos óxidos alcalinos y alcalinotérreos entre los que se encuentran SiO_2 , K_2O y MgO . En forma análoga, el análisis por XPS de las cenizas estudiadas indicaron que las superficies de estas están constituidas por grupos funcionales alcalinos como fierro, silicio, potasio, calcio, magnesio, zinc, sodio y azufre.

Con respecto a las características texturales, la ceniza peat ash obtuvo mayor área específica BET siendo ésta de $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Bottom ash registró un área específica de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que fly ash $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Según su diámetro de poro, todas las cenizas estudiadas se clasifican en sólidos mesoporosos según la clasificación de IUPAC. El diámetro promedio de poro para fly ash, bottom ash y peat ash fue de 5,61 nm, 3,10 nm y 10,7 nm respectivamente.

La isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ resultante para las cenizas fly ash (y su forma de pellets) según la clasificación de IUPAC, fue Tipo II. Esta isoterma se presenta en sólidos en donde predominan macroporos y un mecanismo de adsorción de multicapas.

Para las cenizas bottom ash (y su forma de pellet) y peat ash, la isoterma de N_2 a $-196^\circ C$ resultante según la clasificación de IUPAC fue Tipo IV, esta isoterma es típica de sólidos mesoporosos en donde predominarían mecanismos de adsorción física y en multicapa.

El mecanismo de transporte interno de todas las muestras de cenizas estudiadas fue el mecanismo de difusión de Knudsen, en donde el recorrido libre medio de la molécula de gas es mayor al diámetro de poro, generándose colisiones de las moléculas con las paredes internas del poro. Sólidos micro y mesoporosos presentan este mecanismo de transporte interno, verificándose además con las propiedades texturales resultantes de las cenizas estudiadas.

El análisis de la morfología y estructura porosa de todas las cenizas estudiadas evidencia que estas son sólidos amorfos y heterogéneos.

La identificación de estructura cristalina por espectroscopía Raman y XRD reveló que todas las cenizas presentan estructura cristalina conformada por feldespato componente alcalino presente en arcillas, grafito componente típico del carbón activado y SiO_2 en su forma cristalina presente en sólidos amorfos homogéneos como las zeolitas y sólidos heterogéneos como el carbón activado.

Los resultados de la capacidad de adsorción de CO₂ estudiada a 25, 40, 60, 80 y 100°C, señalaron que la ceniza fly ash y su configuración como pellet aumentan su capacidad de adsorción al aumentar la temperatura de adsorción. Este comportamiento evidenciaría que predominaría un mecanismo de adsorción química entre el CO₂ y las cenizas fly ash.

La máxima capacidad de adsorción de CO₂ se logró a una temperatura de adsorción de 100°C siendo este valor de 0,024 mmol CO₂/g. Con respecto al pellet de la ceniza fly ash, se evidencia también que la capacidad de adsorción de CO₂ se reduce significativamente, lo que implica que la pelletización afectó el acceso a los sitios activos de adsorción de CO₂ y por consiguiente la capacidad de adsorción de CO₂.

En relación a los óxidos alcalinos en la superficie de fly ash, esta tiene una importante cantidad de K₂O (38% p/p) que reaccionaría con el CO₂ a altas temperaturas de adsorción explicando el aumento de la adsorción de CO₂ a 100°C en fly ash.

Para bottom ash y su respectivo pellet la capacidad de adsorción de CO₂ disminuye al incrementar la temperatura de adsorción, identificándose así, un mecanismo de adsorción física.

La máxima capacidad de adsorción de CO₂ se logró a 25°C tanto para bottom ash y su pellet siendo 0,06 y 0,07 mmol CO₂/g respectivamente.

Bottom ash presenta mayores capacidades de adsorción de CO₂ que fly ash, sólo a una temperatura de adsorción de 100°C, fly ash logra mayor capacidad de adsorción explicado por la reacción a altas temperaturas del CO₂ con K₂O de su superficie.

En el caso de la bottom ash, el aumento de la temperatura de adsorción perturbaría la estabilidad superficial de la molécula de CO₂ causando su liberación. Zeolitas, carbón activado y antracita también presentarían este mismo mecanismo.

Por otro lado, bottom ash y su pellet presentan capacidades de adsorción a 25°C similares a sílica mesoporosa (0,04 mmol CO₂/g) (Yue, Chun et al. 2006), carbón bruto (0,09 mmol CO₂/g) (Arenillas, Smith et al. 2005) mientras que el carbón activado presenta una capacidad de adsorción de 1,66 mmol CO₂/g (Pevida, Plaza et al. 2008).

Por medio del cálculo de IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) se determinó el estudio de adsorción competitiva entre el CO₂ y N₂ en condiciones ambientales. Los resultados indican que el mecanismo de adsorción de los componentes puros CO₂ y N₂ en todas las cenizas estudiadas no es afectado frente a una mezcla de gases binarias CO₂/N₂, es decir, la presencia de N₂ en la mezcla no interfiere en el mecanismo de adsorción.

Si se compara con una típica mezcla de gas proveniente de un proceso de generación de energía en base a combustibles fósiles (85% v/v de N₂ y 15% v/v CO₂ aproximadamente), bottom ash alcanzaría una selectividad CO₂/N₂ de 0,060, peat ash de 0,025 y fly ash de 0,016, verificándose que cada muestra de ceniza estudiada en condiciones ambientales presenta distintos mecanismos de adsorción (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016).

Los resultados indican que la adsorción competitiva de CO₂ sobre N₂ es afectada significativamente por la presencia de humedad en las tres muestras de cenizas, debido a que los sitios preferentes de adsorción de CO₂ como cationes y superficies defectuosas, podrían estar ocupados de preferencia por agua ya que esta tendría una mayor afinidad con los cationes de su superficie (McEwen, Hayman et al. 2013).

Por su parte, el tamaño característico de los poros de los materiales estudiados puede influir en la transferencia de masa y subsecuentemente en la adsorción de CO₂ en materiales micro y mesoporos en presencia de humedad (Wilcox 2012). En los microporos de las cenizas pueden existir constituyentes polares que podrían generar que las moléculas de

agua permanezcan fuertemente unidas a la superficie, atrapadas por las fuerzas potenciales de pared pared. En poros de mayor tamaño, efectos capilares pueden dominar permitiendo que las moléculas de agua localizadas en la pared puedan desorberse al aumentar la temperatura.

2. ADSORCIÓN DE CO₂ EN CENIZAS DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA AGRÍCOLA

2.1 Introducción

La reducción de las emisiones de CO₂ se ha convertido en un desafío contemporáneo que permitiría estabilizar el calentamiento global del planeta (Wilcox 2012). Hoy en día el estudio de las tecnologías de Captura y Secuestro de Carbono (CSC) ha cobrado interés mundial para fijar el CO₂ emitido por las plantas de generación de energía en base a combustibles fósiles.

Las principales tecnologías de captura de carbono se basan en operaciones de absorción, adsorción, y en las tecnologías de separación por membranas y destilación criogénica. El proceso basado en fenómenos de adsorción es considerado una de las tecnologías más prometedoras para capturar el CO₂ desde los gases de combustión (Arenillas, Smith et al. 2005) posibilitando una separación eficiente en mezclas de gases diluidas (Wilcox 2012). En este contexto, resulta relevante el estudio de nuevos adsorbentes de bajo costo que puedan tener capacidades significativas de adsorción de CO₂.

Las cenizas de combustión son una alternativa viable, de bajo costo y con potencial para capturar el CO₂ proveniente de gases de combustión. Solo por concepto de generación de energía en base a carbón en Estados Unidos, en el año 2012 fueron producidas alrededor de 52,1 millones de toneladas de cenizas volantes, 14,1 millones de toneladas de cenizas de fondo y 1,7 millones de toneladas de escoria (ACAA 2012). En Europa del Este, en el año 2007 se produjeron 4,6 millones de toneladas de cenizas volantes, 5,7 millones de toneladas de cenizas de fondo y 1,5 millones de toneladas de escorias de caldera (ECOBA

2007). Como consecuencia del aumento en la generación de cenizas en las últimas décadas (ACAA 2012), ha ganado atención la búsqueda de nuevas alternativas de valorización, de manera de reducir los impactos ambientales que puede ocasionar una gestión inadecuada de estos residuos (López-Antón, Abad-Valle et al. 2009); (Ríos R, Williams et al. 2009), (Arenillas, Smith et al. 2005, Maroto-Valer, Tang et al. 2005, Hong, Jo et al. 2009).

Las cenizas de combustión de carbón son sólidos amorfos químicamente heterogéneos. Sus propiedades fisicoquímicas dependen de las condiciones del proceso y del tipo de combustible utilizado. Contienen entre un 90 y un 99% de compuestos inorgánicos y entre 1 y 9% de compuestos orgánicos (Vassilev and Vassileva 2005). Los principales compuestos inorgánicos que las componen son el óxido de silicio (SiO_2), óxido de calcio (CaO), óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de magnesio (MgO) y óxido de aluminio (Al_2O_3) (Hong, Jo et al. 2009, Malik and Thapliyal 2009, Wilcox 2012). Por su parte, las cenizas de combustión de biomasa no han sido caracterizadas exhaustivamente pese a que podrían representar una alternativa para aplicaciones de CSC.

En esta investigación se utilizaron dos tipos de cenizas provenientes de la combustión de biomasa (wheat Brand) tanto en forma de polvo como pelletizado. Cenizas volantes (FA), cenizas volantes pelletizadas (PFA), cenizas de fondo (BA) y cenizas de fondo pelletizadas (PBA) fueron empleadas en los estudios experimentales realizados. Su caracterización fisicoquímica permitió identificar los principales mecanismos adsorción, además de su capacidad de adsorción CO_2 y su grado de reversibilidad.

2.2 Materiales y Métodos

Se estudiaron dos muestras de cenizas de combustión de wheat brand, producidas a escala industrial en un equipo Berkes de 4.000 kcal/h; una muestra de ceniza volante (FA) y una muestra de cenizas de fondo (BA). Se fabricaron pellets de 5 mm de diámetro a 200 psi para todas las muestras (Napoli NP-RD10A). Las muestras estudiadas no fueron activadas ni por medios químicos ni térmicos.

La caracterización química de ambas muestras de ceniza se realizó en términos de la cuantía de los principales óxidos que las constituyen.

La superficie específica de los dos tipos de cenizas y sus respectivos pellets se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010.

Para estimar la superficie específica (S_{BET}) se empleó el método BET (Brunauer S 1938). A partir de los datos de la isoterma BET se determinó tanto el volumen de poros como el volumen de microporos. El volumen de poros en el rango 1,7 a 300 nm fue determinado empleando el método BJH (Barrett 1951). Por su parte, el volumen de microporos fue determinado empleando el método t-plot. Tomando en cuenta el área específica y el volumen de poro, se calculó el tamaño promedio de poro empleando la relación $4V_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$.

A partir de los datos de la isoterma de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, se identificaron los mecanismos de adsorción involucrados de FA y BA y se verificó si estos mecanismos eran alterados por el proceso de pelletización de ambas muestras (PFA y PBA).

La morfología general y la estructura porosa y de las muestras de ceniza y sus pellets fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido SEM (LEO VP 1400).

La capacidad de adsorción de las cenizas y sus pellets a distintas temperaturas (25, 40, 60, 80 y 100 °C) fue estudiada utilizando un analizador termo gravimétrico (TGA) TG Q500, con capacidad para 20- 25 mg de muestra.

Para establecer las condiciones de base de la adsorción de las cenizas, se introdujo un flujo de N₂ (100% p/p) a 100 mL/min a una temperatura de 100°C por 30 minutos. Posteriormente, la temperatura fue ajustada a la temperatura de adsorción deseada para luego introducir un flujo de 100 mL/min de CO₂ a una concentración de 100 % p/p. Después de la adsorción, se introdujo nuevamente N₂ a 100 mL/min para llevar a cabo la desorción de la muestra a la misma temperatura. La capacidad de adsorción fue determinada gravimétricamente.

2.3 Resultados y discusión

La Tabla 2.1 muestra los principales componentes de las muestras de cenizas ensayadas. Se observan diferencias significativas entre la composición de los principales óxidos metálicos de FA y BA. Se observa además una importante presencia de componentes volátiles (LOI, Loss on Ignition), óxidos de potasio, sílice y magnesio.

