

UNIVERSIDAD DE GRANADA



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

**APROVECHAMIENTO DEL CHAR
OBTENIDO EN LA PIRÓLISIS DE
RESIDUOS PLÁSTICOS PARA LA
DEPURACIÓN DE EFLUENTES
GASEOSOS.**

TESIS DOCTORAL

presentada por

ANA ISABEL LIGERO CAMPO

Directores

Antonio Pérez Muñoz y Mónica Calero de Hoces

Granada, 2024

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Ana Isabel Ligeró Campo
ISBN: 978-84-1195-587-4
URI: <https://hdl.handle.net/10481/97587>

***“Como un río que fluye sin descanso,
así es mi trabajo y mi empeño.
Aunque encuentre piedras en mi camino,
con fuerza y determinación avanzo.”***

Este trabajo ha recibido financiación del proyecto PID2019-108826RB-I00/SRA (Agencia Estatal de Investigación)/10.13039/501100011033 y del proyecto B-RNM-78-UGR20 (FEDER/Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades).

AGRADECIMIENTOS

Después de muchos años alejada de la vida universitaria y de la actividad investigadora decidí asumir un nuevo reto que me ayudara a crecer como persona, que no ha sido otro que la realización de esta Tesis Doctoral. Han sido muchas las personas que me han ayudado a llevar a cabo este gran logro a lo largo de estos tres años de aventura y por ello quiero darles las “GRACIAS”

“Individualmente, somos una gota. Juntos, somos un océano” Ryunosuke Satoro

En primer lugar, quiero agradecer a mis tutores Antonio Pérez Muñoz y Mónica Calero de Hoces toda la ayuda, que ha sido mucha, orientación y consejo recibido a lo largo de la realización de esta Tesis Doctoral. He aprendido mucho de ellos y no solo a nivel académico. Son unos grandísimos profesionales y mejores personas y han sido un referente para mí durante todo este proceso.

También quiero dar las gracias a todo el grupo de investigación "Tecnologías de Valorización de Residuos y Procesos Catalíticos RNM-152", en especial a Gabriel Blázquez Gracia, M^a Ángeles Martín Lara, Rafael Rodríguez Solís y Mario Muñoz Batista por la ayuda y colaboración prestada, aportando su gran experiencia y saber hacer en esta investigación. No quiero olvidarme de Inés, Alejandra y Emilio que tantas veces me han ayudado en el laboratorio.

No puedo olvidarme de darle las gracias a mi compañero y amigo Raúl que muchas veces me animó a hacer un Doctorado, y que fue él quien me puso en contacto con el gran grupo de profesionales que me han ayudado a llevarlo a cabo.

Dicen que la familia no se elige, pero si me dieran a elegir una, sin duda escogería la que tengo, gracias por su apoyo y cariño. Sobre todo, quiero agradecer a mi madre, Elvira, que para mí ha sido, es y será un referente siempre, que con su capacidad de superación y resiliencia me ha enseñado que en la vida hay que ser luchadora, trabajadora y valiente. Sin ella no sería la mujer que soy hoy.

A la familia que he elegido, mis amigos, que siempre están a mi lado, en lo bueno, celebrándolo y en lo malo, apoyándome. En especial a Mónica que para mí es una hermana y que me recuerda siempre lo orgullosa que está de mí.

A mi hija, Elvira, que se ha hecho casi adulta durante estos tres años, de la que estoy muy orgullosa, y a la que también quiero dar un consejo: el esfuerzo y el trabajo te lleva a donde tienes que estar, y una vez allí todo cobra sentido.

Y la mención más especial es para mi pareja de vida, David, que siempre está a mi lado, me completa, me apoya, me alienta, me levanta cuando me caigo, me comprende, me hace la vida mucho más fácil, que me repite constantemente lo orgulloso que está de mí, y ha estado a mi lado en este proceso, como en tantos otros. Siempre puedo contar contigo. Gracias por tu paciencia y tus ánimos. Gracias por ser tú.

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se presenta una alternativa real al reciclado de los plásticos post-consumo contenidos en la fracción orgánico-resto de los residuos sólidos urbanos (RSU) de una planta de tratamiento situada en Alhendín, Granada. El objetivo es una valorización de estos residuos tal y como llegan a la planta eliminando así operaciones de pretratamiento como la separación por polímeros o el lavado necesario para un reciclado mecánico.

Para darle un valor añadido se planteó su reciclado químico mediante pirólisis. La técnica de pirólisis consiste en una degradación térmica del material, en ausencia de oxígeno, de la que se obtienen tres fracciones, gas, líquida y sólida. Las fracciones gaseosa y líquida están ampliamente estudiadas en la bibliografía y son usadas para la extracción de combustibles y productos químicos útiles para la industria. Sin embargo, la fracción sólida, que se trata de un residuo carbonoso, ha sido hasta hace relativamente poco un residuo más del proceso. Es, para esta fracción sólida, para la que esta investigación propone una vía valorización convirtiéndola en carbón activo para la depuración de corrientes de biogás, mediante la eliminación de CO₂, con el fin de la obtención de biometano, contribuyendo así a cerrar por completo el ciclo del carbón, y conseguir la neutralidad de climática de los plásticos.

La vía de valorización investigada en esta Tesis Doctoral pasa por:

- La investigación del proceso de pirólisis de los residuos plásticos, para establecer las mejores condiciones del proceso de cara a la obtención de una fracción sólida (char) óptima.
- La activación del char para la obtención de carbón activo (CA), analizando los diferentes métodos de activación y variables de operación con el fin de determinar las mejores condiciones de operación para la obtención del CA óptimo.
- El análisis de las condiciones de operación para un mayor rendimiento en proceso de adsorción de CO₂ en columna de lecho fijo y una mayor selectividad para la depuración de corrientes de biogás.

Para ello esta Tesis Doctoral se divide en introducción, metodología y resultados y discusión dividida en tres capítulos.

A lo largo de la introducción se hace un análisis del estado actual de los residuos plásticos, su producción y problemática y tecnologías de reciclado. Se analiza también el proceso de pirólisis, su fundamento, tipos y equipos utilizados, además de los productos de pirólisis que se obtienen, centrándose principalmente en la fracción sólida, su producción y usos. Seguidamente se analiza los tipos de procesos de activación de carbones, para convertirlos en materiales adsorbentes, y la aplicación de estos materiales, centrándose el estudio en la aplicación del char activado. Por último, se realiza un estudio del biogás y sus procesos de mejora, upgrading, concretando en el uso del char activado con esta finalidad.

RESUMEN

En el capítulo dedicado a metodología, se analiza las principales características del material plástico utilizado para los ensayos posteriores. Así mismo, se detallan los equipos utilizados para las pruebas de pirólisis, así como para los ensayos de adsorción y se describe en detalle toda la metodología seguida para la obtención del char activado y todas las pruebas de caracterización de los materiales obtenidos.

En capítulo dedicado a resultados y discusión, se ha dividido a su vez en tres subcapítulos correspondientes a las tres publicaciones realizadas en esta Tesis doctoral. Cada subcapítulo incluye un resumen en español del artículo publicado para facilitar la lectura y seguimiento de la Tesis y, a continuación, se incluye el artículo en inglés tal y como se ha enviado para su publicación.

Siguiendo los pasos marcados para la valorización del char en el primer subcapítulo se analizan las condiciones de operación de la pirólisis en un horno de laboratorio tubular utilizando una mezcla de residuos plásticos que se determinó una vez caracterizadas las balas de plásticos procedentes de la planta de tratamiento de residuos sólidos municipales, con composición similar en cantidad y tipología de polímeros. De los resultados obtenidos se seleccionó una temperatura de pirólisis óptima para la producción del char de 500 °C, cuyos rendimientos fueron: líquido 57,3 %, sólido (char) 6,2 % y gas 36,5 %.

El char obtenido del proceso de pirólisis se activó para la producción de adsorbentes mediante activación tanto física como química. La activación física se realizó con N₂ y CO₂, a diferentes temperaturas, 760, 800 y 840 °C y los ensayos de activación química se realizaron con agentes básicos, NaOH y KOH, a temperaturas desde 720 a 840 °C.

Para el análisis de la mejor alternativa de activación se realizaron ensayos de adsorción de CO₂ analizando la influencia del tipo de agente y de la temperatura de activación. Se realizaron ensayos de adsorción a temperaturas de activación entre 680 y 840 °C. Los resultados en los casos de char activado fueron mejores en todas las alternativas que el caso de char sin activar. Se determinó que el aumento de la temperatura de activación aumentaba la capacidad de adsorción hasta un valor moderado para luego disminuir. Otras variables analizadas fueron la relación char:agente, en la activación química. Los resultados obtenidos oscilaron entre 11,5 y 39,3 mg/g para activación física y entre 27,6 y 48,3 mg/g para la activación química, a las temperaturas de 680°C y 800 °C, respectivamente.

Tras la elección de la mejor alternativa de activación se analizó la influencia de la temperatura de adsorción. Para ello se realizaron ensayos de adsorción a 15, 30, 45 y 60 °C. Los resultados de capacidad de adsorción de CO₂ variaron entre 30,1 y 62,0 mg/g, siendo los mejores resultados a temperaturas inferiores.

También en este subcapítulo se caracterización de algunos de los carbones activados, viendo así la correlación entre sus propiedades químicas, físicas y texturales con la capacidad de adsorción exhibida. Para ello se usaron técnicas como DSC y FTIR, isothermas de adsorción de N₂ a 77 °C y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el segundo subcapítulo se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ del char activado en una columna de adsorción de lecho fijo a escala laboratorio, siguiendo el camino marcado como vía de valorización, es decir, el uso para la depuración de corrientes de biogás para la obtención de biometano. Para determinar las mejores condiciones de operación se llevó a cabo un diseño experimental, variando las condiciones de masa de relleno (1, 1,5 y 2 g), temperatura de adsorción (15, 30 y 45 °C) y concentración de CO₂ en la corriente de entrada (10, 25 y 40 %). Mediante el estudio estadístico a través de modelos neuro-borrosos, ANFIS, para dos niveles, alto y bajo y para las tres variables, se establecieron las condiciones de operación óptimas en base a la cantidad adsorbida (q_{CO_2}) y al porcentaje de eliminación (R) de CO₂. En todos los casos los valores de error relativo fueron inferiores al 5 % y la bondad del modelo de ajuste, R^2 , fue de 0,983 y 0,969 para q_{CO_2} y R respectivamente. Los mejores resultados fueron obtenidos a menores temperaturas y mayores concentraciones de CO₂ en la corriente de entrada, siendo la influencia de la altura de relleno menos determinante.

Finalmente, en el tercer subcapítulo se estudió la posibilidad de mejorar las propiedades como adsorbente del char activado mediante la adición de grupos nitrogenados usando urea, lo que se conoce como dopado. Para ello se activó de nuevo el char con dos variantes de dopado: en dos etapas con activación previa de char:KOH y una segunda etapa de activación con urea, y en una sola etapa con la activación de char, KOH y urea simultáneamente. A efectos comparativos se realizó un tercer dopado mediante una etapa de char y urea simultáneamente.

Seguidamente se hizo una caracterización completa del material mediante técnicas como XPS y ATR-FTIR, isothermas de adsorción de N₂ a 77 °C y CO₂ a 0 °C y microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM). Mediante esta caracterización se puso de manifiesto la superficie porosa desarrollada por las diferentes técnicas de activación, de hasta 500 m²/g para la muestra char-KOH, y se analizó la incorporación efectiva de nitrógeno a la estructura de los carbones porosos, con valores en torno 6 % en peso con una distribución homogénea para la muestra activada en dos etapas.

El siguiente paso fue el análisis del rendimiento de adsorción de CO₂ y CH₄ de las diferentes alternativas mediante isothermas de adsorción a 0 °C y 25 °C con variación de presión hasta los 100 Pa. Para el CO₂ se puso de manifiesto el efecto positivo de la incorporación de nitrógeno a la estructura del adsorbente y, que ambas alternativas, son perfectamente viables con resultados de valores de adsorción, q_{CO_2} , entre 67 y 62 mg CO₂/g. En el caso del CH₄ se puso de manifiesto que no existe gran diferencia entre unas alternativas y otras, por lo que se evidencia la poca influencia del nitrógeno incorporado en la adsorción de CH₄.

Por último, se realizaron ensayos de adsorción dinámica, en columna de relleno a escala laboratorio, en mezclas binarias de CO₂, CH₄ al 10%, 25 % y 45% con N₂ y mezclas CO₂:CH₄, 10:10, 25:25, y 40:40 siendo el resto N₂, con un biogás simulado con una composición de 55% de CH₄, 39 % de CO₂, 6 % de N₂ y trazas de O₂ y H₂S y con un biogás real a diferentes temperaturas (15, 30 y 45 °C). Para todos los casos los tiempos de ruptura de CO₂ fueron más elevados que para el caso de CH₄ lo que pone de manifiesto

RESUMEN

la preferencia en la adsorción del CO₂ y la posibilidad del uso del char activado para la depuración de biogás. Los valores de adsorción de CO₂, retención de CH₄ y selectividad a 15 °C oscilaron entre 49,5 y 43,0 mg/g, 11,7 y 11,8 mg/g y 2,2 y 1,8, para el caso de biogás real y se demostró el beneficio de funcionalizar el char activado con urea.

➤ Publicaciones en revistas:

Como se ha indicado anteriormente, de la presente Tesis Doctoral se han derivado las siguientes publicaciones en revistas de alto impacto indexadas en JRC (Journal Citation Reports).

Ligero, A., Calero, M., Martín-Lara, M. Á, Blázquez, G., Solís, R. R., & Pérez, A. (2023a). Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-recyclable plastic mixture from real urban residues. *Journal of CO₂ Utilization*, 73, 102517. doi:10.1016/j.jcou.2023.102517.

Ligero, A., Calero, M., Pérez, A., Solís, R. R., Muñoz-Batista, M. J., & Martín-Lara, M. Á. (2023b). Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture. *Process Safety and Environmental Protection*, 173, 558-566. doi:10.1016/j.psep.2023.03.041.

Ligero, A., Solís, R. R., Blázquez, G., Muñoz-Batista, M. J., Pérez, A., & Calero, M. (2024). On the cutting-edge of non-recyclable plastic waste valorization: From pyrolysis char to nitrogen-enriched activated carbon for landfill biogas upgrading. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112265. doi:10.1016/j.jece.2024.112265.

➤ Colaboraciones en otras publicaciones:

Además, durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, la doctoranda ha colaborado en las siguientes publicaciones.

Martín-Lara, M. A., Piñar, A., **Ligero, A.**, Blázquez, G., & Calero, M. (2021). Characterization and use of char produced from pyrolysis of post-consumer mixed plastic waste. *Water*, 13(9) doi:10.3390/w13091188.

Pérez-Huertas, S., Calero, M., **Ligero, A.**, Pérez, A., Terpiłowski, K., & Martín-Lara, M. A. (2023). On the use of plastic precursors for preparation of activated carbons and their evaluation in CO₂ capture for biogas upgrading: A review. *Waste Management*, 161, 116-141. doi:10.1016/j.wasman.2023.02.022.

Solís, R. R., Martín-Lara, M. Á, **Ligero, A.**, Balbís, J., Blázquez, G., & Calero, M. (2022). Revalorizing a pyrolytic char residue from post-consumer plastics into activated carbon for the adsorption of lead in water. *Applied Sciences*, 12(16) doi:10.3390/app12168032.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Son muchas las utilidades que tiene el plástico en nuestra vida, facilitándonos nuestro día a día, desde beber agua limpia y mantener alimentos frescos, hasta formar parte de utensilios y aparatos cotidianos como componentes de nuestros teléfonos, coches, materiales de construcción, textiles, entre otros muchos. Son versátiles duraderos e increíblemente adaptables y, durante el último siglo, los plásticos han ofrecido soluciones innovadoras a las necesidades en permanente evolución de la sociedad. Sin embargo, no podremos obtener todo su potencial sin abordar el gran problema que plantean en cuanto a su reciclaje y eliminación en el medio ambiente.

La industria del plástico es vital para la economía europea y su plan de recuperación. Juntos, los productores de materias primas, los transformadores y recicladores de plásticos y los fabricantes de maquinaria, representan una cadena de valor que emplea a más de 1,5 millones de personas en Europa, a través de más de 53.000 empresas, la mayoría de ellas pymes, que operan en todos los países europeos. En 2022, estas empresas crearon un volumen de negocios de más de 400.000 millones de euros.

Sin embargo, no hay que olvidar el importante y preocupante problema que generan los residuos plásticos. En 2022 se recogieron en Europa 29,5 millones de toneladas de residuos plásticos, de los cuales 15 millones de toneladas se recogieron en la fracción mixta de residuos, y de esta el 57 % se destinaron a recuperación energética, 5 % fueron reciclados y 38 % acabaron en vertederos. Todo esto supone que unas 11,21 millones de toneladas que actualmente son desechadas son susceptibles de recuperarse y reciclarse.

Es, para esta fracción de plástico que llega al vertedero, para la que esta Tesis plantea soluciones de reutilización convirtiéndolo en un material de alto valor y cerrando así el ciclo de este material, contribuyendo al reto planteado por la Unión Europea recogido en el plan estratégico para los plásticos dentro de la Economía Circular, cuyo objetivo es cero depósitos de plásticos en vertederos.

Para reciclado de estos plásticos contenidos en la fracción mixta de RSU la pirólisis plantea una solución prometedora como forma de reciclado químico, frente al reciclado mecánico. La pirólisis consiste en una degradación térmica del material, en ausencia de oxígeno, mediante la cual se obtienen tres fracciones: gas, líquida y sólida. La fracción gaseosa que se obtienen mediante pirólisis puede contener compuestos como monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno, metano, etano, agua, entre otros. La fracción líquida puede contener alcoholes, compuestos aromáticos, alcanos y alquenos, entre otros. La fase sólida, char, es un residuo carbonoso con gran cantidad de carbón, además de otros compuestos como hidrógeno, nitrógeno u oxígeno. Las tres fracciones son valorizables y pueden tener interés.

En esta Tesis se aborda el reciclaje químico de una gran fracción de los plásticos mixtos post-consumo no reciclables presente en los residuos sólidos urbanos (RSU). En

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

concreto, la investigación se centra en la fracción sólida de forma que combinando rutas químicas para producir productos químicos valiosos, pretende evaluar el desempeño de materiales de carbono derivados del char obtenido en el proceso de pirólisis para aplicaciones de alto valor. Por lo tanto, se pretende mejorar las propiedades del char para desarrollar nuevos materiales de carbono de bajo costo como material de partida para obtener un carbón activo, capaz de adsorber de forma selectiva el CO_2 de las corrientes de biogás que se generan en las propias plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos. De forma que este gas, limpio de CO_2 y rico en metano, se pueda utilizar como combustible para otros procesos en la propia planta o para la movilidad de los vehículos de recogida de los propios residuos.

Para la consecución de este objetivo general, se han planteados los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de una metodología experimental, a escala laboratorio y semi-piloto, que permita llevar a cabo experimentos para evaluar distintas condiciones de operación en la activación del residuo carbonoso.
- Caracterización de las muestras de partida para la identificación de todas las propiedades físicas y/o químicas que son necesarias para su aplicación posterior.
- Elección del mejor método de activación para la obtención del carbón activo a partir del char de pirólisis, probando diferentes métodos de activación, térmica aplicando temperatura, física con CO_2 o activación química usando NaOH y KOH , a diferentes temperaturas.
- Caracterización del carbono activo y la identificación de todas las propiedades físicas y/o químicas que son necesarias para su aplicación posterior.
- Estudio del efecto de las condiciones de operación de activación en el rendimiento de adsorción en cuanto a CO_2 se refiere de los carbones activos obtenidos, como punto de partida para elegir una alternativa para su aplicación posterior. Realizando ensayos de adsorción de CO_2 con diferentes condiciones de operación a escala laboratorio utilizando una columna de relleno, para determinar cuál es la mejor opción de todas las planteadas inicialmente a la hora de conseguir un carbón activo con las mejores propiedades para la adsorción de CO_2 .
- Estudio de las condiciones de operación, altura de relleno, temperatura de adsorción y concentración de CO_2 , en la corriente de entrada, de la alternativa elegida, para obtener el mejor rendimiento en cuanto a adsorción en cantidad y selectividad de CO_2 frente a CH_4 en corrientes de biogás.
- Estudio de la mejora de propiedades del char activado mediante dopado con urea y las condiciones de operación, temperatura de adsorción y concentración de CO_2 , para obtener el mejor rendimiento en cuanto a adsorción en cantidad y selectividad de CO_2 frente a CH_4 en corrientes de biogás.

ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Situación actual de los plásticos y sus residuos.....	1
1.1.1. Tecnologías de reciclado de plásticos.....	12
1.1.1.1. Técnicas de reciclado mecánico.....	13
1.1.1.2. Técnica de reciclado químico.....	15
1.1.2. Reciclabilidad de los plásticos.....	20
1.1.3. Problemática del reciclado de plásticos.....	21
1.2. Pirólisis de residuos plásticos.....	23
1.2.1. Fundamento de la pirólisis.....	24
1.2.2. Tipos de pirólisis.....	25
1.2.3. Productos de la pirólisis.....	26
1.2.4. Condiciones de operación.....	26
1.2.4.1. Materiales de partida.....	26
1.2.4.2. Temperatura de operación.....	27
1.2.4.3. Velocidad de calentamiento y tiempo de residencia.....	28
1.2.4.4. Equipos utilizados en la pirólisis.....	28
1.2.4.5. Uso de catalizadores.....	30
1.2.5. Técnicas innovadoras de pirólisis.....	30
1.2.5.1. Pirólisis bajo presión.....	30
1.2.5.2. Pirólisis asistida por microondas.....	31
1.2.6. Producción de char.....	31

ÍNDICE

1.3. Aplicaciones del char derivado de la pirólisis de residuos plásticos....	39
1.3.1. Definición y características de char.....	39
1.3.2. Aplicaciones como combustible.....	42
1.3.3. Aplicaciones en Ingeniería de materiales.....	43
1.3.4. Aplicaciones en producción de compuestos.....	43
1.3.5. Otras aplicaciones.....	43
1.3.6. Preparación de materiales carbonosos para su uso como adsorbentes.....	44
1.3.6.1. Activación física.....	45
1.3.6.2. Activación química.....	51
1.3.7. Aplicación como materiales adsorbentes.....	66
1.3.7.1. Otras aplicaciones como adsorbentes del carbón activo procedentes de pirólisis de char de residuos plásticos.....	66
1.3.7.2. Propiedades como adsorbente de CO ₂ de los carbones obtenidos por activación del char de pirólisis de residuos plásticos.....	67
1.3.7.3. Aplicación de carbones activados para la mejora de biogás.....	72
1.4 Biogás y biometano.....	74
1.4.1. Biogás.....	74
1.4.2. Purificación de biogás para la obtención de biometano.....	77
1.4.3. Producción de Biogás y biometano.....	82
1.4.4. Aplicación del char a la purificación de biogás.....	86
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	91
2.1. Materiales y métodos para el material nativo.....	91
2.1.1. Caracterización del material nativo.....	92
2.1.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	93

2.1.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	95
2.1.1.3. Contenido en cenizas.....	95
2.1.2. Caracterización de materiales nativos.....	97
2.1.2.1. Análisis FTIR.....	98
2.1.2.2. Calorimetría diferencias de barrido DSC.....	101
2.1.2.3. Contenido en cenizas.....	104
2.2. Materiales y métodos del proceso de pirólisis.....	105
2.3. Materiales y métodos para la activación del char.....	106
2.3.1. Activación física.....	106
2.3.2. Activación química.....	106
2.3.3. Activación química y dopado con nitrógeno.....	110
2.4. Materiales y métodos para la elección de la mejor alternativa de activación.....	111
2.4.1. Elección de la mejor alternativa de activación.....	111
2.4.2. Elección de la temperatura de adsorción.....	112
2.5. Materiales y métodos para la caracterización de los CA preparados.....	113
2.5.1. Caracterización de CA preparados con solo activación química.....	113
2.5.1.1. Caracterización química.....	113
2.5.1.1.1. Análisis elemental.....	113
2.5.1.1.2. Análisis inmediato.....	113
2.5.1.1.3. Determinación de grupos funcionales superficiales.....	114
2.5.1.2. Caracterización textural.....	114
2.5.1.2.1. Isotermas de adsorción N ₂ 77 K.....	114

ÍNDICE

2.5.1.2.2. Morfología.....	117
2.5.2. Caracterización de CA preparados con activación química y posterior dopado con urea.....	118
2.5.2.1. Caracterización química.....	118
2.5.2.1.1. Análisis elemental.....	118
2.5.2.1.2. Composición química superficial.....	118
2.5.2.1.3. Determinación de grupos funcionales superficiales	119
2.5.2.2. Caracterización textural.....	119
2.5.2.2.1. Isotermas de adsorción N ₂ 77 K.....	119
2.5.2.2.2. Isotermas de adsorción CO ₂ a 0 °C.....	120
2.5.2.2.3. Morfología.....	121
2.6. Materiales y métodos para la adsorción de CO ₂ en columna de lecho fijo del carbón activado químicamente.....	122
2.6.1. Montaje experimental.....	122
2.6.2. Ensayos de adsorción: diseño de experimentos.....	122
2.6.3. Ajuste curvas de ruptura.....	123
2.6.3.1. Modelo de Thomas.....	125
2.6.3.2. Modelo de Yoon-Nelson.....	125
2.6.3.3. Modelo de Bohart-Adams.....	125
2.6.3.4. Modelo de Clark.....	126
2.6.3.5. Modelo de dosis-respuesta.....	126
2.6.4. Optimización de las condiciones de operación.....	127
2.7. Materiales y métodos para la adsorción de CH ₄ y evaluación de la selectividad, del carbón activo dopado con nitrógeno, CH ₄ -CO ₂ en columna de lecho fijo.....	129

2.7.1. Isotermas de CO ₂ y CH ₄	129
2.7.2. Ajuste curvas de ruptura.....	129
2.7.3. Cálculo de selectividad.....	129
2.7.3.1. Ley de Henry.....	129
2.7.3.2. Teoría de la solución adsorbida a presión total (IAST).....	130
2.7.4. Calor isostérico de adsorción.....	130
2.7.5. Ensayos dinámicos de adsorción en columna de lecho fijo.....	131
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	135
3.1. Carbón activado de bajo coste procedente de la pirólisis de residuos plásticos y su aplicación en la captura de CO ₂	135
3.2. Adsorción de CO ₂ en lecho fijos sobre carbón activado procedente de la pirólisis de una mezcla de plásticos no reciclables procedentes de residuos sólidos urbanos reales.....	159
3.3. A la vanguardia de la valoración de residuos plásticos no reciclables: del carbón de pirólisis al carbón activado enriquecido con nitrógeno para la mejora del biogás de los vertederos.....	187
4. CONCLUSIONES.....	225
5. BIBLIOGRAFÍA.....	229

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación actual de los plásticos y sus residuos

A lo largo de la historia el hombre ha evolucionado para adaptarse a los diferentes retos que la propia vida le ha impuesto. En su evolución una constante importante ha sido la búsqueda continua de materiales para poder satisfacer las nuevas necesidades que han ido surgiendo. El plástico ha sido una gran respuesta a esa búsqueda siendo unos de los materiales que más han contribuido, durante el último siglo, a ofrecer soluciones innovadoras a las necesidades que ha requerido la evolución de la sociedad proporcionando avances en muchos campos, no solo a nivel doméstico, sino también a nivel industrial desde la agricultura hasta la industria aeroespacial, pasando por la industria agroalimentaria, automoción, medicina, ocio, etc. Se trata de un material versátil, duradero e increíblemente adaptable.

El plástico es un polímero, constituido por unidades más pequeñas llamadas monómeros. El termino proviene del griego «plastikos» que significa que se puede moldear. Se refiere a la maleabilidad, o plasticidad del material durante la fabricación, lo que permite fundirlo, prensarlo o extrusionarlo.

El plástico como tal no existe en la naturaleza, su evolución comienza por polímeros naturales como la seda, el algodón, la lana, la laca o el caucho, que son materiales naturales con propiedades plásticas intrínsecas. Algunos de estos, como el caucho o la nitrocelulosa, fueron posteriormente modificados químicamente obteniéndose así los primeros plásticos y más tarde se pasó a la síntesis de nuevos polímeros, plásticos modernos.

En la Figura 1.1.1 se muestra un breve repaso a los acontecimientos que han contribuido a la evolución del plástico como uno de los grandes materiales desarrollados a nivel tecnológico.

Los plásticos actualmente son en su mayoría derivados del petróleo que se refina separándose fracciones que son mezclas de hidrocarburos, una de ellas es la nafta y es el compuesto del cual se obtienen los plásticos. Los procesos para fabricar el plástico son la polimerización y la policondensación, a través de los cuales los monómeros se unen para formar cadenas más largas de polímeros, cada uno con propiedades diferentes según el monómero del que están formado.

Los plásticos se pueden clasificar principalmente en dos familias de polímeros:

- Termoplásticos: son moldeables cuando se calientan y rígidos cuando se enfrían. Algunos ejemplos son el polipropileno (PP), poliestireno (PS), o polietileno (PE).
- Termoestables: una vez moldeados no se ablandan. Ejemplos de este tipo de plástico son el poliuretano (PUR) y el epóxido (EP).

En la Tabla 1.1.1 se pueden ver los distintos tipos de plásticos propiedades y aplicaciones.

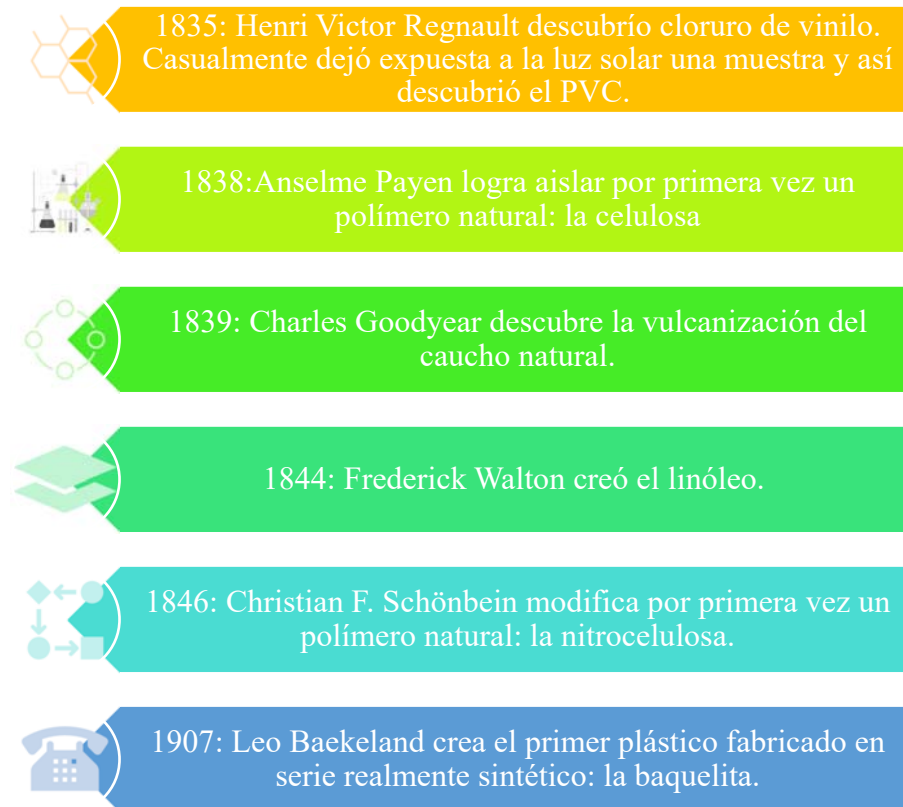


Figura 1.1.1: Breve repaso a los acontecimientos que han contribuido a la evolución del plástico (Plastics Europe, UBUInvetiga).

Tabla 1.1.1: Tipos de plásticos, propiedades y aplicaciones. (Fuente: Plastics Europe 2024).

Tipo de plástico	Propiedades	Ejemplos	Aplicaciones
Bioplástico	Fabricados a partir de recursos naturales muy variados según material de partida	Bio-PE Bio-PET Bio-PVC	Envases Sector textil
Biodegradables	Se degradan en agua, CO ₂ y biomasa. Espumables, Extrusionables Moldeables	Bioplásticos Plásticos con aditivos biodegradables	Sector agrícola. Envasado alimentos

Tipo de plástico	Propiedades	Ejemplos	Aplicaciones
Resina epoxi	Cambios de estado físico. Gran adhesión. Resistencia a sustancias químicas, Excelentes propiedades mecánicas, Aislamiento eléctrico	Resina epoxi	Revestimientos Adhesivos Electricidad y electrónica Aplicaciones aeroespaciales y marinas.
Técnicos	Resistentes al calor Productos químicos Impacto Fuego	PS PC PMMA	Transporte Electricidad Construcción Revestimientos
Poliestireno expandido	Ligereza Fuerza Durabilidad Aislamiento Amortiguación	EPS	Aislamiento térmico y acústico Protección productos frágiles Casco Envasado de alimentos a temperatura fría o caliente.
Fluoropolímeros	Inerte a casi todas las sustancias químicas Retardo de llama Baja fricción Antiadherencia	PTFE	Retardantes de llama Envases de batería Aplicaciones biomédicas Rodamientos
Poliolefinas	Resistente a la temperatura Fuerza tensora Resistencia al impacto	LDPE LLDPE HDPE PP	Film, bolsas, contenedores, botellas Envases para alimentos Utensilios cocina Maletas
Poliestireno	Termo moldeable Espumable	PS	Envase y embalaje Electrodomésticos Construcción Medicina
Poliuretanos	Flexible Duradero Adaptabilidad Regula la temperatura	PUR	Aislamiento Mobiliario Automoción Calzado

Tipo de plástico	Propiedades	Ejemplos	Aplicaciones
Policloruro de vinilo	Duradero Ligero Resistente al fuego. Aislante Baja permeabilidad	PVC	Construcción Revestimientos Envases Automoción Medicina

Bio-PE (bio-polietileno), Bio-PET (bio-tereftalato polietileno), Bio-PVC (bio-cloruro de polivinilo), PS (poliestireno), PC (policarbonato), PMMA (polímero termoplástico), EPS (poliestireno expandido), PTFE (politetrafluoroetileno), LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) HDPE (polietileno de alta densidad), PP (polipropileno), PS (poliestireno), PUR (poliuretano), PVC (cloruro de polivinilo).

Las gran versatilidad y opciones de uso de los plásticos justifica el aumento en su producción en los últimos años.

A continuación, en la Figura 1.1.2, se muestra la evolución de la producción de plásticos en el mundo.

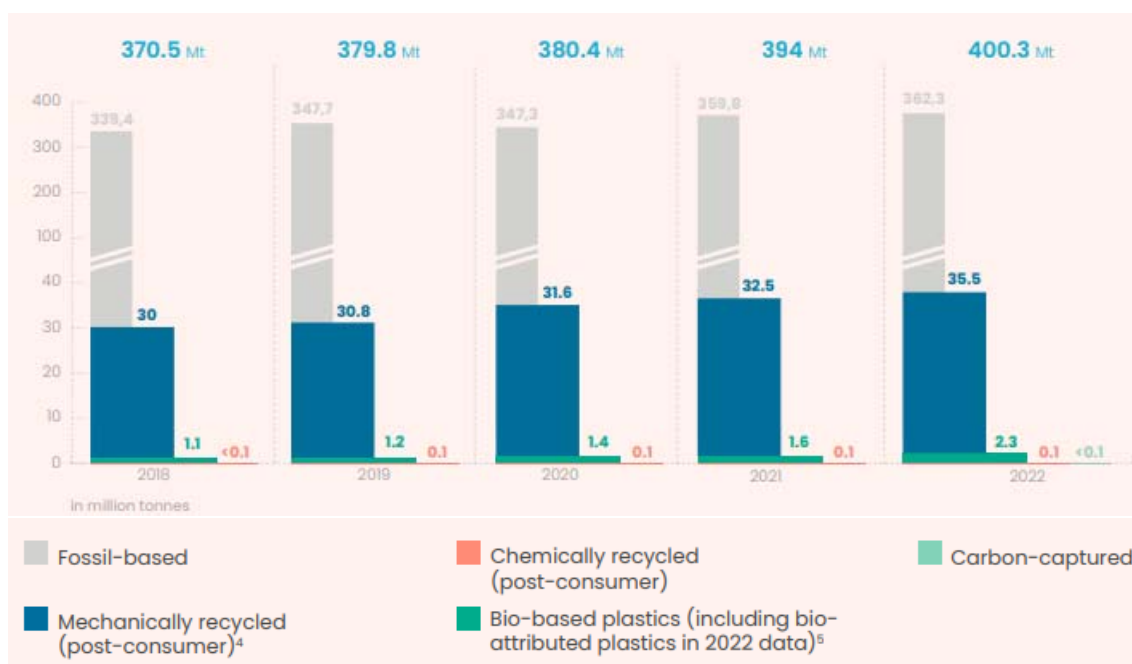


Figura 1.1.2: Producción mundial de plásticos (Mt: millones de toneladas) (Fuente: Plastics the facts 2023).

Como se puede observar en la figura existe un paréntesis en la producción de plásticos en el mundo debido a la situación provocada por la COVID-19, de manera que esos años las producciones se han mantenido, pero superado este periodo el aumento en la producción ha sido de en torno al 4%, llegando en 2021 a 390,7 millones de toneladas.

Los mayores productores de plástico a nivel mundial son China, con una cuota de producción de 32%, seguida por América del norte con un 18 % y Europa con un 15% (Figura 1.1.3).

Los plásticos con origen fósil representan más del 90 % de la producción, siendo el PP el más producido con un 18,8 % de mercado.

En el caso de Europa la industria del plástico está formada por 53.150 empresas entre fabricantes, transformadores, recicladores y fabricantes de maquinaria, genera 1,5 millones de empleos y tiene un volumen de negocio de 400.000 millones de €. La producción de plástico en Europa se puede observar en las Figuras 1.1.4 y 1.1.5.

En el caso europeo la influencia de la COVID-19 es aún más notable, puesto que se ve una disminución en la producción en los años 2019 y 2020, para luego aumentar un 5,4% en el año 2021. Las políticas europeas, entre ellas empleo de plásticos de un solo uso, ha ocasionado una disminución en su consumo en 2022 con respecto a 2021 del 3,5%.