Tabla 2.1: Principales componentes de las muestras de ceniza FA y BA

Component (wt%)	LOI	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
FA sample	7,28	38,72	1,18	2,54	28,2	0,32	0,09	0,12	0,10
BA sample	1,48	25,32	2,02	16,42	15,19	0,16	0,88	0,38	0,32

Tabla 2.2: Propiedades texturales de cenizas y pellet determinadas por isoterma de adsorción de N₂

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Area _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Size Pore (nm)	Volumen Pore (cm ³ /g)
FA	5,0	0,76	0,000242	5,61	0,007
PFA	1,7	0,05	0,000030	4,31	0,002
BA	12,0	4,24	0,002	3,1	0,009
PBA	7,0	2,43	0,001	3,8	0,006

Los resultados de la caracterización textural (Tabla 2.2), muestran que BA presenta mayor área específica que FA. Se observa que el proceso de pelletización reduce la superficie específica para ambas muestras en un 34% para FA y 58,3 % para BA.

Al comparar el área específica con adsorbentes comerciales, el carbón activado de poro grande presentaría un área específica en el orden de los 200-600 m²/g (Wilcox 2012), con un valor superior a las muestras estudiadas. Sin embargo, existen adsorbentes comerciales que tienen similares valores de áreas específica como el carbón activado mesoporoso con valores entre 10 -100 m²/g (Sanz 2012); y las resinas, cuya área específica estaría entre 15 -120 m²/g (Wilcox 2012), valores que coinciden con el límite inferior de área específica de ambos adsorbentes comerciales mencionados.

La razón de microporosidad por unidad de volumen de poro arroja que BA tiene un 22% de microporos, PBA 17%, FA 3,5% y PFA un 1,5 %. Por lo tanto, el área específica de BA estaría compuesta por 2,64 m²/g de microporos y 9,36 m²/g de mesoporos. PBA contendría 1,19 m²/g de microporos y 5,81 m²/g de mesoporos. El área específica de FA estaría compuesta de 0,18 m²/g microporos y 4,83 m²/g de mesoporos, mientras que PFA tendría 0,03 m²/g microporos y 1,70 m²/g de mesoporos. Estos resultados evidencian una mayor presencia de microporos en la ceniza BA y en PBA.

La **Tabla 2.2** muestra además que el tamaño de poro no sería afectado al pelletizar las muestras. Tanto el carbón activado de poro largo, las resinas, la alúmina activada (Wilcox 2012), el meso-carbón y el grafeno (Chen - Hsiu Y. 2012) presentarían un tamaño de poro similar a las muestras de cenizas y sus respectivos pellets.

Según el resultado de tamaño de poro, tanto FA, BA, PFA y PBA son sólidos mesoporosos debido a que presentan tamaño de poro entre 2-50 nm. Todas las muestras estudiadas se encuentran en el límite inferior del rango de tamaño poro de la clasificación de IUPAC (Tabla 2.2).

Dado el tamaño de poro, el mecanismo de transporte interno predominante para FA, BA, PFA y PBA es la difusión de Knudsen en vez de difusión molecular libre y difusión superficial, en donde el recorrido libre medio de las moléculas de la fase gaseosa es mayor al diámetro del poro, por lo que predominarían las colisiones de las moléculas con las paredes internas del poro en vez de las colisiones entre las moléculas de gas. Este tipo de mecanismo de difusión interno es típico de sólidos meso y microporosos (Castañeda 2012). La estructura porosa que es evidenciada por el análisis SEM muestra un sólido amorfo y heterogéneo de FA (Figura 2.1) y BA (Figura 2.3). El análisis SEM muestra cambios en la estructura en el pellet PFA (Figura 2.2) al compararlo con FA y en el pellet PBA (Figura 2.4) al compararlo con BA. Sin embargo, siguen manteniendo su condición de sólido amorfo y heterogéneo.

Para las muestras FA y PFA la isoterma resultante, según la clasificación de IUPAC, fue la isoterma tipo II (Figura 2.6). Esta isoterma se presenta en sólidos donde predominan macroporos con un mecanismo de adsorción en multicapas.

En la Figura 2.5 se observa que la muestra BA presenta el mayor volumen de N_2 adsorbido. Se aprecia ciclo de histéresis en BA y PBA a presiones relativas medias ($p/p^0 = 0,45$) lo cual ratifica la presencia de mesoporos en ambas.

Tanto BA como PBA presentan un aumento rápido en la adsorción de nitrógeno a presiones relativas muy bajas ($p/p^0 < 0,01$). Este proceso es típico de poros de tamaños moleculares indicativos de la existencia de microporos. Esto último verifica nuevamente la presencia de microporos en ambas muestras.

En la zona de presiones relativas entre $p/p^0 = 0,01-0,45$, las muestras BA, PBA (Figura 2.5) y FA (Figura 2.6), evidencian un proceso de adsorción superficial (formación de monocapa) donde la cantidad de nitrógeno adsorbido aumenta lenta y progresivamente.

En la zona de presiones relativas elevadas ($p/p^0 > 0,45$) las isotermas de BA y PBA se caracterizan por el presentar ciclo de histéresis. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el llenado del proceso de los mesoporos en BA y en PBA está gobernado por el fenómeno de condensación capilar (irregularidad del tamaño de los capilares) y por las propiedades percolativas del sólido.

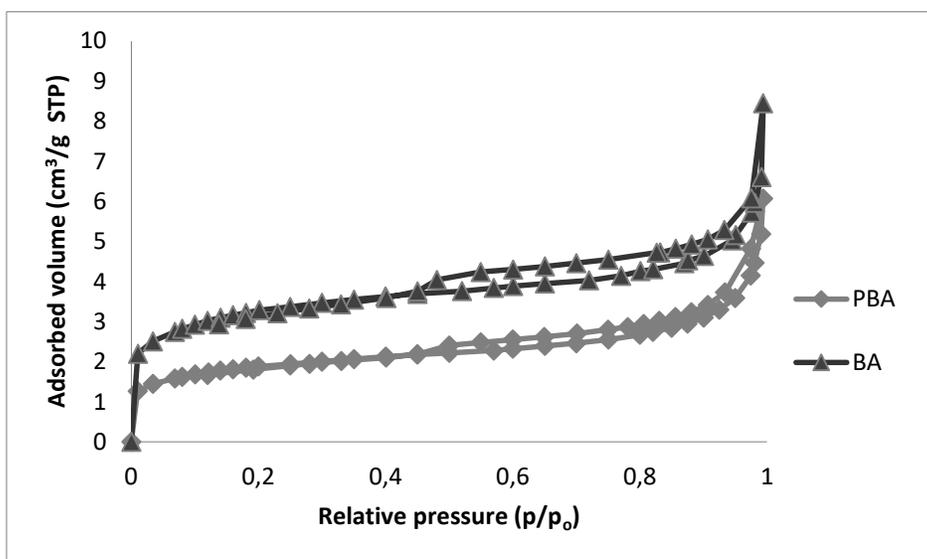


Figura 2.5: Isotherma de adsorción de N₂ a -196 °C para BA y PBA

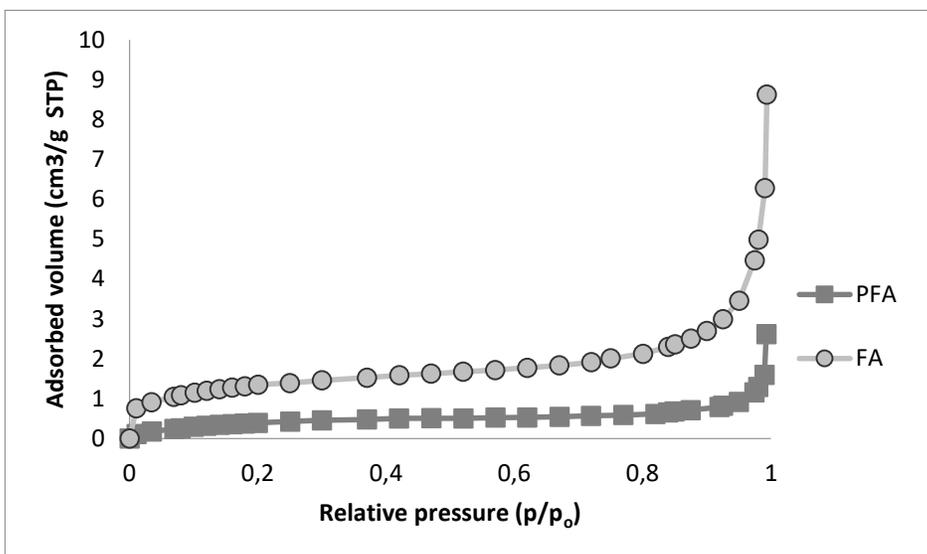


Figura 2.6: Isotherma de adsorción de N₂ a -196 °C para FA y PFA

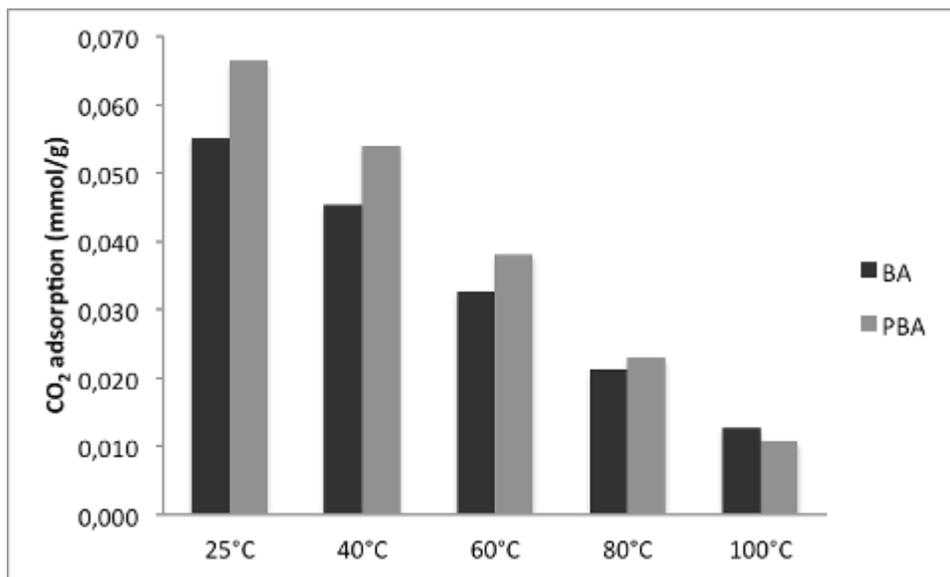


Figura 2.7.: Capacidad de adsorción de CO₂ de BA y PBA en función de la temperatura de adsorción.

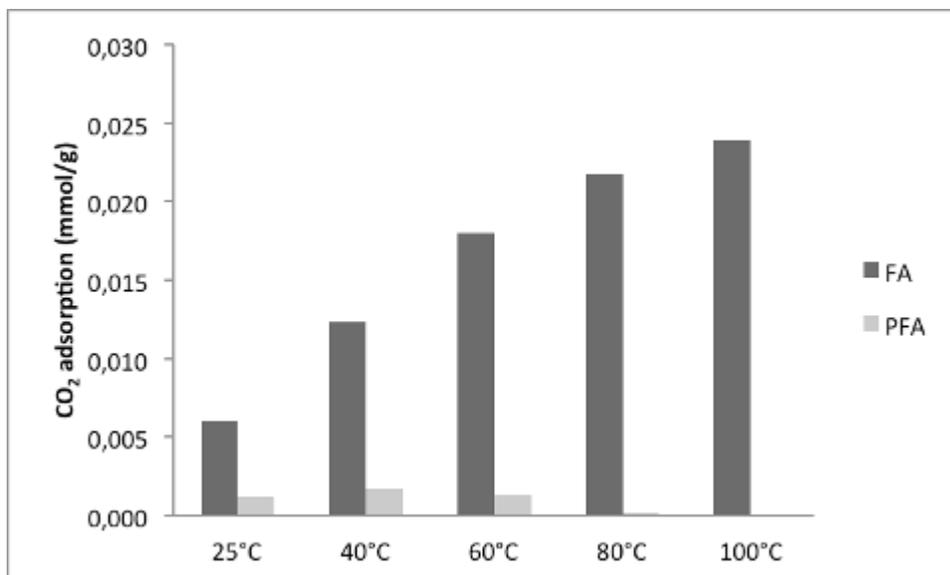


Figura 2.8: Capacidad de adsorción de CO₂ de FA y PFA en función de la temperatura de adsorción.