Figura 1.1.3: Distribución de la producción de plástico mundial en 2022: Por tipo de plástico. (Fuente: Plastics the facts 2023)

En Europa la utilización de plásticos de origen fósil supone un 80,4 %, con el PP a la cabeza, con lo que el uso de plásticos reciclados y biodegradables aumenta con respecto a la tendencia mundial. Esta tendencia deriva del propósito de la UE enmarcada en el Plan de Acción de Economía Circular del Pacto Verde Europeo (Eurostat. (agosto 12, 2022)), que fomenta prevenir el desperdicio de envases, impulsar la reutilización y hacer que todos los envases sean reciclables para 2030.

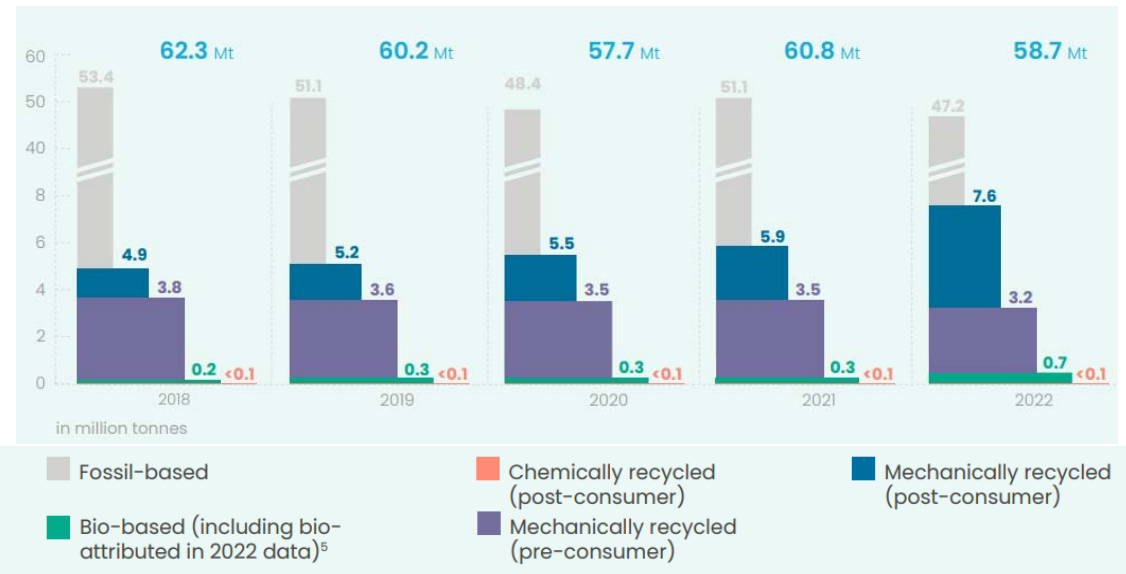


Figura 1.1.4: Producción de plásticos en Europa (EU27+3) (Fuente: Plastics the facts 2023).

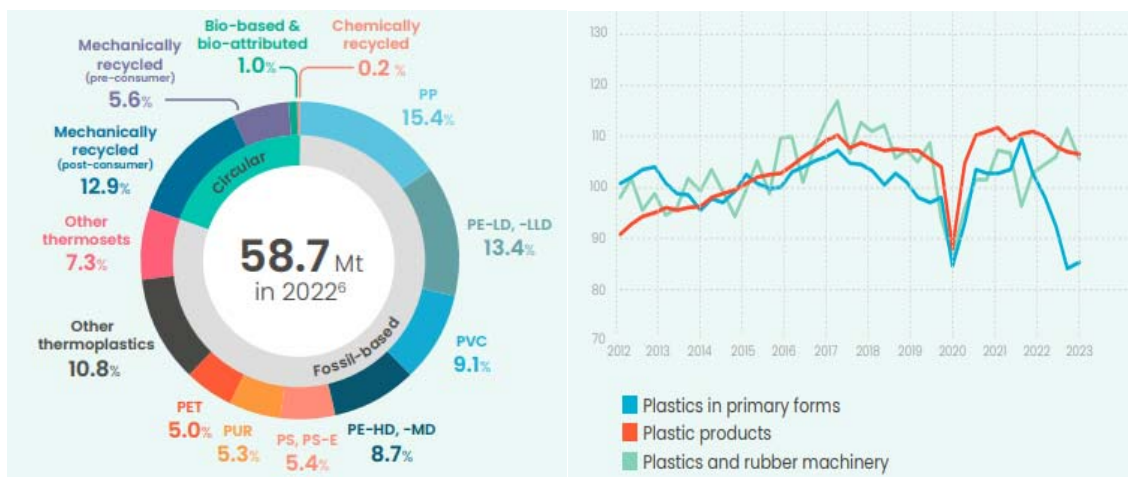


Figura 1.1.5: Distribución de la producción de plástico en Europa (EU27+3) en 2022: Izquierda: Por tipo de plástico y derecha: Índice de producción de las industrias de plásticos (excluyendo los plásticos llamados circulares). (Fuente: Plastics the facts 2023).

España es el cuarto país de la UE en cuanto a demanda de transformadores de plásticos con 7,5 %, lo que supone una demanda de más de 3 toneladas por parte de la industria que se dedica a la transformación (Figura 1.1.6).

En el caso de España, la industria del plástico engloba a más de 3.000 empresas, genera 348.000 empleos, entre directos e indirectos, y tiene un volumen de negocio de 31.000 millones de €, de los cuales se calcula que 1.525 millones revierten en las arcas públicas (esplásticos.es) La producción de plástico en España en 2021 fue de 4,6 millones de toneladas. En la Figura 1.1.7 se puede ver el volumen de producción de plásticos en formas primarias por segmento en miles de toneladas en España.

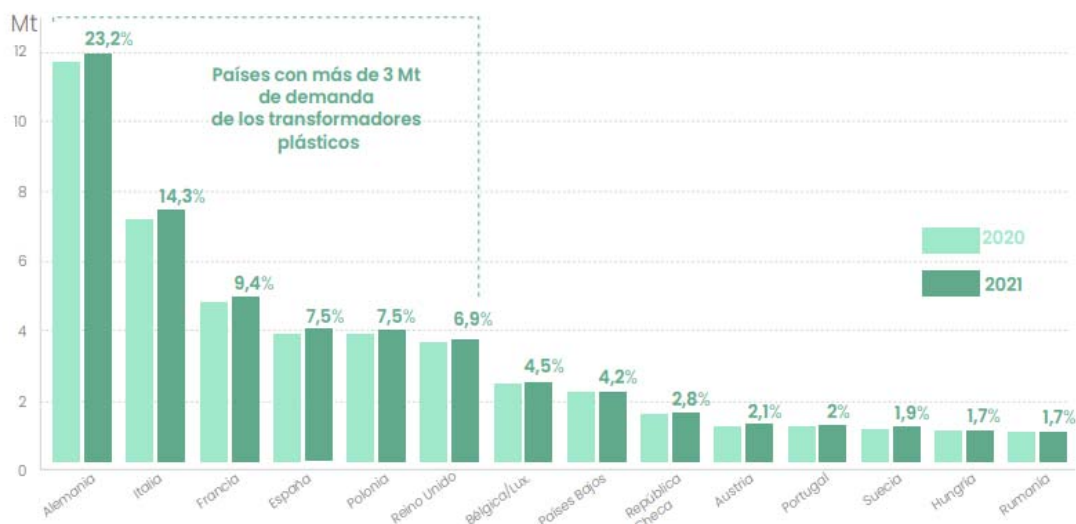


Figura 1.1.6: Demanda de los transformadores de plástico en Europa (EU27+3) por países. (Fuente: Plastics the facts 2022).

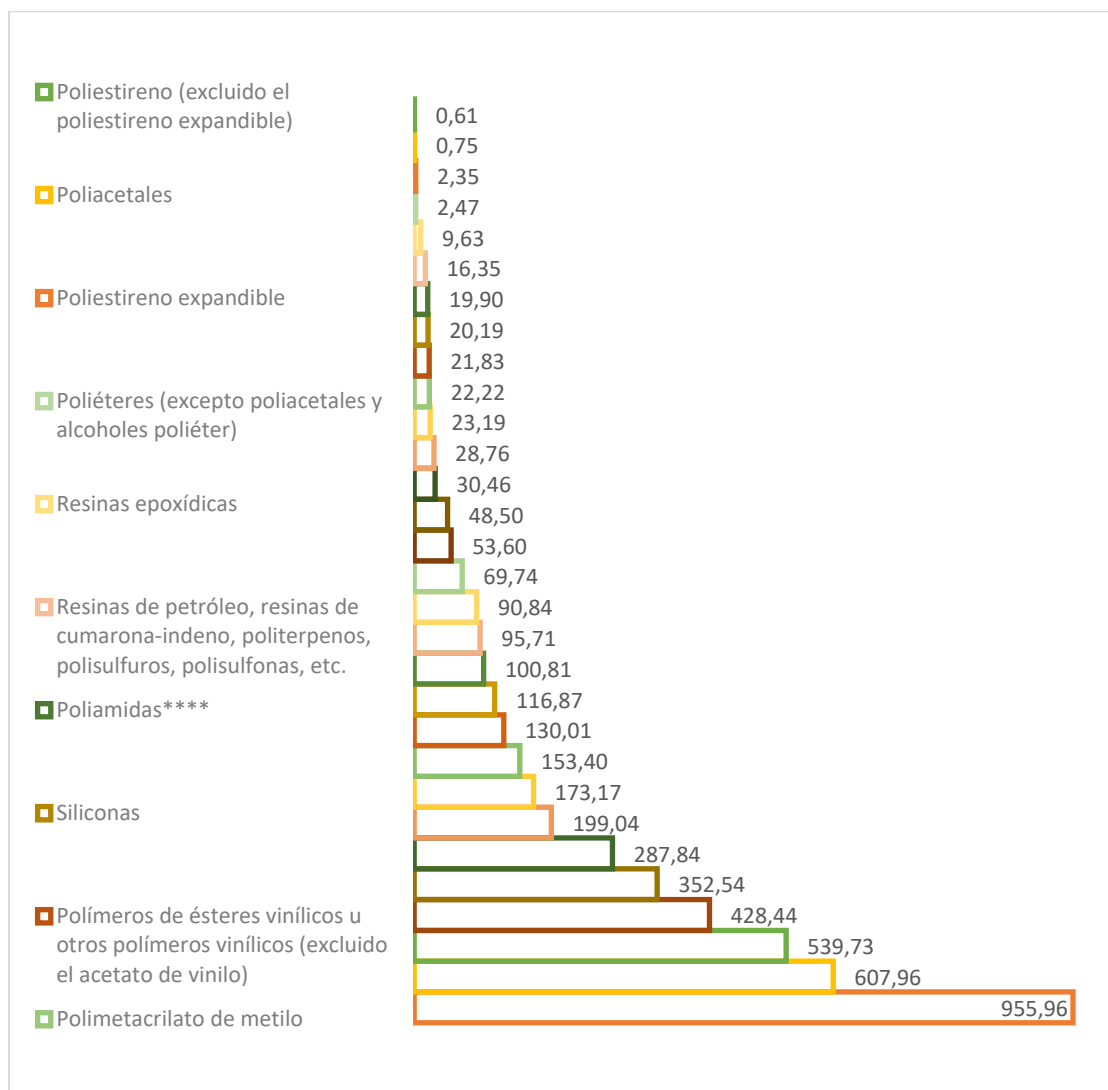


Figura 1.1.7: Volumen de producción de plásticos en formas primarias por segmento en miles de toneladas en España (Eurostat).

Como se puede observar, el polipropileno (PP), es el plástico más producido también en España. En cuanto la distribución por uso se puede ver en la Figura 1.1.8 que, al igual que ocurre a nivel global, los usos más comunes son envases y construcción, con un 36 % y un 21 % de cuota, respectivamente.

Aunque se trata de un material altamente duradero, con lo que permite ahorrar recursos, esto puede ser también uno de sus inconvenientes ya que su amplia utilización genera un gran volumen de deshechos que si no se gestionan perduran en el medio ambiente. Está comprobado que el 60% de los recursos plásticos duran entre 5 y 50 años (Instituto Tecnológico del Plástico, campaña “No culpes al plástico”), con un gran impacto para todos los ecosistemas: aéreos (Falsini et al. 2022, Sharma et al., 2023), marinos (Cerrillo-Escoriza et al., 2023), dulceacuícolas (Bergmann et al., 2022, Nyberg et al., 2023) y terrestres (Li et al., 2023, Tong et al., 2023, Ren et al., 2021), además de ser potencialmente perjudiciales para la salud humana (Goodes et al., 2022, Trasande, 2022).

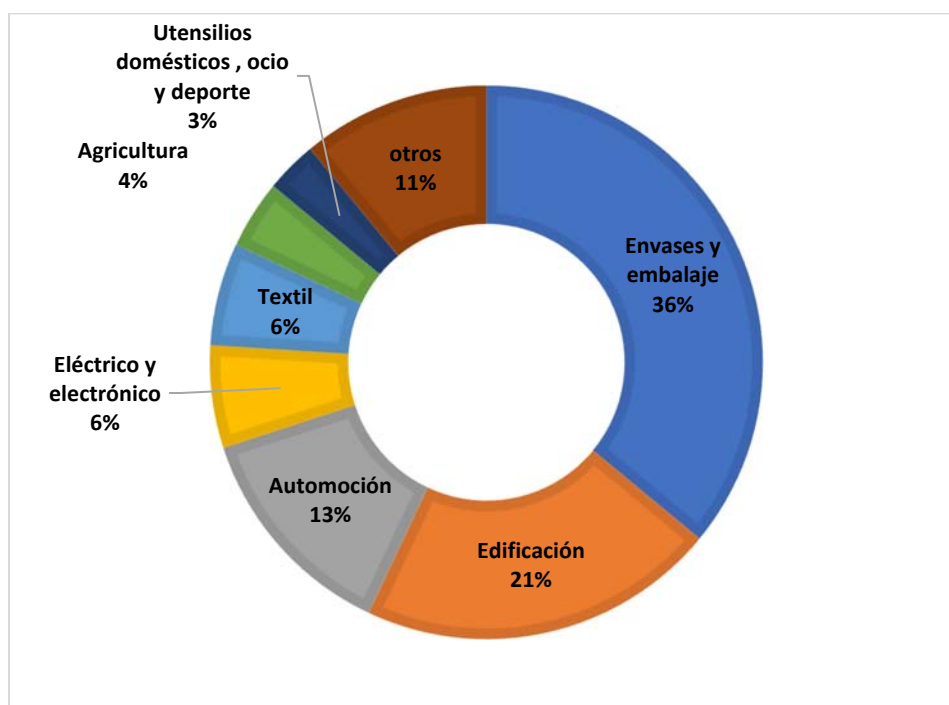


Figura 1.1.8: Distribución de la producción de plástico en España en 2021 por tipo de aplicación (Fuente: esplasticos.es, octubre 2022).

Las políticas actuales en la UE englobadas en el marco de “El Pacto Verde Europeo” (The European Green Deal, COM (2019) 640 Final) se centran en la economía circular para la consecución de la neutralidad climática, cero emisiones de CO₂, para el año 2050, con el primer objetivo de conseguir la reducción del 50 % de las emisiones para el año 2030.

Dentro de este marco se engloba también las políticas a seguir en materia de materiales plásticos bajo la denominada “Economía circular de los plásticos” (PlasticsEurope, Junio 2020, Gobierno de España, PERTE de economía circular) donde se han establecido como acciones principales el consumo responsable y las llamadas “4R”: Reducir, Rehusar, Reciclar y Recuperar. Para su consecución se han establecido leyes, en España la ley 7/2022 del 8 de abril, con el fin de reducir el consumo de plásticos de un solo uso un 50% en 2026 y un 70% en 2030, fomentando la reutilización, o aplicar un impuesto al consumo de plásticos no reutilizable o no reciclado, fomentando así el reciclado y la recuperación de plásticos.

En esta economía circular del plástico no solo es muy importante la colaboración ciudadana para reducir y reutilizar, sino también para reciclar y recuperar, ya que la recogida selectiva de plásticos es el primer paso para el posterior proceso de reciclado y procesado con el objetivo de convertir esos residuos en materiales de alto valor añadido.

De hecho, los residuos plásticos representan una gran fracción dentro de los residuos sólidos urbanos (RSU). La recogida selectiva ayuda, los índices de reciclaje de residuos plásticos post-consumo son 13 veces mayores cuando se realiza una recogida selectiva y esta cifra aumenta hasta 80 cuando se trata de envases. En la Figura 1.1.9 se puede ver la tasa de reciclaje en Europa según sea la recogida de residuos plásticos.



Figura 1.1.9: Cantidad de residuos plásticos post-consumo recogidos, en millones de toneladas, y tasa de reciclaje en Europa según sea la recogida de residuos plásticos post-consumo. Izquierda: Plásticos post-consumo en general. Derecha: Envases plásticos post-consumo (Fuente: Plastics the facts 2022).

Sin embargo, solo una parte de los plásticos post-consumo es separada por este método, y una gran mayoría de residuos plásticos acaban formando parte de la fracción, llamada resto de los RSU depositándose finalmente en vertederos. Aunque esta tendencia está a la baja, el porcentaje de plásticos depositados en vertederos ha decrecido en un 47% entre 2006 y 2020 como se puede observar en la Figura 1.1.10, debido en gran medida por las acciones propuestas en “El Pacto Verde Europeo” (“The European Green Deal”). En Europa, esta fracción representaba aún un 23% del total de las 29,5 millones de toneladas de residuos plásticos post-consumo generadas en 2020 como se puede observar en la Figura 1.1.10.

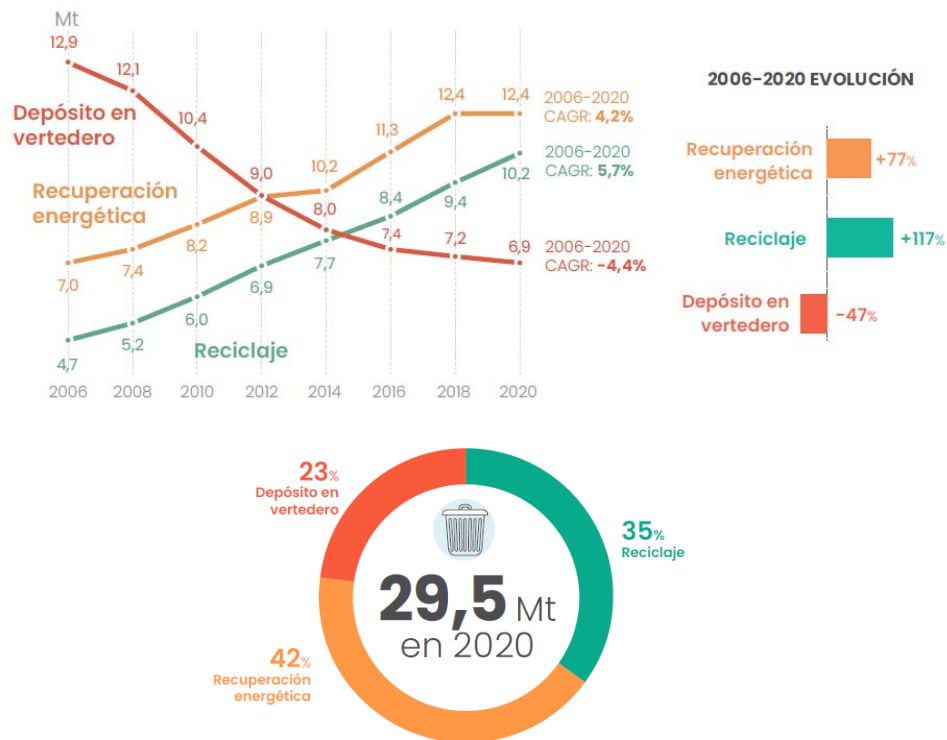


Figura 1.1.10: Evolución de la gestión de residuos plásticos post-consumo en Europa (Fuente: Plastics the facts 2022).

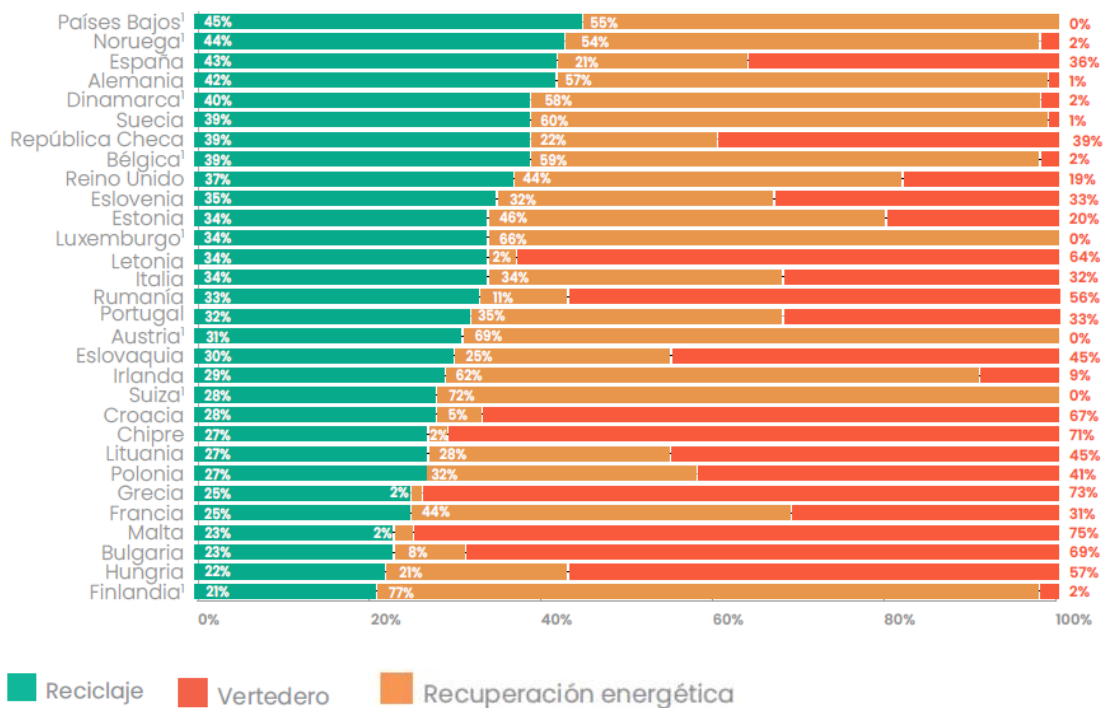


Figura 1.1.11: Gestión de los residuos plásticos post-consumo por países en la EU27+3 (Fuente: Plastics the facts 2022).

Esta gestión de los residuos no es igual en todos los países de la unión europea (EU27+3), existen grandes diferencias entre ellos desde un 73% de plásticos post-consumo depositados en vertederos en Grecia a un 0% en Países Bajos. La media europea para el reciclaje de plásticos post-consumo se puede establecer en torno al 40%. En la figura 1.1.11 se puede ver la gestión de los diferentes países de la unión europea (EU27+3).

España es uno de los países que sobrepasa esa media de un 40% en reciclaje de sus residuos, entre 2006 y 2020 la tasa de reciclaje aumentó en un 133%, la recuperación energética en un % y el depósito en vertederos disminuyó en un 45% (Plastics the facts 2022), cifras que son aún mayores si hablamos de residuos de envases plásticos, 133% para reciclaje y -43% para vertedero, como se puede observar en la Figura 1.1.12.

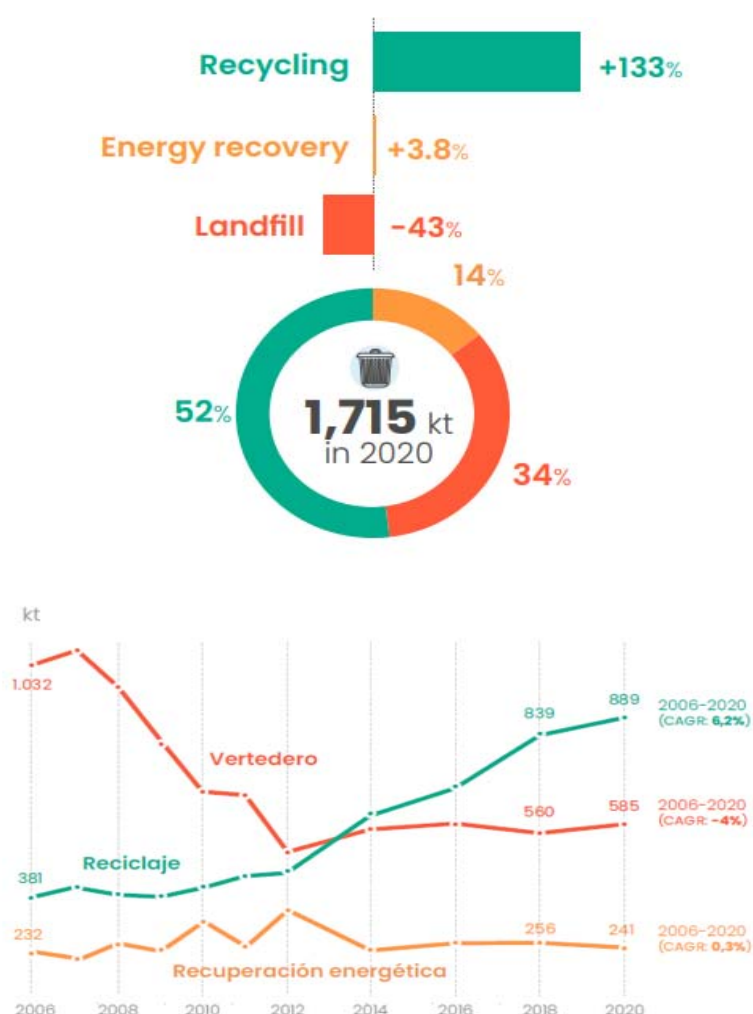


Figura 1.1.12: Evolución de la gestión de los residuos de envases plásticos post-consumo en España (Fuente: Plastics the facts 2022).

Si se analiza el caso particular de Granada en la Tabla 1.1.2 se puede ver la distribución de los residuos generados en los últimos años.

Tabla 1.1.2: Distribución de los residuos generados en Granada entre 2016 y 2022
(Granada.org, enero 2023).

Año	Papel/ Cartón	Envases	Fracción resto	Vidrio	Ropa	Pilas	Aceite	Total
2022	4.739,6	3.567,9	68.080,4	3.269,9	262,2	12,7	64,9	79.997,6
2021	7.023,5	4.948,1	99.232,6	4.636,5	492,5	19,6	99,8	116.452,6
2020	6.094,7	4.138,8	94.110,2	1.422,1	456,8	20,0	103,5	106.346,1
2019	6.571,2	3.639,9	111.612,1	4.353,7	512,4	19,5	97,0	126.805,7
2018	6.347,4	3.475,9	108.190,1	3.986,9	504,9	20,4	86,8	122.612,3
2017	5.776,2	3.126,4	104.710,2	3.926,8	498,1	16,0	-	118.053,6
2016	4.571,4	3.098,8	111.602,6	3.735,4	30,3	14,7	-	123.053,2
Total	41.124,0	25.995,8	697.538,1	25.331,4	2.757,1	122,8	451,9	793.321,1

Son muchas las políticas a nivel estatal (Ley 7/2022 de 8 de abril, Gobierno de España: PERTE de economía circular), regional (Junta de Andalucía. Plan integral de Residuos de Andalucía “Hacia una economía circular en el horizonte 2030”) y local (Ayuntamiento de Granada. Ordenanza de la limpieza y ornato público y gestión de residuos urbanos), que hay en marcha para conseguir alcanzar los objetivos establecidos en “El Pacto Verde Europeo” (“European Green Deal”), con el fin de alcanzar la neutralidad climática en 2050, pasando por un primer horizonte en 2030, y que recogen soluciones y propuestas para una correcta utilización de plásticos, tales como mejorar diseños, impulsar la reutilización, impulsar la utilización de plástico reciclado, incluso un impuesto directo, IEPNR (Impuesto especial sobre los envases de plástico no reutilizables), para aquellos plásticos no reciclados ni reutilizables. Este objetivo no será posible si no se cierra la economía circular del plástico. El poder conseguirlo pasa por una solución a los plásticos que no son reciclables fácilmente y cuyos residuos acaban en el vertedero. Aún con los datos positivos que se muestran en la Figura 1.1.11, de las 2.567 toneladas de residuos plásticos que se generaron en España en 2020 un 36%, 924 toneladas, acabaron en los vertederos. Es para esta fracción de residuos plásticos para los que esta Tesis Doctoral propone soluciones que pasan por el reciclaje químico mediante pirólisis y posterior activación del residuo sólido generado durante el proceso para convertirlo en carbón activo, un material de alto valor añadido, y su posterior uso en la depuración de biogás con el fin de obtener metano que nos pueda servir de combustible vehicular.

1.1.1. Tecnologías de reciclado de plásticos

Cuando se habla de reciclado de plástico hay que distinguir entre primario, secundario, terciario y recuperación energética (Franco-Urquiza et al., 2016, Pinter et al., 2021).

Las diferencias principales son el tratamiento que recibe el plástico, de manera que con el reciclaje primario se obtienen artículos similares a los que se están siendo objeto de reciclado, como el reciclaje de botellas para hacer otras botellas, de forma que el tipo de plástico de partida ideal es aquel de gran pureza y poco mezclado y el producto

obtenido suele tener propiedades desmejoradas con respecto al material virgen (Pinter et al., 2021, Korycki et al., 2022).

En el reciclado secundario lo que se hace es utilizar los plásticos reciclados para la fabricación de artículos diferentes de los que se reciclan, aunque el proceso es similar al primario en cuanto al reciclaje, no lo es su última etapa de fabricación de nuevos artículos en muchas ocasiones mezclándolos con otros materiales plásticos como componentes de materiales de construcción, de manera que las propiedades del material reciclado, aunque peores que las del material virgen, son idóneas para el nuevo uso (Campanhão et al., 2022, Khan et al., 2023).

El tratamiento terciario de reciclado de plásticos se basa en la descomposición mediante diferentes técnicas en sus componentes, monómeros, que serán usados para la fabricación de nuevos polímeros. En estos procesos se producen, además, líquidos y gases que pueden usados para fabricación de combustibles y otros compuestos. Las técnicas usadas son muy variadas: gasificación, solvolisis, hidrogenación, pirólisis y craqueo catalítico, entre otras (Maisels et al., 2022, Catal 2022, Faust et al., 2023).

La recuperación energética consiste en la incineración, de los residuos para la generación de energía térmica que se usa en la producción de energía eléctrica, siendo el vapor de agua y el dióxido de carbono los subproductos generados en el proceso. Este proceso debe llevarse de forma controlada para evitar la contaminación que puede liberar al aire determinados compuestos tales como NO_x, SO_x, dioxinas y mercurio, entre otros. (Bassey et al., 2023, Han et al., 2023).

1.1.1.1. Técnicas de reciclado mecánico

Las técnicas de reciclado mecánico de plástico, tratamientos primario y secundario, se basan en la recuperación de los materiales por tipo de plástico, recogida selectiva, y tras un proceso que incluye clasificación, triturado, lavado, secado y extrusión, se obtienen los llamados pellets que servirán de materia prima para la fabricación de nuevos utensilios y componentes (Franco-Urquiza et al., 2016, Pinter et al., 2021).

En la Figura 1.1.13 se puede ver el proceso esquematizado del reciclado mecánico. Dentro del proceso, la clasificación es una de las etapas más importantes, ya que determinará que los plásticos se puedan tratar por separado dando un valor añadido a residuos que de otra forma solo se podrían destinar a recuperación energética (Mangold y von Vacano, 2022). Dentro de la clasificación podemos hablar de macroclasificación y microclasificación, basándose la primera en el reconocimiento de objetos normalmente a la llegada de los residuos a la planta (Mangold y von Vacano, 2022). En cuanto a la microclasificación consiste en la separación del material, normalmente ya triturado, mediante técnicas que aprovechan las diferentes propiedades de los plásticos ya sean físicas, como el peso específico, o químicas, como la solubilidad, incluso eléctricas y ópticas.

Algunas de estas técnicas son la flotación, hidrociclón, centrifugación, disolución selectiva, separación por láser o espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) (Franco-Urquiza et al., 2016), Mangold y von Vacano, 2022, Pandey et al., 2023, Zunita et al., 2023).

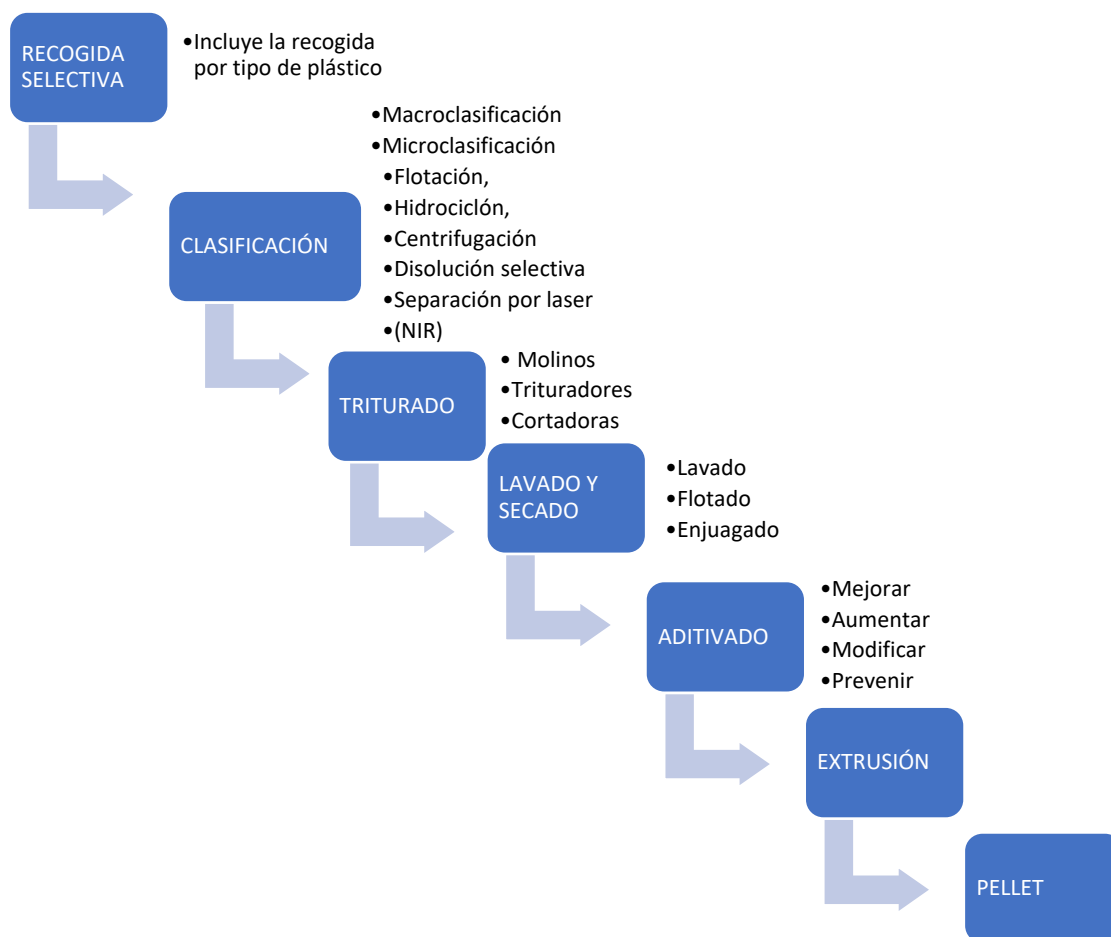


Figura 1.1.13: Proceso de reciclado mecánico de plásticos (Fuente: elaboración propia).

Mediante el triturado se consigue el tamaño y forma adecuada para que el plástico pueda ser sometido a las sucesivas operaciones del proceso. Se utilizan para ellos equipos mecánicos como molinos (Franco-Urquiza et al., 2016).

Tras el proceso de clasificación y triturado se procede al lavado, que se convierte en una etapa fundamental, para la eliminación de impurezas que los plásticos lleven consigo bien por el proceso de producción anterior, tales como tintes o colorantes, bien por la presentación que han tenido, etiquetas, o bien por el uso que se le ha dado durante su anterior vida, líquidos o sólidos que podrían haber contenido. Dentro de esta etapa se engloba también la eliminación de partículas metálicas, que podrían dañar los equipos utilizados en etapas posteriores, mediante técnicas de detección y separadores inductivos (Franco-Urquiza et al., 2016). Para la eliminación de origen orgánico el lavado con agua fría es suficiente (Calero et al. 2018), mientras que, para la eliminación de materiales no orgánico, por ejemplo, para eliminar etiquetas, pegamentos y grasas el proceso debe

llevarse a cabo con agua caliente y en ocasiones con NaOH y tensioactivos (Calero et al., 2018, Zunita et al., 2023). Las etapas son: lavado, flotado y enjuagado. Posteriormente se seca para su siguiente tratamiento.

Dentro del reciclaje mecánico es habitual la utilización de aditivos con los que se mejoran las propiedades y proporcionan alta calidad a los nuevos plásticos. Con ellos se pretende prevenir, mejorar y aumentar propiedades que, en un principio, tenían los materiales vírgenes y que tras el uso y posterior tratamiento de reciclado se han podido deteriorar, además de conseguir, en el caso de los tratamientos secundarios, que las propiedades sean las idóneas para los nuevos usos que se pretende dar al material. Por citar algunos: antioxidantes para prevenir el envejecimiento, agentes de acoplamiento para mejorar la combinación con otros polímeros, pigmentos para modificación del color, etc. (Franco-Urquiza et al., 2016, Pandey et al., 2023, Zunita et al., 2023).

La última etapa del reciclaje mecánico es la extrusión del material, con lo que aseguramos su máxima homogeneidad (Franco-Urquiza et al., 2016) para la obtención de pellet que servirán de punto de partida para nuevos utensilios y/o usos.

1.1.1.2. Técnica de reciclado químico

Las técnicas de reciclado químico, reciclado terciario, consisten en la descomposición de los materiales plásticos de partida en sus monómeros rompiendo la cadena polimérica, mediante procesos químicos o termoquímicos. En este tipo de técnicas se obtienen otros productos de interés, fracciones sólida, líquida y gas (Quicker et al., 2022).

Al igual que en las técnicas de reciclado mecánico las primeras etapas de lavado y secado son fundamentales para conseguir un mayor rendimiento en los procesos (Biakhmetov et al., 2023).

Son varias las técnicas utilizadas, se detallan algunas de ellas a continuación:

➤ Solvólisis

En esta técnica se descomponen el plástico en sus monómeros utilizando un disolvente específico y ajustando las condiciones de presión y temperatura, además, de usar catalizadores, como zeolitas, para acelerar el proceso. Los solventes pueden ser muy variados, agua, metanol, aminas, etc. (Chen et al., 2021). En función del solvente utilizado la solvólisis también se denomina hidrólisis, alcoholólisis, aminólisis, etc, siendo estas las reacciones que se dan en el proceso, además de glucólisis, acidólisis, etc. (Maisels et al., 2022, Wang et al., 2022). El mecanismo de actuación consiste en el ataque nucleofílico a los enlaces C-O y C-N (Zheng et al., 2023).

Esta técnica de reciclado es específica para cada tipo de residuo, debe adaptarse al polímero a tratar, consiguiendo descomponerlo en material virgen, monómeros, que podrán servir como materia prima para la producción del mismo tipo de plástico o para otros diferentes. (Maisels et al., 2022, Wang et al., 2022, Chen et al., 2021, Zheng et al., 2023).

La limitación de esta técnica es que es selectiva, de manera que no es aplicable a mezclas de residuos y será tanto más efectiva cuanto más limpio y aislado esté el residuo de partida por tipo de plástico. Además, requiere que el polímero sea soluble. Los residuos que se suelen tratar con este tipo de técnica son PET, PA, PU, entre otros, siendo menos utilizada para residuos como PE, PP o PVC que no tienen oxígeno y en los que habría que romper enlaces C-C mucho más estables (Quicker et al., 2022, Maisels et al., 2022, Wang et al., 2022, Chen et al., 2021, Zheng et al., 2023, Kooduvalli et al., 2022, Vollmer et al., 2020, Liu et al., 2022).

En la Figura 1.1.14 se muestra el proceso esquematizado del reciclado por solvólisis.

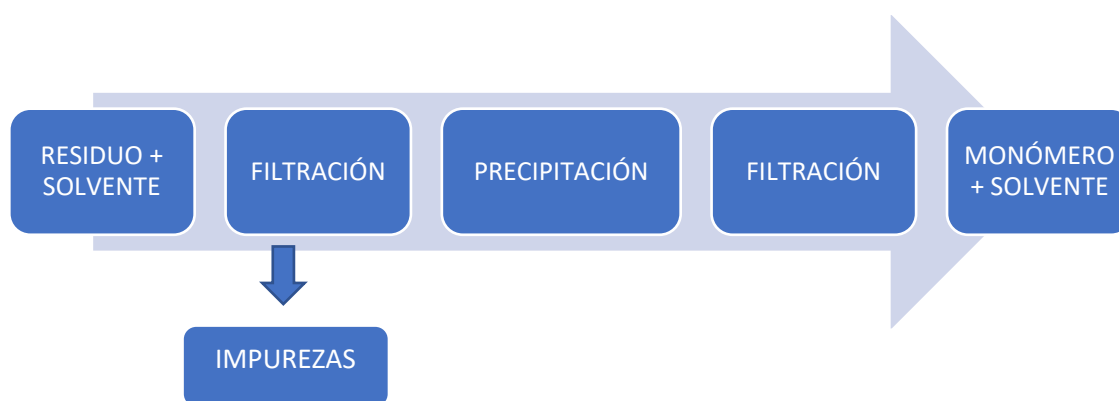


Figura 1.1.14: Proceso de reciclado por solvólisis de plásticos (Fuente: elaboración propia)

➤ Gasificación

Es una técnica de reciclaje termoquímico en el que se realiza una oxidación parcial del residuo plástico a temperaturas que varían entre los 700 y 1600 °C en presencia de oxígeno o vapor de agua (Mangold y von Vacano, 2022, Pandey et al., 2023). Se obtienen productos sólidos que son los productos no volátiles e impurezas que contiene el residuo plástico, líquidos como aceite y alquitrán, y gaseosos, que puede usarse como gas de síntesis, por la descomposición en moléculas de CO y H₂ [39, 48]. Aunque su principal uso hoy en día se debe a su alto poder calórico por lo que se usa para generación de energía (Pandey et al., 2023, Jiang et al., 2022, Rafey et al., 2023).

En este tipo de reciclado el gas de síntesis no es de buena calidad, gas pobre, que debe tratarse de nuevo mediante craqueo y reformado de volátiles (Pandey et al., 2023). Se podría mejorar con la utilización de residuos plásticos más purificados y con condiciones de operación más extremas, sin embargo, perdería la ventaja que tienen esta técnica que consiste en el tratamiento de residuos plásticos mixtos (Quicker et al., 2022).

A su vez el residuo carbonoso sólido (char) se puede tratar de nuevo por gasificación dando lugar a más gas de síntesis y cenizas (Pandey et al., 2023).

Los residuos de plásticos con mayor contenido en volátiles son los más adecuados para este tipo de técnica (Pandey et al., 2023).

Actualmente las mejoras de esta técnica van en el camino de la co-gasificación, mezcla de otros residuos, biomasa y plásticos, que mejora el proceso en cuanto a su uso como precursor de energía (Pandey et al., 2023, Jiang et al., 2022) y de la gasificación hidrotermal donde se usa agua supercrítica o subcrítica o la utilización de catalizadores mejorando la producción de H_2 (Shah et al., 2023, Jiang et al., 2022, Lu et al., 2023).

En la Figura 1.1.15 se puede ver el proceso esquematizado del reciclado por gasificación.

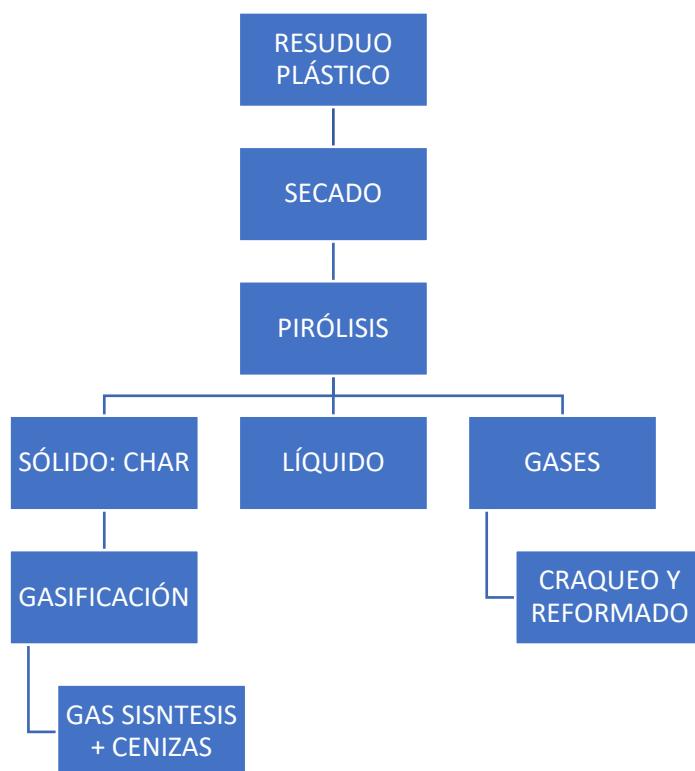


Figura 1.1.15: Proceso de reciclado por gasificación de plásticos
(Fuente: Shah et al., 2023)

➤ Pirólisis

Esta técnica consiste en la degradación del residuo plástico a temperaturas entre 350 y 900 °C en atmósfera inerte, en ausencia de oxígeno, con la obtención de tres fracciones, líquida, sólida y gaseosa (Maisels et al., 2022, Chen et al., 2021, Zheng et al., 2023, Lu et al., 2023, Ligeró et al., 2023). Las fracciones líquida y gas pueden usarse como combustible o bien para la obtención de monómeros mediante los mismos procesos que se usan en la destilación fraccionada del crudo, ya que su composición es muy similar (Vollmer et al., 2020, Jaafar et al., 2022) aunque varía en función de la materia prima utilizada, de manera que la fracción líquida es una mezcla que puede contener alquitranes, compuestos fenólicos, cetonas, agua, etc. La fracción gaseosa está compuesta por metano, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, benceno, etileno, etc. y la fase sólida, llamada char, es en esencia carbono y cenizas y puede ser utilizado como adsorbente o para

almacenar energía (Chen et al., 2021).

La versatilidad de esta técnica radica en la materia prima utilizada pudiendo ser una mezcla de residuos plásticos, además de ser un proceso simple (Chen et al., 2021, Zheng et al., 2023, Vollmer et al., 2020, Lu et al., 2023, Ligerio et al., 2023, Jaafar et al., 2022).

Las principales limitaciones de esta técnica radican en la aleatoriedad de los productos que pueden obtenerse en sus fracciones líquida y gaseosa, debido a la ruptura aleatoria de los enlaces de los polímeros, que depende en gran medida de la materia prima utilizada, por lo que puede ser difícil conseguir un rendimiento alto para un monómero concreto (Chen et al., 2021, Zheng et al., 2023, Vollmer et al., 2020, Lu et al., 2023)

En la Figura 1.1.16 se muestra el proceso esquematizado del reciclado por pirólisis.

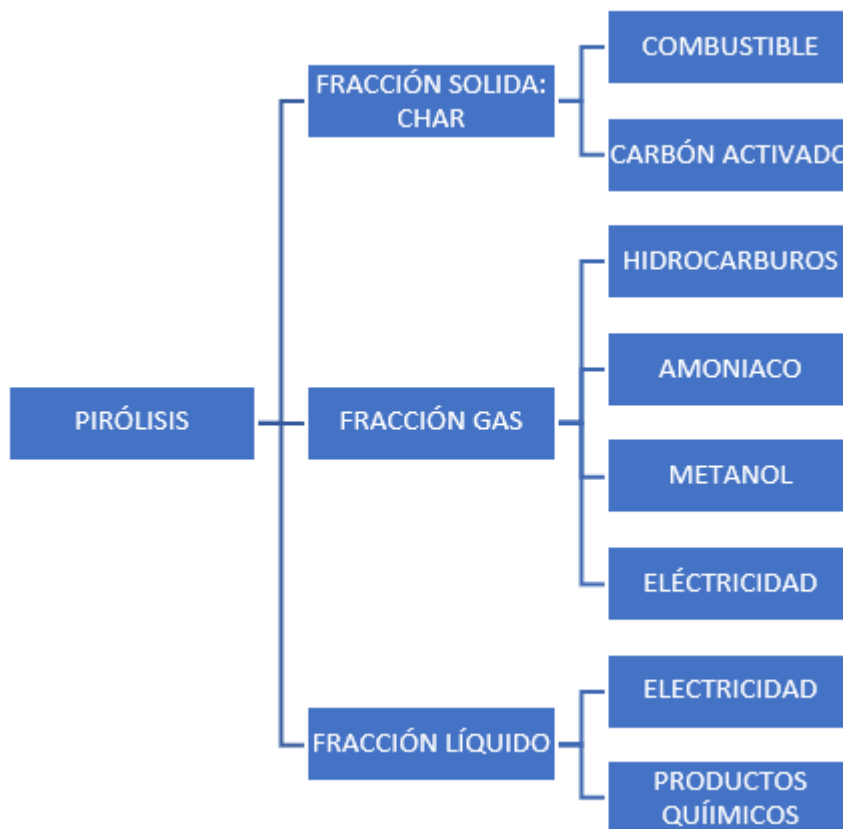


Figura 1.1.16: Proceso de reciclado por pirólisis de plásticos (Fuente: Elaboración propia)

➤ Craqueo catalítico

Esta técnica consiste en introducir un catalizador en el proceso de pirólisis de

manera que se reduce la temperatura necesaria para el proceso y se acelera la reacción además de conseguir una mejor composición de los productos líquidos obtenidos en comparación con la pirólisis térmica (Rafey et al., 2023).

Los catalizadores más utilizados son zeolitas, óxidos metálicos, sílice-alúmina, alúmina, arcillas, arenas o tamices moleculares (Xu et al., 2022, Kanattukara et al., 2023, Seitz y Schröter, 2022, Moorthy et al., 2020). Se consiguen mayores rendimientos en la fracción líquida y menos en la sólida, esto proporciona una ventaja para la obtención de hidrocarburos y olefinas (Lu et al., 2023, Moorthy et al., 2020).

La ventaja de esta técnica es que se consigue la pirólisis a menor temperatura, menos demanda energética y un rendimiento mayor a productos más deseados en la fracción líquida reduciendo la producción de char (Seitz y Schröter, 2022, Moorthy et al., 2020, Al-Salem et al., 2017), además de tener la versatilidad, al igual que la pirólisis, del tratamiento de mezcla de residuos plásticos.

En la Figura 1.1.17 se puede ver el proceso esquematizado del reciclado por craqueo catalítico de plásticos.

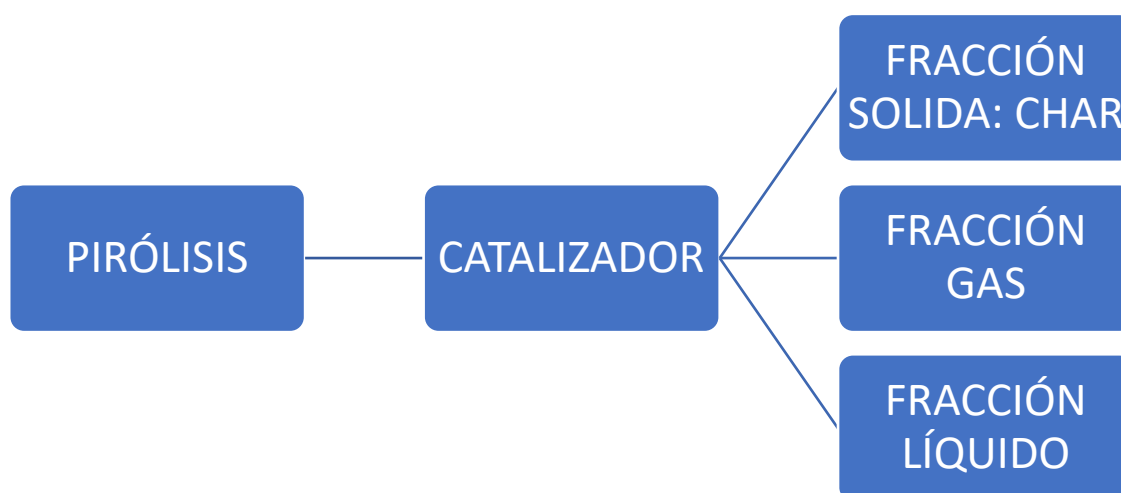


Figura 1.1.17: Proceso de reciclado por craqueo catalítico de plásticos
(Fuente: Elaboración propia)

- Otras técnicas de reciclado emergentes
 - Fotodegradación

En esta técnica el plástico se expone a radiación UV del sol y mediante el uso de un fotocatalizador, materiales semiconductores, se producen oxidaciones redox de manera que se producen compuestos orgánicos o degradación a CO₂, H₂O, H₂, C₂ (Pandey et al., 2023, Chen et al., 202, Wang et al., 2022, Lu et al., 2023).

- Catálisis por microondas

En esta técnica se producen reacciones sólido-sólido iniciadas por microondas utilizando catalizadores. La energía se transmite directamente al material de manera que no es necesario calentar todo el reactor, obteniendo combustibles de alto valor añadido, con un menor requerimiento energético (Al-Salem et al., 2017, Zheng et al., 2023).

- Oxidación electrocatalítica

En esta técnica se produce una despolarización electroquímica del residuo plástico, de manera que en el ánodo se produce la ruptura de enlaces C-C y de H₂ el cátodo, dando lugar a productos químicos y gases que podrían ser utilizados para generación energética (Wang et al., 2022, Lu et al., 2023).

1.1.2. Reciclabilidad de los plásticos

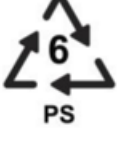
Para facilitar el reciclaje de plásticos los productos fabricados son codificados en su creación por el sistema RIC, Sistema Internacional ASTM (organización de estándares internacional) de Códigos de Identificación de Resinas, desarrollado por la Sociedad de la Industria del Plásticos y administrado hoy por la ASTM internacional. Esta codificación nos indica de que están formados los materiales clasificándolos por tipo de polímero. Se distinguen 7 tipos principales numerados de 1 al 7, donde este número también indica la facilidad para su reciclado, siendo 1 los más fácilmente reciclables y el 7 lo más difícilmente reciclables (Ecoembes, Ecología verde).

En la Tabla 1.1.3 se muestra la clasificación de los productos plásticos por el sistema RIC.

Aparte de los plásticos que se muestran en esta clasificación existen otros plásticos como los bioplásticos que se producen a partir de materiales biológicos tales como almidón o la caña de azúcar (ecología verde) y los plásticos biodegradables que actualmente son un tipo de materiales que están en auge.

Tabla 1.1.3: Clasificación de tipos de plásticos en base al sistema RIC (Fuente: adaptado y modificado (Zunita et al., 2023, Ecoembes, Ecología verde).

SIMBOLO	NOMBRE	N ^o RIC	REC	PPDES	USOS PLÁSTICO VIRGEN	USOS RECICLADO
	Tereftalato de polietileno	1	ALTA	Transparente Resistente Ligero	Botellas	Textil Botellas Envases
	Polietileno de alta densidad	2	ALTA	Resistente a: Impactos Químicos Temperatura	Envases Aceite de motor	Envases Tuberías Baldosas

SIMBOLO	NOMBRE	Nº RIC	REC	PPDES	USOS PLÁSTICO VIRGEN	USOS RECICLADO
 PVC	Policloruro de vinilo	3	MEDIA	Rígido Resistente Baja densidad	Tuberías Cables Envases	Embalajes Equipos eléctricos Mangueras Guardabarros
 LDPE	Polietileno de baja densidad	4	MEDIA	Resistente Flexible	Film Aislante Bolsas	Revestimiento Madera plástica Bolsas
 PP	Polipropilen o	5	MEDIA	Resistente Moldeable	Tapones Pajitas Textil Construcción Automoción	Automoción Utensilios de limpieza Envases
 PS	Poliestireno	5	BAJO	Resistente Ligero Aislante	Materiales térmicos Juguetes Embalajes	Material eléctrico Espuma de embalaje Cubiertos desechables
 OTHER	OTROS	7	MUY BAJO	Mezcla de otros plásticos Policarbonato	Envases Aislantes	Botellas Biberones Automoción

REC: reciclabilidad

1.1.3. Problemática del reciclado de plásticos

Dentro del reciclado de plásticos la principal problemática radica en el deterioro debido a su uso a lo largo del tiempo y la incompatibilidad que puede existir entre los diferentes tipos de plásticos y que dificultan su tratamiento conjunto. Ambos problemas aparecen en la fracción plástica que se encuentra en los residuos sólidos municipales (RSU) sin clasificar. Otro problema vendría dado por las diferencias de propiedades que puedan ofrecer los polímeros reciclados frente a sus iguales vírgenes.

Un gran avance es la posibilidad de reciclar este tipo de plásticos conjuntamente con técnicas como la pirólisis o la solvólisis, de manera que se obtienen subproductos de alto valor añadido como monómeros, que darán lugar a otros plásticos, combustibles y residuos de carbón que se puede activar para la adsorción de contaminantes (Chen et al., 2021).

Existen numerosos estudios (Maisels et al., 2022, Vollmer et al., 2020), Jiang et al., 2022) en los que se ha puesto de manifiesto que el reciclado de plástico reduce la huella de carbono de este material, cumpliendo así el “El Pacto verde Europeo” (The European Green Deal: Strategy and policy y The European Green Deal: resource) y

pudiendo cerrar la “Economía circular de los plásticos”. Ordenando los procesos por reducción de huella de carbono, porcentaje en peso de CO₂, comparando con la producción de plásticos, se tendría: reciclado mecánico 25 %, pirólisis 30%, solvólisis 70 % (Vollmer et al., 2020).

Si se compara el reciclado mecánico y el químico se puede concluir que el reciclado mecánico se limita debido a las exigencias que debe tener el residuo plástico de partida en cuanto a pureza y limpieza, mientras que el reciclado químico ofrece una solución más versátil, aunque también con más complicación técnica, a los residuos plásticos que no se pueden separar y/o clasificar (Maisels et al., 2022) o que requieren una especificación muy concreta para su uso, como los envases alimentarios (Aimplas).

Esta Tesis Doctoral toma como punto de partida una mezcla de residuos plásticos tal y como llegan a la planta de tratamiento de residuos sólidos municipales dentro de la fracción orgánico-resto, es decir, sin recogida selectiva, por lo que la pirólisis sería la técnica que más se ajusta para su tratamiento. En el siguiente apartado se profundiza en esta técnica de reciclado.

1.2. Pirólisis de residuos plásticos

El término pirólisis tiene su origen en el griego piro-calor y lisis-rotura, en este caso la pirólisis, o craqueo térmico, es un proceso termoquímico de reciclado de plásticos en el que mediante calentamiento, en atmósfera carente de oxígeno, se degradan los polímeros en cadenas más cortas.

Dentro de los tratamientos termoquímicos la pirólisis no es el único, como se puede ver en la Figura 1.2.1, aunque para el reciclaje de residuos plásticos sí es uno de los más utilizados por su potencial para la obtención de materiales de alto valor añadido mediante un proceso sencillo y muy ampliamente desarrollado a nivel industrial (Radhakrishnan, et al., 2023, Rahman et al., 2023, Pérez-Huertas et al., 2023).

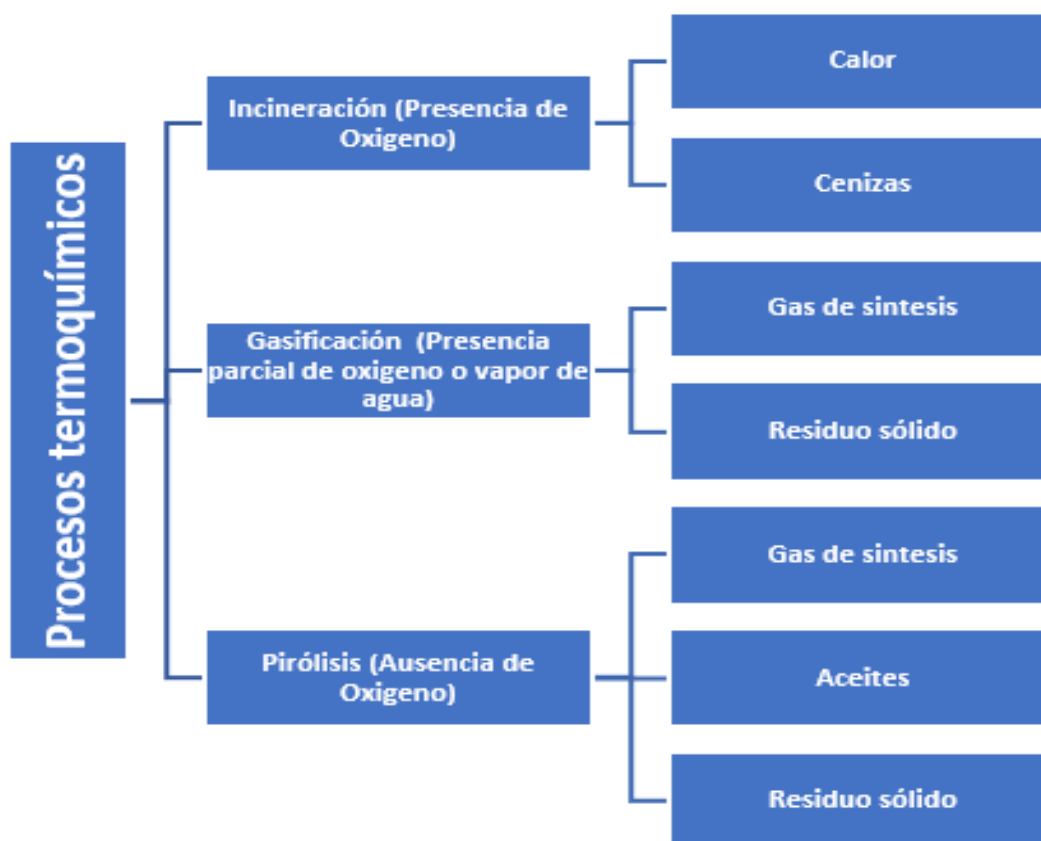


Figura 1.2.1: Tipos de procesos termoquímicos. Fuente: Elaboración propia.

La degradación de las macromoléculas poliméricas se lleva a cabo por diferentes mecanismos como son la escisión y desprendimiento de cadena, despolimerización o reticulación (Pérez-Huertas et al., 2023).

Como se ha comentado en apartados anteriores el proceso de pirólisis requiere un pretratamiento que incluye lavado, secado y triturado (en algunos casos) (Jeswani et al., 2021). Todos los procesos son muy importantes, por ejemplo, en el caso del secado a mayor humedad más se reducirá la temperatura durante el proceso y puede ocurrir que aumente el tiempo de operación o que incluso moléculas pequeñas no sufran el proceso

completo de rotura (Chen et al., 2014).

Existen contaminantes que derivan de los aditivos que se utilizan en los plásticos para mejorar propiedades como plasticidad, resistencia al fuego, entre otras. De ellos, el cloro es uno de los menos deseados, y la eliminación de estos contaminantes también es importante para un mayor rendimiento del proceso (Biakhmetov et al., 2023, Wang et al., 2019, Zhang et al., 2020).

Otras variables que afectan al proceso son la temperatura, el tiempo de residencia, el tipo de reactor y el material utilizado y el uso o no de catalizadores (Biakhmetov et al. 2023).

El proceso de pirólisis se lleva a cabo en reactores con temperaturas que pueden oscilar entre 300 y 900 °C (Eze et al., 2021).

Los productos que se obtienen son una fracción líquida compuesta normalmente por alcoholes, fenoles, aldehídos, y agua; otra gaseosa donde se pueden encontrar en su mayoría monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno, metano, benceno, etano, etileno, butano, butadieno, propileno; y una fase sólida, char, compuesta básicamente por carbón (Radhakrishnan et al, 2023, Rahman et al., 2023, Quesada 2021).

1.2.1. Fundamento de la pirólisis.

El fundamento de la pirólisis es la descomposición de materiales debido a la ruptura de enlaces por acción térmica, sin embargo en muchas ocasiones, el tratamiento térmico puede dar lugar a nuevos enlaces. En el caso de los polímeros, en la pirólisis se dan rupturas y reordenamientos de enlaces covalentes, de manera que se trata de un mecanismo complejo con reacciones secundarias y terciarias, además de la reacciones de lisis térmica, en lo que se conoce como reacción en cadena de radicales libres. Los principales procesos químicos, que ocurren generalmente de forma secuencial son (Lewis, 1982, Marvin L. Poutsma, 2000, Mamta et al. 2021).

1) **Iniciación:** rotura de enlaces y generación de radicales libres, en su mayor proporción por homólisis, roturas de enlaces carbono-carbono debido a que son más débiles, o por desproporción molecular de heteroátomos específicos y carbono. Estas reacciones tienen lugar en paralelo, pero a una determinada temperatura de pirólisis existe solo una dominante.

2) **Propagación:** reordenamiento molecular de los radicales libres. Dada su alta reactividad reaccionan dando lugar a la formación de nuevos radicales, es lo que podríamos denominar reacción en cadena. Lo que ocurre en esta fase básicamente son reacciones de transferencia y recombinación generándose cadenas de menor tamaño. Los tipos de reacciones más relevantes son: la abstracción de hidrógeno, en la que se produce una rotura del enlace carbono-hidrógeno por acción de radical atacante al que se transfiere el hidrógeno, de forma intra e intermolecular; β -escisión, en la que la rotura del enlace carbono-carbono se produce por el electrón desapareado en posición β , rompiendo las cadenas poliméricas y dando lugar nuevos radicales; reordenamiento, como la polimerización o entrecruzamiento, por ejemplo, formación de anillos aromáticos, por

plegamiento de las cadenas sobre si mismas como consecuencia, tanto de la abstracción de hidrógeno como la adicción- β escisión, dando lugar a nuevos radicales que entran de nuevo en el proceso.

3) Terminación: reacciones de recombinación y desproporción. Los radicales intermedios se combinan de modo bimolecular o por desproporción dando lugar a compuestos estables y finalizando así la reacción en cadena.

En función de las reacciones predominantes en la fase de propagación el resultado de la pirólisis será la formación más numerosa de monómeros, o bien, formación de cadenas de hidrocarburos.

Por ejemplo, para la pirólisis de poliestireno (PS), Levine y Broadbelt (2008) propusieron que las reacciones elementales que se producen son: fisión de cadena, recombinación de radicales, fisión de cadena de alilo, abstracción de hidrogeno, β -escisión a mitad de cadena, recombinación de radicales, β -escisión de cadena terminal, desproporción y transferencia de hidrógeno intramolecular. De manera que formación de monómeros viene dada principalmente por la β -escisión de cadena terminal, mientras que la transferencia de hidrógeno intramolecular seguida de la β -escisión a mitad de cadena da lugar a la formación de dímeros trímeros.

1.2.2. Tipos de pirólisis.

La clasificación de la pirólisis se puede hacer en base a diferentes criterios, como es el estado de la materia prima, el equipo utilizado, la obtención mayoritaria de los productos elegidos y la utilización no de catalizadores en el proceso (Devi et al., 2021).

Una primera clasificación de la pirólisis se basa en la utilización o de catalizadores. Atendiendo a este criterio la pirólisis se divide en:

➤ Pirólisis térmica: se trata de un proceso de calentamiento a temperaturas que oscilan entre 350 y 900 °C en ausencia de oxígeno, donde se produce la despolimerización de materiales plásticos (Eze et al., 2021).

➤ Pirólisis catalítica: consiste en la introducción de un catalizador en el proceso de pirólisis térmica con el que se consigue reducir las temperaturas y tiempos de operación y se influyen en la composición de productos obtenidos. Los catalizadores más utilizados en el caso de pirólisis de plásticos son zeolitas, sílices, etc. (Eze et al., 2021).

Otra clasificación es la que se basa en la obtención mayoritaria de los productos del proceso, atendiendo a este criterio la pirólisis se clasifica en:

➤ Pirólisis lenta o convencional: se considera una operación no isoterma. La temperatura de operación oscila entre 550 y 900 °C y las velocidades de calentamiento oscilan entorno a los 10 °C/s y los tiempos de operación son más largos y el producto mayoritario que se obtiene es el residuo sólido, char, ya que lo que se produce una evaporación lenta de los residuos orgánicos más que un quemado (Eze et al., 2021, Quesada 2021).

➤ Pirólisis rápida: se considera una operación isoterma. La temperatura oscila entre 400 y 600 °C, con rampas de calentamiento muy altas, en torno a 100 °C/s, y

tiempos de operación muy pequeños. Es apropiada para conseguir un mayor rendimiento a líquido (Eze et al., 2021, Quesada 2021).

➤ Pirólisis flash: es básicamente como la pirólisis rápida con una rampa de calentamiento mucho más elevada que puede ser muy superior a 1000 °C/s, con tiempos de residencia mucho más cortos. Se consigue un mayor rendimiento en gases y bioaceite (Eze et al., 2021, Quesada 2021, Ambaye et al., 2021).

En la tabla 1.2.1 se puede ver un resumen de las características de cada tipo de pirólisis.

Tabla 1.2.1: Características de las técnicas de pirólisis
Fuente: (Eze et al., 2021, Quesada 2021)

Tipo de pirólisis	Temperatura (°C)	Rampa, °C/s	Tiempo de reacción, s
Lenta	350-900	1-10	450-550
Rápida	500-1000	10-200	0,5-10
Flash	775-1025	>1000	<0,5

1.2.3. Productos de la pirólisis.

Las fracciones que se obtienen en el proceso de pirólisis son tres, sólida, líquida y gas.

➤ Fracción líquida: se trata de ceras y aceites, cuya composición principal son alcanos, alquenos, naftenos, bencenos, aromáticos de 2 y 3 anillos (Pinto et al., 1999, Zhou et al., 2022).

➤ Fracción gas: está compuesta principalmente por metano, etano, propano, etileno y propileno, además de H₂ y CO (Honus et al., 2018).

➤ Fracción sólida: es el residuo sólido que se origina por las reacciones secundarias de repolimerización entre los diferentes polímeros que se someten al proceso de pirólisis. La composición es básicamente carbón y cenizas (Rahman et al., 2023).

1.2.4. Condiciones de operación.

Las condiciones de operación del proceso de pirólisis influyen en la composición y rendimientos de los productos que se obtienen.

En el proceso influyen los materiales que son pirolizados, la temperatura de operación, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, el tipo de equipo utilizado y el uso o no de catalizadores.

1.2.4.1. Materiales de partida

Los mayores rendimientos a sólido se dan cuando los polímeros de partida son más aromáticos y contienen más átomos de hidrógeno en los núcleos aromáticos, -OH o =O, o si hay más átomos halógenos y disminuye con la presencia de grupos alquilo

(Marco et al., 2002). La presencia de PET en los residuos pirolizados favorece la formación de residuo carbonoso, char, debido a que se trata de un polímero aromático doblemente sustituido (López et al., 2010). Además, la formación de char, a base de carbón básicamente (Rahman et al., 2023), también se ve influida por la presencia de impurezas.

En la fracción gas la presencia de alcanos se ve favorecida por polímeros que tengan menos números de átomos de carbono (Pinto et al., 1999), lo que se puede deberse a que las especies intermedias más pequeñas se estabilizan en la fase de propagación por la presencia de H_2 y no reacciona dando lugar a cadenas más pesadas. La presencia de CO y CO_2 solo se da en materiales de partida que contienen oxígeno, como el PET, la presencia de H_2 se ve favorecida en los polímeros como el PVC y el PS a altas temperaturas (Honus et al., 2018).

Los mayores rendimientos de ceras y aceites se obtienen en pirólisis de plásticos como PE y PP, ya que en enlace C-C se vuelve más estables al formar dobles enlaces C=C. Los polímeros como el PET son los que dan menores rendimiento a líquido, en parte por la presencia de oxígeno que favorece la formación de gases (Rahman et al., 2023).

1.2.4.2. Temperatura de operación

La temperatura de operación es determinante para la formación de unos compuestos u otros durante el proceso. A temperaturas más bajas, 350-450 °C, las conversiones son prácticamente a aceites y ceras, con una pequeña conversión a gas, siendo el residuo carbonoso, char, prácticamente inexistente (Pinto et al., 1999, Honus et al., 2018, Zhou et al., 2022, Radhakrishnan et al., 2023). Para temperaturas más moderadas, 500-650 °C, los rendimientos a gas aumentan considerablemente y disminuye la producción de char. Para temperaturas elevadas, 700 °C, la fracción gas es mayoritaria y el char disminuye (Rahman et al., 2023, Radhakrishnan et al., 2023).

La presencia de CO y CO_2 en los gases disminuye al aumentar la temperatura (Honus et al., 2018), la presencia de H_2 aumenta al aumentar la temperatura al producirse una mayor división de los polímeros de partida. La presencia de alcanos se ve favorecida por el aumento de la temperatura, por el contrario, los alquenos se ven disminuidos a temperaturas más elevadas, 700 °C. El metano es el hidrocarburo con más presencia para la mayoría de los plásticos (PE, PP, PET) y aumenta con el aumento de la temperatura. Otros hidrocarburos como el propano no varían en función de la temperatura en el caso del PP, y butileno aparece a temperaturas moderadas, 500 °C en la pirólisis de polímeros como el PS. La concentración de butano es nula en casi todos los polímeros (Honus et al., 2018).

Cabe destacar el caso del PS cuya conversión a gas solo se produce por encima de 900 °C, debido a la presencia de anillos de bencenos muy estables (Honus et al., 2018).

La fracción líquida a altas temperaturas es menos cerosa y más oleosa por la descomposición de las parafinas en moléculas de cadena más corta, además de una mayor cantidad de aromáticos (Radhakrishnan et al., 2023).

1.2.4.3. Velocidad de calentamiento y tiempo de residencia

El tiempo de residencia se define en pirólisis como el tiempo en que los volátiles que se generan en el proceso permanecen en el reactor. La velocidad de calentamiento es el aumento de temperatura que se establece de forma constante hasta alcanzar la temperatura objetivo de pirólisis.

Estas variables, a la vez que la temperatura, determinan el tipo de pirólisis que se lleva a cabo, de manera que la pirólisis lenta se caracteriza por temperaturas y velocidades de calentamiento más bajas con tiempos de residencia más elevados, los productos que se obtienen son principalmente líquidos, con gran proporción de alquenos y alcanos, con producción de gas pequeña y el aumento de char a temperaturas inferiores a 450 °C. La pirólisis rápida combina temperaturas y velocidades de calentamiento más altas y tiempos de residencia menores con lo que se consigue minimizar las reacciones escisión de cadenas consiguiendo un mayor rendimiento a ceras, los rendimientos a gas también aumentan con la consecuente disminución de la fracción sólida. La pirólisis flash combina una velocidad de calentamiento muy alta hasta elevadas temperaturas con tiempos de residencia muy cortos, propiciando un mayor rendimiento de la fracción gas, pudiendo conseguirse hasta un 75% de conversión a etileno y polipropileno. En la pirólisis flash el rendimiento a líquido y a sólido es mucho menor (Honus et al., 2018, Radhakrishnan et al., 2023).

1.2.4.4. Equipos utilizados en la pirólisis

El reactor es el equipo en cual se lleva el proceso de pirólisis. El uso de un tipo de reactor u otro influye en los rangos de operación que se pueden llevar a cabo y por lo tanto en el rendimiento y composición de los productos de pirólisis.

➤ Reactores discontinuos

Los reactores discontinuos trabajan por lotes o ciclos, en los que se introducen los residuos poliméricos y se pone en funcionamiento con las condiciones de operación previstas trabajando en condiciones estáticas. Una vez alcanzada la temperatura de operación y el tiempo de residencia preestablecido se genera el producto y el reactor se limpia y vacía para un nuevo lote o ciclo. Este tipo de reactor es el más utilizado a escala laboratorio, por la versatilidad a la hora de hacer muchos ensayos en menor tiempo, aunque necesitan una mayor atención al funcionamiento y en los procesos de pirólisis catalítica son menos indicados por la dificultad de separación posterior del catalizador (Chang, 2023).