FA registra una mayor capacidad de adsorción de CO₂ a la temperatura de adsorción de 100°C, capturando 0,024 mmol de CO₂/g (Figura 2.8), mientras que BA obtiene su mayor

capacidad de adsorción de CO₂ a una temperatura de adsorción de 25°C, llegando a los 0,06 mmol de CO₂/g (Figura 2.7).

BA presenta mayores capacidades de adsorción de CO₂ en la mayoría de las temperaturas de adsorción estudiadas. Solo a una temperatura de 100°C FA tiene una capacidad mayor que BA.

En la Figura 2.7 se observa también que la capacidad de adsorción de CO₂ de BA disminuye al incrementar la temperatura de adsorción, por lo tanto, se verifica que el mecanismo de adsorción dominante en la muestra BA es adsorción física (Maroto-Valer, Tang et al. 2005).

En FA, la Figura 2.8 muestra que aumenta la capacidad de adsorción de CO₂ al incrementar la temperatura, lo que haría indicar que probablemente estaría involucrado además de adsorción física, un mecanismo de adsorción química. (Maroto-Valer, Tang et al. 2005).

Probablemente, la existencia de algún grupo funcional alcalino en la superficie, como K₂O y SiO₂ constituyentes de FA, podría explicar el aumento de la capacidad de adsorción de CO₂ al aumentar la temperatura de adsorción. Esto se puede avalar con algunos estudios de adsorbentes impregnados con aminas (polietilamina PEI) en donde señalan que al aumentar la temperatura de adsorción de 25°C a 75°C se lograría aumentar la capacidad de adsorción de CO₂ (Chen - Hsiu Y. 2012). Cuando un adsorbente presenta compuestos alcalinos en la superficie, una porción de este se podría acumular dentro del poro a baja temperatura, limitado el proceso de difusión de CO₂. A altas temperaturas, los grupos funcionales alcalinos no se acumularían en los poros, permitiendo una alta tasa de difusión de CO₂, lo que hace aumentar la velocidad de reacción de CO₂ con los compuestos

alcalinos distribuidos al interior de los poros, logrando un incremento de la capacidad de adsorción de CO₂ (Sayari and Belmabkhout 2010).

Con respecto a los pellets, la capacidad de adsorción se reduce en PFA en comparación a la capacidad de FA. Además, no se mantiene el mismo comportamiento de FA con el aumento de la temperatura de adsorción. La pelletización de FA modificó la estructura de los poros, lo que afectó el acceso a los sitios activos de adsorción y por ende a la capacidad de adsorción de CO₂.

Al igual que BA, PBA registra una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ al aumentar la temperatura de adsorción. Sin embargo, al contrario de FA, PBA incrementa marginalmente su capacidad de adsorción de CO₂ en comparación a BA. La disminución de la capacidad de adsorción al incrementar la temperatura corresponde a un mecanismo clásico de adsorción física, donde al aumentar la temperatura se perturba la estabilidad superficial de la molécula de CO₂ causando su liberación por aumento de la energía de adsorción superficial y de la velocidad de difusión molecular (Maroto-Valer, Tang et al. 2005). Adsorbentes como zeolitas, carbón activado (Xu, Song et al. 2002) y antracita (Maroto-Valer, Tang et al. 2005) también han presentado este comportamiento.

Si se comparan las máximas capacidades de adsorción de CO₂ registradas por BA y PBA (0,06 y 0,07 mmol de CO₂/g respectivamente) con otros sólidos a temperaturas de adsorción de 25°C, ambas muestras presentan una capacidad de adsorción cercana a la del carbón en bruto, de 0,09 mmol de CO₂/g (Arenillas, Smith et al. 2005) y sobre la capacidad de adsorción que presenta un adsorbente comercial como lo la sílica mesoporosa (MCM-41), cuya capacidad alcanza los 0,04 mmol de CO₂/g (Yue, Chun et al. 2006). El carbón activado tiene una capacidad de adsorción de 1,66 mmol CO₂/g (Pevida, Plaza et al. 2008),

claramente mayor a las muestras estudiadas. Por su parte, BA y PBA tendrían potencial como adsorbente de bajo costo al no requerir activación como otros adsorbentes comerciales.

La capacidad de adsorción en cenizas volantes con alto contenido de carbón no combustionado han arrojado valores entre 0,39 y 0,915 mmol CO₂/g (Maroto-Valer., Lu et al. 2008) a una temperatura de adsorción de 30°C, valores superiores a BA y PBA que obedecen a su alto contenido de carbón sin combustionar.

Como se mencionó anteriormente, BA (12 m²/g) y PBA (7m²/g) tienen superficies específicas pequeñas en comparación a algunos adsorbentes comerciales. Sólidos como la antracita, con área específica pequeña y una alta capacidad de adsorción de CO₂ presentan una área específica de 1,34 m²/g y una capacidad de adsorción de 0,868 mmol de CO₂/g (Maroto-Valer., Lu et al. 2008).

2.4 Conclusiones

Se caracterizaron física y químicamente muestras de cenizas volantes y cenizas de fondo provenientes de un proceso industrial de combustión de biomasa wheat brand, en forma de polvos sin procesar y en formato pelletizado.

El estudio de adsorción de N₂ a -196 °C mostró que las muestras BA y PBA están constituidas principalmente de sólidos mesoporosos (tamaño de poros entre 2 -50 nm), mientras que las muestras de FA y PFA, son sólidos con predominancia de macroporos (mayores a 50 nm).

Las BA presentaron la mayor área específica (12 m²/g) seguido de su forma pelletizada, PBA (7 m²/g).

La adsorción de CO₂ de BA evidenció un mecanismo de adsorción física dado que su capacidad de adsorción de CO₂ se vio disminuida al aumentar la temperatura de adsorción. Este mecanismo también sería dominante en la muestra de PBA. Por su parte, las muestras de FA presentarían mecanismos tanto de adsorción física como química. Debido al proceso de pelletizado, la muestra PFA redujo significativamente su capacidad de adsorción de CO₂.

La mayor capacidad de adsorción de CO₂ la presentó la muestra PBA, alcanzando 0,07mmol de CO₂/g a 25 °C. Similar capacidad de adsorción presentó BA a 25°C (0,06 mmol de CO₂/g).

La forma pelletizada de las cenizas de fondo de combustión PBA de biomasa wheat brand, mostró características que le permitirían ser utilizadas como adsorbente eficiente y de bajo costo para la captura de CO₂.

3. SECUESTRO DE CO₂ USANDO CENIZAS DE TURBA DE SPHAGNUM

3.1 Introducción

La reducción de las emisiones de CO₂ con miras a estabilizar el calentamiento global se ha convertido en un desafío contemporáneo. Los procesos de generación de energía en base a combustibles fósiles son una de las principales causas del incremento de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera. La Captura y Secuestro de Carbono (CCS) corresponde a un conjunto de tecnologías disponibles que permite a las plantas de generación de energía convencionales continuar con la quema de combustibles fósiles capturando y fijando las emisiones de CO₂ en vez de liberarlas a la atmósfera, al menos mientras se realiza la conversión a tecnologías de generación con menores emisiones de gases efecto invernadero.

La captura por adsorción empleando materiales porosos es considerada la tecnología más promisoría para capturar el CO₂ a partir de gases de combustión, principalmente debido a su efectividad al emplear mezclas de gases diluidas (Wilcox 2012).

Bajo este contexto, hoy en día existe un creciente interés en la identificación y caracterización de nuevos materiales de bajo costo que puedan ser utilizados como potenciales adsorbentes de CO₂.

Cenizas de combustión de biomasa (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016), escorias del proceso de fundición de acero (Steel-making slag, SS), polvos de hornos cementeros (cement kiln dust, CKD), cenizas de incineración de residuos municipales, algunos tipos de

residuos mineros (asbestos mine tailing) y residuos de la industria de la producción de aluminio (bauxite residue) (Wilcox 2012), son algunos materiales que han cobrado interés tanto por su masiva producción como por sus características físicas y químicas. Nuevos tipos de materiales porosos producidos por procesos de carbonización y activación de diversos tipos de biomasa de amplia disponibilidad y características renovables también han sido investigados. Residuos de nueces, almendras, cocos, bambú, y otros de naturaleza lignocelulosa como madera y turba, son algunos de ellos (Dai 2014).

Un grupo de materiales de bajo costo con una importante capacidad de adsorber CO_2 son las cenizas de combustión. Estos materiales son sólidos amorfos, químicamente heterogéneos cuyas propiedades fisicoquímicas dependen del material combustionado y de las condiciones bajo las cuales se realiza la combustión (Wilcox 2012). Por ejemplo, las cenizas de combustión de carbón están constituidas por aproximadamente 90-99% de compuestos inorgánicos, principalmente óxidos alcalinos como SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 y MgO (Wilcox 2012). Por su parte, las cenizas de combustión de biomasa también presentan altos contenidos de óxidos alcalinos como K_2O , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 y MgO que junto a sus propiedades físicas las hacen un material con potencial uso para la adsorción de CO_2 (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016).

La turba de sphagnum es un material sólido natural constituido principalmente por lignina y celulosa (Babel and Kurniawan 2003), disponible y abundante no solo en Europa (Inglaterra e Irlanda) sino también en Estados Unidos y en la Patagonia de Chile y Argentina. Su abundancia y disponibilidad la hace atractiva como material base para la producción de diversos tipos de adsorbentes para la remoción de contaminantes en diversas

fases (Kurniawan, Chan et al. 2006). Por otro lado, la abundancia de *Sphagnum magellanicum* en la Patagonia lo hace una fuente importante de combustible biomásico que generara cenizas como un subproducto alcalino con una importante cantidad de óxidos metálicos.

En esta investigación, se utilizó turba originaria de la Región de Magallanes y La Antártica Chilena (Chile). Esta turba se denomina *Sphagnum magellanicum* (Turba Magallánica). La Turba Magallánica es descrita como material abultante (Sáez-Navarrete, Gelmi et al. 2007), en Chile las turberas abarcan una superficie total de 10.470 km² (Rodríguez-Córdova, Sáez-Navarrete et al. 2016). Las Turbas en general tienen características adsorbentes en sistemas orgánicos y acuosos (De Wilde, Mertens et al. 2008), y en particular la Turba Magallánica (Sepulveda L. 2004), lo que hace interesante estudiar las cenizas de la Turba Magallánica como adsorbente de CO₂.

En este estudio se combustionó Turba Magallánica para producir ceniza de turba, la que a su vez se estudió en términos de su capacidad de adsorción de CO₂, identificando los principales mecanismos involucrados.

3.2 Metodología

Se combustionó Turba Magallánica para obtener ceniza de turba utilizando una mufla (K&K modelo KG1200) a 360°C durante 16 horas.

La caracterización química de la ceniza de turba se realizó en términos de la cuantía de los principales óxidos que las constituyen.

La superficie específica de la ceniza de turba se determinó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010.

Para estimar la superficie específica (S_{BET}) se empleó el método BET (Brunauer S 1938). A partir de los datos de la isoterma BET se determinó tanto el volumen de poros como el volumen de microporos. El volumen de poros en el rango 1,7 a 300 nm fue determinado empleando el método BJH (Barrett 1951). Por su parte, el volumen de microporos fue determinado empleando el método t-plot (de Boer and J. C. P. 1966). Tomando en cuenta el área específica y el volumen de poro, se calculó el tamaño promedio de poro empleando la relación $4V_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$.

A partir de los datos de la isoterma de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, se identificaron los mecanismos de adsorción sólido-gas involucrados.

La morfología general y la estructura porosa de la muestra de ceniza fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido SEM (LEO VP 1400). Para verificar la estructura cristalina de las cenizas de turba se realizó un análisis por difracción de rayos X en el equipo Brunker D8 Advance.