➤ Reactores semicontinuos

Los reactores semicontinuos son una modificación de los reactores discontinuos, operan en régimen no estacionario. La diferencia principal con los reactores discontinuos

es que se puede añadir o retirar producto durante el proceso, además puede operar en una o varias fases, de manera que son apropiados para pirólisis catalítica, donde en una primera fase se produce el pirólizado del polímero y en una segunda etapa se favorece el contacto de los volátiles con el catalizador. (Chang, 2023).

Las temperaturas de operación de reactores discontinuos y semicontínuos oscilan entre 350 y 800 °C se pueden usar tanto para pirólisis térmica como catalítica y son más apropiados para ensayos en investigación por el mayor coste operativo y la menor productividad. El rendimiento a líquido en este tipo de reactores es el que se ve más favorecido (Radhakrishnan et al., 2023).

➤ Reactores continuos

Trabajan siempre en régimen estacionario, manteniéndose el valor de variables del proceso constantes a lo largo del tiempo y de todo el equipo. Este tipo de reactores son más utilizados a escala industrial por su mayor productividad y rendimiento. Son denominados reactores de lecho continuo y están indicados para el uso de catalizadores, la elección de un tipo de lecho u otro también influirá en el rendimiento y la composición de los productos de pirólisis (Chang, 2023; Pérez-Huertas et al., 2023). De entre los reactores continuos estudiados para la pirólisis de residuos plásticos se pueden destacar:

➤ Reactor de lecho fijo

En este tipo de reactor el lecho permanece de forma estática en el interior. Pueden disponerse forma horizontal o vertical, introduciéndose el residuo plástico a pirolizar y calentándolo externamente a temperaturas que pueden alcanzar los 900 °C. Su construcción y operativa es fácil, sin embargo, presentan problemas como es la no uniformidad de la temperatura a lo largo del lecho o el problema que pueden presentar las partículas de plástico según su tamaño y forma. Los tiempos de residencia son más largos y la accesibilidad a la superficie del catalizador es más limitada (Gebres et al., 2021, Pérez-guerta et al., 2023, Radhakrishnan et al., 2023).

➤ Reactor de lecho fluidizado

En este tipo de reactor el lecho permanece en una corriente de gas fluidizado que puede ser cruzada o en línea con el polímero o polímeros que se pretende pirolizar. Ofrecen una temperatura de operación constante y gran masa de reacción, con acceso fácil al catalizador, por lo que se consiguen tiempos de operación menores y una gran uniformidad en los productos obtenidos (Gebres et al., 2021, Radhakrishnan et al., 2023).

➤ Reactor de pico o lecho cónico

En este tipo de reactor el lecho está en constante agitación, con lo que se produce un gran acceso a la superficie del catalizador. Se soluciona el problema del tamaño y forma de partícula del polímero alimentado, además de las diferentes densidades que puedan tener. Se evitan los problemas de desfluidización que pueden ocurrir en reactores de lecho fijo sobre todo cuando las partículas de polímero se adhieren al lecho (Gebres et al., 2021, Pérez-Huertas et al., 2023).

➤ Reactor de horno de tornillo

En estos reactores el polímero a pirolizar se funde antes de su entrada y la reacción se da en un tornillo sin fin cuya velocidad es la que determina el tiempo de residencia. Consta de varias zonas de calentamiento controladas por termopares. Su construcción y operatividad es fácil, aunque no así su mantenimiento (Pérez-Huertas et al., 2023).

1.2.4.5. Uso de catalizadores

El uso de catalizadores en pirólisis de residuos plásticos va encaminado a reducir los tiempos de operación y las necesidades energéticas favoreciendo la relación de pirólisis y la optimización en la obtención de productos deseados tanto en rendimiento como en composición. La utilización de catalizadores se puede hacer in situ y ex situ, es decir, el catalizador y el polímero a pirolizar se introducen juntos en el reactor o están separados en cámaras diferentes dentro del reactor. La principal ventaja de la pirólisis catalítica in situ es la simplicidad del reactor y los menores costes asociados a su diseño y operatividad, sin embargo, el catalizador se desactiva más rápidamente y es más difícil de recuperar (Rafey et al., 2023).

Los catalizadores más utilizados para la pirólisis de residuos plásticos son fundamentalmente de dos tipos, zeolíticos y no zeolíticos. Características como la acidez del catalizador, el volumen de poros o la estabilidad térmica son determinantes para el proceso de pirólisis y la distribución en rendimiento y composición de los productos obtenidos (Gebres et al., 2021).

➤ Catalizadores zeolíticos

Son aluminosilicatos cristalinos, porosos y en los que se produce intercambio iónico. Se nombran como ZSM y se componen de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en diferentes proporciones. Cuanto mayor es el carácter ácido del catalizador, que viene dado por una menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mayor es la efectividad según reportan diferentes estudios (Gebres et al., 2021, Rahman et al., 2023, Radhakrishnan et al., 2023, Rafey et al., 2023).

➤ Catalizadores no zeolíticos

Se trata también de catalizadores heterogéneos, los más estudiados en la literatura son Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sílice-alúmina, FCC (sílice-alúmina unida con aglutinante con zeolita) o mezcla de ellos en lo que se denomina barro rojo (Gebres et al., 2021, Rahman et al., 2023, Radhakrishnan et al., 2023, Rafey et al., 2023).

1.2.5. Técnicas innovadoras de pirólisis.

En los últimos años se han estudiado nuevas técnicas para llevar a cabo el proceso de pirólisis con el fin de mejorar la eficiencia energética. Entre ellas podemos destacar:

1.2.5.1. Pirólisis bajo presión

Consiste en la pirólisis de plásticos en equipos sellados en los que bien se aplica presión de forma externa, pirólisis a presión directa, o bien la presión es generada por los propios gases que se producen en el proceso, pirólisis autógena (Ippolito et al., 2019).

En la pirólisis autógena la temperatura de operación es determinante para la formación de unos compuestos u otros durante el proceso. Para una pirólisis de residuos plásticos de HDPE, HLPE, PE y PP a temperatura más bajas, 350-450 °C, las conversiones son prácticamente a aceites y ceras, con una pequeña conversión a gas, siendo el residuo carbonoso, char, prácticamente inexistente (Pinto et al., 1999, Honus et al., 2018, Zhou et al., 2022), aunque esto depende en gran parte del plástico pirolizado, puesto que para el PS las conversiones a sólido se producen, aunque las temperaturas sean bajas (Zhou et al., 2022). Para temperaturas más moderadas, 500-650 °C, los rendimientos a gas aumentan considerablemente y aumenta la producción de char. Para temperaturas elevadas, 700 °C, la fracción gas desaparece casi totalmente, y el char aumenta su rendimiento considerablemente (Zhou et al., 2022).

1.2.5.2. Pirólisis asistida por microondas

El calentamiento en este tipo de pirólisis se produce por ondas electromagnéticas, microondas. Los materiales plásticos suelen ser aislantes por lo que el calentamiento por conducción que se produce en la pirólisis convencional puede verse menos favorecido. Con el uso de microondas se consigue un calentamiento más homogéneo en materiales que inicialmente no son conductores de calor, además penetran en este tipo de materiales sin absorberse pudiendo calentar el material desde dentro (Hu et al., 2023). El elevado consumo energético de este tipo de pirólisis puede reducirse con el uso de catalizadores. Para la pirólisis, a 450 °C, de PE, PP y mezcla de ambos al 50%, asistida por microondas sin catalizador y con uso de diferentes catalizadores en proporción 10:1, ASM-5 y carbón activado, Irfan et al., (2023) reportaron mayores rendimientos a líquidos y a sólidos.

1.2.6. Producción de char.

De la elección del tipo de pirólisis y de los equipos utilizados, así como de las condiciones de operación y la materia prima, dependerá en gran medida la cantidad y composición de los productos obtenidos. En esta Tesis el producto a obtener de interés es el char, en la Tabla 1.2.2 se puede ver la influencia los parámetros citados anteriormente en el rendimiento del char obtenido de la pirólisis de residuos plásticos (Aguado et al., 2007, Sha et al., 2010, Adnan et al., 2014, Sogancioglu et al., 2014, Syamsiro et al., 2014, Miranda et al., 2017, Sharma et al., 2019, Al-Salem, 2019, Pérez-Huertas et al., 2023, A. Ligeró et al., 2023, Rex y Miranda, 2024).

Como se observa en la tabla los rendimientos a sólido de pirólisis son muy variables, se observan rendimientos desde 97,8 % para pirólisis de PE a 250 °C con catalizador MgO (Sha et al., 2010), lo que se explica por la baja temperatura de operación que no permite la conversión total del polímero, hasta varios estudios con un rendimiento del 0% en peso como el reportado por Williams and Slaney (2007) sobre PP a una temperatura de pirólisis de 500 °C en el que el tipo de reactor a presión utilizado favorece la conversión total del polímero a gas y líquido, o el resultado informado por Adnan et al. (2014) para PS-EPS a una temperatura de pirólisis de 500 °C con y sin catalizador, lo

que se puede deber al tipo de polímero en este caso PS, o los resultados informados por Demirbas (2004) para pirólisis de una mezcla de PS, PE, PP a 527 y 627 °C con barro rojo como catalizador, lo que se puede explicar por el tipo de catalizador utilizado.

Tabla 1.2.2: Rendimiento a char en la pirólisis de plásticos según las condiciones de pirólisis (Catal: catalizador). (Fuente: Aguado et al., 2007, Sha et al., 2010, Adnan et al., 2014, Sogancioglu et al., 2014, Syamsiro et al., 2014, Miranda et al., 2017, Sharma et al., 2019, Al-Salem, 2019, Pérez-Huertas et al., 2023, A. Ligerio et al., 2023, Rex y Miranda, 2024).

Tipo de plástico	T de pirólisis, °C	Reactor	Rampa, °C/min	t, h	Catal	Rend. a Sólido (% en peso)
PS + PE + PP	337	Reactor de lecho fijo	10 K/s	NA	-	≈ 38
	427		10 K/s	NA	-	≈ 5
	527		10 K/s	NA	-	0
	627		10 K/s	NA	-	0
PET	725	Reactor de lecho fijo	NA	NA	-	22
LDPE 1,25% + HDPE 1,25% + PP 7,29% + PS 13,50% + PVC 11,46% + PET% 5,21	500	Reactor Lecho fluidizado	NA	0,02	-	2,82
	550		NA	0,02	-	5,87
	600		NA	0,02	-	7,59
HDPE	700	Reactor de lecho fijo	25	Hasta no más gas	-	0
LDPE	700		25	Hasta no más gas	-	0
PS	700		25	Hasta no más gas	-	3,5
PP	700		25	Hasta no más gas	-	0,15
PET	700		25	Hasta no más gas	-	15,55
PVC	700		25	Hasta no más gas	-	13,78
LDPE 31,25% + HDPE 31,25% +	700		25	Hasta no más gas	-	2,87

Tipo de plástico	T de pirólisis, °C	Reactor	Rampa, °C/min	t, h	Catal	Rend. a Sólido (% en peso)
PP 7,29% + PS 13,50% + PVC 11,46% + PET 5,21%						
PE 40% + PP 35% + PS 18% + PET 4% + PVC 3%	500	Reactor semi-continuo	20	0,5	-	0,8
Muestra real: PE 35% + PP 40% + PS 19% + PET 5% + PVC 1%	500	Reactor semi-continuo	20	0,5	-	5,3
Muestra simulada: PE 40% + PP 35% + PS 18% + PET 4% + PVC 3%	500	No informado	20	0,5	-	0,8
	500		20	0,5	Barro rojo	0,6
PE 58,6% + PP 26,9% + PS 8,8% + PET 5,6%	500	Reactor de lecho fijo	10	No isoterma		10 ± 1,2
	500		20	No isoterma		8,5 ± 1,1
	500		20°C/s	Isoterma		2 ± 1
PE 58,6% + PP 26,9% + PS 8,8% + PET 5,6%	450	No informado	20	1	-	≈ 11,5
	500		20	1	-	9,5
	550		20	1	-	≈ 6,5
	600		20	1	-	≈ 3,8
HDPE	400	Reactor discontinuo	NA	1	-	93,5
	400		NA	1	NCM	90,6
	400		NA	1	FCC	78,9
	400		NA	1	HZSM-5	73,7
	420		NA	1	-	85,6
	420		NA	1	NCM	66
	420		NA	1	FCC	64,1

Tipo de plástico	T de pirólisis, °C	Reactor	Rampa, °C/min	t, h	Catal	Rend. a Sólido (% en peso)
	420		NA	1	HZSM-5	55,4
	450		NA	1	-	19,7
	450		NA	1	NCM	15,2
	450		NA	1	FCC	11,2
	450		NA	1	HZSM-5	3,9
HDPE	430	Reactor de lecho fijo	3	NA	-	9
LDPE	430		3	NA	-	7,5
HDPE	430		3	NA	SA-2	11
LDPE	430		3	NA	SA-2	9
LDPE	500	Reactor de lecho fijo	6	NA	-	0,16
	500		10	NA	-	0,09
	500		14	NA	-	0,04
PET	500		6	NA	-	8,98
	500		10	NA	-	7,64
	500		14	NA	-	5,74
PP	500		6	NA	-	0,12
	500		10	NA	-	0,07
	500		14	NA	-	0
LDPE	425	Reactor discontinuo a presión	10	1	-	0,5
	450		10	1	-	1,75
	500		10	1	-	15,5
PS	350		10	1	-	1
	450		10	1	-	19,6
	500		10	1	-	30,4
LDPE 70% + PS 30%	400		10	1	-	0
	425		10	1	-	1,2
	450		10	1	-	3,5
HDPE	500	Reactor discontinuo a presión	5	1	-	0
PP	500		5	1	-	0
PS	500		5	1	-	27
PET	500		5	1	-	53
PE 40% + PP 35% + PS 18% + PET 4% + PVC 3%	460		20	0,5	-	1,1
	500		20	0,5	-	0,8
	600		20	0,5	-	0,9
	500		20	0 min	-	24,1
	500		20	0,25	-	≈1
	500		20	0,5	-	≈1
	500		20	120	-	≈1
PP	500	Reactor semi-continuo	NA	0,5	-	19,7
HDPE	550	Reactor de lecho fijo	5	120	-	8
	600					5

Tipo de plástico	T de pirólisis, °C	Reactor	Rampa, °C/min	t, h	Catal	Rend. a Sólido (% en peso)
	650					4
	700					3
	750					2
	800					2
HDPE	420-440	Reactor discontinuo	NA	120	-	17
PE	440	Reactor discontinuo	NA	1,5	-	0,89
PE	434	Reactor discontinuo	NA	1,1	-	1,68
PP	461	Reactor discontinuo	NA	1,2	-	0
LDPE	509	Reactor discontinuo	NA	1,4	-	0,29
PS	450	Reactor de pirólisis	NA	1,25	-	6,2
Mezcla real de residuos plásticos	500		NA	NA	Zeolita	—
PP	500	Reactor discontinuo	NA	1,5	-	0,9
	500		NA	NA	-	0,07
LPDE	475	Reactor de dos etapas (Lotes con Reactor de lecho fijo)	NA	2	ZSM-5	0,3
HDPE	300	Reactor vertical de cromo	5	NA	-	2,34
	400					2,22
	500					2,16
	600					2,11
	700					2,14
PS-EPS	500	Reactor discontinuo Pyrex	NA	2,5	-	1,53
					Zn	0
					ZnO	0
					ZnCl ₂	0
LHDPE	300	Reactor vertical de cromo	5	NA	-	10,1
	400					9,12
	500					9,44
	600					8,12
	700					6,44
LDPE	425	Reactor de lecho fijo	2	2	-	0,1
	450					1,1
	475					0,3
LDPE	425	Reactor de lecho fijo	2	2	HZSM-5	0,8
	450					1,3
	475					0,8
LDPE	425		2	2		1,3

Tipo de plástico	T de pirólisis, °C	Reactor	Rampa, °C/min	t, h	Catal	Rend. a Sólido (% en peso)
	450	Reactor de lecho fijo			AL-MCM-41	1,5
	475					1,5
PE	450	Reactor discontinuo	NA	NA	Zeolita	25
HDPE	450	Reactor discontinuo	NA	NA	Zeolita	10
PE	250	Reactor discontinuo Pirex	NA	1	-	89,4
	300					84,1
	350					72,4
	400					66,4
PE	250	Reactor discontinuo	NA	1	ZnO	95,6
	300					73,4
	350					54,7
	400					39,7
PE	250	Reactor discontinuo	NA	1	MgO	97,8
	300					72,3
	350					51,9
	400					47,9
PE	250	Reactor discontinuo	NA	1	CaC ₂	72,4
	300					28,8
	350					1,43
	400					1,23
PE	250	Reactor discontinuo	NA	1	SiO ₂	95,8
	300					68,2
	350					50,9
	400					43
PE	250	Reactor discontinuo	NA	1	Al ₂ O ₃	95,5
	300					72,6
	350					55,2
	400					44,3
PE	250	Reactor discontinuo	NA	1	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	95,9
	300					74,5
	350					56,1
	400					41,4
Muestra Real: PE 59% + PP 27% +	500	Reactor semi-continuo	10	0,5	-	10
	500		20	0,5		8,5

Tipo de plástico	T de pirólisis, °C	Reactor	Rampa, °C/min	t, h	Catal	Rend. a Sólido (% en peso)
PET 6% + PS 9%	500		20 °C/ms	20 segundos		2
Muestra simulada: PP 55% + PS 8,6% + EPS 10,1% + Film 27,7%	500	Reactor discontinuo	50	1,5	-	6,2

En general, la utilización de catalizadores disminuye el rendimiento a sólido como se observa en los resultados obtenidos por Miskolczi et al. (2004) en la pirólisis de HPDE a diferentes temperaturas y con diferentes catalizadores, como ejemplo a 400 °C el rendimiento a sólido fue de 93,5 % en peso para pirólisis sin catalizador, pasando a 73,7 % con el uso del catalizador HZSM-5. Estos autores también observaron un menor rendimiento a sólido con el aumento de la temperatura, pasando de 73,7 % en peso para 400 °C a 3,9 % en peso para 450 °C.

Otros autores también observaron una disminución del rendimiento a sólido con el aumento de la temperatura. Al-Salem et al. (2019) obtuvo resultados de 8% para pirólisis de HPDE a 550 °C que disminuyó gradualmente a 5, 4, 3 y 2 % en peso a medida que aumentaba la temperatura a 600, 650, 700 y 800 °C.

Si analizamos los materiales utilizados como precursores el caso de HDPE observando la Tabla 1.2.2, se pueden ver valores desde 0 % a 17 % en peso para los estudios realizados por Williams y Williams (1997b) y Sharma et al. (2019). El uso de catalizadores parece no influir mucho en el rendimiento ya que resultados similares fueron obtenidos por Sharma et al. (2019) para pirólisis a 420-440 °C en un reactor de lecho fijo sin catalizador y Uddin et al. (1997) en el mismo tipo de reactor a 430 °C con catalizador SA-2, ambos informaron de rendimientos del 8 y del 11 % respectivamente. El aumento de la temperatura parece disminuir el rendimiento a sólido de manera que se observan valores de 0, 8 y 9 % a 700, 500 y 430 °C, respectivamente (Williams y Williams, 1997b, Uddin et al., 1997, Al-Salem, 2019).

En el caso de LDPE los valores del rendimiento a sólido observados, según la tabla 1.2.2, varían entre 7,5 % y 0 % obtenidos por Williams y Williams (1997b) y Uddin et al. (1997), respectivamente. La influencia de los catalizadores en este caso si se hace patente en los estudios realizados por Aguado et al. (2007) aunque su presencia no supone una mejora del rendimiento, ya que, para pirólisis a 425 °C sin catalizador, informaron de resultados de 0,1 % y para catalizadores HZSM-5 y AL-MCM-41 0,8 % y 1,3 %

respectivamente. En cuanto a la temperatura, los resultados recogidos en la Tabla 1.2.2 reflejan que un aumento de la temperatura influye de manera negativa en el rendimiento a sólido, influenciados por el tiempo de operación, de manera que se observan resultados de 0 % de rendimiento a sólido para pirólisis a 700 °C (Williams y Williams, 1997b), 0,29 % para pirólisis a una temperatura de 509 °C (Rex y Miranda, 2024) y 0,1 % para pirólisis a 425 °C (Aguado et al., 2007) todas ellas en reactor de lecho fijo y sin catalizador.

Para mezclas de plásticos los resultados obtenidos en cuanto a rendimiento a sólido, estos se ven afectados tanto por la temperatura como por el tipo de reactor y el tiempo de residencia, de manera que se observan resultados que van desde 38 % para pirólisis a 337 °C con catalizador de barro rojo encontrados por Demirbas (2004) y 0 % para pirólisis a 500 °C obtenidos por Onwudili et al. (2009). La comparación de los valores resulta complicada para mezclas de plásticos, ya que la influencia de la mezcla es determinante. Se observa que el aumento de temperatura, al igual que ocurre para polímeros individuales, disminuye el rendimiento a sólido, esta tendencia es confirmada por los estudios realizados por Demirbas (2004) que informaron de valores de 38 % a 337 °C que disminuían a 5 y 0 % al aumentar la temperatura a 427 °C y 600 °C, al igual que Singh y Ruj (2016) que informaron de valores de rendimiento a sólido de 11 % a 450 °C bajando a 3,8 % a una temperatura de 600 °C; en la misma línea están los estudios realizados por López et al. (2011) que obtuvieron resultados de 1,1 % de rendimiento a sólido en pirólisis a 460 °C y 0,9 % al subir la temperatura a 600 °C.

En definitiva y como se menciona anteriormente, de las condiciones de operación y de la naturaleza del precursor dependerá en gran medida la fracción de char obtenida en el proceso de pirólisis.

En esta Tesis Doctoral el tipo de materia prima es una mezcla de residuos plásticos tal y como se obtienen en la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos y se ha elegido un reactor discontinuo para su tratamiento de pirólisis térmica, sin catalizador, a una temperatura de 500 °C, en atmosfera de N₂ y con un tiempo de residencia de 90 minutos, obteniéndose en estas condiciones un rendimiento medio del 6,2% de char.

1.3. Aplicaciones del char derivado de la pirólisis de residuos plásticos

1.3.1. Definición y características de char.

De las tres fracciones obtenidas en el proceso de pirólisis, como ya se ha indicado anteriormente, el char es el residuo carbonoso sólido cuyo rendimiento puede variar entre 0-10 % (Ligero et al., 2023). Las condiciones de pirólisis como temperatura o rampa de calentamiento y el material de partida son determinantes en la composición y características del char obtenido. En este sentido, en la Tabla 1.3.1 se recoge un resumen de las principales propiedades químicas de diferentes char obtenidos a partir de pirólisis de residuos recogidas en la bibliografía (Pérez-Huertas et al., 2023; Ligero et al., 2023; Martín-Lara et al., 2021). Como se puede comprobar del análisis elemental, en general presentan bajo contenido de nitrógeno e hidrógeno y alto en carbón. Además, muestran bajos contenidos en oxígeno y humedad y alto en volátiles, cenizas y carbono fijo.

Los análisis por espectroscopía de infrarrojos (FTIR) de los mismos estudios revelan picos en torno a 1600 cm^{-1} que muestra el estiramiento $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}=\text{O}$, picos alrededor de 1400 cm^{-1} asociados a la superposición de grupos funcionales $-\text{OH}$ y $-\text{CH}$, y picos en torno a 1000 cm^{-1} que indican la presencia de grupos funcionales oxigenados (Ligero et al., 2023; Kumar et al., 2021a; Martín-Lara et al., 2021).

En cuanto al análisis textural, los estudios revelan que el char derivado de pirólisis de residuos plásticos presenta áreas superficiales moderadamente bajas con volúmenes totales de poro pequeños, informando de valores de área superficial de $10,83\text{ m}^2/\text{g}$ y volumen total de poros de $0,1441\text{ cm}^3/\text{g}$ (Jamradloedluk y Lertsatitthanakorn, 2014), $14,70\text{ m}^2/\text{g}$ y $0,025\text{ cm}^3/\text{g}$ (Ligero et al., 2023), $0,26\text{ m}^2/\text{g}$, $7,61\text{ m}^2/\text{g}$, $67,11\text{ m}^2/\text{g}$ y $0,001\text{ cm}^3/\text{g}$, $0,017\text{ cm}^3/\text{g}$, $0,040\text{ cm}^3/\text{g}$ (Martín-Lara et al., 2021).

Tabla 1.3.1: Resumen de las propiedades químicas de char pirólisis de residuos plásticos (Fuente: Pérez-Huertas et al., 2023; Ligero et al., 2023; Martín-Lara et al., 2021).

PREC	T PIR, °C	HM	VOL	C.FIJO	CEN	C	H	N	Cl	O*
HDPE	400-450	2,41	51,40	46,03	0,16	42,65	3,06	0,43	-	1,80
LDPE 31,25% + HDPE 31,25% + PP 7,29% +	500	-	-	-	96,92	1,73	0,07	0,05	-	-
	600				77,86	2,35	0,08	0,02		

PREC	T PIR, °C	HM	VOL	C.FIJO	CEN	C	H	N	Cl	O*
PS 13,50% + PVC 11,46% + PET 5,21%	700				53,81	34,53	0,51	0,77		
LDPE 31,25% + HDPE 31,25% + PP 7,29% + PS 13,50% + PVC 11,46% + PET 5,21%	700	-	-	-	4,23	87,73	1,99	0,13	-	-
PET	700	-	-	-	5,86	84,93	2,48	0	-	-
PVC	700	-	-	-	2,91	90,15	2,55	0,15	-	-
PE	450	5,80	55,46	15,15	23,57	-	-	-	-	-
PE 50% + PP 40% + PS 10%	450	10,36	17,12	43,00	29,50	-	-	-	-	-
PE	500	9,28	24,68	24,97	41,05	-	-	-	-	-
PE + Otros (50:50)	450	4,68	6,23	52,56	36,50	-	-	-	-	-
PE + PS (50:50)	450	4,39	63,67	9,89	22,03	-	-	-	-	-
Muestra real: PE 35% + PP 40% + PS 19% + PET 5% + PVC 1%	500	2,3	-	-	61,4	29,3	1,2	1,1	4,7	-

PREC	T PIR, °C	HM	VOL	C.FIJO	CEN	C	H	N	Cl	O*
Muestra simulada: PE 40% + PP 35% + PS 18% + PET 4% + PVC 3%	-	0,9			80,8	13,9	0,7	-	3,7	
PE 40% + PP 35% + PS 18% + PET 4% + PVC 3%	460	0,1	-	-	-	92,0	3,9	-	0,1	-
	500	0,2				93,7	3,5		0,3	
	600	0,1				91,7	2,3		0,3	
	500	0,4				94,4	3,7		0,2	
Muestra simulada: PP 55% + PS 8,6% + EPS 0,1% + Film 27,7%	500	3,10	27,89	22,81	46,21	35,62	2,23	0,86		61,29
Muestra simulada PP 28,95% + PS 9,7% + PET 22% + PE 4,7% + Film 13,4%	450	0,61	51,00	13,35	35,04	52,24	5,74	0,46	-	3,31
	500	1,02	31,22	13,95	53,81	34,33	1,46	0,40	-	9,45
	550	0,84	24,90	6,40	67,87	17,82	0,55	0,24	-	12,95

*Cálculo por diferencia. PREC: precursor del char, T PIR: Temperatura de pirólisis, HM: Humedad, VOL: Volátiles, CEN: Cenizas, C: Carbón, H: Hidrógeno, N: Nitrógeno, Cl: Cloro, O: Oxígeno.

Para poder completar la economía circular del plástico y la neutralidad climática la conversión de este residuo en un producto de alto valor añadido es una prioridad y un estudio en auge hoy en día. Entre las aplicaciones estudiadas para la utilización del char con el fin de darle una utilidad a este residuo, cerrando así el círculo, se encuentran las que se describen a continuación.

1.3.2. Aplicaciones como combustible.

Jamradloedluk y Lertsatitthanakorn (2014) estudiaron la posibilidad de utilizar el char procedente de la pirólisis rápida de residuos de HDPE (polietileno de alta densidad). Estos autores pirolizaron los residuos de HDPE a una temperatura de 400-450 °C, y determinaron que el poder calorífico del char obtenido era de 4500 cal/g. Este char fue triturado y extrusionado en briquetas que se utilizaron para calentar agua. Determinaron que la combustión de las briquetas era más lenta que la madera, pero a que, a diferencia de esta, tenían posibilidades para ser reutilizadas.

Saptoadi et al. (2016) estudiaron la viabilidad de la utilización de briquetas de carbón sintetizadas a partir del char de pirólisis de plásticos con PE (polietileno) y mezclas de este con PS, PP y PET (tereftalato de polietileno), que se pirolizaron a 450 y 500 °C con y sin catalizador. Tras la pirólisis y síntesis de las briquetas se evaluó su rendimiento mediante combustión en un horno a 230 °C, obteniéndose valores de capacidad calorífica de entre 3500 y 7500 cal/g.

Biswajit et al. (2021) pirolizaron desechos de LDPE (polietileno de baja densidad) junto con residuos de eucalipto mediante pirólisis rápida a varias temperaturas entre 300 y 550 °C y diferentes tiempos de residencia, entre 90 y 150 min, obteniendo un poder calorífico máximo de 31 MJ/kg a menores temperaturas (300-350 °C), de manera que el carbón producido mostraba propiedades similares al carbón subbituminoso dándole un uso potencial como combustible en calderas de carbón.

Brebu et al. (2010) determinaron que el char producido en la pirólisis de piña y celulosa mezclados con residuos de PE (polietileno), PP (polipropileno) y PS (poliestireno) a 500 °C podía tener un uso potencial como combustible debido a sus capacidades caloríficas de entre 31,6 y 34,79 MJ/kg.

Sajdak y Muzyka (2014) determinaron poderes caloríficos del char obtenido mediante pirólisis de madera de aliso y madera de pino con desechos procedente de la fabricación de componentes de automóviles de PP, de entre 33,80 y 34,12 MJ/kg, determinando la viabilidad de su posible uso como combustible.

Paradela et al. (2009) pirolizaron residuos de pino junto con residuos plásticos mixtos compuestos por PE (56%), PS (17%) y PP (27%) a temperaturas entre 350 y 450 °C. El poder calorífico del char obtenido variaba entre 35 y 45 MJ/kg, determinando su posible utilización como combustible conjuntamente con carbón u otros desechos.

1.3.3. Aplicaciones en Ingeniería de materiales.

Yousef et al. (2021) pirolizaron residuos mixtos de plásticos post-consumo a 600 °C. Tras el refinado del char, para la eliminación de aluminio procedente de los propios residuos y para reducir su tamaño de partícula hasta polvo, se introdujo como nanorelleno en resina epoxi, mejorando la matriz molecular de esta y su módulo de elasticidad. Esta resina mejorada se utilizó como relleno de paneles de fibra de vidrio, produciendo una mejora mecánica, de impacto y mejor estabilidad térmica en materiales laminados livianos utilizados en infraestructura civil, vehículos, aeronáutica, etc.

Kumar y Choudhary (2021a), estudiaron la viabilidad del uso de char obtenido mediante pirolisis de residuos plásticos para la modificación del betún utilizado como aglomerante de asfalto, consiguiendo una alta estabilidad al almacenamiento térmico.

Siguiendo en la misma línea Kumar y Choudhary (2021b), determinaron que la utilización de char procedente de pirólisis de residuos plásticos mejora las propiedades de resistencia a la deformación a alta temperatura del betún usado como aglomerante para asfalto, debido al menor envejecimiento de este, además de un aumento en la rigidez y por tanto una mayor resistencia al agrietamiento por el paso del tiempo.

1.3.4. Aplicaciones en producción de compuestos.

Autores como Sogancioglu et al. (2017a) estudiaron la pirolisis de residuos plásticos de HDPE y LDPE entre 300 y 700 °C y la utilización del char obtenido en el proceso como aditivo a una resina epoxi tipo bisfenol A, determinando la variación de propiedades eléctricas, dándole propiedades semiconductoras, mecánicas, mayor dureza y resistencia, en el caso del HDPE, además de convertirla en retardante de llama.

A iguales conclusiones se llegaron en el estudio de Sogancioglu et al. (2017b), en este caso con la utilización del char procedente de pirólisis de PET entre 300 y 700 °C.

En la misma línea se desarrollan los estudios realizados por Sogancioglu et al. (2020) con la adición de char obtenido de pirólisis de PP a diferentes temperaturas, entre 300 y 700 °C, a resina epoxi mejorando las propiedades mecánicas, elasticidad y resistencia a la rotura, además de convertir los materiales epoxi en semiconductores.

1.3.5. Otras aplicaciones.

Prabhin et al. (2023) pusieron de manifiesto el uso como supercondensador para almacenamiento de energía, del char derivado de pirólisis de interruptores de plástico a 400 °C, obteniendo una gran densidad de potencia y pudiéndose utilizar para aplicaciones de baja potencia.

En la línea de producción de nanotubos de carbono (CNT), existen numerosos autores como Guo et al. (2022) que a través de pirólisis de LPDE, PP, y mezcla de residuos plásticos y su pirólisis catalítica a 600 °C, con una segunda etapa a 500 y 800 °C, obtuvieron muy buenos rendimientos del char obtenido como cátodo en la reducción de oxígeno. Otros como Chunfei et al. (2016) obtuvieron nanotubos de carbono para

transporte de energía de hidrógeno, mediante pirólisis catalítica de residuos de PP y LDPE a 500 °C.

En otra vertiente están las aplicaciones como precursor de carbón activo para su uso como adsorbente de contaminantes como el Pb (Martín-Lara, et al., 2021), colorantes (Rachel Blanchard y Tizazu H, Mekonnen, 2022) y gases como el CO₂ (Ge C et al., 2019, Bamdad, H, et al., 2019, Xiangzhou Yuan et al., 2020, Ligerio et al., 2023a, Ligerio et al., 2023b).

Dado que la presente Tesis Doctoral está centrada en la aplicación de char de pirólisis para la adsorción de CO₂, a continuación, se va a dedicar un apartado específico sobre la preparación del char para su uso como adsorbente.

1.3.6. Preparación de materiales carbonosos para su uso como adsorbentes.

El carbón activo es un material que por su versatilidad se usa en numerosos procesos de eliminación de compuestos contaminantes, incluso olores, tanto en el aire como en el agua. Es un material que se usa desde hace miles de años, tanto en medicina, como en tratamiento de aguas y olores, por citar algunos ejemplos en la antigua Grecia hacia 1550 a.C. ya se usaba en prácticas de medicina. Los fenicios, hacia el 450 a.C. también lo usaban en sus travesías en barcos para purificar el agua para beber recubriendo interiormente los barriles que la contenían. En la edad media se usaba para mitigar los olores de la gangrena. En el siglo XIX aparecieron las primeras mascarillas de carbón activo para la protección en la industria química. Fue en el siglo XX, en la Primera Guerra Mundial con la utilización de armas químicas cuando hay un auge notable en la evolución del estudio del carbón activo para eliminación de sustancias químicas del aire y también en el agua (Goroso, 2023).

En 1901 R. von Ostrejko, considerado el inventor del carbón activo, patentó dos métodos diferentes para producirlo; el primero consistía en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metales, lo cual resultó la base de lo que hoy en día es la activación química. En el segundo, proponía una gasificación suave de materiales previamente carbonizados con vapor de agua o CO₂, es decir una activación física, o más correctamente térmica (Goroso, 2023).

Según un informe reciente, se prevé que el mercado de carbón activo alcance los 9.500 millones USD en 2035, a una tasa compuesta anual del 9,2% entre 2023 y 2035. El tamaño del mercado en términos de volumen fue de 5,39 miles de millones de dólares en 2021 y se proyecta que alcance 10,62 miles de millones de dólares para 2030, a una TCAC de 7,61 % de 2022 a 2030 (Figura 1.3.1). En este estudio, 2021 se ha considerado el año base, 2022 como año estimado y 2030 como año pronosticado para estimar el mercado. En la Figura 1.3.1 se puede ver la evolución en la demanda del carbón activo en el mundo (Report ID: FBI102175).

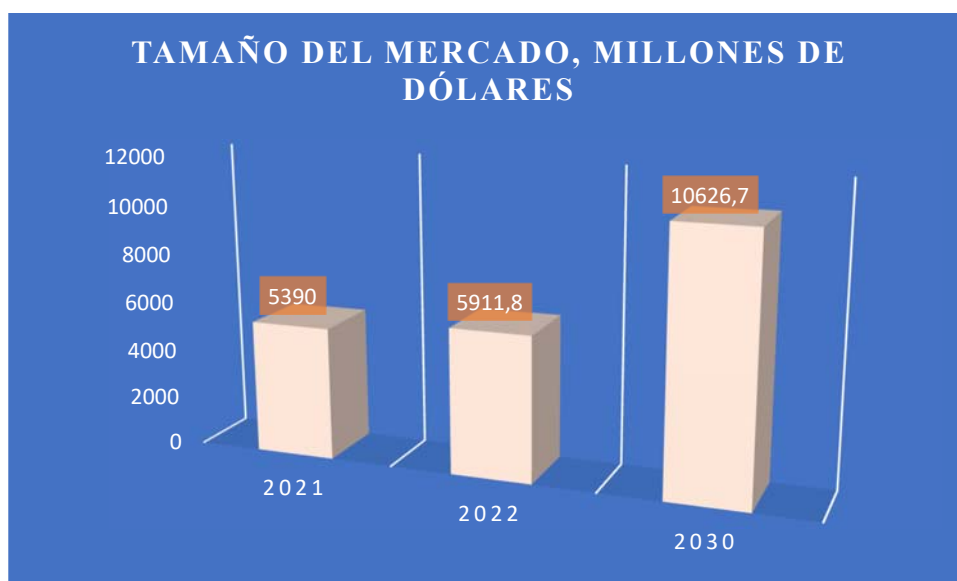


Figura 1.3.1: Tamaño del mercado de carbón activo.
Referencia: Report ID: MRFR/CnM/1212-CR.

La capacidad de adsorción del carbón está directamente relacionada con el tamaño y forma del poro que existe en su superficie y los grupos funcionales presentes en la misma, de manera que determina qué tipo de sustancias es capaz de adsorber. La activación va destinada a modificar ese tamaño y forma de poro para que el carbón que se obtiene presente la máxima capacidad de adsorción del compuesto deseado.

Las técnicas de activación se dividen en dos principalmente cuya diferencia radica en el procedimiento y los agentes activantes que se usan para cada una. Estas son: activación física (gasificación parcial) y activación química (deshidratación con ácidos y bases).