Para el estudio de la capacidad de adsorción de CO_2 se utilizó una microbalanza de cristales de cuarzo (MDC model SQM-160) depositando entre 10 a $20\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de ceniza de turba sobre el cristal de cuarzo. La muestra fue previamente desgasificada a alto vacío ($4\text{-}5 \times 10^{-6}$ Torr y a temperatura ambiente).

Para que las cenizas permanezcan adheridas al cristal de cuarzo, una pequeña cantidad de cenizas se dispersaron en alcohol isopropílico. Las gotas de la solución con las cenizas fueron depositadas en el cristal hasta evaporación del alcohol.

La adsorción de dióxido de carbono se realizó a distintas presiones de adsorción en un rango de 0 a 1000 mbar y a temperatura ambiente. Para cambiar a la presión de adsorción deseada fue necesario aplicar alto vacío ($4-5 \times 10^{-6}$ Torr).

Para la cuantificación de la cantidad de CO₂ adsorbida se utilizó la ecuación de Sauerbrey (Sauerbrey 1959) que relaciona la masa añadida o adsorbida y el cambio de la frecuencia de resonancia en el cristal de cuarzo.

3.3 Resultados y discusión

La Tabla 3.1 muestra los principales óxidos alcalinos de las cenizas de turba además de la presencia de componentes volátiles (LOI).

Tabla 3.1: Principales componentes cenizas de turba.

Wt %	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	LOI
Ceniza de turba	23,12	23,03	15,31	4,51	1,33	0,88	0,35	0,16	12,22

Tabla 3.2 Propiedades texturales de las cenizas de turba.

	S _{bet} (m ² /g)	Area _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (m ³ /g)	Area _{meso} (m ² /g)	Pore volume (m ³ /g)	Pore size (nm)
Ceniza de turba	15,2	4,1446	0,001863	14,9962	0,04057	10,7

La caracterización textural (Tabla 3.2) señala que el área bet de las cenizas de turba fue de 15,2 m²/g. Este valor es similar al área específica de cenizas de fondo de combustión de biomasa de afrecho (12 m²/g) (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016).

Comparando con valores de área específica de adsorbentes comerciales, se puede señalar que carbón activado de poro grande presenta un valor entre 200-600 m²/g (Wilcox 2012), valor significativamente mayor a la muestra estudiada. Sin embargo hay adsorbentes comerciales con áreas específicas similares como el carbón activado mesoporoso cuyos valores están entre 10 -100 m²/g (Sanz 2012) y las resinas 15-120 m²/g (Wilcox 2012), ambos adsorbentes coinciden con el límite inferior de sus rangos de áreas específicas con las cenizas de turba.

La razón de microporosidad por unidad de volumen de poro arrojó que las cenizas de turba contienen 4,6 % de microporos. Por lo tanto, el área específica de la ceniza de turba está compuesta por 0,7 m²/g de microporos y 14,5 m²/g de mesoporos. Estos resultados muestran una baja presencia de microporos en las cenizas de turba.

Al comparar la razón microporosidad por unidad de volumen de poro con las cenizas de combustión de biomasa de afrecho, las cenizas de fondo tienen un 22% de microporos y las cenizas volantes un 3,5% (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016), este último valor es cercano al resultado de las cenizas de turba.

El diámetro de poro de las cenizas de turba es de 10,7 nm, indicando que corresponde a un sólido mesoporoso (2-50 nm) según la clasificación de IUPAC. Por lo tanto, el mecanismo de transporte interno predominante es la difusión de Knudsen en donde el recorrido libre medio de las moléculas de la fase gaseosa es mayor al diámetro del poro, por lo que

predominarían las colisiones de las moléculas con las paredes internas del poro en vez de las colisiones entre las moléculas de gas. Este tipo de mecanismo de difusión interno es típico de sólidos meso y microporosos (Castañeda 2012). El comportamiento de la adsorción de los mesoporos depende no solo de las interacciones entre fluido-pared, también hay interacciones entre las moléculas del fluido (Lowell S. 2006).

Al comparar el tamaño de poro con las cenizas de combustión de biomasa de afrecho, estas también presentan una clasificación de mesoporo (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016). Similar diámetro de poro presentan también los adsorbentes comerciales como el carbón activado de poro largo y la sílica gel de poro largo (Wilcox 2012).

Es importante notar que el diámetro cinético del CO_2 es más pequeño que el diámetro de las cenizas de turba. El dióxido de carbono tiene un diámetro similar a otros gases presentes en mezclas de gases de interés (N_2 , O_2 y CH_4), sin embargo el CO_2 tiende ser más reactivo que las otras especies debido a su fuerte momento cuadrupolar, favoreciendo la captura selectiva de este (Wilcox 2012).

El análisis SEM de la ceniza de turba se muestra en la Figura 3.1 y Figura 3.2, evidenciando condiciones de un sólido amorfo y heterogéneo al igual que las cenizas de combustión de biomasa de afrecho (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016). El análisis de difracción de rayos X (Figura 3.3) también verificó que las cenizas de turba son un material amorfo y se identificó como principal estructura cristalina el quartz low (SiO_2).

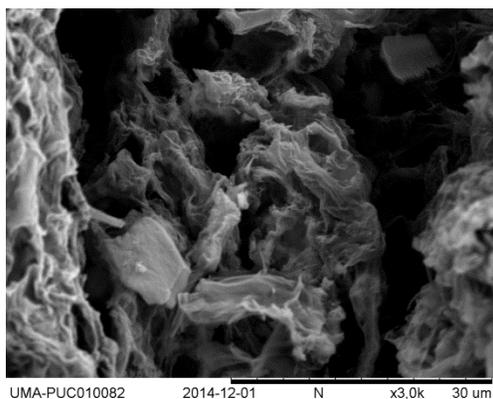


Figura 3.1: Imagen SEM cenizas de turba x300

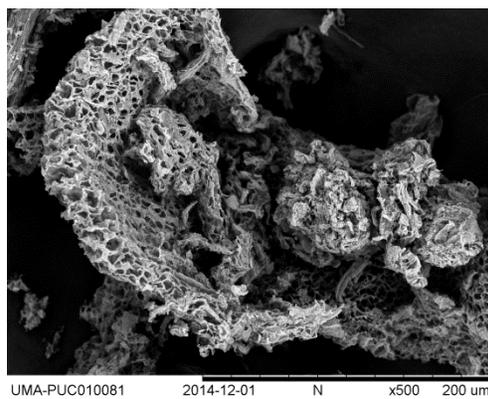


Figura 3.2: Imagen SEM cenizas de turba x 500

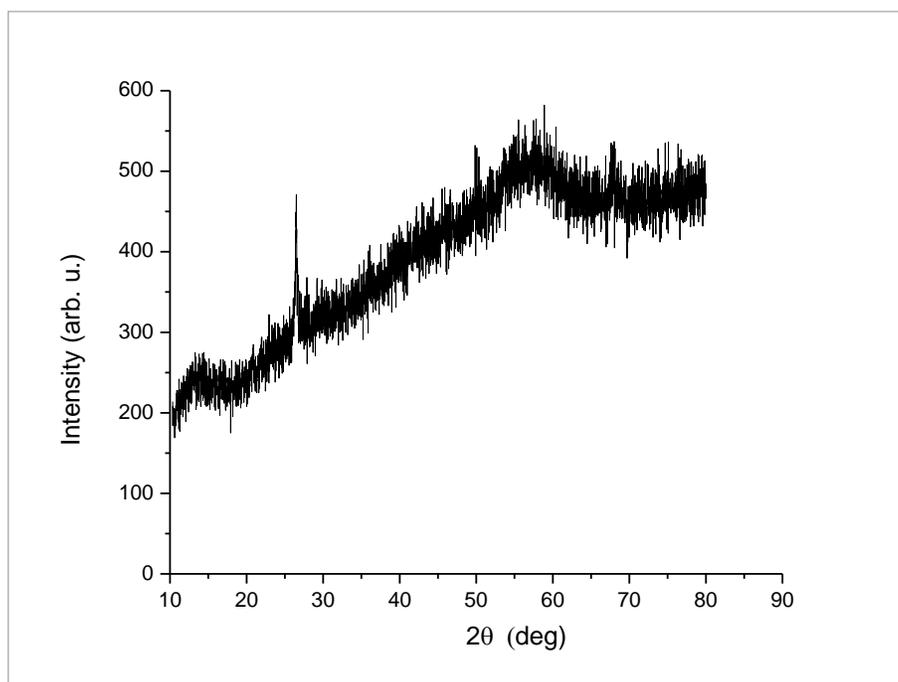


Figura 3.3: Diafractograma cenizas de turba peat ash

La Figura 3.4 muestra la isoterma de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ para la ceniza de turba, según la clasificación de IUPAC la isoterma resultante es tipo IV, típica de materiales mesoporosos que presenta ciclo de histéresis asociado a condensación en el poro a altas

presiones relativas. La parte inicial de esta isoterma se evidencia la formación de una monocapa similar al caso de la isoterma tipo II.

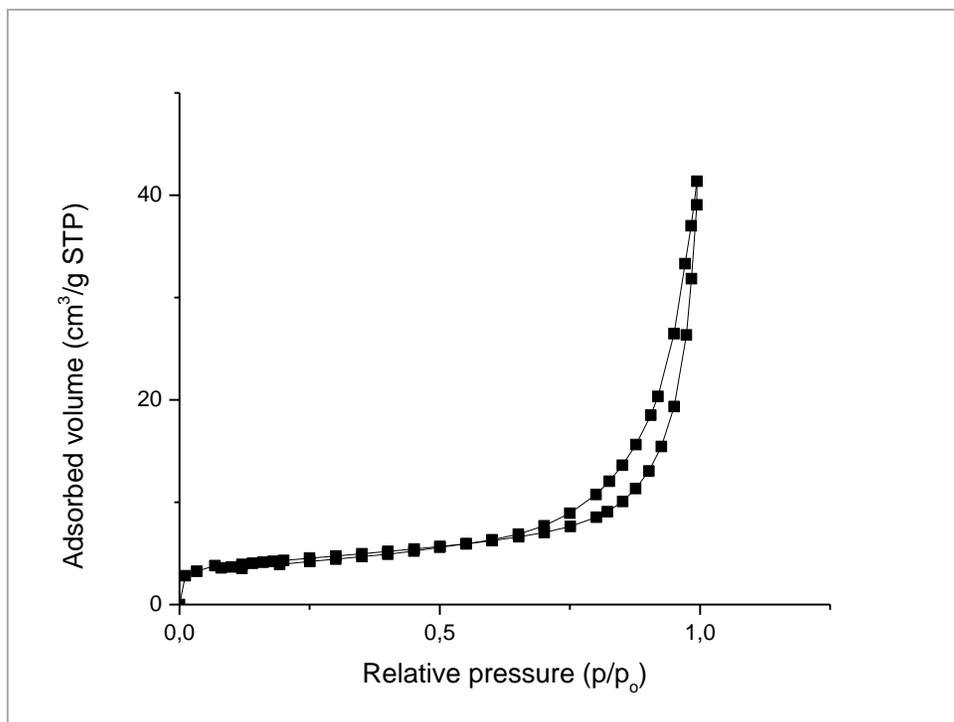


Figura 3.4: Isotherma de adsorción de N₂ de ceniza de turba a -196 °C.

En la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C (Figura 3.4) se muestra un aumento rápido en la adsorción de nitrógeno a presiones relativas bajas. Esta característica es típica de poros de tamaños moleculares que indican la existencia de microporos, lo que verifica la presencia de microporos en las cenizas de turba (4,6% de volumen de microporos).

En la zona de presiones relativas entre $p/p_0 = 0,01 - 0,25$, se evidencia adsorción superficial formando una monocapa en donde la cantidad de nitrógeno adsorbido aumenta lenta y progresivamente.

En la zona de presiones relativamente altas $p/p_0 > 0,5$ se genera ciclo de histéresis debido a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar generado por el tamaño irregular de los capilares y las propiedades percolativas del sólido.

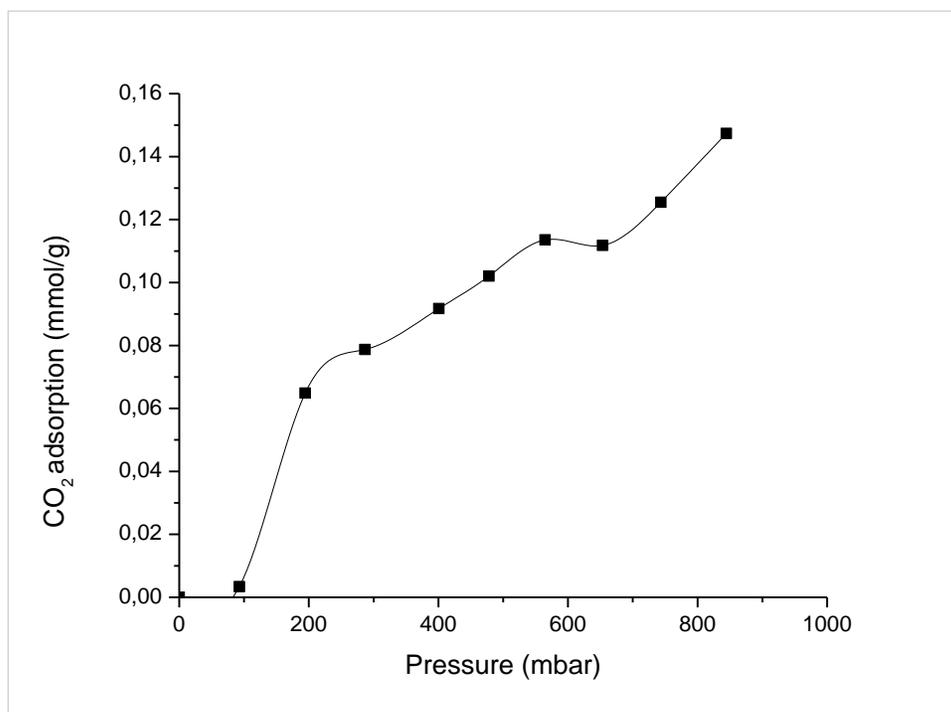


Figura 3.5: Isotherma de adsorción de CO₂ cenizas de turba peat ash a 25°C

La Figura 3.5 .se presenta la isoterma de adsorción de CO₂ de las cenizas de turba a 25°C entre 0 y 1000 mbar. En esas condiciones se observa una mayor adsorción de CO₂ al aumentar la presión, logrando alcanzar a 1000 mbar una capacidad de adsorción de CO₂ de 0,15 mmol/g. De la isoterma de adsorción de CO₂ se observa además que a 1000 mbar no se ha formado plateau por lo que se podría decir que las cenizas de turba tenderían una mayor capacidad de adsorción a presiones más altas.

La capacidad de adsorción de CO₂ alcanzada por las cenizas de turba es mayor a las logradas por las cenizas de combustión de biomasa de afrecho (bajo las mismas condiciones de presión y temperatura) registrándose una capacidad de adsorción para las cenizas de biomasa de fondo de 0,06 mmol CO₂/g y para las cenizas de biomasa volantes de 0,006 mmol CO₂/g (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016). Tanto las cenizas de turba como las cenizas de combustión de biomasa de fondo presentan similar área específica, sin embargo, las cenizas de turba presentan mayores concentraciones de óxidos alcalinos en su superficie (como CaO; MgO y SiO₂) lo que explicaría su mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono. Similar capacidad de adsorción es la registrada por un potencial adsorbente como el carbón bruto (0,09 mmol CO₂/g) (Arenillas, Smith et al. 2005).

Comparando con algunos adsorbentes comerciales, la capacidad de adsorción de CO₂ alcanzada por las cenizas de turba es mayor a la registrada por silica mesoporosa (MCM-41) de 0,04 mmol CO₂/g (Yue, Chun et al. 2006), pero es menor a la capacidad de adsorción del carbón activado (1,66 mmol CO₂/g) (Pevida, Plaza et al. 2008), también presentan menor capacidad de adsorción al compararlas con zeolita ZIF-8 (0,8 mmol CO₂/g) y zeolita Z13 (1,7molCO₂/g) (McEwen, Hayman et al. 2013). Estos adsorbentes comerciales presentan gran área específica (McEwen, Hayman et al. 2013) (entre treinta a cincuenta veces el área específica de las cenizas de turba), lo que puede explicar la mayor capacidad de adsorción en las mismas condiciones de presión y temperatura. No obstante las cenizas de turba no requirieron un proceso de activación como es el caso de estos adsorbentes comerciales.

Las cenizas de turba presentan una pequeña área específica en comparación a otros adsorbentes comerciales, sin embargo se han registrado altas capacidades de adsorción de CO₂ en adsorbentes que presentan una baja área específica como por ejemplo la antracita en bruto que tiene una área específica de 1,34 m²/g y logra una capacidad de adsorción de 0,868 mmol de CO₂/g (Maroto-Valer., Lu et al. 2008).

3.4 Conclusiones

La ceniza de turba obtuvo un área específica de 15 m²/g valor dentro del rango de áreas específicas como el carbón activado mesoporoso y las resinas.

El diámetro de poro de las cenizas de turba fue de 10,7 nm, clasificándose como un sólido mesoporoso. Dentro del poro predominaría difusión de Knusden como el principal mecanismo de transporte interno de las moléculas de gas.

El estudio de las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C, verificó que las cenizas de turba son materiales mesoporosos con presencia de micro y mesoporos.

La capacidad de adsorción de CO₂ alcanzada por las cenizas de turba a 1 bar y a temperatura ambiente fue de 0,15 mmol/g. Por lo tanto, la carbonización de Turba de Magallanes en cenizas logra una importante capacidad de adsorción de CO₂ que en conjunto con las características físico químicas y su renovabilidad las hace un material eficiente y de bajo costo para la adsorción de CO₂.

4. ADSORCIÓN SELECTIVA DE CO₂ Y N₂ EN CENIZAS DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA AGRÍCOLA Y FORESTAL EN CONDICIONES AMBIENTALES

4.1 Introducción

La captura y secuestro de carbono considera un grupo de tecnologías clave para la reducción de las emisiones de CO₂ provenientes de los procesos de generación de energía en base a combustibles fósiles (IPCC and Metz 2005).

Hoy en día las tecnologías de captura de CO₂ están basadas en procesos de absorción en los que suelen emplearse compuestos líquidos del grupo amino. Algunos de estos fluidos presentan no solo problemas de corrosividad sino que además requieren de una gran cantidad de energía para su regeneración (Sanz 2012, Silvestre-Albero J. 2014). En contraste, la adsorción es una alternativa promisorio debido a su inherente simplicidad, bajos requerimientos operacionales, fácil control del proceso y alta efectividad y eficiencia de captura (Wilcox 2012, McEwen, Hayman et al. 2013).

Bajo este contexto resulta relevante el estudio de nuevos materiales adsorbentes, que sean de bajo costo, alta capacidad de adsorción y elevada selectividad del CO₂ respecto de otros gases presentes en sistemas de combustión (N₂, O₂, CH₄ y H₂)(D'Alessandro DM 2010, Wilcox 2012) para la generación convencional de energía; en particular en sistemas generadores termoeléctricos ampliamente empleados a nivel global para proveer los requerimientos de energía eléctrica que necesita la humanidad. Además, para los sistemas de captura post-combustión, el desafío tecnológico es capturar el CO₂ a bajas presiones en el gas efluente (≤ 1 atm.) con elevadas concentraciones de N₂ (85% aprox.)(Lima, Gomes et al. 2015) presente en sus mezclas.

Las cenizas de combustión son un subproducto industrial alcalino característico (Gerdemann, O'Connor et al. 2007, Wilcox 2012) que contienen entre un 90% y un 99% de compuestos inorgánicos y entre un 1 y un 9% de compuestos orgánicos (Vassilev 2005). Los principales compuestos inorgánicos de las cenizas de combustión de carbón son dióxido de silicio, óxido de calcio, óxido de hierro y óxido de magnesio (Hong, Jo et al. 2009, Malik and Thapliyal 2009, Wilcox 2012). Por otro lado, nuevas alternativas de combustibles de biomasa están siendo utilizados cada vez en mayor cuantía en procesos de combustión de alta escala, produciendo una masa creciente de cenizas disponibles (Torres-Fuchslocher C. 2015). Las cenizas de combustión de biomasa agrícola han sido caracterizadas y estudiadas representando una alternativa viable para ser utilizadas como adsorbentes de bajo costo en la captura de CO₂ (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016). Este artículo estudia la captura selectiva de CO₂ y N₂ sobre tres tipos de cenizas de biomasa. Dos de ellas procedentes de la combustión de afrecho (fly ash y bottom ash) y una de ellas procedente de la combustión de turba (peat ash). Las cenizas empeladas en este trabajo fueron previamente desgasificadas a temperatura ambiente, manteniendo el contenido de humedad de las muestras de tal forma de evidenciar y cuantificar su efecto. Para cada tipo de ceniza se determinaron experimentalmente sus isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ a 25 °C y hasta 1 bar de presión. A partir de las isotermas de adsorción de la mezcla CO₂/N₂ basadas en el cálculo de “Ideal Adsorbed Solution Theory” (IAST)(Myers and Prausnitz 1965) se predijo la adsorción selectiva de CO₂ sobre los tres sustratos.

4.2 Metodología

Se estudiaron tres tipos de cenizas: fly ash, bottom ash y peat ash. Las de tipo fly ash y bottom ash fueron obtenidas desde un proceso de combustión de biomasa de afrecho (boiler 4,000 kcal/h). Peat ash fue obtenida calcinando turba (*Sphagnum magellanicum* peat moss) en una mufla (K & K modelo KG1200) a 360°C durante 16 horas (CNA-SCHCS 2014). El contenido de agua de las muestras de cenizas fue determinado por pérdida de masa a 105°C (ISO 11465 International Organization for Standardization 1993). Para obtener las características texturales de cada tipo ceniza, se determinó el área específica a través del método BET (Brunauer S 1938, Torres-Fuchslocher C. 2015) con los datos obtenidos de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C usando un sortómetro ASAP 2010. El volumen de poro fue determinado por el método BJH (Barrett 1951) en un rango de 1.7 nm a 300 nm. Por su parte el volumen de microporos fue calculado por el método t-plot (de Boer and J. C. P. 1966).

Las isothermas de los componentes puros CO₂ y N₂ sobre las cenizas estudiadas se construyeron empleando una microbalanza de cristales de cuarzo (MDC model SQM-160) en un rango de presión de 0 a 1 bar y a 25°C, depositando entre 10 a 20 ug/cm² de cenizas en el cristal de cuarzo. Las muestras fueron previamente desgasificadas a alto vacío (4-5 x 10⁻⁶ Torr) y a temperatura ambiente manteniendo así el contenido de humedad ambiental de cada ceniza de tal forma de estudiar su efecto en la adsorción competitiva.

Para la cuantificación de la cantidad de CO₂ y N₂ adsorbida se utilizó la ecuación de Sauerbrey (Sauerbrey 1959) que relaciona la masa añadida o adsorbida y el cambio de la frecuencia de resonancia en el cristal de cuarzo.

Ideal adsorbed solution theory (IAST)(Myers and Prausnitz 1965) fue utilizada para predecir la adsorción de mezclas de gases binarias desde las isothermas de adsorción de los componentes puros de CO₂ y N₂ (Cessford, Seaton et al. 2012, McEwen, Hayman et al. 2013). Los cálculos de IAST fueron ejecutados usando Python package, pyIAST (Cory M. Simon 2016). El programa pyIAST ajustó los datos experimentales de las isothermas de componentes puros en un modelo analítico de isoterma de adsorción creado a través de mínimos cuadrados. Posteriormente, el modelo de isoterma de adsorción mejor ajustado fue utilizado para la predicción de la adsorción frente a la mezcla de gases (Cory M. Simon 2016) para así determinar la diferencia entre la adsorción de los componentes puros frente a la adsorción de una mezcla de gases binarios. La selectividad CO₂/N₂ fue calculada de acuerdo a la Ecuación 4.1.

$$S = \frac{x_1 y_2}{x_2 y_1} \quad (\text{Ec.4.1})$$

Donde y e x son las fracciones molares de los componentes en la fase gas y en la fase adsorbida, respectivamente.