1.3.6.1. Activación física

La activación física puede tener lugar en una o dos etapas, en ambos casos se realiza una carbonización y activación. En la primera, carbonización, el material se carboniza dando lugar a un carbón con estructura porosa poco refinada, en esta etapa se liberan gases de la superficie como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En la segunda etapa, activación, se realiza un segundo calentamiento en presencia de CO_2 , aire o mezcla de ambos y es donde se produce la gasificación del material evolucionando los poros a tamaños y formas más deseadas según el gas que se use y la temperatura de operación (Jindaporn y Lertsatitthanakorn, 2014). En la Figura 1.3.2, se puede ver un esquema de las etapas seguidas en la activación física de char procedente de residuos plásticos.

Los agentes activantes utilizados son vapor de agua y CO_2 , en algunos casos también se ha usado gas Ar, aire, N_2 y mezclas de ellos, con temperaturas de activación que varían entre 700 y 1000 °C. Los tiempos de operación oscilan entre 0,5 y 72 h y los caudales utilizados entre 15 y 1000 cm^3/min . En la Tabla 1.3.2 (Pérez-Huertas et al, 2023) se muestra un resumen de las condiciones de operación para la activación física de char derivado de residuos plásticos.



Figura 1.3.2: Activación física del char (Fuente: elaboración propia).

La activación consiste en la oxidación del carbono mediante las reacciones siguientes (Liu et al., 2020):



Lo que ocurre es una oxidación selectiva de los átomos de carbono liberándose CO en forma de gas, que al salir origina la formación de los poros. Cuanto más internas son las reacciones de oxidación dentro de la matriz de carbón, más favorable será la formación de los poros en comparación con la reactividad en la superficie.

El grado de activación se mide por la diferencia en peso del char antes y después de la activación, lo que se conoce como grado de quemado, que se puede determinar de acuerdo a la siguiente expresión (Yuliusman et al., 2016):

$$\text{Burn-off (\%)} = \frac{W_0 - W}{W} \times 100 \quad \text{R.1.3.3}$$

Donde W_0 es la masa inicial del char y W la masa final del carbón activado.

En cuanto a las características superficiales, como se ha comentado anteriormente, se observa que las mayores áreas superficiales se obtienen a temperaturas de activación más elevadas. En la Tabla 1.3.2 (Pérez-Huertas et al, 2023, Cansado et al., 2022) se recogen diferentes resultados de las propiedades texturales de carbón activado mediante activación física del char obtenido de pirólisis de residuos plásticos.

Tabla 1.3.2: Resumen de activación física de char procedente de pirólisis de residuos plásticos: AA: agente activante, MP: material precursor, CA: Condiciones de activación, S_{BET} : Superficie específica total calculada por el método BET, V_T : Volumen total de poros, V_{MP} : Volumen total de microporos. (Fuente: Pérez-Huertas et al, 2023; Cansado et al., 2022).

AA	MP	CA, °C; ,t h	CAUDAL AA, mL/min	S_{BET} , m ² /g	V_T , cm ³ /g	V_{MP} , cm ³ /g
Aire	HDPE	900 – 3	-	16,77	0,20	-
Aire	PAN	Un solo paso 3,9%* 5,3%*	-	385 527	0,17 0,23	0,12 0,16
Aire	RSU	700-1	-	318	0,17	0,09
Aire	RSU	760	-	19	0,02	-
Aire	Lámina plástico	760	-	12	0,01	-
Aire	Cajas de plástico	760	-	318	0,17	0,09
Ar	PVDF	Un solo paso 500-2 900-2	500	880 1037	0,41 0,47	0,28 0,33
Atmosfera autogenerada	PET	700 – 5	-	515	0,54	-
CO ₂	PUF	800 -2 900 -2 1000 -2	15	15 206 865	0,04 0,10 0,42	0,03 0,08 0,11
CO ₂	SAN	700 -3 800 -3 900 -3	1000	497 490 1357	0,13 0,13 0,19	-
CO ₂	PET	800 -2 800 -8	70	696 1400	0,24 0,46	-
CO ₂	PAN	800 -4 800 -20	70	322 1230	0,14 0,56	-
CO ₂	Kevlar	750 – 4	300 900	630 752	-	-
CO ₂	Kevlar	700 -1 700 -5 750 -3 800 -1	300	50 923 1240 737	0,02 0,44 0,61 0,38	0,02 0,41 0,54 0,32
CO ₂	PET	900 -8 940 -5	100	1210 1830	-	0,41 0,60
CO ₂	PET	950 – 4 1000 – 4	100	438 851	0,24 0,46	-
CO ₂	PDF	Un solo paso 800-1 950-1	200	1479 2750	0,62 1,46	0,58 1,04
CO ₂	PET	975 – 4	-	2010	0,93	-

AA	MP	CA, °C; ,t h	CAUDAL AA, mL/min	S _{BET} , m ² /g	V _T , cm ³ /g	V _{MP} , cm ³ /g
CO ₂	PET	950 -4 950 -8	100	1367 1914	- -	- 0,01
CO ₂	PET	925 -24 925 -36 925 -72	10	984 1351 2176	0,40 0,58 1,03	0,25 0,27 0,29
CO ₂	Kevlar	800 -1	40	986	0,50	-
CO ₂	RESIDUOS DE Cds Y DVDs	920 -1 920 -5 920 -8	25	390 1560 2440	0,18 0,77 1,36	0,14 0,38 0,48
CO ₂	PET	925-12%* 925-35%* 925-76%*	10	668 1405 2468	-	0,25 0,52 0,63
CO ₂	PVDF	Un solo paso 500-2 900-2	500	856 1158	0,41 0,53	0,28 0,37
CO ₂	PET	975-1	200	1591	-	-
CO ₂	RSU	800-5	-	701	0,25	0,18
CO ₂	PET	Un solo paso 925-38%*	-	1426	0,58	0,47
CO ₂	PET	925-12%* 925-55%* 925-76%*	10	668 1920 2468	0,25 0,67 0,90	-
CO ₂	RSU	700-3	-	176	-	-
CO ₂	Cajas de plástico	800-5	-	707	0,25	0,18
CO ₂ y N ₂	PET	1) N ₂ 925 -1 1) CO ₂ 925 -2	10	659	0,36	0,30
N ₂	PDF	Un solo paso 400-2 600-2 700-2	-	245 995 888	0,14 0,49 0,43	0,09 0,39 0,34
Vapor H ₂ O	PET	900 -1	500	1700	0,15	0,93
Vapor H ₂ O	PET	850 -2 850 -4	200	1450 1740	-	0,72 0,93
Vapor H ₂ O	PET PET + Ca(NO ₃) ₂	850 -1,5	200	1200 1200	-	0,55 0,40
Vapor H ₂ O	PET PET + H ₂ SO ₄ 3:1	Un solo paso 800-0,2	-	1030	0,60	0,36
Vapor H ₂ O	PET	Un solo paso 850-2	-	1061	-	0,47
Vapor H ₂ O	PAN	Un solo paso 7,5%* 13%*	-	749 1241	0,32 1,10	0,25 0,45
Vapor H ₂ O	Kevlar	750 -1	-	460	0,24	-

AA	MP	CA, °C; ,t h	CAUDAL AA, mL/min	S _{BET} , m ² /g	V _T , cm ³ /g	V _{MP} , cm ³ /g
Vapor H ₂ O	PS	900 -0,75	-	1555	1,29	0,56
Vapor H ₂ O	RSU + HNO ₃	850 -5	200	378 828	-	0,18 0,43
Vapor H ₂ O	PET + H ₂ SO ₄ 3:1	800 -1	-	1230	0,54	-
Vapor H ₂ O + N ₂ 80:20	COMBUSTIBLE PLÁSTICO	Un solo paso 900 -2	500	192 410	-	-
Vapor H ₂ O + CO ₂	PET	800 -1 850 -1	-	1042 1122	0,47 0,52	0,38 0,40
Vapor H ₂ O + N ₂ (1:1)	PET	900 - 1,5	-	1170	0,62	-
Vapor H ₂ O + N ₂ 1:1	PET	900 - 1,5	800	1443	0,70	0,65
Vapor H ₂ O + N ₂ 1:1	PET	900 -1,5	-	1443	0,70	0,65
Vapor H ₂ O + N ₂ 1:1	PET	900 - 1,5	800	1190	0,42	-
Vapor H ₂ O + N ₂ (50:50)	PAN/PET	900 -1,5	800	544 1190	0,28 0,62	-
Vapor H ₂ O + N ₂ (60:100)	PVC	900 - 0,5 900 - 1,5	200	1096 2096	0,72 1,34	-

*Grado burn-off

Los agentes más estudiados son en CO₂ y el vapor de H₂O y el residuo plástico más estudiado suele ser el PET. En general las mayores áreas superficiales se obtienen a mayores temperaturas y tiempos de activación más elevados, lo que va unido a un mayor volumen de poros y de microporos.

Analizando las diferentes variables se puede observar lo siguiente:

➤ Según el agente activante

Para la activación con aire los valores de S_{BET} más elevados se obtienen para activación en un paso, llegando a 527 m²/g en el caso de residuos sólidos urbanos (Cansado et al., 2021), sin embargo, son valores muchos más bajos que los obtenidos para otros agentes activantes, como se puede observar en la tabla.

En el caso de activación con vapor los valores de S_{BET}, volumen de poros y de microporos son más elevados que el caso de aire, del orden de 1700 m²/g, 0,15 cm³/g y 0,93 cm³/g respectivamente, para activación de PET en dos pasos con pirolisis previa, a 500 °C durante 1 y 3 h, y nuevamente a temperaturas elevadas, 850-900 °C (Nakagawa et al., 2000, Nakagawa et al., 2003).

Si se utiliza como agente activante el vapor con N₂, o incluso con CO₂, los valores de S_{BET} y el volumen de poros mejoran con respecto al vapor solo, en la activación de PVC en dos pasos con pirolisis previa, a 900 °C durante 1,5 h, y nuevamente a

temperaturas elevadas, 900 °C, siendo del orden de 2100 m²/g, 1,34 cm³/g respectivamente (Qiao et al., 2004).

En cuanto a la activación utilizando como agente activante CO₂, que es la más estudiada, arroja los valores más elevados de S_{BET} y volumen de poros, llegando a 2468 m²/g, 0,90 cm³/g, respectivamente, aunque no es así para el volumen de microporos, de 0,63 cm³/g, para el caso de activación de residuos de PET, en dos pasos con pirólisis previa a 925 °C (Parra et al., 2006) y los 2750 m²/g, 1,46 cm³/g y 1,04 cm³/g para activación de PDF en un solo paso a 950 °C y 1 h (Hong et al., 2016).

Otros agentes estudiados como el Ar o N₂ dan resultados más modestos en cuanto a S_{BET} (1037 y 888 m²/g), volumen de poros (0,47 y 0,43 cm³/g) y de microporos (0,34 y 0,33 cm³/g), resultando valores para el volumen de poros y de microporos muy similar en ambos casos, para la activación de PVDF y PVC respectivamente, en activaciones en un solo paso a las temperaturas más elevadas de las estudiadas, 900 °C y 700 °C (Park et al., 2020, Lee y Park, 2014).

➤ Según los materiales de partida

El PET es el residuo plástico más utilizado, en parte por su gran presencia en nuestra vida cotidiana. Los valores más elevados de la S_{BET}, volumen de poros y de microporos se obtienen, en general, también para este tipo de residuo activado con CO₂ en dos pasos con pirólisis previa a temperaturas entre 725 y 925 °C y tiempos y temperaturas de activación más elevados entre 850 y 975 °C y 5 y 72 h llegando a alcanzar valores de S_{BET} entre 1830 m²/g (Bratek et al., 2013) y 2468 m²/g (Parra et al., 2006) y siendo en muchos casos superior a 1200 m²/g con tipos de activación, temperaturas y tiempos en los mismos rangos, como por ejemplo 1210 m²/g (Bratek et al., 2013), 1400 m²/g (Belo et al., 2017), 1367 m²/g (Fernandez-Morales et al., 2005), 1591 m²/g (Yuliusman et al., 2016), 2010 m²/g (Esfandiari et al., 2011).

Para la activación de PET con otros agentes, como vapor o vapor combinado con CO₂ y N₂, encontramos que los valores de S_{BET} también superan los 1200 m²/g en muchos casos, obteniéndose los mejores resultados en activaciones en dos pasos con pirólisis previas a temperaturas más moderadas, en torno a 500 °C y temperaturas de activación entre 850 y 900 °C y con tiempos de operación más moderados, entre 1 y 1,5 h, llegándose a valores, no tan altos como en el caso de activación con CO₂ pero sí muy aceptables, como es el caso de los 1740 m²/g alcanzados por Nakagawa et al. (2003).

Otros materiales estudiados son el PAN obteniéndose valores de S_{BET} de 1241 m²/g para activación en un solo paso con vapor por Ryu et al., (2000); PDF con el valor más alto de S_{BET} de 2750 m²/g recogido en el estudio de Hong et al., (2016), para activación en un solo paso con CO₂, de nuevo a temperaturas elevadas, 900 °C. Park et al. (2020) estudiaron la activación con CO₂ de residuos de PVDF en una sola etapa a 900 °C obteniendo valores de S_{BET} de 1158 m²/g. Otros autores como Choma et al. (2016) estudiaron la activación de Kevlar mediante CO₂ con pirólisis previa a 550 °C obteniendo los mejores resultados de S_{BET}, 1240 m²/g, a temperaturas más elevadas, 750 °C.

Cabe mencionar que, de los estudios que utilizan como material de partida residuos plásticos procedentes de residuos sólidos urbanos, no han arrojado unos valores de S_{BET} tan prometedores como en el resto de los materiales de partida, siendo los valores máximos obtenidos de S_{BET} de $828 \text{ m}^2/\text{g}$ con la activación con CO_2 en dos pasos con pirólisis previa a las temperaturas más bajas de los diferentes estudios, 300°C (Nagano et al., 2000). Un caso que cabe mencionar en este tipo de materiales de partida, aunque no sea exactamente un residuo sólido urbano, es la activación de residuos de DVD y CD realizado por Choma et al. (2015), en dos etapas con pirólisis previa a temperatura moderada, 500°C y temperatura de activación alta, 920°C y tiempo de operación elevado, 8 h, en el que se obtuvieron valores de S_{BET} de hasta $2440 \text{ m}^2/\text{g}$.

El análisis FTIR de los carbones activados revelan picos en torno a 710 cm^{-1} debido al estiramiento de grupos $-\text{OH}$, picos en torno a 1600 cm^{-1} debido al carbono grafitico, se pone de manifiesto estiramientos de enlaces C-C mostrando picos alrededor de 1500 cm^{-1} y presencia de enlaces C-H aromáticos con picos en torno a 2900 cm^{-1} (Esfandiari et al, 2012, Joseph et al., 2016, Giraldo et al., 2007).

1.3.6.2. Activación química

En la activación química el precursor se mezcla con una agente activante que puede ser líquido, impregnación, o sólido, en una proporción determinada. Después es sometido a un proceso de calentamiento en atmosfera de N_2 donde las temperaturas pueden variar entre 400 y 1000°C y es donde tiene lugar la carbonización y la activación. Al igual que en la activación física el proceso puede hacerse en dos etapas, con pirólisis previa, o en una sola etapa. El producto una vez activado se lava para eliminar el agente activante. Como agentes activantes más utilizados están hidróxidos de sodio y potasio, el ácido fosfórico, el cloruro de zinc y el ácido sulfúrico, aunque también se utilizan el sulfuro de potasio, los carbonatos metálicos y los cloruros de calcio, magnesio y hierro.

En la activación química se producen reacciones de deshidratación de los agentes, bases fuertes y corrosivas o ácidos fuertes, el H_2O desprendido reacciona con el carbono de char dando lugar a especies volátiles como CO_2 y CO , además de sales derivadas de las combinaciones de los agentes con el carbono que se descomponen, debido a las altas temperaturas del proceso, en óxidos y CO_2 , principalmente en el caso de agentes activantes como el KOH o el NaOH . Estos óxidos de K o de Na se reducen dando lugar de nuevo a CO , H_2O y especies metálicas. La liberación de las especies volátiles durante el proceso de activación y de las posibles especies metálicas durante el lavado, es la que produce el desarrollo poroso de la superficie del char, todo ello favorecido por el arrastre de la corriente de N_2 que a mayor caudal parece favorecer una eliminación más rápida de las especies volátiles favoreciendo así la formación de poros en el char (Lozano-Castelló et al. 2001, Almazán-Almazán et al., 2010).

Una vez activado el char se lava con HCl , para eliminar los posibles restos de agente activante y/o sus especies derivadas y se somete a secado, normalmente en horno mufla.

En la Figura 1.3.3, se puede ver un esquema de las etapas seguidas en la activación química de char procedente de residuos plásticos.

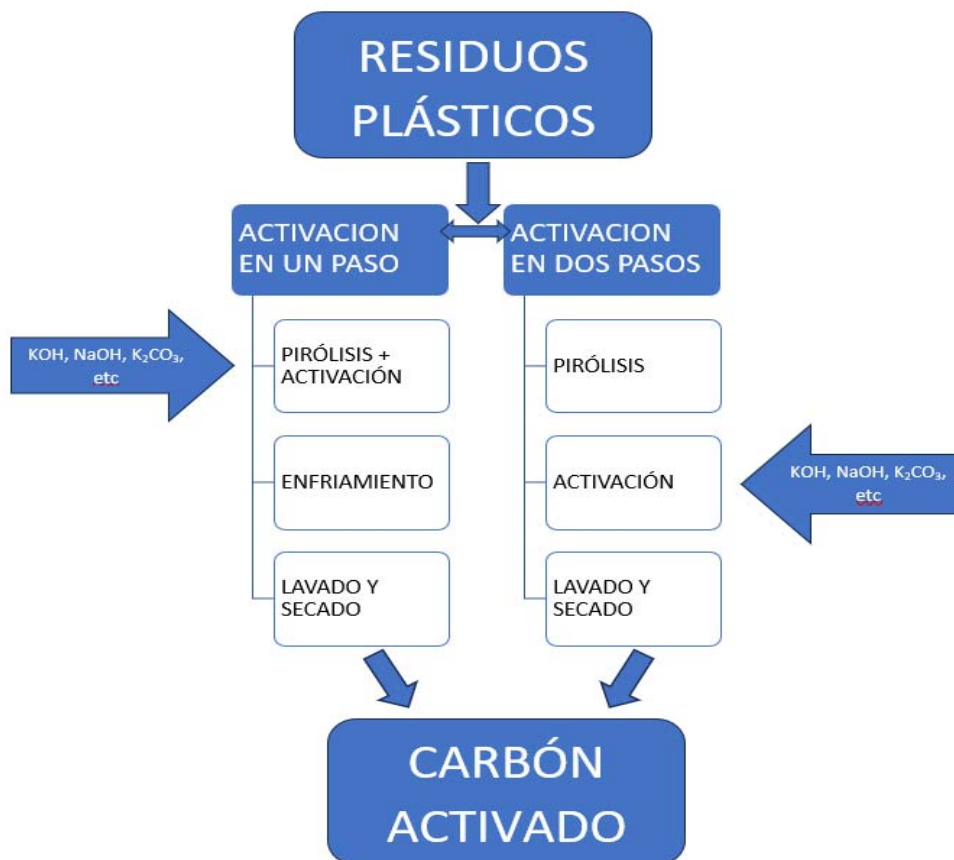


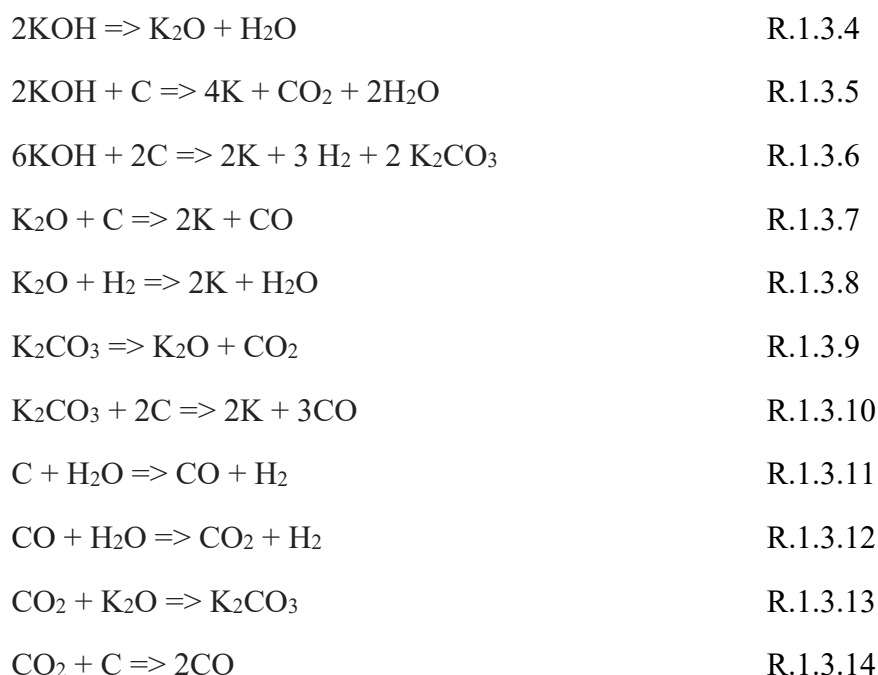
Figura 1.3.3: Activación química (Fuente: Elaboración propia).

A continuación, se analizan los agentes más usados.

➤ Activación con KOH

Es el agente más estudiado en la literatura, se trata de una base fuerte y corrosiva que a temperaturas no muy elevadas puede reaccionar con el carbón presente en el char procedente de residuos plásticos. El mecanismo de activación pasa por una deshidratación del KOH a unos 400 °C, dando lugar a óxido de potasio. A su vez el KOH reacciona también con el carbón grafitico presente en el char formando especies metálicas de potasio y sales, carbonato potásico. La reducción, tanto del potasio metálico como de las sales (además de la descomposición de estas a unos 600° C), con carbón grafitico dan lugar a la formación de CO y H₂O, que reaccionan de nuevo con el carbón y entre sí para formar CO₂ e H₂. Durante el proceso se liberan gases que actúan como agentes activantes físicos, CO, CO₂, H₂ y H₂O y favorecen la formación de porosidad, a la vez que las especies metálicas y las sales contribuyen a la expansión de las redes de carbono al

introducirse en la matriz del char, de manera que, al eliminarlas mediante el lavado, la matriz de carbono queda como una estructura altamente microporosa. A continuación, se pueden ver las reacciones que se dan durante el proceso de activación (Wang y Kaskel, 2012, Ge et al., 2019, Kaur et al., 2019, Hussin et al., 2021).



En general, en la activación química de char procedente de residuos plásticos con KOH se consiguen mejores valores de S_{BET} a temperaturas elevadas, en torno a 800 °C y ratio agente:precursor más moderado, 2:1, 3:1, aunque esto no se cumple para valores de volumen total de poros y volumen de microporos que estará muy influenciado por el ratio, que no siempre siguen la misma tendencia que los valores de superficie. En la Tabla 1.3.3 (Pérez-Huertas et al., 2023; Ligerio et al., 2023b; Zhang et al., 2023; Cansado et al., 2022; Tashima et al., 2023) se recogen diferentes resultados de las propiedades texturales de carbón activado mediante activación química con KOH del char obtenido de pirólisis de residuos plásticos.

Tabla 1.3.3: Resumen de activación química mediante KOH del char procedente de pirólisis de residuos plásticos: MP: material precursor, CA: Condiciones de activación, AA: Agente activante, S_{BET} : Superficie específica total calculada por el método BET, V_{T} : Volumen total de poros, V_{MP} : Volumen total de microporos. (Fuente: Pérez-Huertas et al., 2023; Ligerio et al., 2023b; Zhang et al., 2023; Cansado et al., 2022; Tashima et al., 2023).

MP	CA T, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA: MP	S_{BET} , m ² /g	V_{T} , cm ³ /g	V_{MP} , cm ³ /g
Espuma de PS	600 - 1	-	4:1	2109	0,88	0,77
	700 - 1			2315	0,92	0,84
	800 - 1			2712	1,2	0,93
Kevlar	500 - 0,5	90	3:1	1830	1,26	1,12
			4:1	2660	1,54	1,35
			5:1	2450	1,41	1,23

MP	CA T, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA: MP	S _{BET} , m ² /g	V _T , cm ³ /g	V _{MP} , cm ³ /g
Mezcla de plásticos (35% PP 40% PE 18% PS 4% PET 3% PVC)+montmorillonita (1:5)	850 -1	-	6:1	1734	2,44	-
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	760-1		2:1 6:1	487 295	0,30 0,24	0,18 0,09
PAN	900 - 2	60	2:1 3:1 4:1	1513 1884 1694	0,65 1,34 0,96	0,42 0,92 0,63
PAN	800 - 2	50	3:1	1890	1,47	0,99
PAN	Un solo paso 800-1	-	2:1	1565	0,74	0,50
PAN	Un solo paso 900-2,5	-	2:1	709	1,00	-
PAN	Un solo paso 12%* 26%* 32%*	-	-	1197 2558 3220	0,54 1,28 1,80	0,42 0,78 1,01
PAN	850 - 1	50	2:1	780	0,39	0,35
PAN (disuelto en NN- dimetilacetamida)	900 -3,5	1500	3:1	2366 3081 2655	0,83 1,50 0,14	0,45 0,30 0,28
PAN (preoxidado con aire)	850 - 1	50	2:1	2231	1,16	0,75
PAN (preoxidado con KNO ₃)	Un solo paso 750-1	-	3:1	3751	2,48	0,73
PAN (preoxidado con KNO ₃)	Un solo paso 750-2	-	1:1 2:1 3:1	2568 3048 2885	1,15 1,54 1,69	0,86 0,93 0,74
PAN (preoxidado con ZnCl ₂)	Un solo paso 800-1	20	0,8:1	3072	1,75	1,16
PAN (preoxidado con ZnCl ₂)	Un solo paso 800-1	20	0,8:1 0,6:1	1167 2151	0,59 1,11	0,47 0,87
PET	800 -1	-	4:1	2815	1,45	0,96
PET	700 -1 1000 - 1	200	2:1	1812 1689	0,75 0,78	0,71 0,61
PET	700 - 2	60	1:1 2:1 3:1 4:1	591 1320 1690 1280	0,26 0,67 0,83 0,66	0,25 0,60 0,78 0,59
PET	Un solo paso	50	1:1	1338	0,79	0,61

MP	CA T, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA: MP	S _{BET} , m ² /g	V _T , cm ³ /g	V _{MP} , cm ³ /g
	400-1 800-1					
PET	850 – 1,5	-	2:1	2831	1,68	0,25
PET	Un solo paso 700-1	100	1:1 2:1 3:1	454 1026 1308	-	0,18 0,43 0,48
PET	Un solo paso 700-1	100 200 300	1:1	454 1055 959	-	0,18 0,41 0,38
PET	Un solo paso 700-1 700-4 700-8	300	1:1	959 1727 1539	-	0,38 0,65 0,58
PET	Un solo paso 800-1 800-4 800-8	300	1:1	1884 1971 2157	-	0,70 0,71 0,78
PET	Un solo paso 500-2	-	4:1	353	0,29	-
PET	Un solo paso 650-4 800-4	100	6:1	704 1023	0,28 0,42	0,31 0,44
PET	Un solo paso 850-2	-		1060 1990	-	0,41 0,71
PS	770 - 1	-	2:1 3:1 4:1	1566 1708 2022	1,05 1,19 1,35	0,62 0,67 0,78
PS	800 -1	-	3:1	2562	1,21	0,93
PUF	700 - 2	60	2:1	1360	0,59	0,52
PUF	700 - 2	80	1:1 2:1 4:1	1516 1430 1420	0,64 0,59 0,58	0,57 0,52 0,55
PUF	Un solo paso 700-1	80	2:1	1077	0,70	0,34
PVC	850 – 1,5	-	2:1	2666	1,44	0,25
PVC 65% + Plastificante DOP 29% + CaCO ₃ 6%	750 -1	100	3:1	600 1740	-	-
Residuos de CDs y DVDs	700 -1	180	2:1 4:1	1620 2710	0,78 1,27	0,70 1,15

MP	CA T, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA: MP	S _{BET} , m ² /g	V _T , cm ³ /g	V _{MP} , cm ³ /g
			6:1	2480	1,17	1,05
Residuos de embalaje	700 -1	-	1:1	761	0,42	0,36
			3:1	1283	0,69	0,58
			4:1	1383	0,74	0,63
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	Un solo paso 760-1	50	1:1	542	0,24	0,12
PET	Un solo paso	-	-			
	500-3			7	0,03	0,002
	600-3			566	0,71	0,16
	700-3			1211	1,27	0,36
	800-3			1391	1,06	0,44
Cajas de plástico	700	-	1:1	323	0,11	0,10
Residuos plásticos urbanos	700		1:1	516	0,24	0,13
Láminas plástico	700		1:1	542	0,24	0,12
Residuos plásticos marinos	480-1		1:7	2389	-	1,15

Observando los datos reflejados en la tabla, los estudios que se desarrollan en un solo paso o con pirólisis previa se reparten casi al 50%. En los casos en que se ha realizado pirólisis previa, se recoge una gran variedad de temperatura diferentes, como 220, 240 y 280 °C (Hsiao et al., 2011), 400 °C (Ge et al, 2019; Ge et al., 2016) y 800 °C (Czepirski et al., 2013; Singh et al., 2019a; Singh et al., 2019b). Aunque los mayores valores de S_{BET}, volumen de poros y microporos se obtienen para activaciones en un solo paso.

Al igual que para el caso de la activación física el PET es el material más estudiado, aunque el PAN también es un material muy presente en los estudios consultados. Y como se ha comentado anteriormente los mejores resultados se obtienen a temperaturas más elevadas y ratios más moderados lo que va unido a un mayor volumen de poros y de microporos.

Analizando las diferentes variables se puede observar:

➤ Según el procedimiento de activación

En general se obtienen mejores resultados de S_{BET}, volumen de poros y microporos para activaciones en un solo paso, alcanzándose valores superiores a 3000 m²/g en muchos de los estudios. Li et al. (2019b y 2019b) llegaron a valores de S_{BET} de 3751 m²/g y 3048 m²/g, volumen de poros de 24,8 y 1,54 cm³/g y volumen de microporos de 0,73 y 0,93 cm³/g, para activación de PAN preoxidado con KNO₃. Otros como Ryu et al., (2000) consiguieron valores de S_{BET} de 3220 m²/g, volumen de poros de 1,8 cm³/g y volumen de microporos de 1,01 cm³/g, para activación de PAN. También para activación de PAN, esta vez pre-oxidado con ZnCl₂, Kamran et al., (2020) obtuvieron valores de

S_{BET} de 3072 m²/g, volumen de poros de 1,75 cm³/g y volumen de microporos de 1,16 cm³/g.

Para activaciones con pirólisis previa se obtienen resultados de S_{BET} superiores 2000 m²/g. Entre ellos cabe destacar autores como Li et al. (2011) que activaron PET en dos etapas con una pirólisis previa a 600 °C obteniendo resultados de S_{BET} de 2831 m²/g, volumen de poro de 1,68 cm³/g y de microporo de 0,25 cm³/g, o como Czepirski et al. (2013) que activaron PET con pirólisis previa a 500 °C llegando a alcanzar valores de S_{BET} de 2815 m²/g, volumen de poro de 1,45 cm³/g y de microporo de 1,23 cm³/g. Valores de S_{BET} de 2712 m²/g, volumen de poro de 1,20 cm³/g y de microporo de 0,93 cm³/g han sido alcanzados por autores como otros como Choma et al. (2014) en la activación de residuos de CDs Y DVDs en dos pasos con pirólisis previa a 500 °C. En la misma línea Choma et al. (2015) activaron kevlar en dos pasos con pirólisis previa a 700 °C y obtuvieron valores de S_{BET} de hasta 2660 m²/g, volumen de poro de 1,54 cm³/g y de microporo de 1,35 cm³/g. Valores similares fueron informados por Li et al. (2011) en la activación de PVC con pirólisis previa a 600 °C, S_{BET} de 2666 m²/g, volumen de poro de 1,44 cm³/g y de microporo de 0,25 cm³/g.

Incluso mejores resultados fueron obtenidos por Hsiao et al. (2011) que informaron valores de S_{BET} hasta 3081 m²/g, volumen de poro de 1,15 cm³/g y de microporo de 0,30 cm³/g para activación de PAN disuelto en N.N-dimetilacetamida con pirólisis previa a temperaturas relativamente bajas entre 200 y 280 °C.

En la activación con pirólisis previa es importante la elección de la temperatura de activación para que el char se convierta en el más reactivo a la hora de la activación, de manera que se debe buscar el equilibrio entre el desorden estructural que se produce durante la pirólisis y la excesiva degradación que puede llegar a sufrir el precursor a temperaturas muy elevadas, con la pérdida de grupos funcionales de la superficie que contribuyen al desarrollo de poros en el proceso de activación. Temperaturas entre 400 y 800 °C se han reportado como óptimas en la literatura (Sharma et al., 2021).

➤ Según la temperatura y el tiempo de activación

Analizando la tabla se observa que la mayor parte de los estudios se desarrollan a temperaturas entre 700 y 800 °C y los tiempos en torno a 1 h obteniéndose, en general, mejores resultados a mayor temperatura, y a tiempos más elevados de operación.

De Paula, et al. (2018) activaron espuma de PS con pirólisis previa a 500 °C y posterior activación a 600, 700 y 800 °C y 1 h, consiguiendo los mejores resultados a mayores temperaturas, 800 °C, con valores de S_{BET} hasta 2712 m²/g, volumen de poro de 1,20 cm³/g y de microporo de 0,93 cm³/g. Almazán-Almazán et al. (2007) consiguieron mejores resultados al aumentar la temperatura de activación de 600 a 800 °C, en la activación de PET con pirólisis previa a 650 y 800 °C, pasando de valores de S_{BET} , de 704 a 1023 m²/g, volumen de poro de 0,28 a 0,42 cm³/g y de microporo de 0,31 a 0,44 cm³/g. La misma tendencia fue informada por Zhang et al. (2023) que pasaron de valores de S_{BET} , de 7 a 1391 m²/g, volumen de poro de 0,03 a 1,06 cm³/g y de microporo de 0,002 a 0,44 cm³/g, en la activación de PET al aumentar la temperatura de operación de 500 °C a

800 °C. Otros autores como Yuan et al. (2020), sin embargo, llegaron a resultados opuestos, al activar PET con pirólisis previa a 600 °C, ya que con el aumento de la temperatura de activación de 700 a 1000 °C pasaron de valores de S_{BET} , de 1812 a 1689 m^2/g , volumen de poro de 0,75 a 0,78 cm^3/g y de microporo de 0,71 a 0,61 cm^3/g , lo que puede deberse a una degradación excesiva del char por las altas temperaturas.

En cuanto a la influencia del tiempo de activación, se observa que un aumento eleva los valores de S_{BET} , volumen de poro y de microporo, pero está muy influenciado por la temperatura que se esté utilizando, de manera que a temperaturas más moderadas la tendencia de los valores de S_{BET} , volumen de poro y de microporo es a la baja, con un aumento excesivo del tiempo de activación y para temperaturas algo más elevadas la tendencia es al alza al aumentar los tiempos. Esta tendencia fue informada por Almazán-Almazán et al. (2010) en la activación de PET a 700 °C, con pirólisis previa a 700 °C, donde al aumentar el tiempo de activación de 1 h a 4 h se consiguió una mejora en los valores de S_{BET} , de 959 a 1727 m^2/g , que cayeron hasta 1539 m^2/g al aumentar el tiempo a 8 h. El volumen de microporo siguió la misma tendencia pasando de 0,38 cm^3/g , para 1 h, a 0,65 cm^3/g , al pasar a 4 h para caer a 0,58 cm^3/g para 8 h. Sin embargo, para una temperatura de 800 °C, con pirólisis previa también a 800 °C la tendencia fue de aumento en las características al aumentar el tiempo de activación, de este modo para S_{BET} los valores aumentaron de 1884 a 1971 y a 2157 m^2/g al aumentar el tiempo de activación de 1 a 4 y a 8 horas. El volumen de microporos siguió la misma tendencia pasando de 0,70 a 0,71 y a 0,78 cm^3/g para 1, 4 y 8 horas. A las mismas conclusiones llegaron Ryu et al., (2000) en la activación de PAN con diferentes grados de quemado de manera que a mayor grado se consiguió aumentar los valores de las características texturales pasando de valores de S_{BET} de 1197 a 2558 y a 3220 m^2/g al aumentar el grado de quemado de 12 % a 26 % y a 32 %. El volumen de poros y microporos siguió la misma tendencia pasando de 0,54 a 1,28 y a 1,80 cm^3/g y de 0,42 a 0,78 y a 1,01 cm^3/g respectivamente, para grados de quemado de 12 %, 26 % y 32 %.

➤ Según la proporción agente:precursor

La proporción de mezcla entre el agente activante y el material precursor, también llamada ratio, ha sido estudiada para determinar su influencia sobre las propiedades como adsorbente del carbón activo derivado del char de pirólisis de residuos plásticos. La tendencia es que a mayor ratio se aumentan los valores de las características superficiales, S_{BET} , volumen de poros y de microporos, pero esta tendencia decae si la ratio es muy elevada debido a la acción del KOH sobre el char que produce la formación de macroporos en detrimento de los microporos, lo que puede llegar a producir una menor adsorción.