4.3 Resultados y discusión

El contenido de humedad de fly ash fue de 0,82%, para bottom ash fue de 1,41% y para peat ash fue de 1,85%. La Tabla 4.1 muestra las propiedades texturales de las tres muestras de cenizas. Peat ash y bottom ash registran similar área superficial siendo un 21% mayor el área específica de peat ash. La relación microporosidad por volumen de poro arrojó que bottom ash registra un 22% de microporos, peat ash un 4,6% y fly ash un 3,5%. De este modo, el área específica de bottom ash está compuesta por 2,64 m²/g de microporos y 9,36 m²/g de mesoporos. Peat ash contiene 0,69 m²/g de microporos y 14,31 m²/g de

mesoporos. El área específica de fly ash está compuesta de 0,18 m²/g de microporos y 4,83 m²/g de mesoporos.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de las cenizas

	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Size (nm)
Fly ash	5,0	0,00024	0,007	5,6
Bottom ash	12,0	0,00200	0,009	3,0
Peat ash	15,2	0,00186	0,041	10,7

Con respecto al tamaño de poro de las cenizas estudiadas, la clasificación de IUPAC las define como sólidos mesoporosos encontrándose en el rango de 2 a 50 nm. El mecanismo de transporte interno predominante en los mesoporos corresponde a interacciones fluido-fluido en vez de las interacciones entre el gas y la superficie del poro (Wilcox 2012).

En estudios anteriores se verificó la presencia de óxidos alcalinos en los tres tipos de cenizas(Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016)

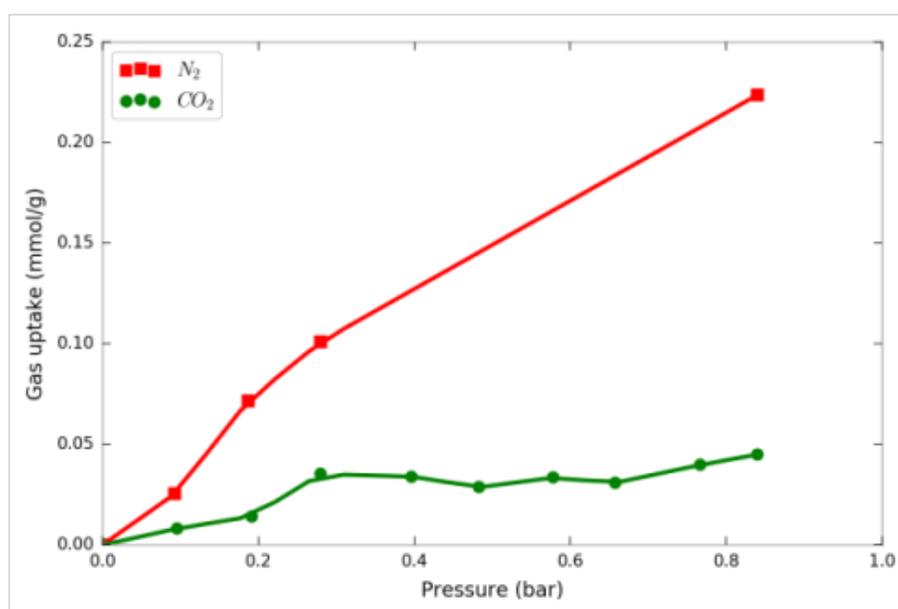


Figura 4.1: Isotermas de adsorción componentes puros CO₂ y N₂ en fly ash

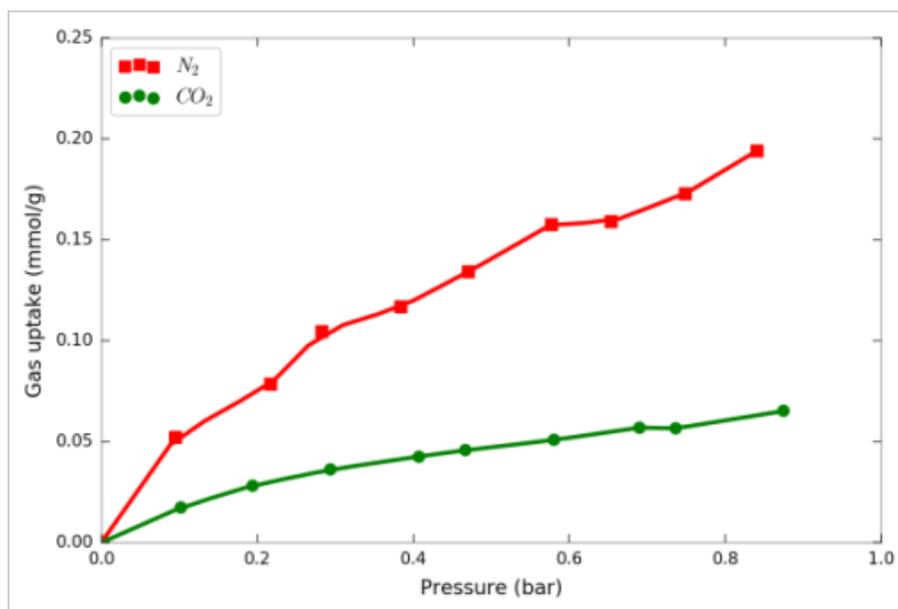


Figura 4.2: Isotermas de adsorción componentes puros CO₂ y N₂ en bottom ash

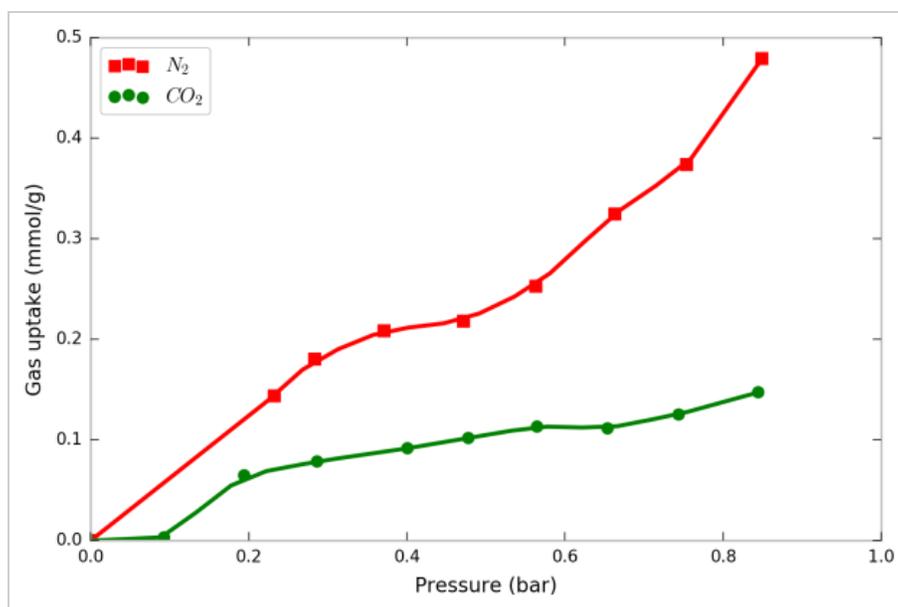


Figura 4.3: Isotermas de adsorción componentes puros CO₂ y N₂ en peat ash

La Figura 4.1, Figura 4.2 y Figura 4.3, muestran las isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ para fly ash, bottom ash y peat ash respectivamente, obtenidas a 25°C entre 0 y 1 bar luego de desgasificar las muestras a temperatura ambiente.

Las isothermas de adsorción de CO₂ y N₂ de fly ash y bottom ash (Figura 4.1 y Figura 4.2) corresponden según la clasificación de IUPAC a isothermas tipo I, considerando el rango de presión de 0 a 1 bar. Esta isoterma reversible es obtenida cuando la adsorción forma una monocapa o muy pocas capas moleculares en la superficie del material adsorbente (Wilcox 2012). Este comportamiento es característico de los materiales microporosos. Por su parte, peat ash exhibe una isoterma de adsorción de CO₂ tipo I y la isoterma de adsorción de N₂ tipo II según la clasificación de IUPAC. La isoterma tipo II es típica de adsorbentes macroporosos en donde hay adsorción en multicapas (Wilcox 2012).

De las isothermas de componentes puros (Figura 4.1, Figura 4.2 y Figura 4.3), se observa una mayor capacidad de adsorción de CO₂ en peat ash. Análogamente, peat ash también logra mayor adsorción de N₂. fly ash y bottom ash presentan capacidades de adsorción similares en CO₂ y N₂. La mayor capacidad de adsorción de peat ash se puede deber a que este material presenta una superficie específica ligeramente mayor a bottom ash y mayor a fly ash.

Todos los cálculos de IAST fueron realizados usando las isothermas de componentes puros obtenidas después de desgasificar las muestras a temperatura ambiente.

Figura 4.5 y Figura 4.6 muestra la comparación de las isothermas de los componentes puros y las isothermas de las mezclas equimolares CO₂/N₂ calculadas por IAST de fly ash, bottom ash y peat ash respectivamente. El propósito de los cálculos por IAST es determinar la diferencia entre la adsorción de los componentes puros frente a la adsorción de una mezcla de gases binarios.

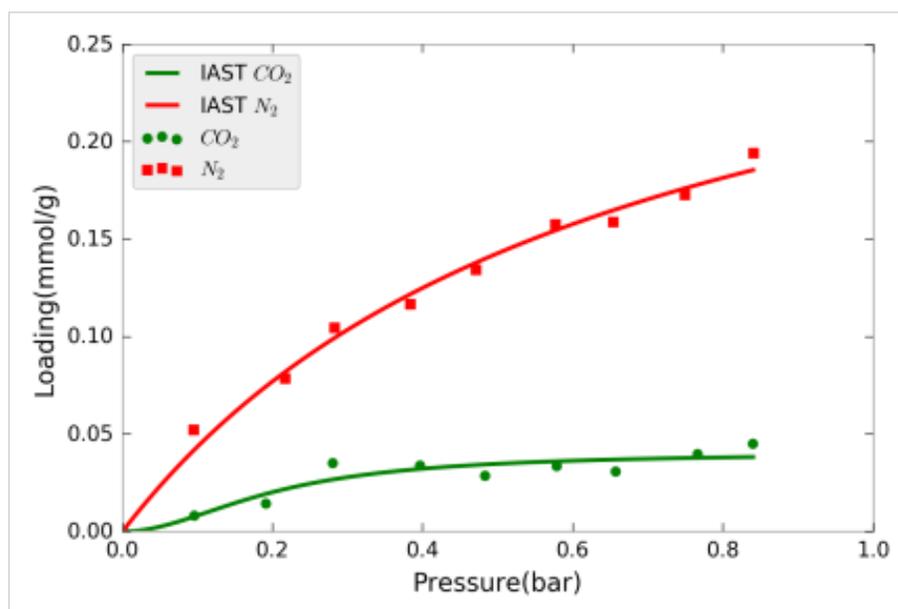


Figura 4.4: Isotermas de adsorción componentes puros CO_2 y N_2 e Isoterma IAST de la mezcla de gases a 25°C en fly ash

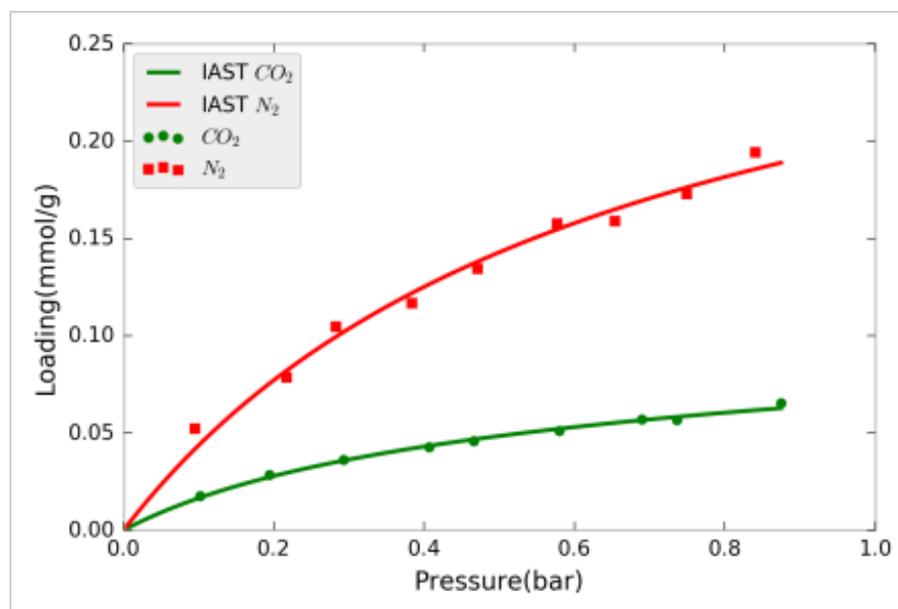


Figura 4.5: Isotermas de adsorción componentes puros CO_2 y N_2 e Isoterma IAST de la mezcla de gases a 25°C en bottom ash

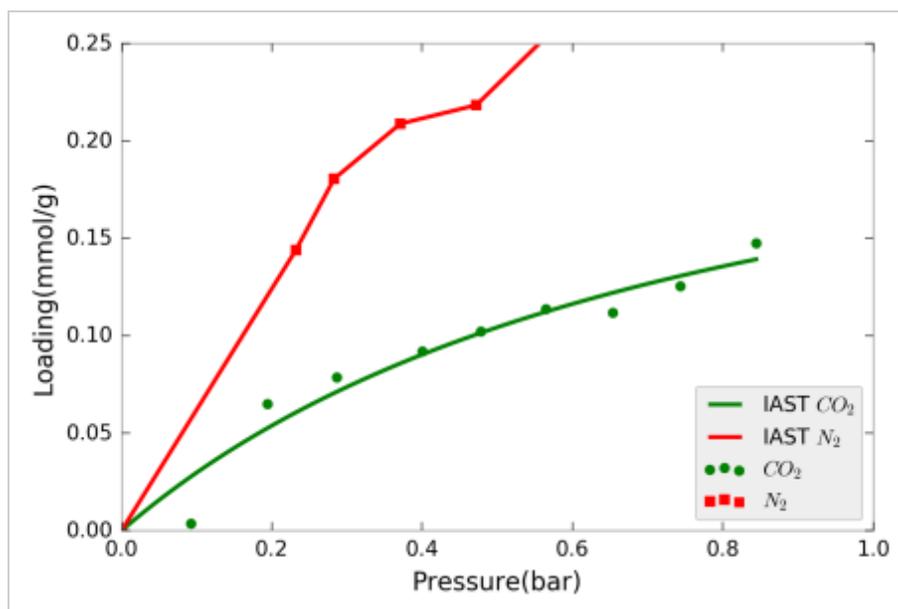


Figura 4.6: Isotherma de adsorción compontes puros CO_2 y N_2 e Isotherma IAST de la mezcla de gases a $25^\circ C$ en peat ash

En las Figura 4.4, Figura 4.5 y Figura 4.6, se observa que no hay diferencia significativa entre las isothermas de CO_2 y N_2 de componentes puros y la isotherma IAST de la mezcla de gases en los tres tipos de ceniza. Esto quiere decir que el mecanismo de adsorción de CO_2 no es afectado por la presencia de N_2 (McEwen, Hayman et al. 2013).

La Figura 4.7 muestra la selectividad de fly ash, bottom ash y peat ash para CO_2 sobre N_2 en una mezcla (CO_2/N_2) en la cual se incrementa la fracción molar de N_2 a $25^\circ C$, reflejando que la selectividad del CO_2 es afectada al incrementar la fracción molar del N_2 en la fase bulk en todas las muestras de cenizas.

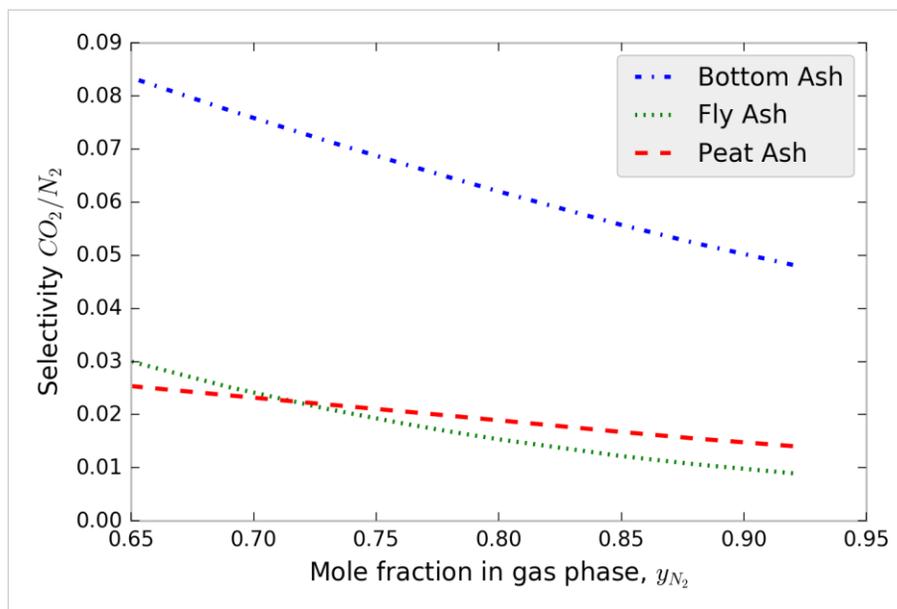


Figura 4.7: Predicción de la selectividad de CO_2 a 1 bar y $25^\circ C$ en fly ash, bottom ash y peat ash cuando aumenta la fracción molar de N_2 en la mezcla binaria CO_2/N_2

Bottom ash exhibe la mayor selectividad de CO_2 en comparación a las otras dos muestras de cenizas, disminuyendo a medida que aumenta la fracción molar de N_2 en la mezcla binaria (0,083 a 0,050). Peat ash presenta valores de selectividad entre 0,025 y 0,020, observándose un leve descenso, lo que indicaría cierta independencia frente al aumento de la fracción molar de N_2 en la mezcla.

Si se compara con una típica mezcla de gas proveniente de un proceso de generación de energía en base a combustibles fósiles (85% v/v de N_2 y 15% v/v CO_2 aproximadamente), bottom ash alcanzaría una selectividad CO_2/N_2 de 0,060, peat ash de 0,025 y fly ash de 0,016, verificándose que cada muestra de ceniza estudiada en condiciones ambientales presenta distintos mecanismos de adsorción (Lira-Zúñiga, Sáez-Navarrete et al. 2016).

Se han registrado mayores valores de selectividad de CO_2/N_2 (González, Plaza et al. 2013) en cáscaras de almendra y cuercos de aceituna, no obstante, estos sólidos han sido pre-tratados a $100^\circ C$ y activados antes de los ensayos de adsorción.

Los resultados indican que la adsorción competitiva de CO₂ sobre N₂ es afectada significativamente por la presencia de humedad en las tres muestras de cenizas, debido a que los sitios preferentes de adsorción de CO₂ como cationes y superficies defectuosas, podrían estar ocupados de preferencia por agua ya que esta tendría una mayor afinidad con los cationes de su superficie (McEwen, Hayman et al. 2013).

Por su parte, el tamaño característico de los poros de los materiales estudiados puede influir en la transferencia de masa y subsecuentemente en la adsorción de CO₂ en materiales micro y mesoporos en presencia de humedad (Wilcox 2012). En los microporos de las cenizas pueden existir constituyentes polares que podrían generar que las moléculas de agua permanezcan fuertemente unidas a la superficie, atrapadas por las fuerzas potenciales de pared pared. En poros de mayor tamaño, efectos capilares pueden dominar permitiendo que las moléculas de agua localizadas en la pared puedan desorberse al aumentar la temperatura.

En otras investigaciones, se han realizado pruebas de desgasificación a 25°C y luego a 200°C en carbón activado BPL (bituminous coal-based activated carbon material) y Zeolitas 13X. Los resultados de adsorción mostraron cambios sustanciales en la adsorción de CO₂ en Zeolitas 13X debido a su carácter hidrofílico y a su estructura iónica. Empleando carbón activado (BPL) como material adsorbente se obtuvo un leve aumento en la capacidad de adsorción (McEwen, Hayman et al. 2013), comprobándose que adsorbentes hidrofóbicos no presentan diferencias entre las isotermas de CO₂ obtenidas después de la desgasificación a 25 y 200 °C (McEwen, Hayman et al. 2013).

Por lo tanto, la menor selectividad de CO₂/N₂ registrada para los tres tipos de cenizas debe ser causada por la fuerte interacción entre las moléculas de agua con los sitios activos de

adsorción de CO₂. Un efecto que también podría predominar a raíz del contenido de humedad de las muestras de cenizas es que la molécula de CO₂ no alcanzó su mayor polarizabilidad ni su mayor momento cuadrupolar. Esto provocaría una menor interacción del CO₂ con la superficie de las cenizas respecto de una interacción más intensa con las moléculas de N₂ (Sanz 2012).

4.4 Conclusiones

En una mezcla de gases típica de un proceso de generación de energía fósil con un 15% v/v CO₂ y 85% v/v de N₂, bottom ash exhibe una mayor selectividad de CO₂/N₂ obteniendo un valor de 0,06 la cual disminuye en la medida que aumenta la fracción molar de N₂. Fly ash y peat ash presentan menor selectividad CO₂/N₂ que bottom ash, siendo 0,025 y 0,016 respectivamente. Sin embargo, la selectividad de CO₂ en peat ash presenta mayor independencia frente al aumento de la fracción molar de N₂ en la mezcla.

La presencia de humedad en las tres muestras de cenizas afectaría la adsorción selectiva de CO₂ y N₂, debido a que las moléculas de agua competirían directamente con los sitios activos de adsorción de CO₂ al tener fuertes interacciones con los cationes de los óxidos alcalinos que presentan las cenizas en su superficie.

5. CONCLUSIONES

Las cenizas de combustión de biomasa bottom ash y peat ash presentaron un área específica de 12,0 m²/g y 15,0 m²/g respectivamente, mientras que fly ash presentó un área específica de 5,0 m²/g. Bottom ash y peat ash están dentro del rango de área específica de adsorbentes como el carbón activado mesoporoso y las resinas.

El tamaño promedio de poro de todas las cenizas estudiadas corresponde según clasificación de IUPAC a sólidos mesoporosos identificándose como mecanismo predominante de transporte interno entre las moléculas de gas y las paredes internas del poro como difusión de Knudsen.

El mecanismo de adsorción de CO₂ identificado en las cenizas bottom ash y su forma pelletizada fue adsorción física, indicando una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ al aumentar la temperatura de adsorción.

En las cenizas fly ash predominó un mecanismo de adsorción química debido a que su capacidad de adsorción de CO₂ se incrementa al aumentar la temperatura de adsorción. Por otro lado, se evidenció una disminución significativa en la capacidad de adsorción de CO₂ de la forma pelletizada de la ceniza fly.

La máxima capacidad de adsorción de CO₂ de las cenizas bottom ash fue de 0,06 mmol/g mientras que su pellet fue de 0,07 mmol/g, este valor se logró a una temperatura de adsorción de 25°C.

La máxima capacidad de adsorción de CO₂ de las cenizas fly ash fue de 0,024 mmol/g registrada a una temperatura de adsorción de 100°C. A esta temperatura de adsorción el óxido alcalino K₂O predominante en la superficie en las cenizas fly ash reaccionaría con el CO₂.

Por su parte las cenizas peat ash, logró una capacidad de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente de 0,15 mmol/g.

Las cenizas bottom ash y peat ash lograron una importante capacidad de adsorción de CO₂ que, en conjunto con sus características físico, químicas y texturales y su reversibilidad, las hacen un potencial adsorbente de bajo costo de CO₂. Ambas muestras de cenizas presentan una capacidad de adsorción cercana a la del carbón en bruto y sobre la capacidad de adsorción que presenta un adsorbente comercial como la sílica mesoporosa (MCM-41).

Con respecto al estudio de la adsorción competitiva, en una mezcla de gases típica de un proceso de generación de energía fósil con un 15% v/v CO₂ y 85% v/v de N₂, bottom ash exhibe una mayor selectividad de CO₂/N₂ obteniendo un valor de 0,06 la cual disminuye en la medida que aumenta la fracción molar de N₂. Fly ash y peat ash presentan menor selectividad CO₂/N₂ que bottom ash, siendo 0,025 y 0,016 respectivamente. Sin embargo, la selectividad de CO₂ en peat ash presenta mayor independencia frente al aumento de la fracción molar de N₂ en la mezcla.