Esta tendencia se observa en el varios estudios, como por ejemplo el realizado por Choma et al. (2014) en la activación de kevlar en un solo paso a 700 °C con el aumento de valores de S_{BET} , volumen de poros y de microporos, al pasar de un ratio 3:1 a 4:1, para luego disminuir al aumentar el ratio a 5:1, de manera que los valores de S_{BET} , pasaron de 1830 a 2660 para caer a 2450 m^2/g , y la misma tendencia sufrieron el volumen de poros y microporos pasando de 1,26 a 1,54 y bajando a 1,41 cm^3/g y de 1,12 a 1,35 y a 1,23

cm³/g. En la misma línea van los resultados obtenidos por Choma et al. (2015) en la activación de residuos de CDs y DVDs, a 700 °C con pirólisis previa a 500 °C, de manera que un aumento en el ratio de 2:1 a 4:1 produjo un aumento de los valores de S_{BET}, de 1620 a 2710 m²/g, al igual que ocurrió con el volumen de poros y microporos pasando de 0,78 a 1,27 y de 0,70 a 1,15 cm³/g respectivamente, pero un segundo aumento de ratio a 6:1 condujo a una disminución de los valores de S_{BET} para caer a 2480 m²/g, y la misma tendencia sufrieron el volumen de poros y microporos pasando a 1,17 cm³/g y a 1,05 cm³/g respectivamente. Resultados con la misma tendencia obtuvieron Feng et al. (2018) en la activación de PAN, en este caso pre-oxidado con ZnCl₂, en un solo paso a 700 °C, al aumentar el ratio de 6:1 a 8:1 lo que provocó una disminución de los valores de S_{BET}, de 2151 a 1157 m²/g, de volumen de poro de 1,11 a 0,59 cm³/g y de volumen de microporo de 0,87 a 0,47 cm³/g. Siguiendo esta misma corriente Ligeró et al. (2023b) informaron de valores de S_{BET} que pasaron de 487 a 295 m²/g, de volumen de poro de 0,30 a 0,24 cm³/g y de volumen de microporo de 0,18 a 0,09 cm³/g, al pasar de un ratio de 2:1 a 6:1 en la activación de una mezcla de residuos que simula la composición de vertedero a 760 °C, con pirólisis previa a 500 °C.

➤ Según el tipo de precursor utilizado

Como se ha comentado anteriormente los materiales más estudiados son el PET y el PAN, además de ser los materiales con lo que mejores resultados se han obtenido, en parte por la homogeneidad del precursor que evita la variabilidad en las diferentes reacciones que se producen en la pirólisis y en la activación.

En el uso de precursores procedentes de residuos plásticos mixtos, que es el punto de partida en el que se centra esta Tesis Doctoral, las investigaciones son mucho menos numerosas y los resultados menos prometedores. De hecho, observando los datos recogidos se pasa de valores de S_{BET} de 3751 m²/g y 3048 m²/g, volumen de poros de 24,8 y 1,54 cm³/g y volumen de microporos de 0,73 y 0,93 cm³/g, para activación de PAN pre-oxidado con KNO₃ (Li et al., 2019b y 2019b) a valores menores como los informados por Ligeró et al. (2023b) que oscilan entre valores de S_{BET} de 487 y 295 m²/g, de volumen de poro de 0,30 y 0,24 cm³/g y de volumen de microporo de 0,18 y 0,09 cm³/g, en la activación de una mezcla de residuos que simula la composición de vertedero. Sin embargo, la posible utilización de estos residuos como punto de partida, evitando así operaciones complicadas de separación y clasificación y acercándonos a la realidad de los plásticos que generamos como sociedad, es lo que hace que los resultados sean atractivos.

➤ Activación con KOH + otros agentes

En ocasiones la activación con KOH se apoya con adicción de otros agentes, conocido como dopado, para aumentar las propiedades adsorbentes mediante la introducción de grupos funcionales que hagan más selectivo el material. Algunos de estos compuestos están enriquecidos en nitrógeno como acridina, carbazol y urea, introduciendo las funcionalidades de N₂, entre ellas la basicidad, para conseguir una mejora en los rendimientos de adsorción de CO₂. Esta mejora del rendimiento de

adsorción se vio afectada no solo por la cantidad de nitrógeno en el compuesto añadido sino también por la funcionalidad de dicho nitrógeno, ya que aquellos que cuentan con mayor cantidad de nitrógeno no son las que mejores resultados dieron en cuando a adsorción de CO₂, debido a que la funcionalidad del N₂ afecta al grado de basicidad del compuesto. Otras investigaciones aseguran que no solo los grupos funcionales N, sino también los grupos funcionales O, como en el caso de la urea, desempeñan un papel importante en la adsorción de CO₂. En la Tabla 1.3.4 se recogen diferentes resultados de las propiedades texturales de carbón activado mediante activación química con KOH + otros agentes del char obtenido de pirólisis de residuos plásticos.

Como se puede observar en la tabla, las investigaciones en esta línea son mucho menos numerosas que para el caso de activación con KOH. Los mejores resultados se obtienen a temperaturas de activación más altas, en torno a 700 °C, y para la activación de PAN con KOH + NaOH, ambas bases corrosivas fuertes, con resultados de S_{BET} de hasta 2598 m²/g, volumen de poros de 1,41 cm³/g y volumen de microporos de 1,30 cm³/g, con tratamiento de pirólisis previa a 800 °C, con ratios moderados, 3:1 y adición de NaOH más bajas, 10% (Kim et al., 2015). Esta tendencia es la misma que veíamos en el caso de activación de char procedente de residuos plásticos con KOH.

➤ Activación con NaOH

Otro de los agentes más utilizados en la activación del char procedente de residuos plásticos es el NaOH. En la activación con NaOH las reacciones que se producen tienen la misma base que en el caso de KOH, ya que se trata también de una base corrosiva (Pérez-Huertas et al., 2023):



En general, al igual que ocurre con otros agentes, los mejores resultados texturales se obtienen a temperaturas más altas y con ratios moderados, en activaciones con pirólisis previas y para precursores que son polímeros aislados.

Al igual que ocurre en el caso de KOH + otros agentes, las investigaciones con NaOH como agente activante son mucho menos numerosas. Se puede ver un resumen en la Tabla 1.3.5, donde se observan las propiedades texturales de diferentes char derivados de residuos plásticos activados con NaOH.

Analizando las diferentes variables:

➤ Según el procedimiento de activación

Los valores más altos de S_{BET}, volumen de poros y volumen de microporos se obtienen en este caso para activaciones en un solo paso, al igual que ocurre con el KOH, a 800 °C y 1 hora, para PAN pre-oxidado con ZnCl₂, ratio 2:1, llegando a alcanzar valores de S_{BET} de hasta 2012 m²/g, volumen de poros de 1,2 cm³/g y volumen de microporos de 0,82 cm³/g (Kamran et al., 2020).

Tabla 1.3.4: Resumen de activación química mediante KOH+ otros agentes del char procedente de pirólisis de residuos plásticos: AA: Agente activante, MP: material precursor, CA: Condiciones de activación, S_{BET} : Superficie específica total calculada por el método BET, V_T : Volumen total de poros, V_{MP} : Volumen total de microporos. (Fuente: Arenillas et al., 2005; Yiuan et al., 2020; Kim et al., 2015; Bai et al., 2015; Cansado et al., 2010; Ligerio et al., 2024).

AA	MP	CA, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA:MP	S_{BET} , m ² /g	V_T , cm ³ /g	V_{MP} , cm ³ /g
KOH KOH + Acridina KOH + Carbazol KOH + Urea	PET	Un solo paso 500-0,5	NA	4:1:1	472 318 418 150	0,21 0,15 0,20 0,10	-
KOH KOH + Urea	PET	1) 700; 1 KOH 2) 350; 3 Urea	1) 200 2) 200	2:1 (KOH) 1:1 (Urea)	1.263 1.209	0,52 0,48	0,50 0,48
KOH + Urea	PET	700; 1	200	1:2:1	1.165	0,47	0,46
KOH + NaOH	PAN	700; 2 Room T°; 24	50	2:1 KOH + 20% NaOH 3:1 KOH + 10% NaOH	2.100 2.598	1,01 1,41	0,93 1,30
KOH KOH + HF (1M) KOH + HF (2M) KOH + HF (4M)	PAN	750 - 3	100	15mL/g	1.239 1.181 1.021 979	0,43 0,39 0,36 0,31	0,42 0,36 0,30 0,21
KOH KOH + HNO ₃ KOH + NaOH KOH + Urea	PET	Un solo paso 700	85	2:1	1.334 885 1.110 1.167	0,52 0,31 0,45 0,46	0,57 0,23 0,29 0,28
KOH + Urea					95,4	0,13	0,02

Tabla 1.3.5: Resumen de activación química mediante NaOH del char procedente de pirólisis de residuos plásticos: MP: material precursor, CA: Condiciones de activación, AA: Agente activante, S_{BET} : Superficie específica total calculada por el método BET, V_T : Volumen total de poros, V_{MP} : Volumen total de microporos. (Fuente: Perez-Huertas et al, 2023; Ligeró et al., 2023a).

MP	CA, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA: MP	S_{BET} , m ² /g	V_T , cm ³ /g	V_{MP} , cm ³ /g
PAN	800 -2	50	2:1	809	0,50	0,38
			3:1	1020	0,57	0,51
			4:1	967	0,53	0,46
PET	700 - 1	200	2:1	1.707	0,80	0,70
	1000 - 1			2.023	1,2	0,62
PUF	700 - 2	60	2:1	710	0,41	0,20
PAN preoxidado con ZnCl ₂	Un solo paso 800-1	20	0,8:1	2.012	1,204	0,82
Policarbonato	Un solo paso 500-1,5	800	3:1	756	-	0,34
			1,5:1	348		0,18
Policarbonato	Un solo paso 500-3	800	3:1	806	-	0,34
PET	Un solo paso 800-1	100	1:1	410	0,86	0,13
PET	Un solo paso	100	6:1	209	0,08	-
	650 -1			269	0,11	0,11
	650 -4			337	0,14	0,13
	650 -8					
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	800-1	50	1:1	247	0,22	0,08

Si se observan los procesos de activación con pirólisis previa, los mejores resultados, muy similares a los anteriores, fueron informados por Yuan et al. (2020) con pirólisis a 600 °C, y temperaturas de activación posterior de 1000 °C en el caso de PET, con ratios 2:1, llegando a alcanzar valores de S_{BET} de hasta 2023 m²/g, volumen de poros de 0,80 a 1,2 cm³/g, tendencia que no siguió el volumen de microporos que paso de 0,70 a 0,62 cm³/g, lo que se puede deber a la excesiva carbonización del char.

Como se ha mencionado anteriormente la elección de la temperatura de pirólisis será decisiva para el desarrollo de las propiedades texturales óptimas.

➤ Según la temperatura y el tiempo de activación

Como se comentaba anteriormente, temperaturas más altas y tiempos de operación más elevados favorecen el proceso de activación aumentando los valores de S_{BET} , volumen de poros y volumen de microporos. Autores como Yuan et al. (2020) estudiaron la influencia de la temperatura en la activación de PET, en un proceso con pirólisis previa a 600 °C e informaron de mejores resultados de las propiedades texturales al pasar de 700 a 1000 °C en la temperatura de activación, para un tiempo de operación de 1 hora y un ratio de 2:1. Los valores de S_{BET} pasaron de 1707 a 2023 m²/g, volumen de poros de 1,2 cm³/g y volumen de microporos de 0,62 cm³/g.

Otros autores como Almazán-Almazán et al. (2007) analizaron la influencia del tiempo de operación para activación de PET en un solo paso a 650 °C y ratio 6:1, determinando que los mejores valores de las propiedades texturales se obtienen a mayores tiempos de operación, de manera que para tiempos de operación de 1, 4 y 8 horas los valores de S_{BET} pasaron de 209 a 239 y a 337 m²/g, volumen de poros de 0,08 a 0,11 y a 0,14 cm³/g, y el volumen de microporos paso de no existir a 0,11 y a 0,13 cm³/g.

➤ Según la proporción agente:precursor

Siguiendo la misma tendencia que la activación con otros agentes un ratio de agente precursor elevado disminuye el valor de las características texturales, como se ha mencionado anteriormente debido a la excesiva degradación que el agente causa en la superficie del char.

Autores como Singh et al. (2019a) estudiaron la influencia del aumento de la dosis agente:char e informaron de la disminución de los valores de S_{BET} que pasaron de 809 a 1020 y a 967 m²/g al aumentar el ratio 2:1 a 3:1 y a 4:1 en la activación de PAN con NaOH a 800 °C y 2 h, con pirólisis previa a 800 °C. Igual ocurrió con el volumen de poros que disminuyó de 0,50 a 0,57 y a 0,53 cm³/g y con el volumen de microporos que paso de 0,38 a 0,51 y a 0,46 cm³/g.

➤ Según el precursor utilizado

Los estudios más numerosos se centran en el análisis de polímeros aislados como el PET y el PAN, y se consiguen mejores resultados para estos. En el caso de plásticos que simulan la composición media de los RSU los valores de S_{BET} , volumen de poros y volumen de microporos son menores, debido a la heterogeneidad del material precursor. En el caso de activación de química con NaOH los valores informados por Ligeró et al. (2023a) para mezcla de residuos plásticos fueron del orden de 247 m²/g para S_{BET} , 0,22 cm³/g y 0,08 cm³/g para volumen de poros totales y microporos.

➤ Activación con otros agentes

En la literatura también se encuentran activación química con otros agentes que en general son bases y ácidos fuertes. En la Tabla 1.3.6, se puede ver un resumen de activación química con varios agentes encontrados en la literatura.

Tabla 1.3.6: Resumen de activación química mediante varios agentes del char procedente de pirólisis de residuos plásticos: AA: Agente activante, MP: material precursor, CA: Condiciones de activación, S_{BET} : Superficie específica total calculada por el método BET, V_T : Volumen total de poros, V_{MP} : Volumen total de microporos. (Fuente: Pérez-Huertas et al., 2023).

AA	MP	CA, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA:MP	S_{BET} , m ² /g	V_T , cm ³ /g	V_{MP} , cm ³ /g
Ca(OH) ₂	PUF	700; 2	60	2:1	39	0,04	0,01
Dolomita	PET	Un solo paso 850-1	100	2.5:1 5:1	106 331	-	0,22 0,32
FeCl ₃	PET	Un solo paso 500-2	-	1:1	402	-	-
H ₂ SO ₄	PET	Un solo paso 600-0,5	100	2:3	536	0,36	-
H ₂ SO ₄	PET	Un solo paso 800-1	-	1:3	420	0,36	-
H ₂ SO ₄	PET	Un solo paso 800-1 500-1	100	1:1	1.030 610	0,60 0,15	0,36
H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ ZnCl ₂	PET	Un solo paso 400 -1 800 -1	50	1:1	1.223 583 682	0,73 0,37 0,47	0,55 0,29 0,34
H ₃ PO ₄	PET	Un solo paso 450 -1	-	1:1	246	0,15	-
H ₃ PO ₄	Kevlar	Un solo paso 700 -1	80	1:3	400	0,21	-
K ₂ CO ₃	PAN	800-2	50	2:1 3:1 4:1	1.110 1.250 846	0,50 0,64 0,44	0,42 0,57 0,39
K ₂ CO ₃	PUF	Un solo paso 800-1	400	1:1 1:10	2.772 1.566	-	1,08 0,62
K ₂ CO ₃	PAN preoxidado con ZnCl ₂	Un solo paso 800-1	20	0,8:1	1.179	0,54	0,46
K ₂ CO ₃	Residuos de plástico Urbanos	Un solo paso 700-1	-	1:1	623	0,25	0,12
KNO ₃	PAN preoxidado con ZnCl ₂	Un solo paso 800-1	20	0,8:1	971	0,45	0,39

AA	MP	CA, °C; t, h	N ₂ , mL/min	RATIO AA:MP	S _{BET} , m ² /g	V _T , cm ³ /g	V _{MP} , cm ³ /g
Melamina+ ZnCl ₂ /NaCl (58/42)	PET	Un solo paso 450-0,13 550-0,13	-	2:1	612 1.173	-	-
NaNH ₂	PAN	800-2	50	2:1 3:1 4:1	549 833 803	0,29 0,36 0,34	0,25 0,34 0,32
ZnCl ₂	PAN	Un solo paso 700-0,5	-	4:1	1.074	0,49	0,49
ZnCl ₂	Polycarbonato	Un solo paso 700-2	-	10:1	1.439	0,70	0,53

El principio de actuación de estos agentes al igual que en el caso de KOH o NaOH se basa en reacciones redox que liberan materiales volátiles que favorecen la formación de poros en la matriz del char. Al igual que para el caso de agentes como NaOH o KOH, y por la mismas razones expuestas anteriormente, los mejores resultados se obtienen a temperaturas más elevadas y dosis agente:char intermedios.

Como se observa en la tabla la mayor parte de las activaciones se hacen en un solo paso y los precursores estudiados vuelven a ser en su mayoría polímeros aislados, siendo el PET el que se ha estudiado en más ocasiones. Al igual que ocurren con otros agentes los estudios de mezcla de plásticos son muy poco numerosos.

En el caso de K₂CO₃ las reacciones que se producen en el proceso de activación son las mismas que en el caso del KOH (R 1.3.6, R1.3.7, R 1.3.9 Y R 1.3.10) y por tanto los mecanismos de formación de poros en la matriz del char siguen las mismas consideraciones. Para este agente activante, Hayashi et al. (2005) informaron de valores de S_{BET} de 2772 m²/g para activación de PUF a 800 °C y 1 hora, en un solo paso, con valores de microporos de 1,08 cm³/g. Se puede ver la tendencia que se ha comentado, que sufren las distintas propiedades texturales con el aumento del ratio en el estudio realizado por Singh et al. (2019a) en la activación de PAN a 800 °C y 2 horas, donde los valores aumentaron con el aumento del ratio para disminuir de nuevo si el ratio es demasiado grande, de manera que informaron de valores de S_{BET} de 1110, 1250 para disminuir a 846 m²/g, volumen de poros de 0,50, 0,64 y 0,44 cm³/g y volumen de microporos de 0,42, 0,57 y 0,39 cm³/g, al pasar de ratio 2:1 a 3:1 y a 4:1.

Otros agentes como el H₂SO₄ actúan mediante reacciones de deshidratación y debido a su fuerte carácter ácido desarrolla poros de mayor volumen. El aumento en el ratio también produce un efecto similar a otros agentes. Los mejores resultados para este agente fueron informados por Kartel et al. (2006) con valores de S_{BET} de 1030 m²/g, volumen de poros de 0,60 cm³/g y volumen de microporos de 0,36 cm³/g.

Agentes como H_3PO_4 (Giraldo et al., 2007; Adibfar et al., 2014; Ahangar et al., 2021), KNO_3 (Kamran et al., 2020), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ge et al., 2019), dolomita (Przepiórski et al., 2013) y otros, han sido menos estudiados en la literatura y los valores de las características superficiales son mucho menores que para otros agentes.

Un caso particular es el agente ZnCl_2 en el que los estudios consultados parecen no seguir la misma línea que el resto de agentes químicos al aumentar la dosis agente:char, ya que para una dosis 1:1 en la activación de PET en un solo paso a 800°C y 1 hora, Adibfar et al. (2014) informaron de valores de S_{BET} de $680\text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poros de $0,47\text{ cm}^3/\text{g}$ y volumen de microporos de $0,34\text{ cm}^3/\text{g}$, que son menores que los informados por Tsuchiya et al., (2021) para activación de PAN, en un solo paso a 700°C y 0,5 hora, con un ratio de 4:1, S_{BET} de $1074\text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poros de $0,49\text{ cm}^3/\text{g}$ y volumen de microporos de $0,49\text{ cm}^3/\text{g}$, y que siguen creciendo según los valores informados por Gu et al., (2019) para valores de ratio de 10:1 en la activación de policarbonato en un solo paso, 700°C y 2 horas, con valores de S_{BET} de $1439\text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poros de $0,7\text{ cm}^3/\text{g}$ y volumen de microporos de $0,53\text{ cm}^3/\text{g}$. Este cambio de tendencia se puede explicar por el mecanismo de activación, ya que no se forman compuestos intermedios de los compuestos volátiles, el ZnCl_2 lo impide, permitiendo una mayor circulación de estos por la matriz del char favoreciendo la formación de poros y microporos.

En cuanto al análisis FTIR de los carbones activados los estudios revelan bandas entre 3000 y 3700 cm^{-1} , que se asocian a estiramientos de enlaces HO, que se produce en torno a 3400 cm^{-1} , picos entre los valores 1090 y 1584 cm^{-1} que revelan estiramientos C-O, presencia de grupos oxigenados al aparecer bandas en torno a 1000 cm^{-1} , y en frecuencias más bajas las bandas que van desde 500 a 800 cm^{-1} indican el estiramiento de enlaces aromáticos C-C y alifáticos C-H (Ge et al., 2019; Li et al., 2019b; Hussin et al., 2021; Hussin et al., 2021; Kumari et al., 2022; Ligeró et al., 2023a).

1.3.7. Aplicación como materiales adsorbentes.

Los estudios de activación recogidos en los apartados anteriores se centran en la activación de char procedente de pirólisis de residuos plásticos para la obtención de carbones activos con la finalidad de la adsorción de CO_2 , que es el objetivo de esta Tesis Doctoral, pero estos carbones activos no solo tienen aplicación en este campo. A continuación, se exponen algunas de las aplicaciones del carbón activo procedente del char de pirólisis de residuos plásticos, para centrarse por último en las aplicaciones como adsorbentes de CO_2 y más concretamente en la depuración de biogás para la obtención de biometano.

1.3.7.1. Otras aplicaciones como adsorbentes del carbón activo procedentes de pirólisis de char de residuos plásticos.

Existen otras aplicaciones de carbones activos procedentes de pirólisis de residuos plásticos, además de la que centra esta Tesis y de las que se han comentado en apartados anteriores. Por citar algunas de ellas:

Miandad et al., (2018) sintetizaron un adsorbente para adsorción de rojo Congo de doble capa a base de carbón-metal. La base de carbón se obtuvo pirolizando PS a 450 °C para su posterior activación con H_2SO_4 y NH_3 .

Kumari et al., (2022) activaron char procedente de residuos plásticos procedentes de botellas, vasos y bolsas de plástico de un solo uso. Tras la carbonización de los residuos a 400 °C, se activó el char con KOH y se utilizó en ensayos de adsorción de tintes, entre ellos negro de cromo, azul de timol, amarillo oca, entre otros y mezclas de ellos, simulando mezclas presentes en aguas residuales.

Fuera del ámbito de la adsorción de compuestos para depuración de efluentes puramente dicha, existen estudios que han evaluado el carbón activado procedente del char de residuos plásticos. Por ejemplo, Chakraborty et al., (2021) que pirolizaron desechos de HDPE a 450 °C mediante pirólisis lenta y posteriormente los activaron con HNO_3 para su uso como catalizador en pilas de combustible microbianas, facilitando la reacción de oxidación de oxígeno para un tratamiento eficaz de aguas residuales. O almacenamiento de H_2 o CH_4 mediante la activación de residuos de policarbonato pirolizados previamente a 950 °C y activados posteriormente tanto físicamente con CO_2 y químicamente con KOH.

1.3.7.2. Propiedades como adsorbente de CO_2 de los carbones obtenidos por activación del char de pirólisis de residuos plásticos.

La capacidad de adsorción de CO_2 de los carbones activos está directamente relacionada con sus propiedades texturales. El tipo de poro que se desarrolla en la superficie en el proceso de activación es un factor determinante a la hora de un mejor rendimiento en la adsorción, de manera que la mayor presencia de microporos estrechos es más favorable por el propio tamaño de la molécula de CO_2 . La capacidad de adsorción de CO_2 se debe a fuerzas electromagnéticas, de Van der Waals principalmente (Kaur et al., 2019), de manera que los poros con un tamaño menor de 0,8 nm permiten una superposición de campos y por lo tanto una mayor capacidad de adsorción, de manera que se produce un llenado profundo de los huecos, ante la atracción y llenado superficial que se produciría en el caso de poros de mayor tamaño, mesoporos (Pérez-Huertas et al., 2023). La introducción de grupos funcionales, durante la activación mejora los resultados de adsorción. Dado que la molécula de CO_2 tienen un carácter ácido, si los grupos funcionales le confieren una basicidad extra a la superficie del adsorbente se mejora el rendimiento de adsorción (Ligero et al., 2024).

Los estudios de activación recogidos en los apartados anteriores se centran en la activación de char procedente de pirólisis de residuos plásticos para la obtención de carbones activos con la finalidad de la adsorción de CO_2 , que es el objetivo de esta Tesis Doctoral. En la tabla 1.3.7 se recogen los valores de adsorción de CO_2 , de los diferentes carbones activados.

Tabla 1.3.7: Capacidad de adsorción de CO₂ de carbones activados derivados del char de pirólisis de residuos plásticos: (Fuente: Pérez-Huertas et al., 2023).

MATERIAL PRECURSOR	TIPO DE ACTIVACIÓN Dosis agente:char- temperatura de activación (°C)-tiempo de activación (h)	T ADSORCIÓN, °C	ADSORCIÓN DE CO₂, mmol/g	REF.
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	Química- NaOH 1:1-800-1	30	0,68	Ligero et al., 2023
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	Química- KOH 1:2-760-1	15 30 45 60	1,41 1,09 0,95 0,68	Ligero et al., 2023
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	Química- KOH 1:6-760-1	30	0,74	Ligero et al., 2023
Residuos de embalaje	Química-KOH 3:1-700-1	0 25 50	5,33 4,24 1,21	Idrees et al., 2018
Residuos de embalaje	Química-KOH 4:1-700-1	0 25 50	4,50 3,93 1,18	Idrees et al., 2018
PAN	Química-NaNH ₂ Química-NaOH Química-K ₂ CO ₃ 3:1-800-2	30	1,75 2,20 2,44	Singh et al., 2019
PAN	Química-KOH 3:1-800-2	30 50	1,20 0,92	Singh et al., 2019b
PAN	Química -KOH 3:1 - 800-2	30 75	2,50 1,30	Singh et al., 2019c
PET	Química-KOH 2:1-700-1	25 50 75	4,42 2,63 1,35	Yuan et al., 2020
PET	Química-NaOH 2:1-700-1	25 50 75	3,86 2,31 1,25	Yuan et al., 2020
PET	Química-Dolomita 2,5:1-850-1	20 70	0,22 0,28	Przepiórski et al., 2013
PUF	Química-KOH 2:1-700-1	0 25	3,67 2,26	Ge et al., 2016
PUF	Química-KOH 1:1 - 700-1	0 25	6,67 4,33	Ge et al., 2016
PUF	Química-KOH 4:1-700-1	0 25	6,37 4,09	Ge et al., 2016
PUF	Química-KOH Química-NaOH	0	5,85 4,12	Ge et al., 2019

MATERIAL PRECURSOR	TIPO DE ACTIVACIÓN Dosis agente:char- temperatura de activación (°C)-tiempo de activación (h)	T ADSORCIÓN, °C	ADSORCIÓN DE CO ₂ , mmol/g	REF.
	Química-Ca(OH) ₂ 2:1-700-2		1,99	
Kevlar	Química-KOH 2:1-700-0.5 4:1-700-0.5 5:1-700-0.5	0	3,19 4,47 4,27	Choma et al., 2014
Kevlar	Química-KOH 2:1-700-0.5 4:1-700-0.5 5:1-700-0.5	25	2,22 2,68 2,60	Choma et al., 2014
Residuos de CDs y DVDs	Química -KOH 2:1-700-1 4:1-700-1 6:1-700-1	0	5,10 5,80 5,70	Choma et al 2015
Residuos de CDs y DVDs	Química-KOH 2:1-700-1 4:1-700-1 6:1-700-1	25	3,10 3,30 3,20	Choma et al 2015
PET	Química-KOH Química-KOH+Acridina Química-KOH+Carbazol Química-KOH +Urea 4:1:1500-0.5	20	2,20 2,90 4,80 2,70	Arenillas et al., 2005
PET	Química-KOH Química-KOH+Acridina Química- KOH+CarbazolQuímica- KOH +Urea 4:1:1500-0.5	100	0,60 0,60 1,20 0,70	Arenillas et al., 2005
PET	Química-KOH Química-H ₃ PO ₄ Química-ZnCl ₂ Química-H ₂ SO ₄ 1:1-800-1	25	3,50 3,10 2,30 1,80	Adibfar et al., 2014
PAN	Química-KOH Química-KOH + HF (1M) Química-KOH + HF (2M) Química-KOH + HF (4M) 15mL/g 750 -3	-	0,76 1,39 1,42 1,61	Bai et al., 2015
PAN (preoxidado con ZnCl ₂)	Química-KOH Química--NaOH Química--KNO ₃ Química--K ₂ CO ₃ 0.8:1-800-1	0	5,60 5,80 3,30 4,10	Kamran et al., 2020

MATERIAL PRECURSOR	TIPO DE ACTIVACIÓN Dosis agente:char- temperatura de activación (°C)-tiempo de activación (h)	T ADSORCIÓN, °C	ADSORCIÓN DE CO₂, mmol/g	REF.
PAN (preoxidado con ZnCl ₂)	Química-KOH Química--NaOH Química--KNO ₃ Química--K ₂ CO ₃ 0.8:1-800-1	25	3,50 3,70 2,50 2,80	Kamran et al., 2020
PAN (Disuelto en N,N- dimetilacetamida)	Química-KOH 3:1-900-3.5	50	2,70 1,69 1,57	Hsiao et al., 2011
PAN	Química-KOH 2:1-800 -1	25	2,74	Chiang et al., 2019
Mezcla de plásticos (35% PP, 40% PE, 18% PS, 4% PET, 3% PVC) + Montmorillonita 1:5	Química-KOH 6:1-850-1	40 40	1,15 18,1	Gong et al., 2014
PET	Química-KOH + Urea 1:2:1-700-1	0 25 50	6,23 4,58 2,82	Yuan et al., 2020
PAN	Química KOH+NaOH 2:1+20%-700-2 3:1+10%-700-2	0	6,84 6,11	Kim et al., 2015
PAN	Química KOH+NaOH 2:1+20%-700-2 3:1+10%-700-2	25	4,98 3,93	Kim et al., 2015
PET	Química- Melamine+ZnCl ₂ /NaCl (58:42) 2:1+B121-550-0.13	0 25	6,47 4,67	Song et al., 2020
PET	Química-KOH 3:1-700-2	30 50	2,31 1,35	Kaur et al., 2019
PAN preoxidado con aire	Química-KOH 2:1-850-1	25	3,11 4,42	Shen et el. 2011
Muestra simulada PP 55%, PS 8.6%, EPS 10.1%, Film 27,7%	Física-CO ₂ 760-1	30	0,62	Ligero et al., 2023
Kevlar	Física-CO ₂ 700-5 750-3 800-0.5	0	4,88 6,58 3,94	Choma et al., 2016
PUF	Física-CO ₂ 800-2	0	2,40	Ge et al., 2019

MATERIAL PRECURSOR	TIPO DE ACTIVACIÓN Dosis agente:char- temperatura de activación (°C)-tiempo de activación (h)	T ADSORCIÓN, °C	ADSORCIÓN DE CO₂, mmol/g	REF.
	900-2		3,40	
Residuos de CDs y DVDs	Física-CO ₂ 920-1 920-5 920-8	0	3,30 3,90 4,30	Choma et al., 2015
Residuos de CDs y DVDs	Física-CO ₂ 920-1 920-5 920-8	25	2,30 2,50 2,50	Choma et al., 2015
PVDF	Física-Ar 500-2 700-2 900-2	25	2,25 3,44 3,25	Park et al., 2020
PVDF	Física-CO ₂ 500-2 800-2 900-2	25	2,25 3,73 3,31	Park et al., 2020
Kevlar	Física-CO ₂ 750-3 750-4 850-1	7	6,50 6,90 10,30	Conte et al., 2020
Kevlar	Física-CO ₂ 750-3 750-4 850-1	40	5,30 5,50 7,10	Conte et al., 2020
PDF	Física-CO ₂ 750-1 800-1 950-1	0	5,80 6,05 4,15	Hong et al., 2016
PDF	Física-CO ₂ 750-1 800-1 950-1	50	2,36 2,30 1,33	Hong et al., 2016
PVDF	Física-N ₂ 400-2 600-2 700-2	25	1,02 3,35 2,72	Lee y Park., 2014
PET	Física-CO ₂ 925-24 925-36 925-72	25	4,82 6,32 6,59	Moura et al., 2018

Analizando la tabla podemos extraer conclusiones de cómo afectan las diferentes variables a la capacidad de adsorción de CO₂.

➤ Según la temperatura de adsorción

Como se puede observar el proceso de adsorción de CO_2 está estrechamente relacionada con la temperatura a la cual se realiza el proceso, de manera que un aumento de esta disminuye la capacidad de adsorción. Esto ocurre tanto en la activación química como en la física, como se puede observar en los estudios de Ligeró et al., (2023b) donde los valores de capacidad de adsorción pasaron de 1,41 a 0,68 mmol/g al aumentar la temperatura de 15 a 60 °C, igual ocurre con los resultados informados por Hong et al., (2026) donde los valores de pasaron de 6,05 a 2,30 mmol/g al aumentar la temperatura de adsorción de 0 a 25 °C.

➤ Según el material utilizado

La dependencia de la capacidad de adsorción del precursor utilizado sigue la misma línea que en apartados anteriores, de manera que la utilización de materiales más homogéneos, solo un polímero, arrojan en general mejores resultados, 10,3, 7,1 mmol/g para activación física con CO_2 de kevlar (Conte et al., 2020). Sin embargo, esta tendencia se rompe para la mezcla de plásticos + montmorillonita estudiada por Gong et al., (2014) en la que se obtuvieron resultados de 18,1 mmol/g para activación química con KOH, lo que nos muestra el potencial de la utilización de mezclas de residuos plásticos como precursores para la obtención de carbón activo para la adsorción de CO_2 .

A lo largo de este apartado se ha visto que el estudio de la utilización de carbón activo procedente de pirólisis de residuos plásticos se ha estudiado mucho en la literatura para precursores monopolímero, sin embargo, en la vida real los residuos plásticos que llegan a las plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos son una mezcla de muchos plásticos. La posibilidad de poder utilizar estos residuos tal y como llegan a las plantas de tratamiento, sin operaciones previas de separado, es la inquietud de esta Tesis Doctoral, de manera que en este sentido surge una oportunidad de estudio con este tipo de precursores.

1.3.7.3. Aplicación de carbones activados para la mejora de biogás

Una de las técnicas de mejora del biogás para la obtención de biometano para la utilización en producción de energía consiste en la adsorción de CO_2 , ya que el CO_2 disminuye el poder calorífico del biogás. La aplicación de este tipo de carbones es una de las corrientes que está en auge hoy en día para eliminar la huella de carbono del plástico y contribuir a cerrar el ciclo en este tipo de materiales y reducir la contaminación medioambiental.

El uso de precursores plásticos para la obtención de carbón activo permite cerrar este ciclo de una sola vez, puesto que la materia prima y el biogás se están presentes en las propias plantas de residuos. De manera que la implantación de un proceso de conversión de residuos plásticos en carbón activo con el fin de obtener biometano mediante la depuración de biogás que pueda ser usado como combustible vehicular o incluso ser directamente introducido en la red de gas natural que abastece a los diferentes municipios, puede ser una solución a la problemática del reciclado de residuos plásticos y la dependencia de los combustibles fósiles.

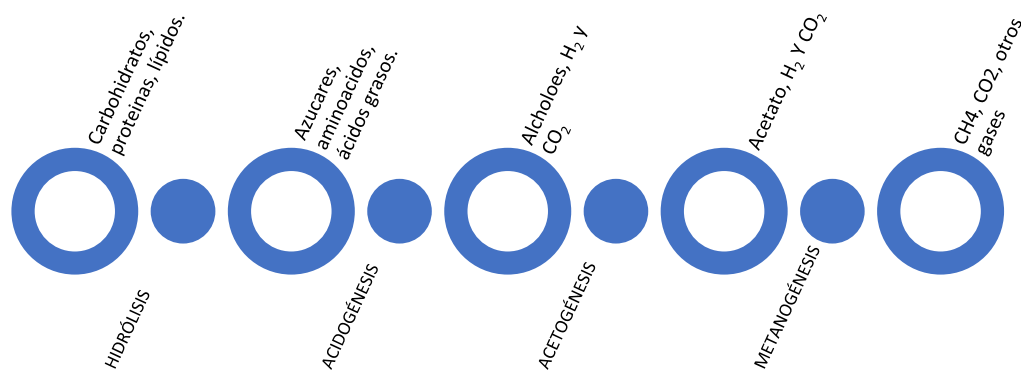
En el apartado siguiente se hace un repaso a las tecnologías de mejora del biogás y un enfoque a la utilización de carbón activo para su depuración.

1.4. Biogás y biometano

1.4.1. Biogás.

El biogás es el gas es el producto resultante de la biodegradación de la materia orgánica, se produce por digestión anaerobia, en ausencia de O_2 , por acción de microorganismos.

El biogás se produce mediante cuatro etapas metabólicas, que pueden verse representadas en la Figura 1.4.1, que incluyen hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis.#



#

Figura 1.4.1: Proceso de Producción de biogás
(Fuente: Oliveira et al., 2023; Gupta et al., 2023).

❖ **Hidrólisis:** consisten en la descomposición de compuestos orgánicos complejos como carbohidratos, proteínas y lípidos que se descomponen en compuestos derivados solubles mediante la acción de enzimas hidrolíticas como celulosa, amilasa, xilanasas, lipasa y bacterias facultativas.

❖ **Acidogénesis:** los compuestos solubles se transforman en alcoholes, CO_2 e H_2 por acción de los microorganismos presentes, por reacciones de transaminación y por la oxidación y reducción combinada de aminoácidos (reacción de Stickland).

❖ **Acetogénesis:** la presencia de acetógenos (*Clostridium* y *Woodii*) convierten a los alcoholes en acetato, H_2 y CO_2 .

❖ **Metanogénesis:** el ácido acético, el H_2 y el CO_2 , se convierten en CH_4 y CO_2 .

La composición del biogás varía en función de la materia prima utilizada para su generación, pero básicamente está formado por metano (CH_4) entre un 50 a 70 % y dióxido de carbono (CO_2) en un 30 a 50 %. Además también contiene cantidades menores de nitrógeno (N_2) en concentraciones de 0 a 3 %, que podrían provenir del aire saturado

en el afluente, vapor de agua (H_2O) en concentraciones de 5 a 10 % o más a temperaturas termofílicas derivadas de la evaporación media, oxígeno (O_2) en concentraciones de 0 a 1%, que puede provenir del sustrato afluente o fugas, sulfuro de hidrógeno (H_2S) en concentraciones de 0 a 10.000 ppmv, que se produce a partir de la reducción del sulfato contenido en algunas corrientes de desechos, amoníaco (NH_3) procedente de la hidrólisis de materiales proteínicos u orina, hidrocarburos en concentraciones de 0 a 200 mg/m^3 y siloxanos en concentraciones de 0 a 41 mg/m^3 , procedentes, por ejemplo, de efluentes de industrias médicas o cosméticas (Angelidakia et al., 2018). En la Figura 1.4.2 se puede ver un esquema de la distribución básica de los componentes del biogás.