La presencia de humedad en las tres muestras de cenizas afectaría la adsorción selectiva de CO₂ y N₂, debido a que las moléculas de agua competirían directamente con los sitios activos de adsorción de CO₂ al tener fuertes interacciones con los cationes de los óxidos alcalinos que presentan las cenizas en su superficie.

BIBLIOGRAFIA

- ACAA. (2012). "Coal Combustion Products Survey." Retrieved november 11th 2013, from <http://www.aaa-usa.org/associations/8003/files/revisedFINAL2012CCPSurveyReport.pdf>.
- Ahmaruzzaman, M. (2010). "A review on the utilization of fly ash." *Progress in Energy and Combustion Science* **36**(3): 327-363.
- Arenillas, A., K. M. Smith, T. C. Drage and C. E. Snape (2005). "CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials." *Fuel* **84**(17): 2204-2210.
- Babel, S. and T. A. Kurniawan (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review." *Journal of Hazardous Materials* **97**(1-3): 219-243.
- Barrett, E. P. J., L. G.; Halenda, P. P. (1951). *Journal of the American Chemical Society* **73**: 373-380.
- Brunauer S, E. P., Teller E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers." *Journal of the American Chemical Society* **60** (309-319).
- Castañeda, J. (2012). *Estudio de las propiedades de transporte en materiales porosos mediante espectroscopía infrarrojo con transformada de fourier (FTIR)*. Tesis de magister en ciencias Universidad Nacional de Colombia.
- Cessford, N. F., N. A. Seaton and T. Düren (2012). "Evaluation of Ideal Adsorbed Solution Theory as a Tool for the Design of Metal–Organic Framework Materials." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**(13): 4911-4921.
- CIFES, M. d. E. (2017). "Biomasa." Retrieved January 2017, 2017, from <http://cifes.gob.cl/energias-sustentables/bioenergia/biomasa/>.
- CNA-SCHCS (2014). Pérdida por calcinación.
- Cory M. Simon, B. S., Maciej Haranczyk (2016). "pyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package." *Computer Physics Communications* **200**: 364-380.
- Chen - Hsiu Y., C.-H. H., Chung - Sung T. (2012). "A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption." *Aerosol and Air Quality Research* **12**: 745-769.
- Choi, S., J. H. Drese and C. W. Jones (2009). "Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources." *ChemSusChem* **2**(9): 796-854.
- D'Alessandro DM, S. B., Long JR. (2010). "Carbon dioxide capture: prospects for new materials." *Angew Chem Int Ed Engl.* **49**: 6058-6082.
- Dai, A. H. L. S. (2014). *Porous materials for carbon dioxide capture*. New York, Springer.
- de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, and v. d. H. J. C. P., A. and Osinga Th. J (1966). "The t-curve of multimolecular Nz-adsorption." *J. Colloid Interface Sci.* **21**: 405-414.
- De Wilde, T., J. Mertens, P. Spanoghe, J. Ryckeboer, P. Jaeken and D. Springael (2008). "Sorption kinetics and its effects on retention and leaching." *Chemosphere* **72**(3): 509-516.
- ECOBA. (2007). "Coala Combustion Product. Production and Survey." Retrieved november 11th, 2013, from http://www.ecoba.com/evjm,media/EUROCOALASH/01_Feuerborn.pdf.
- Furukawa, H., N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi (2010). "Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks." *Science* **329**(5990): 424-428.

- Gerdemann, S. J., W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, L. R. Penner and H. Rush (2007). "Ex situ aqueous mineral carbonation." Environ Sci Technol **41**(7): 2587-2593.
- Gerdemann, S. J., W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, L. R. Penner and H. Rush (2007). "Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation." Environmental Science & Technology **41**(7): 2587-2593.
- González, A. S., M. G. Plaza, F. Rubiera and C. Pevida (2013). "Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture." Chemical Engineering Journal **230**: 456-465.
- Himeno, S., T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, K. Yajima and S. Yoshida (2007). "Synthesis and Permeation Properties of a DDR-Type Zeolite Membrane for Separation of CO₂/CH₄ Gaseous Mixtures." Industrial & Engineering Chemistry Research **46**(21): 6989-6997.
- Hind, A. R., S. K. Bhargava and S. C. Grocott (1999). "The surface chemistry of Bayer process solids: a review." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **146**(1-3): 359-374.
- Hollman, G. G., G. Steenbruggen and M. Janssen-Jurkovicova (1999). "A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash." Fuel **78**(10): 1225-1230.
- Hong, J.-K., H. Y. Jo and S.-T. Yun (2009). "Coal fly ash and synthetic coal fly ash aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions." Journal of Hazardous Materials **164**(1): 235-246.
- Huntzinger, D. N., J. S. Gierke, L. L. Sutter, S. K. Kawatra and T. C. Eisele (2009). "Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles." Journal of Hazardous Materials **168**(1): 31-37.
- IEA, I. E. A. (2010) "World: Share of total primary energy supply in 2008."
- Induambiente (2013). Lodos y Cenizas de papeleras servirán para estabilizar y fertilizar suelos. Induambiente. Chile: 126-137.
- Integrity, P. f. P. (2012). "'Renewable' biomass power cuts forests, pollutes the air, drains rivers, and worsens global warming " Retrieved november 17th 2016, from <http://www.pfpi.net/wp-content/uploads/2012/04/PFPI-biomass-factsheet.pdf>.
- IPCC and B. Metz (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- ISO 11465 International Organization for Standardization (1993). Soil quality. Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method. . Genève, Switzerland. **ISO 11465**: 3p.
- Konduru, N., P. Lindner and N. M. Assaf-Anid (2007). "Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X." AIChE Journal **53**(12): 3137-3143.
- Kurniawan, T. A., G. Y. S. Chan, W.-h. Lo and S. Babel (2006). "Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals." Science of The Total Environment **366**(2-3): 409-426.
- Lima, A. E. O., V. A. M. Gomes and S. M. P. Lucena (2015). "THEORETICAL STUDY OF CO₂:N₂ ADSORPTION IN FAUJASITE IMPREGNATED WITH MONOETHANOLAMINE." Brazilian Journal of Chemical Engineering **32**: 663-669.
- Lira-Zúñiga, S., C. Sáez-Navarrete, L. Rodríguez-Córdova, L. Herrera-Zeppelin and R. Herrera-Urbina (2016). "CO₂ adsorption on agricultural biomass combustion ashes." Maderas. Ciencia y tecnología **18**: 607-616.

- Liu, Q., A. Mace, Z. Bacsik, J. Sun, A. Laaksonen and N. Hedin (2010). "NaKA sorbents with high CO₂-over-N₂ selectivity and high capacity to adsorb CO₂." Chemical Communications **46**(25): 4502-4504.
- López-Antón, M. A., P. Abad-Valle, M. Díaz-Somoano, I. Suárez-Ruiz and M. R. Martínez-Tarazona (2009). "The influence of carbon particle type in fly ashes on mercury adsorption." Fuel **88**(7): 1194-1200.
- Lowell S., S. J. E., Thomas M., Thommes M. (2006). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer.
- Malik, A. and A. Thapliyal (2009). "Eco-friendly Fly Ash Utilization: Potential for Land Application." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **39**(4): 333-366.
- Maroto-Valer, M. M., Z. Tang and Y. Zhang (2005). "CO₂ capture by activated and impregnated anthracites." Fuel Processing Technology **86**(14-15): 1487-1502.
- Maroto-Valer., M., Z. Lu, Y. Zhang and Z. Tang (2008). "Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes." Waste Management **28**(11): 2320-2328.
- Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso (2006). Preface. Activated Carbon. Oxford, Elsevier Science Ltd: xv-xvi.
- McEwen, J., J.-D. Hayman and A. Ozgur Yazaydin (2013). "A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon." Chemical Physics **412**: 72-76.
- Mittal, A., R. Jain, J. Mittal and M. Shrivastava (2010). "ADSORPTIVE REMOVAL OF HAZARDOUS DYE QUINOLINE YELLOW FROM WASTEWATER USING COCONUT-HUSK AS POTENTIAL ADSORBENT." Fresenius Environmental Bulletin **19**(6): 1171-1179.
- Myers, A. L. and J. M. Prausnitz (1965). "Thermodynamics of mixed-gas adsorption." AIChE Journal **11**(1): 121-127.
- NASA. (2016). "Direct Measurement: 2005-Present." Retrieved January 2017, 2017, from <http://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>.
- Nascimento, M., P. S. M. Soares and V. P. de Souza (2009). "Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method." Fuel **88**(9): 1714-1719.
- Pachauri, R. (2007). Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4) IPCC.
- Pevida, C., M. G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera and J. J. Pis (2008). "Surface modification of activated carbons for CO₂ capture." Applied Surface Science **254**(22): 7165-7172.
- Rendek, E., G. Ducom and P. Germain (2006). "Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash." Journal of Hazardous Materials **128**(1): 73-79.
- Ríos R, C. A., C. D. Williams and C. L. Roberts (2009). "A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites." Fuel **88**(8): 1403-1416.
- Rochelle, G. T. (2009). "Amine Scrubbing for CO₂ Capture." Science **325**(5948): 1652-1654.
- Rodríguez-Córdova, L. A., C. A. Sáez-Navarrete, V. Ishanoglu, L. Herrera and R. Ginocchio (2016). "Tolerance of native Magellan fungi in peat to anthracene and n-dodecane for potential use in bioremediation." Ciencia e investigación agraria **43**: 85-93.

- Sáez-Navarrete, C., C. A. Gelmi, L. Reyes-Bozo and A. Godoy-Faúndez (2007). "An exploratory study of peat and sawdust as enhancers in the (bio)degradation of n-dodecane." Biodegradation **19**(4): 527-534.
- Samanta, A., A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta (2012). "Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review." Industrial & Engineering Chemistry Research **51**(4): 1438-1463.
- Sanz, A. (2012). Diseño de ciclos PSA para la captura de gases de combustión con adsorbentes comerciales. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- Sauerbrey (1959). Phys **155**: 266.
- Sayari, A. and Y. Belmabkhout (2010). "Stabilization of Amine-Containing CO₂ Adsorbents: Dramatic Effect of Water Vapor." Journal of the American Chemical Society **132**(18): 6312-6314.
- Sepulveda L., C. E., Fernandez K., Ralma C. (2004). "The application of magallanic peat for wastewater treatment: morphological characterization and decolorization." Afinidad **61**(511): 204-2011.
- Silvestre-Albero, J., A. Silvestre - Albero, M. E. Casco and F. Rodríguez Reinoso (2014). "Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂."
- Silvestre-Albero J., S.-A. A., Casco E., Rodríguez-Reinosa F. (2014). "Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂." Anales de Química **110**(1): 30-34.
- Stern, N. (2006). Stern Review on the Economics of Climate Change.
- Stolaroff, J. K., G. V. Lowry and D. W. Keith (2005). "Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration." Energy Conversion and Management **46**(5): 687-699.
- Torres-Fuchslocher C., V.-C. F. (2015). "Desing and efficiency of a small-sacale woochip furnace." Maderas: Ciencia Y Tecnología **17**(2): 355-364.
- Vassilev, S. V. (2005). "Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview." Energy & Fuels **19**(3): 1084-1098.
- Vassilev, S. V. and C. G. Vassileva (2005). "Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview." Energy & Fuels **19**(3): 1084-1098.
- Wang, M. and A. Lawal (2011). "Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review." Chemical Engineering Research and Design **89**(9): 1609-1624.
- Wilcox, J. (2012). Carbon Capture. New York, Springer.
- Xu, X., C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller and A. W. Scaroni (2002). "Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture." Energy & Fuels **16**(6): 1463-1469.
- Yang, H. Q., Z. H. Xu, M. H. Fan, A. E. Bland and R. R. Judkins (2007). "Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas." Journal of Hazardous Materials **146**(1-2): 1-11.
- Yue, M. B., Y. Chun, Y. Cao, X. Dong and J. H. Zhu (2006). "CO₂ Capture by As-Prepared SBA-15 with an Occluded Organic Template." Advanced Functional Materials **16**(13): 1717-1722.