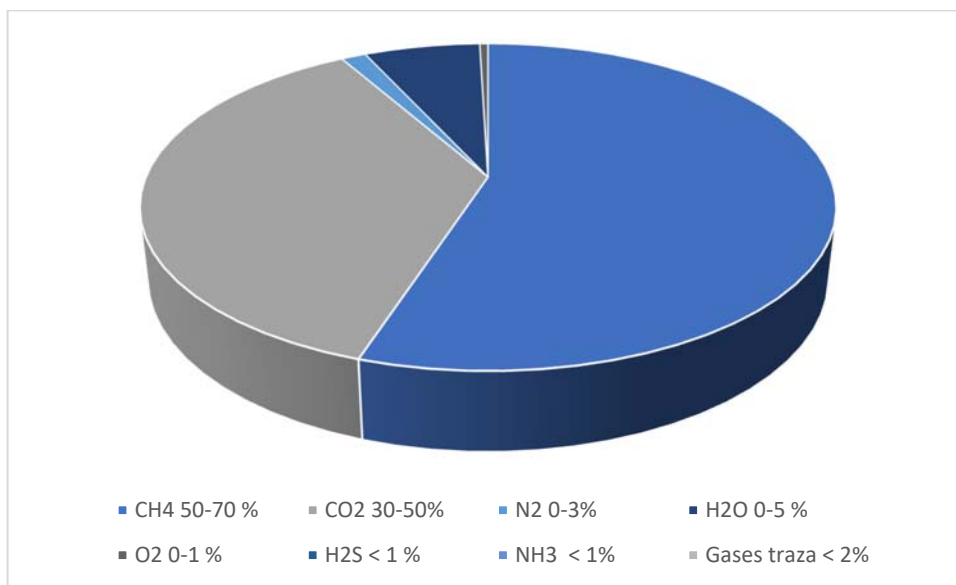


Figura 1.4.2: Composición básica del biogás (Fuente: Angelidakia et al., 2018).

En la Tabla 1.4.1, se muestra un resumen de la composición del biogás según la materia prima que lo genera.

Las principales aplicaciones del biogás son:

- **Uso térmico:** es la aplicación más sencilla y económica. Se usa como combustible en calderas, quemadores, etc. Es una aplicación inmediata, se suele aplicar en industrias agroalimentarias, explotaciones ganaderas y, actualmente, también es usado en plantas de depuración de aguas residuales (Hoja de ruta del biogás V6, Marzo 2022).
- **Uso eléctrico o cogeneración:** se utiliza para la producción de energía eléctrica, al igual que en el caso del uso térmico se utiliza in situ o muy próximo al punto de generación. (Hoja de ruta del biogás V6, Marzo 2022)
- **Como materia prima:** a partir de biogás se puede obtener biometano, se profundiza en este uso en el siguiente apartado, o hidrógeno verde mediante reformado con vapor (SMR), oxidación parcial (POX) o reformado autotérmico (ATM) (Hoja de ruta del biogás V6, Marzo 2022).

Tabla 1.4.1: Composición del biogás en función de la materia prima utilizada para su generación (Fuente: Oliveira et al., 2023).

Materia prima	Componentes, %								
	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ S	NH ₃	H ₂ %	N %	O ₂ %	H ₂ O %	siloxanos
Estiércol de maíz y ganado	55–62	45–38	140,6 ppm	20,7 ppm	-	-	-	-	-
Genérico	40–75	15–60	0,005%–2%	<1	<1	<1	<1	5-10	<0,02%
Aguas residuales	55–65	35–45	-	-	-	1	-	-	-
Estiércol de ganado	52–72	28–48	-	-	-	-	-	-	-
Genérico	55–70	30–45	500–4000 ppm	100 a 800 ppm	<1	<1	<1	<1	-
Estiércol de manzana y cerdo	49,3–81,3	18,7–50,7	Hasta 3300 ppm	-	-	-	-	-	-
Vinaza de remolacha azucarera	52,1–78,5	21,5–47,9	-	-	-	-	-	-	-
Genérico	55–65	30–45	<4000 ppm	-	-	-	-	<1	-
Genérico	50–70	30–50	0–10 000 ppmv	0-200 mg/m ³	-	0-3	0-1	5-10	0–41 mg/m ³
Aguas residuales	67,7	27,8	4027.8	-	<1	<1	0,16	-	<0,1%
Desechos alimentarios	Hasta 54,4	Hasta 85,1	-	-	Hasta 11,3	-	-	-	-
Estiércol de maíz y ganado	55–62	45–38	140,6 ppm	20,7 ppm	-	-	-	-	-
Genérico	40–75	15–60	0,005%–2%	<1	<1	<1	<1	5-10	<0,02%
Aguas residuales	55–65	35–45	-	-	-	1	-	-	-
Estiércol de ganado	52–72	28–48	-	-	-	-	-	-	-
Genérico	55–70	30–45	500–4000 ppm	100 a 800 ppm	<1	<1	<1	<1	-
Estiércol de manzana y cerdo	49,3–81,3	18,7–50,7	Hasta 3300 ppm	-	-	-	-	-	-

Materia prima	Componentes, %								
	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ S	NH ₃	H ₂ %	N %	O ₂ %	H ₂ O %	siloxanos
Vinaza de remolacha azucarera	52,1–78,5	21,5–47,9	-	-	-	-	-	-	-
Genérico	55–65	30–45	<4000 ppm	-	-	-	-	<1	-
Genérico	50–70	30–50	0–10 000 ppmv	0–200 mg/m ³	-	0–3	0–1	5–10	0–41 mg/m ³
Aguas residuales	67,7	27,8	4027.8	-	<1	<1	0,16	-	<0,1%
Desechos alimentarios	Hasta 54,4	Hasta 85,1	-	-	Hasta 11,3	-	-	-	-

1.4.2. Purificación de biogás para la obtención de biometano.

El biometano es un gas renovable que se obtiene de la purificación de biogás, pudiendo ser utilizado para inyección directa a la red de gas natural o como combustible ya sea líquido Bio-LNG o comprimido Bio-CNG (Calise et al., 2021).

La purificación del biogás consiste en la eliminación de compuestos no deseados con el objetivo de que la pureza de CH₄ se de al menos 95-97%.

El proceso de purificado del biogás para convertirlo en biometano incluye el enriquecimiento del gas en CH₄ y la limpieza del resto de compuestos no deseados tales como el CO₂ mejorando el poder calorífico y la densidad y compuestos como NH₃ y H₂S por su alto poder de corrosión y los potenciales problemas de contaminación ambiental que se derivan de su conversión en ácido, tales como el H₂SO₄, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre (Awe et al., 2017). Además, es necesario eliminar la humedad, inherente a la su generación en la combustión anaeróbica, no solo por la corrosión, que se ve acelerada en presencia de H₂S y CO₂, sino también porque, al igual que el CO₂, disminuye su poder calorífico (Katariya, H. G., & Patolia, H. P., 2023).

Para ello actualmente existen diferentes técnicas que se engloban en dos grandes grupos: métodos físicos y métodos biológicos.

- **Métodos físicos:** aprovechan las diferentes propiedades en cuanto a solubilidad, permeabilidad, etc, entre el CH₄ y los componentes a eliminar, tales como CO₂, H₂S, H₂O, para poder separar y eliminar los componentes no deseados aumentando así la concentración de metano en el biogás.
- **Métodos biológicos:** se basan en la transformación por parte de microorganismos en presencia de H₂, de CO₂ en CH₄ y eliminación de H₂S por oxidación en presencia de O₂.

Entre unas técnicas y otras las diferencias radican en el coste de las mismas, por la utilización de diferentes tipos de materiales y reactivos y el consumo energético, la

máxima concentración de CH₄ a la que se llega, el objetivo es conseguir un gas con al menos un 95-97% de CH₄, y la propia operativa del proceso que los hace más o menos complicados.

En la Tabla 1.4.2 se puede ver un resumen de las técnicas que existen actualmente con un análisis de sus ventajas y desventajas (Angelidakia et al., 2018; Awe et al., 2017; Katariya, H. G., & Patolia, H. P., 2023; Martín-Hernandez et al., 2020, Khan et al., 2021).

Tabla 1.4.2: Técnicas actuales de upgrading de biogás. Análisis de sus ventajas y desventajas (Fuente: Angelidakia et al., 2018; Awe et al., 2017; Katariya, H. G., & Patolia, H. P., 2023; Martín-Hernandez et al., 2020, Khan et al., 2021).

Método	Mecanismo	Adsorbente	Pureza CH ₄ (%) / perdida CH ₄ (%)	Consumo energético, kWh/m ³ Biometano	Eliminación de N ₂ /O ₂ /H ₂ S	Demanda de H ₂ O: S (si), N (no)	Ventajas	Desventajas
Lavado con agua	Absorción física: Basado en la Diferencia de solubilidad de los distintos gases	Agua	94-98/ <2	0,46	No/No/Si	S	- Alta pureza de CH₄ - Condiciones de operación flexibles - Eliminación de H₂S y NH₃ - No requiere productos químicos. - La regeneración del agua es posible	- Gran demanda de agua - Problemas de corrosión - Problemas de contaminación bacteriana. - Proceso Lento - Gran de demanda energética por el bombeo de agua
Lavado con Aminas	Absorción química: Basado en la reacción de combinación de CO ₂ y disolvente	Aminas	>99/ <0.1	0,27	No/No/Si	S	- Alta pureza de CH₄. - Eliminación de H₂S. - Proceso rápido y eficiente. - Problemas de corrosión. - Bajo coste operativo.	- Requiere productos químicos. - Solvente difícil de manejar, toxico. -Regeneración del solvente costosa. - Precipitación de sales y formación de espumas.

Método	Mecanismo	Adsorbente	Pureza CH ₄ (%) / perdida CH ₄ (%)	Consumo energético, kWh/m ³ Biometano	Eliminación de N ₂ /O ₂ /H ₂ S	Demanda de H ₂ O: S (si), N (no)	Ventajas	Desventajas
Lavado con solvente orgánico	Absorción química: Basado en la diferencia de solubilidad de los distintos gases	Éter de polietilenglicol (PEG), metanol, N-metil pirrolidona	>99/ <2	0,49- 0,67	No/No/Si	N	- Alta pureza de CH₄ - Eliminación de H₂S, H₂O y NH₃ - Proceso rápido y eficiente y simple - El solvente previene la corrosión.	- Requiere productos químicos. - Alto coste de solvente. -Regeneración del solvente costosa. - Altas temperaturas para separación de H₂S.
Separación por membranas	Adsorción: Basado en la Permeabilidad selectiva de una membrana a diferentes componentes	Membranas inorgánicas, poliméricas o mixtas	96- 98/ < 1.5-3	0,25- 0,43	Parcial/Parcial/ No	N	- Instalación y puesta en marcha rápidas. - Requiere poco espacio. - Condiciones de operación seguras y simples. - No requiere productos químicos.	- Alto coste de las membranas, que se degradan con el tiempo. - Se requieren varias etapas. - Requiere etapa posterior para eliminar H₂S. - Más pérdida de CH₄. - Alto consumo energético.

Método	Mecanismo	Adsorbente	Pureza CH ₄ (%) / perdida CH ₄ (%)	Consumo energético, kWh/m ³ Biometano	Eliminación de N ₂ /O ₂ /H ₂ S	Demanda de H ₂ O: S (si), N (no)	Ventajas	Desventajas
Adsorción por cambio de presión	Adsorción: basado en la afinidad de los diferentes gases por el material adsorbente	Tamices moleculares	>96/ <2	0,46	Parcial/parcial/No	N	- No requiere productos químicos. - Alta pureza de CH₄. - Eficiente y flexible. - Respetuoso con el medioambiente. - Se puede usar a pequeña escala.	-Proceso caro. - Requiere etapa anterior para eliminar H₂S. - Más pérdida de CH₄. - El material adsorbente puede contaminarse por impurezas.
Separación criogénica	Compresión y condensación: basado en los diferentes puntos de fusión de los distintos gases (T ^a y P)	No requerido	99/ <0.1	0,18- 0,025	Si/Si/Si	N	- No requiere productos químicos. - Alta pureza de CH₄. - Alta pureza de CO₂. - Respetuoso con el medioambiente. - Bajo costo adicional para obtención de biometano líquido (LBG)	-Proceso complicado, múltiples etapas. - Costes de inversión y operación elevados.

Método	Mecanismo	Adsorbente	Pureza CH ₄ (%) / perdida CH ₄ (%)	Consumo energético, kWh/m ³ Biometano	Eliminación de N ₂ /O ₂ /H ₂ S	Demanda de H ₂ O: S (si), N (no)	Ventajas	Desventajas
Adsorción sobre superficies sólidas	Adsorción: basado en la unión selectiva, por fuerzas electroestáticas, entre los gases y el material adsorbente.	Biocarbón, zeolitas, silicato de titanio, gel de sílice	96-98	---	Si/Si/Si	N	No requiere productos químicos. - Alta pureza de CH ₄ . - Eliminación de varios tipos de impureza a la vez	- El adsorbente puede no ser compatible con H ₂ S o NH ₃ . - Se necesita regenerar el adsorbente. - Es una técnica en desarrollo.
Mejora químico – autotrófica	Biológico: basado en la metanogénesis de CO ₂ por la acción de microorganismo metanógeno	No requerido	>96	--	Parcial/Parcial/Si	N	- Alta pureza de CH ₄ . - Conversión de CO ₂ en CH ₄ . -Respetuoso con el medio ambiente. -Bajo coste de operación. Proceso simple. - Se puede hacer in-situ en la generación del biogás.	- Condiciones especiales de operación. - No elimina totalmente el N ₂ ni el O ₂ .

Método	Mecanismo	Adsorbente	Pureza CH ₄ (%) / perdida CH ₄ (%)	Consumo energético, kWh/m ³ Biometano	Eliminación de N ₂ /O ₂ /H ₂ S	Demanda de H ₂ O: S (si), N (no)	Ventajas	Desventajas
Mejora foto_ autotrófica	Bilógico: Basado en la fotosíntesis, captación de CO ₂	No requerido	97	--	No/No/Si	S	- Alta pureza de CH₄. - Conversión de CO₂ en otros productos. - Producción de biomasa. -Respetuoso con el medio ambiente. -Bajo coste de operación. - Proceso simple. - Se puede hacer in-situ en la generación del biogás.	- Alto coste energético. - Alto coste de inversión. - Se libero O₂, que afecta a la calidad final del gas.
Procesos de fermentación	Bilógico: basado en la fermentación de CO ₂ y glucosa por acción de microorganismos	No requerido	95	--	No/No/No	N	-Poco requerimiento energético.	- La pureza de CH ₄ no es muy elevada.

1.4.3. Producción de Biogás y biometano.

La Unión Europea se ha marcado el objetivo, dentro del Pacto Verde Europeo, de conseguir cero emisiones de gases de efecto invernadero en 2050. Para ello no solo se aborda las emisiones de CO₂, sino que existe una estrategia para la reducción de la emisión de metano, creando así un compromiso de neutralidad climática y descarbonización.

Aproximadamente el 41% de las emisiones mundiales de metano proceden de fuentes naturales (biogénicas), como los humedales o los incendios forestales. El 59% restante son antropogénicas, de las cuales las fuentes más importantes son la agricultura (40-53%), en particular vinculada a producción intensiva, la producción y uso de combustibles fósiles (19-30%) y los residuos (20-26%). En la UE, el 53% de las emisiones antropogénicas de metano proceden de la agricultura, el 26% de los residuos y el 19% de la energía (Parlamento europeo, Documento 52020DC0663, COM(2020) 663 final).

Aunque la UE sólo contribuye al 5% de las emisiones mundiales de metano, se prevé reducir su emisión en una primera fase en un 29% para el 2030 (comparado con 2005). Una primera estrategia fomenta las iniciativas voluntarias y empresariales a nivel mundial para cerrar inmediatamente la brecha en términos de verificación y notificación de emisiones, así como reducir las emisiones de metano en todos los sectores (Documento 52020DC0663, COM(2020) 663 final). Sin embargo, el 9 Julio de 2021 se publicó en el Diario Oficial de la UE la “Ley Europea del Clima”, en la que se establece el marco para lograr la neutralidad climática, llegando así a consolidar el compromiso de la UE.

En uno de los escenarios para la futura bioeconomía de la UE hasta 2050, informe publicado por la Comisión Europea en abril de 2021 (Fritsche et al., 2021), se prevé un crecimiento de la industria de base biológica, sostenida por un intenso flujo de biomasa importada (y certificada). La producción de biogás y biometano puede desempeñar un papel clave en este escenario.

➤ Plantas de producción de biogás y biometano

A finales de 2020 había en Europa 18.774 plantas de biogás. La utilización de biogás para generación eléctrica está incentivada en la mayor parte de la UE, supone un menor consumo de energía proveniente de combustibles fósiles además del reciclaje de productos de deshecho.

En Europa el número de plantas de biometano es de 1.222, lo que ha supuesto un aumento de un 14,5 % con respecto al año anterior. Actualmente hay 20 países que producen biometano en Europa. Francia tiene la mayor proporción de plantas de biometano (477), seguida de Alemania (254) y el Reino Unido (106), según el último informe de la EBA, publicado en abril de 2023.

En la Figura 1.4.3 se puede ver el crecimiento del número de plantas en Europa en los últimos años.

En cuanto a la distribución de plantas por tipo de materia prima, la mayor parte utiliza cultivos energéticos, residuos de agricultura o de fábricas, lodos de depuradora o residuos municipales, concentrándose en este tipo de materia prima el 88% de la totalidad de las plantas de biometano existentes en la UE (Figura 1.4.4).



Fig. 1.4.3: Número de plantas de biometano en la EU (Fuente: Mapa Europeo de biometano 2023, Asociación Europea de Biogás (EBA) y Gas Infrastructure Europe (GIE)).

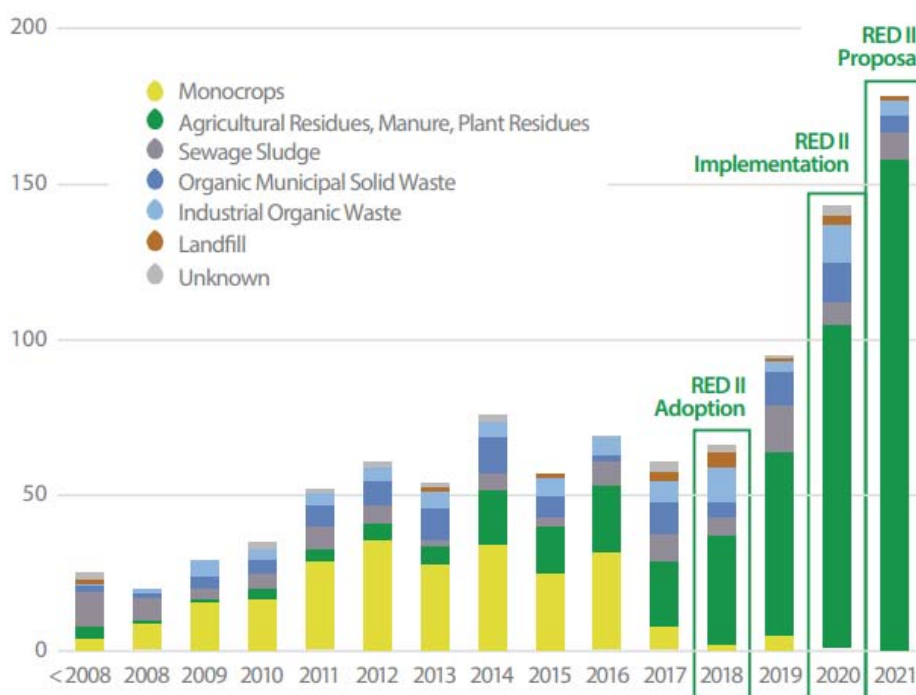


Fig. 1.4.4: Distribución de nuevas plantas de biometano, en la UE, en general y por tipo de materia prima utilizada. (Fuente: Mapa Europeo de biometano 2022, Asociación Europea de Biogás (EBA) y Gas Infrastructure Europe (GIE)).

En el mapa Europeo de biometano 2022 publicado por la Asociación Europea de Biogás (EBA) y Gas Infrastructure Europe (GIE) en abril de 2023, se puede ver la distribución de las plantas en el territorio europeo, además de su capacidad de producción,

tipo de conexión a la red, tipo de gas que conecta, producción física del tipo de gas que produce y años de funcionamiento.

Según el informe estadístico de 2023 de la EBA actualmente en Europa se producen 16,8 bcm de biogás y 4,2 bcm de biometano.

La producción de biometano en 2022 aumentó un 20 % en relación con el año anterior, el mayor aumento en las plantas de biometano hasta la fecha. Francia lidera el desarrollo del mercado de biometano con más de 1.000 proyectos de inyección de biometano en diferentes etapas de desarrollo en el país. Europa ha experimentado un rápido aumento año tras año en la capacidad de producción de biometano.

Según el barómetro de EurObservér (Biogas Barometer, Euroobserver, Octubre 2023) la producción de energía primaria a partir de biogás en los países de la UE ha aumentado solo ligeramente desde 2017. En 2022 la producción alcanzó 15,8 Mtep, algo menos que en 2021, pero sin mucho aumento desde 2019. Se explica por la menor incentivación de pago por la energía suministrada a través del biogás, y menos licitaciones e incentivos para construcción de plantas.

Existe un fuerte consenso de que para 2030 los sectores de biogás y biometano combinados pueden casi duplicar su producción y, para 2050, la producción puede aumentar hasta en cuatro veces. La producción potencial de biogás y biometano calculada para 2030 podría alcanzar hasta 44 bcm, equivalente a 467 TWh y hasta 120 bcm en 2050.

A la cabeza del desarrollo encontramos a Francia con más de 1000 proyectos en curso. Ha sido uno de los Estados miembros que más ha crecido en este sector en el último año, en concreto un 41,5 %, según el informe estadístico de 2023 de la EBA. Sin embargo, según el barómetro de EurObservér, es Dinamarca el país que más energía primaria con biogás per cápita produce seguido por Alemania, República Checa, Italia y Finlandia. Países como Francia, con el mayor número de plantas de producción se encuentran en el puesto número 8. España, se mantiene en el puesto 24.

En España las energías renovables solar y eólica han relegado al biogás a la última posición. En 2023 había solo 255 plantas de producción de biogás y 11 plantas de biometano con una producción de 162 GWh/año. Sin embargo, España posee un potencial de 130 TWh, siendo uno de los tres países con mayor potencial técnico y el segundo, detrás de Francia, en cuanto a potencial de materia prima, ya que posee más de 25 millones de hectáreas de extensión agrícola. Se espera llegar a 64 plantas a final de 2024 con capacidad de 2.1 TWh/año. En la Figura 1.4.5 se puede ver la evolución en los últimos años del biometano en España (Fundación Conama, Comité técnico CT.4 Biogás, Análisis sobre las oportunidades y barreras del desarrollo del biogás, 2023).

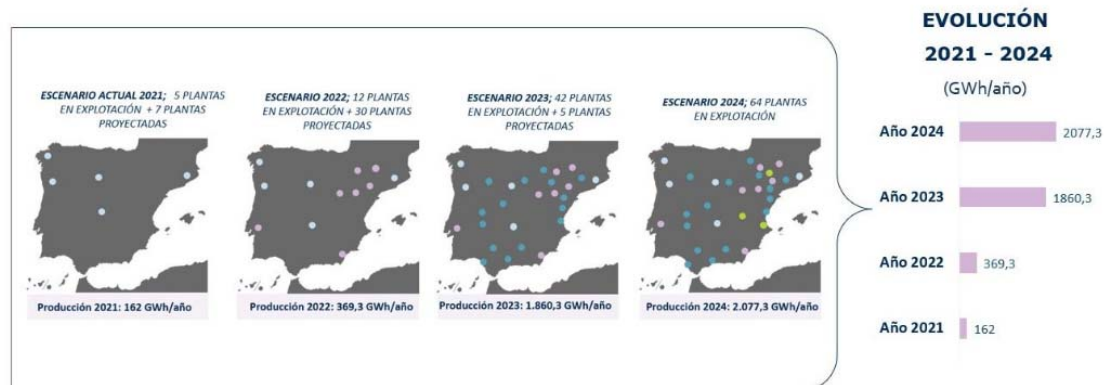


Figura 1.4.5: evolución del biometano en España desde 2021 (Fuente: Avebion).

➤ Usos del biometano

La reciente guerra de Ucrania ha puesto de manifiesto la necesidad de Europa de depender lo mínimo de gas natural importado de otros países. Esto ha acelerado la carrera de los diferentes miembros por desarrollar e implantar la generación y upgrading del biogás para la obtención de biometano, que se pueda usar mediante inyección directa en las redes urbanas para uso doméstico o combustible vehicular, dando así una mayor extensión a las aplicaciones del biometano.

En esta Tesis Doctoral se propone la valorización de residuos plásticos mediante pirólisis y posterior utilización del residuo carbonoso, char, mediante activación, para la adsorción de CO₂ de las corrientes de biogás generadas en vertederos y su posterior uso, convertida ya en biometano, como gas vehicular, contribuyendo así a la economía circular del plástico y a la neutralidad climática.

1.4.4. Aplicación del char a la purificación de biogás.

Como se ha mencionado en apartados anteriores, una de las técnicas de mejora de biogás para la obtención de biometano se basa en la adsorción sobre sólidos adsorbentes, basado en la unión selectiva por fuerzas electrostáticas, entre los gases y el material adsorbente. Se trata de una técnica en la que se consigue una pureza de biometano entre el 96 y el 98%, con la eliminación de otros contaminantes a la vez.

Para el empleo de esta técnica se pueden utilizar biocarbones, derivados de residuos agrícolas y orgánicos, lodos de depuradora y, en nuestro caso, plásticos procedentes de RSU.

La aplicación del char pasa por la activación del mismo, la cual se ha estudiado a fondo en el apartado 1.3.

Son numerosos los estudios que se pueden encontrar en la literatura sobre activación de char procedente de residuos para el upgrading de biogás, entre los más recientes podemos citar:

Gomez-Delgado et al., (2023) activaron carbón de pirólisis, a 700 °C derivado de troncos descortezados de vinal y activado con KOH, con una relación KOH/biocarbón de 2, para utilizarlo como adsorbente en una corriente simulada de biogás 80% CH₄ y 20% CO₂. Se probaron diferentes caudales, 20 y 50 cm³/min, a 30 °C, consiguiendo valores similares de adsorción de 1.1 mmol/g y 1.3 mmol/g respectivamente y determinaron que un mayor caudal de alimentación suponía menos tiempo de operación. Los autores informaron que existía una competencia entre el CH₄ y el CO₂ por los sitios activos dentro del carbón activado, realizando ensayos de adsorción de CO₂ y CH₄ equimolar y determinaron que el CO₂ tenía una mayor adsorción, en parte debido a su propio tamaño, menor que la molécula de CH₄. Para estas mezclas de gases equimolares las adsorciones de ambos compuestos fueron menores que para gases monocompuesto, pero en todos los casos la cantidad de CO₂ absorbida por el carbón activo fue mayor que la de CH₄.

Jomekian et al., (2023) sintetizaron carbón activo a partir de deshechos de cáscara de arroz, cáscara de trigo y refresco carbonatado mezclados con una solución acuosa de amoníaco pirolizados a 270 °C y, posteriormente, activados con KOH y ZnCl₂ y se sintetizó una membrana con poliéster no tejido, poliéster sulfona y otras con alcohol polivinílico y los diferentes carbones activos. Se analizaron la permeabilidad de CO₂ y CH₄ a 30 °C y 20 bares. Se determinó que las membranas a base de poliéster sulfona y refresco carbonatado ofrecían menor permeabilidad al CO₂ debido a que la superficie porosa desarrollada en el carbón activo a base de refresco carbonatado tenía un mejor desarrollo poroso. Los autores informaron que las membranas a base de poliéster, sulfona y carbón activo derivado de residuos de bebidas carbonatadas y cáscara de arroz eran las que mayor selectividad CO₂/CH₄ presentaban, y que en general todas las membranas a sintetizadas con carbones activos reflejaban mayor rendimiento de separación CO₂/CH₄ que las membranas sin carbón activo.

Joshi et al., (2023) sintetizaron carbón activo a partir de cascarras de pomelo y una solución acuosa de K₂CO₃ y K₂C₂O₄ en un solo paso, y analizaron las adsorciones de CO₂, CH₄ y N₂, de estas frente a un carbón activo comercial. Los autores informaron de una adsorción de CO₂ de 4,67 y 3,96 mmol/g a 25 °C y 1 bar, y para CH₄ de 1,58 y 1,0 mmol/g siendo mayores en ambos casos que la adsorción mostrada por el carbón comercial. Se utilizó un biogás simulado con composición 45 % CO₂ y 55 % CH₄ determinándose los mejores valores para la muestra activada con K₂C₂O₄ por su menor afinidad con el CH₄. Encontraron también, que un aumento de presión favorecía la selectividad de CO₂ y CH₄.

Surra et al., (2022) a partir de residuos de maíz sintetizaron carbón activo, activado físicamente con CO₂ a diferentes tiempos, 2 y 3 horas. Los ciclos de adsorción se llevaron a cabo bajo presión entre 1,8 a 4,0 bares y a temperaturas entre 30, 50 y 80 °C. La adsorción de corrientes diluidas de CO₂ y CH₄ con He, mostraron que los tiempos de ruptura confirman la capacidad de separación de CO₂ y CH₄ en una misma corriente como es el caso del biogás.

Saadi et al., (2022) prepararon carbón activo a base de residuos de granada activados con K₂CO₃ en un solo paso, a diferentes temperaturas de activación, 850. 900

y 950 °C y analizaron la adsorción de CO₂, CH₄ y N₂ a temperatura ambiente y presiones entre 4 y 8 MPa e informaron de una alta adsorción de CO₂, entre 2,9 mmol/g y 16,3 mmol/g para presiones de 0,1 y 3 MPa respectivamente y de CH₄ entre 1,3 y 8,8 mmol/g, a las mismas presiones, concluyendo que sería un buen adsorbente para mezclas CO₂/CH₄.

Lee et al., (2021) utilizaron un biocarbón comercial a base de biomasa leñosa pirolizada con varios tamaños de partícula, menos de 100 y entre 100-250 µm y a diferentes temperaturas, 60 y 100 °C. Además, en sus estudios tomaron como referentes de control microplásticos de PP y PE, con 250 µm de tamaño de partícula. Los autores informaron que la adsorción de CO₂ de los microplásticos no era significativa y que para el carbón activado se producía una mayor adsorción a tamaños de partículas mayores y temperaturas más altas, consiguiéndose valores de entre 8 y 10 mg/g.

Sin embargo, en la literatura son muy escasos los estudios que utilizan precursores plásticos para la mejora del biogás mediante técnicas de adsorción sobre superficies sólidas. En concreto tras un análisis exhaustivo se pueden citar:

Wilson et al., (2022) analizaron la adsorción de mezclas de biogás simulado de composición de 70% de CH₄ y 30% de CO₂ a 30 °C con variación de presión entre 1 y 10 atm, en carbones activados bituminosos, aerogel, de residuos de madera, coco y polímeros y tela de carbón. Informaron de que los mayores valores de adsorción de CO₂ se dieron para los carbones activados a base de tela de carbón con 6,2 mmol/g, seguido por los carbones activados derivados de polímeros con valores de 5,2 mmol/g a 10 atm, y del carbón activado a base de madera 5,0 mmol/g, siendo, estos tres, también los que presentaban mayor selectividad CO₂/CH₄.

Cruz et al., (2022) obtuvieron carbón activo a partir de espuma de PU y espuma de PU oxidada para simular residuos, mediante activación física con CO₂ a diferentes temperaturas, 800, 900 y 950 °C y tiempos entre 6 y 12 horas. Los autores informaron de una adsorción de CO₂ 32 veces mayor que la de CH₄, para los carbones activados, a 800 °C y 12 h, procedentes de espuma de PU oxidada, y por tanto concluyendo que serían carbones adecuados para la mejora del biogás.

Y aún son más escasos los estudios que utilizan mezclas de residuos plásticos tal y como presentan en el vertedero, es decir, residuos plásticos reales para producir el char y su uso en la depuración de biogás. En este campo es en el que esta Tesis Doctoral ha profundizado, proponiendo una solución al creciente problema de este tipo de residuos mediante su valorización, cerrando el ciclo de plástico y contribuyendo a la neutralidad climática del carbono y las emisiones de dióxido de carbono y metano.

MATERIALES

Y

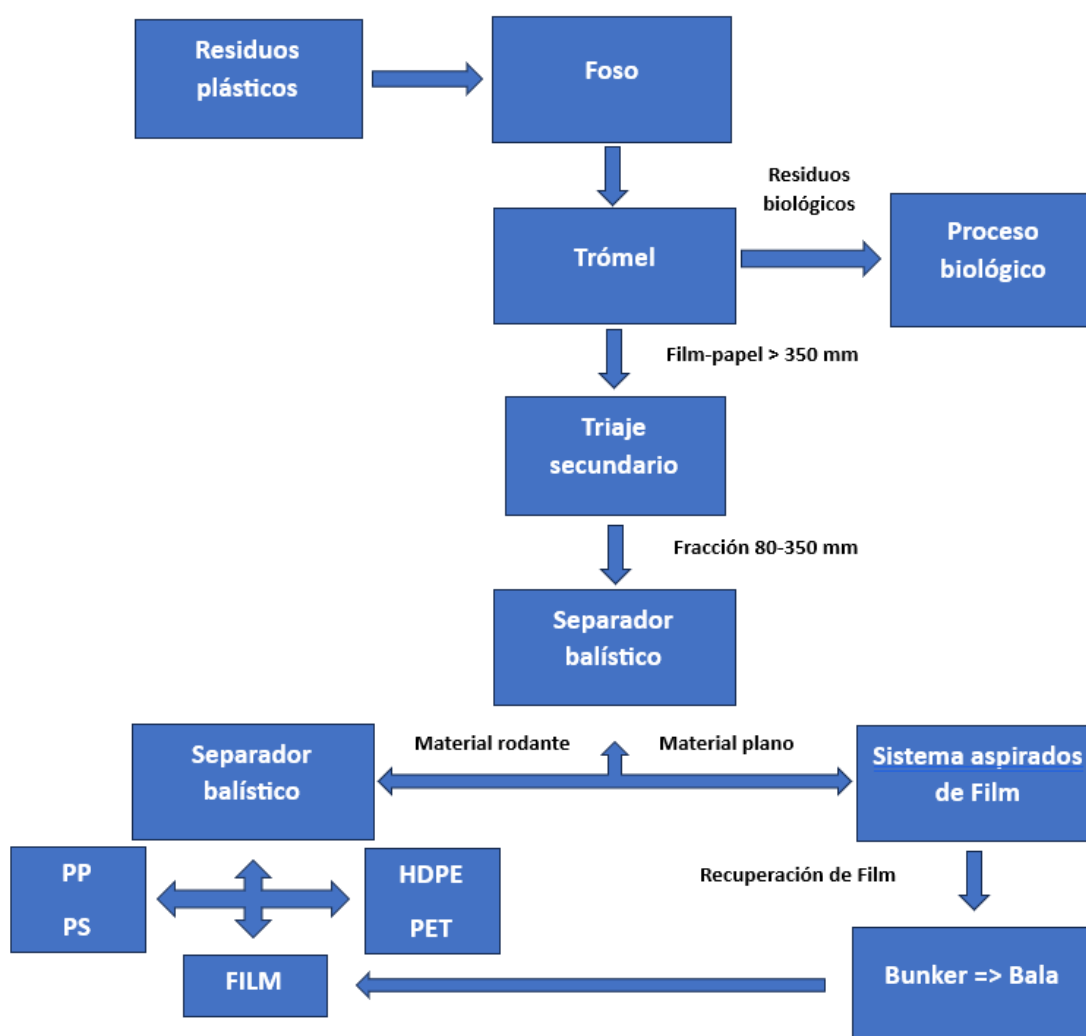
MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales y métodos para el material nativo

En esta tesis se ha tomado como material de partida los residuos plásticos contenidos en la fracción resto de los residuos sólidos urbanos tras su separación en la Planta de Tratamiento de Residuos Urbanos, Ecocentral, situada en Alhendin (Granada).

Los residuos sólidos urbanos llegan a la planta Ecocentral y son tratados mediante un tratamiento mecánico-biológico, para la separación de los residuos plásticos. En la Figura 2.1.1. se puede ver un esquema del proceso de tratamiento de los residuos a la llegada a la planta. El proceso de separación consiste en forma genérica en una serie de fosos desde los cuales se va alimentando a las cintas transportadoras que los llevan hacia un trómel formado por sucesivas cribas cilíndricas donde se separa la fracción orgánica e inorgánica.



En la Figura 2.1.1: Esquema del proceso de separación de residuos plásticos en la planta Ecocentral Granada.

Una vez separada la fracción inorgánica, donde se encuentran los residuos plásticos, se separan los materiales planos y rodantes mediante un separador balístico, en esta etapa son separados los residuos planos (film, papel, etc.) y de entre ellos el film es separado en una etapa posterior por aspiración. Los plásticos que puedan haber quedado en la fracción rodante son recuperados mediante un separador óptico de cascada.

Finalmente, los residuos plásticos se prensan en balas de 1 m³ para su posterior tratamiento en plantas de reciclado, como la que se puede observar en la Figura 2.1.2.



Figura 2.1.2: Bala de residuos plásticos.

2.1.1. Caracterización del material nativo.

Las balas de residuos plásticos fueron analizadas en un estudio anterior (Martín-Lara, M.A et al 2021) para su caracterización y cuantificación, estableciendo una composición media de los materiales que las constituyen. Para ello se analizaron balas de plástico durante los meses de octubre, noviembre y diciembre de 2020. Tras este análisis, y junto con las indicaciones obtenidas de la propia planta, se determinó que la composición media de las balas de plásticos era:

- PP (polipropileno): 55%
- PS (poriestireno): 8,6%
- EPS (poriestireno expandido): 10,1%
- Film 27,7% (PP: 13,9%; NO PP resto; 13,8%)

Tras la determinación se aislaron los materiales por separado para poder simular la composición de las balas de cara a realizar los siguientes ensayos y procesos que se describen a lo largo de esta tesis. Los materiales se trituraron y se guardaron por separado.

En la Figura 2.1.3. se puede ver los diferentes materiales aislados y preparados para simular posteriormente la composición de la bala de plásticos para los diferentes procesos y ensayos.

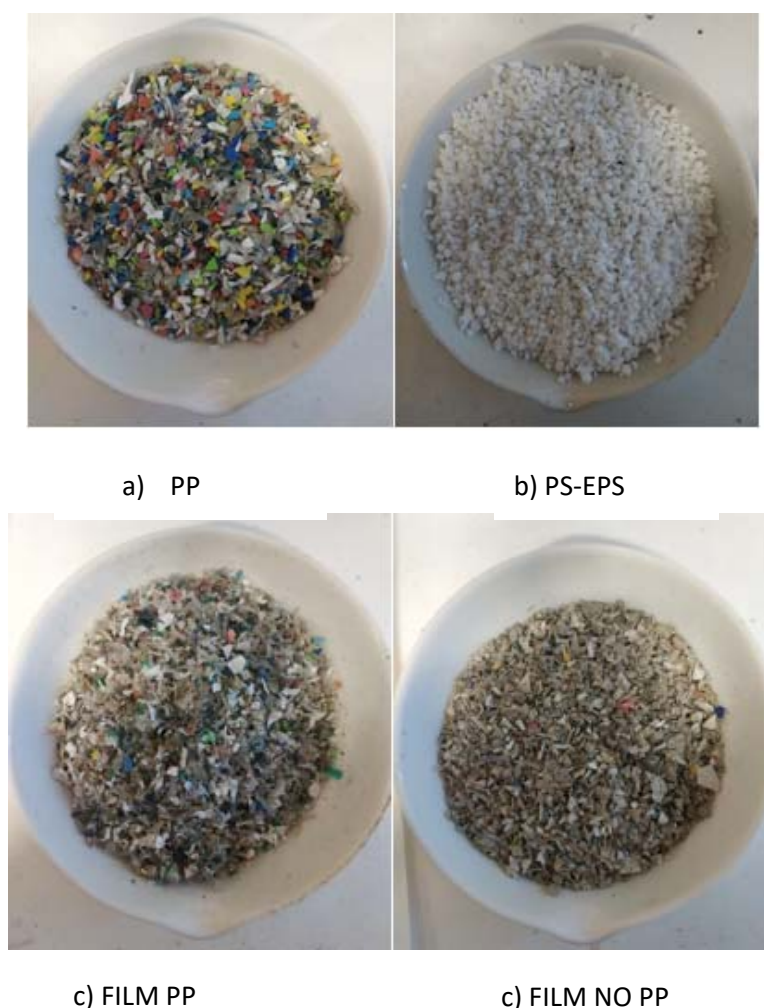


Figura 2.1.3. Materiales aislados componentes de la bala de residuos plásticos. a) PP; b) PS+EPS, c) Film PP; d) Film NO PP resto.

Se procedió después a caracterizar los diferentes materiales por separado mediante las técnicas que se refieren a continuación.

2.1.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La DSC es una técnica experimental de análisis térmico que permite determinar cambio de energía en una sustancia, es decir, la cantidad de energía cedida o absorbida por una sustancia a temperatura constante y tiempo establecido, o cuando se calienta o enfría a velocidad constante en un intervalo de temperaturas. Aporta información sobre temperaturas y entalpías de fusión o cristalización de una sustancia.

Mediante la DSC se pueden identificar las propiedades físicas de un polímero determinando la temperatura de fusión, cristalización y transición mesomórfica, los cambios de entalpía y entropía correspondientes la temperatura de transición vítrea y otros

efectos que muestran cambios en la capacidad calorífica o un calor latente (Schick, C., 2009).

La identificación de polímeros se puede hacer mediante comparación de las curvas obtenidas mediante DSC con las recogidas, para más de 600 polímeros, en la biblioteca KIMW (Asociación de análisis y pruebas de KIMW), pudiendo determinar por comparación el polímero en cuestión (Drzeżdżon, J. et al. 2019).

Otro dato que es determinante para la identificación de polímeros y que la técnica DSC muestra con claridad, es la temperatura de fusión del material que es diferente para cada polímero, como puede observarse en la Tabla 2.1.1.

Tabla 2.1.1: Temperaturas de fusión para los diferentes polímeros.

Tipo de polímero	Temperatura de fusión, °C
PP	117-156
PS-EPS	85-105*
PS-HIPS	85-105*
HDPE	125-135
LDPE	105-115

*Temperatura de transición vítrea

Los ensayos se realizaron mediante un analizador simultaneo TG-DSC de Perkin-Elmer Modelo STA6000 mostrado en la Figura 2.1.4.



Figura 2.1.4.: Termobalanza Perkin-Elmer Modelo STA6000

Para ello se colocaron pequeñas muestras de los distintos materiales (20-30 mg aproximadamente) en un crisol y se introdujeron en la termobalanza. Se determinó el programa a seguir en cuanto a Calentamiento y enfriamiento más adecuado para este tipo de material, que en nuestro caso fue un proceso en tres etapas:

- 1) Calentamiento de 30°C a 300°C, rampa 10°C/min
- 2) Enfriamiento de 300°C a 30°C, rampa 10°C/min

- 3) Calentamiento de 30°C a 300°C, rampa 10°C/min

2.1.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):

Mediante esta técnica analítica se pueden analizar compuestos químicos estudiando la vibración de sus enlaces. Este tipo de espectroscopía permite identificar enlaces químicos en diferentes regiones del espectro IR, desde el infrarrojo cercano (NIR), hasta el infrarrojo medio (MIR) y el infrarrojo lejano, determinando así los grupos funcionales presentes en el material cuyas vibraciones se presentan como bandas dentro de un espectro, siendo características, por tipo y región en las que ocurren, del grupo funcional en cuestión (Velandia Cabra, 2018).

Para ello se coloca una pequeña muestra de material en la lente y se activa a una longitud de onda que hace un barrido mostrando los picos de absorbancia del material. Estos picos son característicos de cada material son como una “huella dactilar molecular” de acuerdo con los enlaces químicos y estructurales de las moléculas, proporcionando información de la estructura específica de la misma.

Los ensayos se realizaron mediante un espectrofotómetro de Perkin-Elmer, Modelo Spectrum-65, rango: 4000-400 cm^{-1} y resolución 2 cm^{-1} , como el que se observa en la Figura 2.1.5.



Figura 2.1.5: Espectrofotómetro de Perkin-Elmer, Modelo Spectrum-65

2.1.1.3. Contenido en cenizas.

Se calculó siguiendo la norma española UNE-EN ISO 3451-1 MÉTODO A, calcinación directa, mediante la combustión de la materia y el Calentamiento, en una sola etapa, del residuo a alta temperatura hasta que se alcance una masa fija. El procedimiento se realizó en un horno mufla modelo OMRON E5H2 que se puede ver en la Figura 2.1.6.

Para ello se pesaron diferentes masas de los plásticos por separado en un crisol y se introducen en el horno mufla, previamente recalentado, los pasos a seguir son:

- 1) Se pesa el crisol vacío.
- 2) Se pesa el crisol con la muestra.
- 3) Calentamiento en horno mufla a 600 °C durante 30 minutos.
- 4) Enfriamiento en desecador durante 1 hora.
- 5) Se pesa el crisol enfriado.
- 6) Se repiten las etapas de la 3 a la 6 hasta que la diferencia de pesada sea de menos de 0,1 g

El cálculo de las cenizas se hace mediante la expresión:

$$A\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad 2.1.1.$$

Donde:

A => contenido en cenizas

m₀ => masa inicial de muestra

m₁ => masa final de muestra (ceniza)



Figura 2.1.6: Horno mufla modelo OMRON E5H2.

2.1.2. Caracterización de materiales nativos.

Como se ha comentado anteriormente los residuos plásticos proceden de la fracción resto de la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos situada en Alhendín, Granada.

Estudios anteriores a esta Tesis realizados por el mismo grupo de investigación determinaron la composición de las balas de residuos plásticos. Para ello se recogieron un total de 100 kg de plásticos procedentes de la fracción resto durante los meses de octubre, noviembre y diciembre (el proceso se repitió cada mes).

Los plásticos se identificaron mediante la inspección visual, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Además, el contenido en cenizas se calculó siguiendo la norma española UNE-EN ISO 3451-1 MÉTODO A, calcinación directa.

En la Tabla 2.1.2 se pueden ver los resultados obtenidos de composición por tipología de plásticos.

Tabla 2.1.2: Composición de las balas de residuos plásticos
Fuente: Martín-Lara et al., 2021.

Fracción		%
PP		28,9 ± 3,6
PS	GPPS	1,6 ± 0,4
	HIPS	2,9 ± 1,2
	EPS	3,4 ± 0,9
	XPS	1,2 ± 0,0
	OTROS	0,6 ± 0,4
	TOTAL PS	9,7 ± 1,4
PET		22,0 ± 0,8
PE		4,7 ± 1,6
FILM		13,4 ± 2,3
PAPEL Y CARTÓN		5,2 ± 2,5
MATERIA ORGÁNICA		0,9 ± 0,2

GPPS: Poliestireno estándar, HIPS: poliestireno de alto impacto, EPS: poliestireno expandido, XPS: Poliestireno extruido, FILM: polietileno de baja densidad.

A partir de estos valores, se determinó que una mezcla representativa de los residuos plásticos contenidos en la bala, para poder realizar los ensayos posteriores era

los que se muestran en la Figura 2.1.7. Hay que tener en cuenta que se ha descartado el PET ya que no es apropiado para pirólisis, el papel y cartón y la materia orgánica. También, dentro del PS se ha seleccionado solo el EPS y el HIPS por su mayor abundancia.

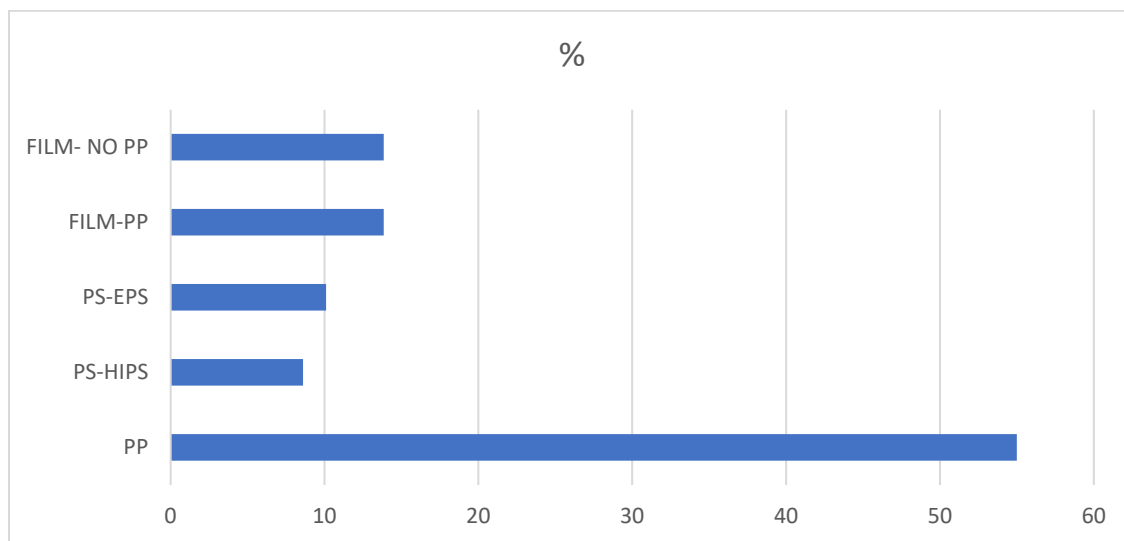


Figura 2.1.7: Presencia de plástico en las balas de residuos (Fuente: Ligerio et al., 2023).

Aunque la identificación de los materiales como se ha comentado ya había sido realizada en un trabajo anterior, los materiales que se han utilizado en esta Tesis Doctoral han vuelto a ser analizados para verificar su composición. Para ello se realizó un estudio de Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) y de Calorimetría Diferencial de Barrio (DSC). Los resultados se comentan a continuación.

2.1.2.1. Análisis FTIR

En las Figuras 2.1.8 a 2.1.12 se pueden ver los espectros de IR obtenidos para los plásticos contenidos en la bala y que confirman su naturaleza antes de ser usados. Hay que indicar que en el caso del film se ha diferenciado entre film de PP y otros tipos de film (denominado Film No PP), dado las tipologías encontradas en esta fracción.

Como se puede observar en las diferentes figuras, los picos son característicos de los materiales analizados, de manera que el caso del PP (Figuras 2.1.8 y 2.1.11) se observa una banda a 2900 cm^{-1} característica de los enlaces C-H, otra en $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ característica de la tensión C-C y una última entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, debida a la flexión de -CH_3 . Para el caso del PS (Figuras 2.1.9 y 2.1.10) se observan bandas a 2800 cm^{-1} debidas a la tensión de los enlaces C-H y sobre 1500 cm^{-1} debida a la tensión del enlace C-C del anillo aromático y al movimiento de flexión de enlace -CH_2 . El caso de Film No PP, presenta, al igual que todos los demás, bandas entorno a los 2800 cm^{-1} , aunque más débiles, representativa del enlace -CH , además de una banda en torno a 1700 cm^{-1} que es característica del enlace C=O y un tercer grupo de bandas en torno a 1100 cm^{-1} representan tensión del anillo aromático, por lo que se puede determinar que el Film No PP está formado en su mayor parte de PE (ver Figura 2.1.12). Resultados similares fueron

obtenidos por Velandia Cabra, (2018) y Calero et al., (2018), Rodríguez-Liébana, et al., (2022).

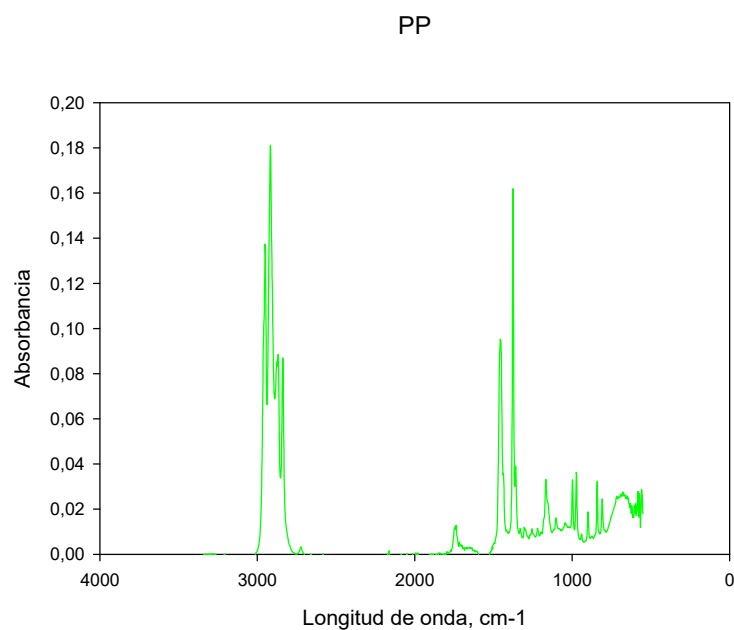


Figura 2.1.8: Espectro IR del PP.

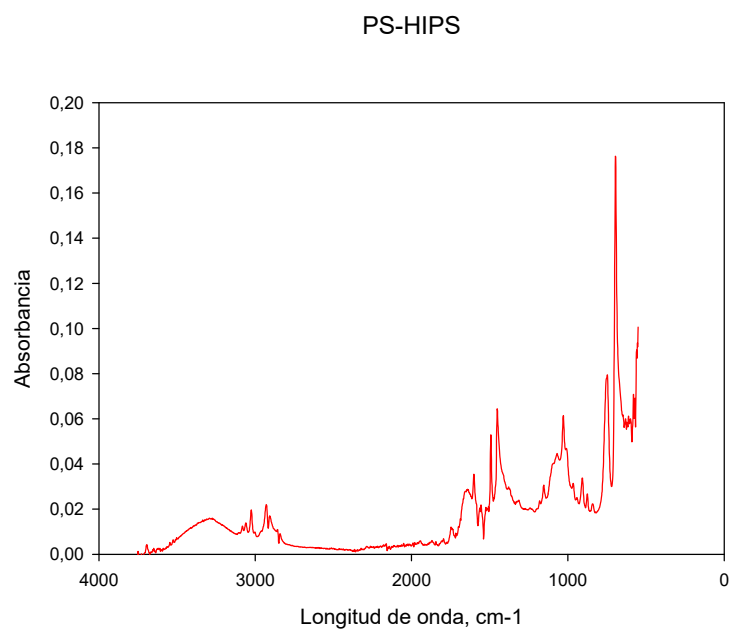


Figura 2.1.9: Espectro IR del PS-HIPS

PS-EPS

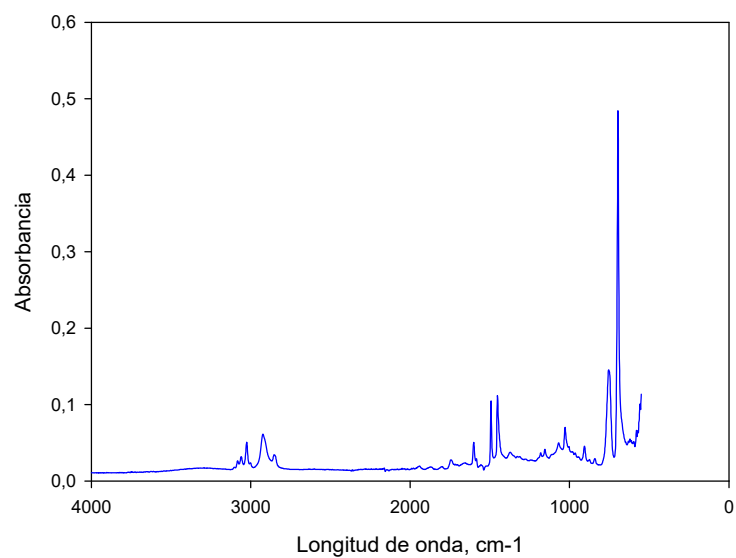


Figura 2.1.10: Espectro IR del PS-EPS

FILM PP

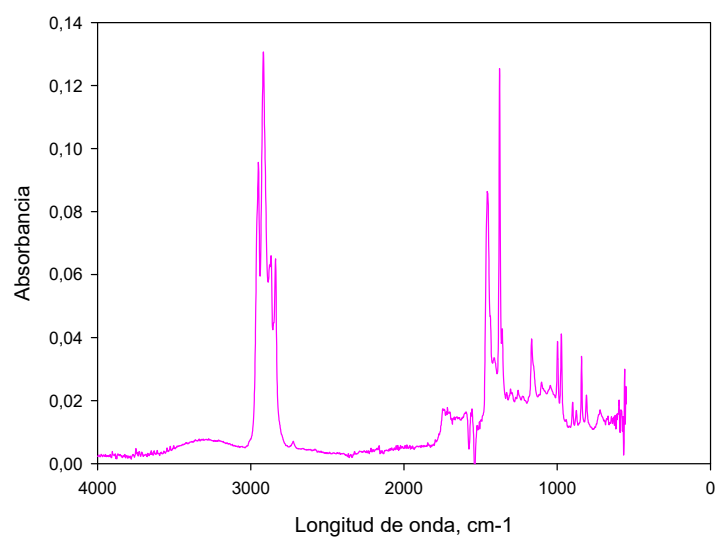


Figura 2.1.11: Espectro IR del FILM-PP

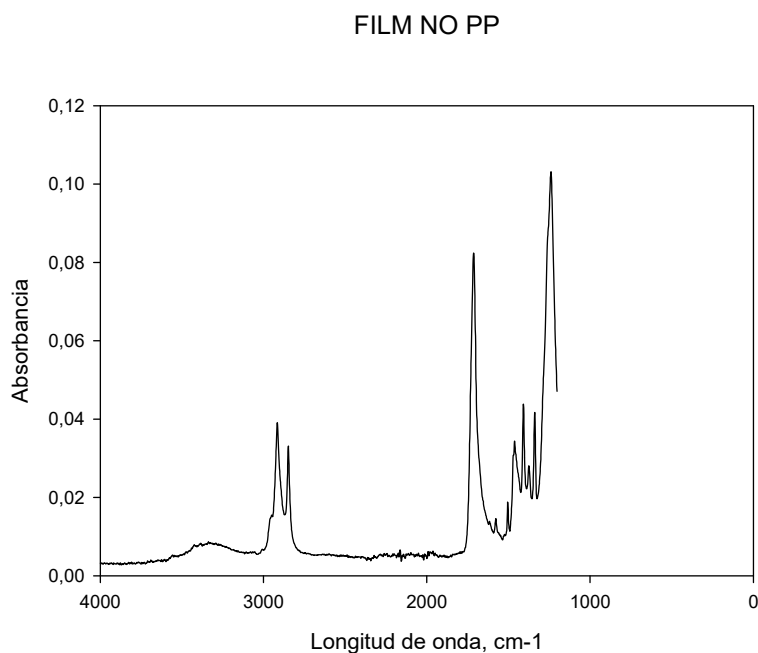


Figura 2.1.12: Espectro IR del FILM- NO PP.

2.1.2.2. Calorimetría diferencias de barrido DSC

En las Figuras 2.1.13 a 2.1.17 se muestran los resultados de los ensayos de calorimetría realizados a las distintas muestras. El objetivo de estos ensayos es la identificación de los materiales en base a su punto de fusión o temperatura de transición vítrea que es diferente en cada uno de ellos.

Se observan los puntos de fusión de PP (Figura 2.1.13 y 2.1.16) en el intervalo en torno a 165 °C, para PS-HIPS y PS-EPS (Figura 2.1.14 y 2.1.15) se observa que el material se ablanda en torno a los 100 °C, aunque para el caso de PS-HIPS punto de fusión no es específico, se observa un ligero pico en la zona de 130-140 °C, para el PS-EPS sí que existe este punto de fusión entorno a los 140 °C. En el caso de Film No PP se observan dos puntos de fusión, uno en torno a 125 °C característico del PE y otro en torno a 160 °C característico del PP, por lo que en este caso podría ser una mezcla de ambos materiales (ver Figura 2.1.17).

Estos resultados corroboran los ya obtenidos anteriormente por este mismo grupo de investigación, tal y como se había indicado (Calero et al., 2018; Rodríguez-Liébaná, et al., 2022)

PP

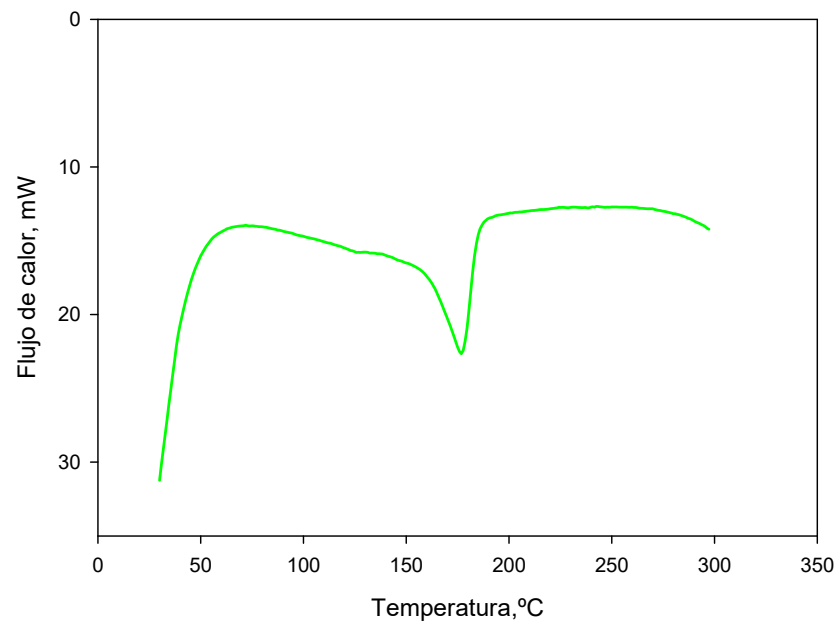


Figura 2.1.13: DSC del PP.

PS-HIPS

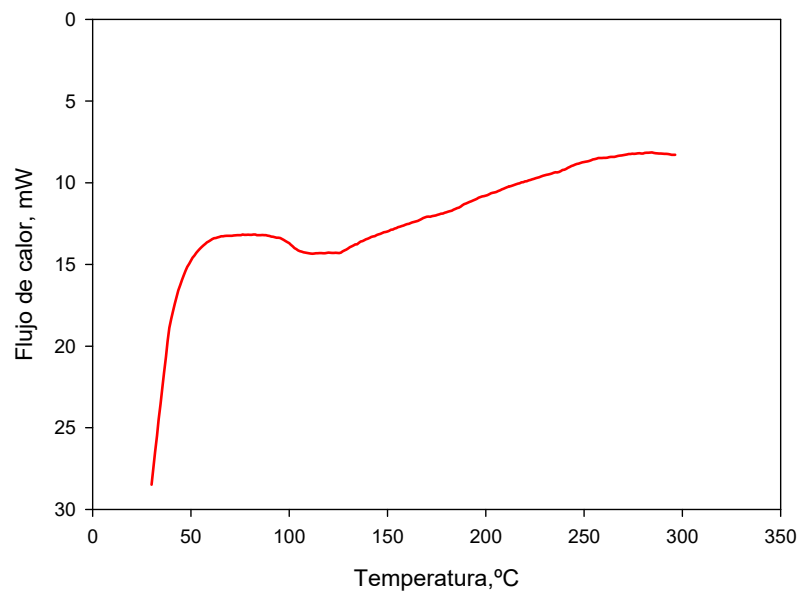


Figura 2.1.14: DSC del PS-HIPS.

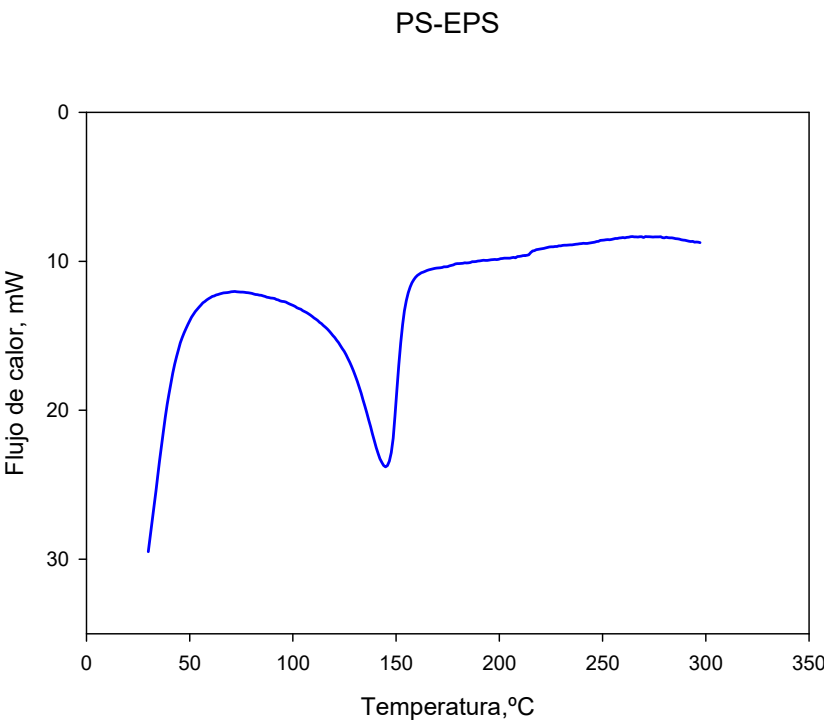


Figura 2.1.15: DSC del PS-EPS.

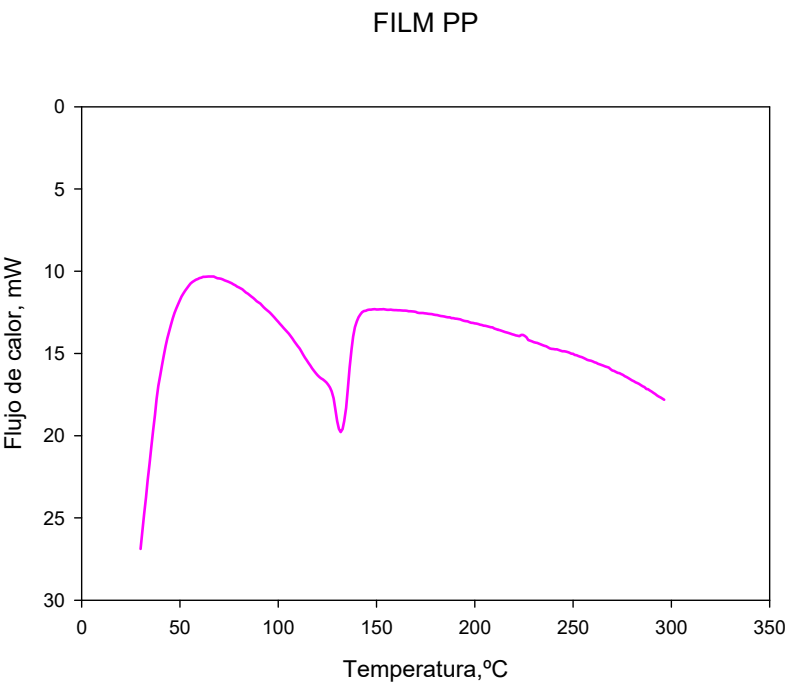


Figura 2.1.16: DSC del FILM PP.

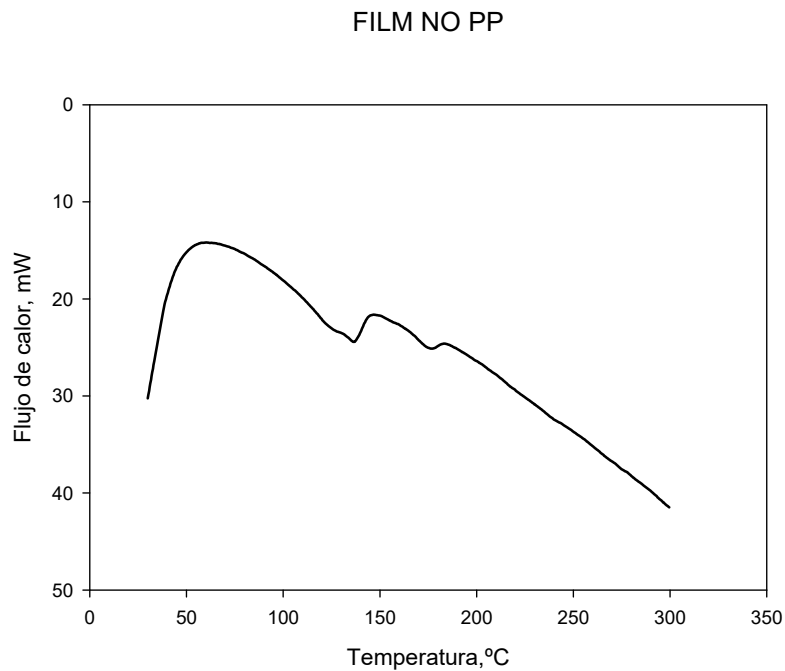


Figura 2.1.17: DSC del FILM NO PP.

2.1.2.3. Contenido en cenizas

Finalmente, para obtener una referencia del máximo contenido en sólido que quedará tras el proceso de pirólisis, se ha determinado el contenido en cenizas de los distintos materiales. Los resultados se muestran en la Figura 2.1.18.

El contenido en cenizas para los diferentes residuos plásticos varía entre un 2,7 % y un 7 %. Si se tiene en cuenta la presencia de cada uno de ellos en la mezcla con la que se va a trabajar en esta Tesis (Figura 2.1.7), se obtiene un valor medio de 3,78 %. Estos resultados coinciden con los obtenidos en estudios anteriores por este mismo grupo, corroborando la naturaleza de los diferentes residuos plásticos de partida (Martín-Lara et al., 2021).

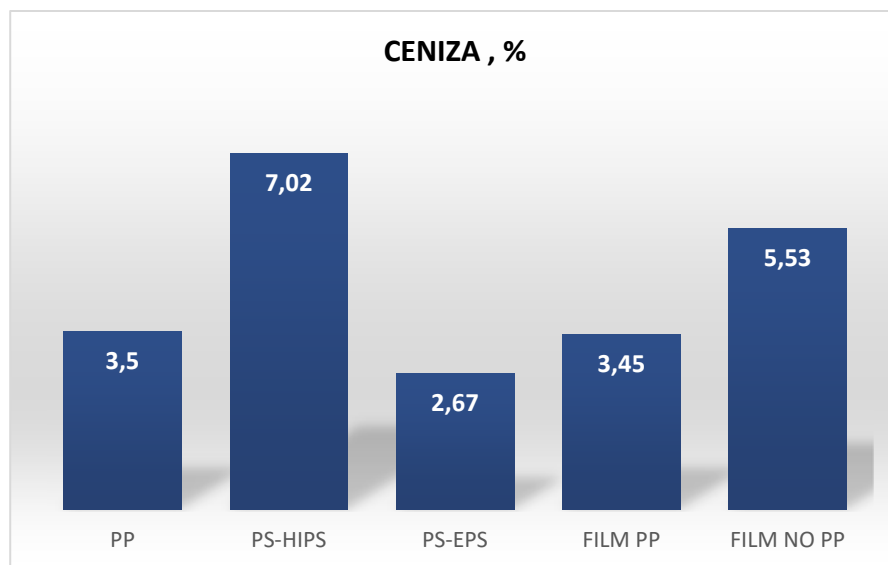


Figura 2.1.18: % de cenizas por tipo de plástico.

2.2. Materiales y métodos del proceso de pirólisis.

Para el proceso de pirólisis se simuló la composición de la bala de plástico, ver apartado 2.1.1, mediante pesada de los diferentes materiales por separado y mezcla de los mismos. Se prepararon 3 muestras de aproximadamente 30 g y se pirolizaron en un horno tubular horizontal Nabertherm como el que muestra en la Figura 2.2.1.

El proceso de pirólisis se llevó a cabo bajo flujo de N_2 50 l/h durante 90 minutos a las temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C. Para el caso de activación sin dopado se usó una rampa de 10 °C/min y para la activación y dopado de 50 °C/min. Para la elección de las temperaturas se realizó una revisión completa del estado del arte sobre la pirólisis de plásticos (ver apartado 1.2 de la introducción).

Tras el proceso de pirolisis se pesaron los residuos sólidos, char, obteniéndose en cada caso un rendimiento a sólido de 7,93 %, 6,2 % y 5,53 % para las temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C.



Figura 2.2.1: Horno tubular horizontal Nabertherm.

Por tanto, de acuerdo con estos resultados y teniendo en cuenta el rendimiento y consumo energético, se seleccionó como mejor opción para el proceso de pirólisis trabajar a 500 °C ya que a 450 °C, aunque se obtiene más sólido, es posible que parte del residuo plástico no quede totalmente pirolizado. El char obtenido mediante este proceso de pirólisis fue posteriormente activado mediante las diferentes técnicas descritas en el siguiente apartado.

2.3. Materiales y métodos para la activación del char.

Tras la elección del char de pirólisis, ver apartado 2.2, se procedió a su activación mediante métodos tanto físicos, como químicos. Las condiciones de operación para cada una de las activaciones fueron elegidas a partir del estudio de la bibliografía disponible sobre el proceso de activación de char de pirólisis de residuos plásticos (ver apartado 1.3 de la introducción).

2.3.1. Activación física.

Para la activación física se realizó un proceso en dos etapas calentando el char con una rampa de 10 °C/min y bajo flujo de N₂ de 200 ml/min hasta llegar a la temperatura objetivo (760, 800 y 840 °C) en una primera etapa y cambiando en este punto la corriente de N₂ por la de agente activante, N₂ o CO₂, manteniendo esta temperatura durante una hora. Posteriormente, las muestras se enfriaron bajo flujo de nitrógeno, se lavaron con HCl 1 M (200 ml de HCl por cada 10 g de muestra) y se secaron en estufa a 120 °C durante 24 horas (Figura 2.3.1).

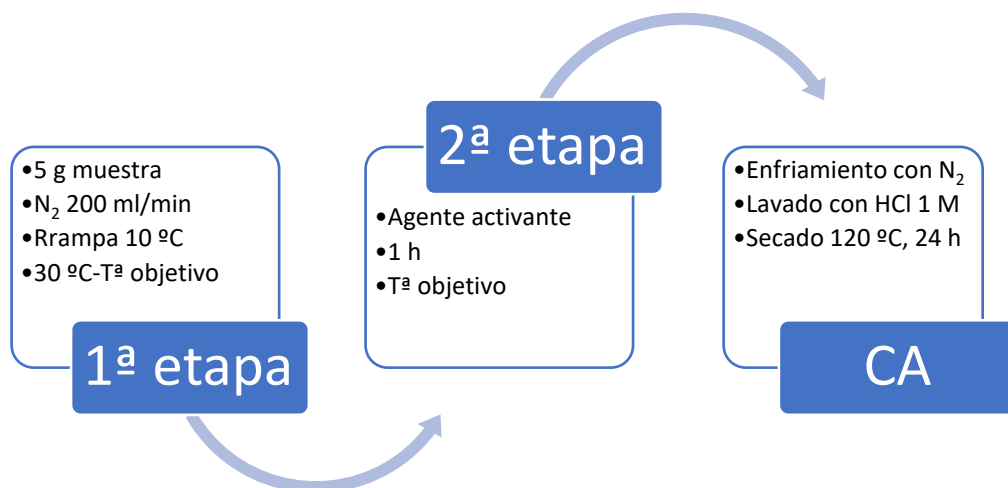


Figura 2.3.1: Proceso de Activación física.

2.3.2. Activación química

Para la activación química se utilizó una muestra de 5 g del char obtenido y se sometió a un proceso que constó de cuatro etapas con una primera etapa de Calentamiento hasta 300 °C, rampa de 10 °C/min y flujo de N₂ de 200 ml/min y una segunda en la que se mantuvo esta temperatura durante una hora. Seguidamente, en la tercera etapa, se sometió la muestra a un segundo Calentamiento desde 300°C hasta la temperatura objetivo (720, 760, 780, 800, 820 y 840 °C), rampa de 10°C/min, y una vez alcanzada dicha temperatura se mantuvo durante una hora en la cuarta etapa. Posteriormente, los sólidos se enfriaron bajo flujo de nitrógeno, se lavaron con HCl 1 M (200 ml de HCl por cada 10 g de muestra) y se secaron en estufa a 120 °C durante 24 horas (Figura 2.3.2).

También se sometió al char a un proceso de lavado con HCl 1 M (200 ml de HCl por cada 10 g de muestra), pasando a ser denominado char tratado, con posterior secado

en estufa a 120 °C durante 24 horas, con objeto de comparar el efecto solo del lavado del material con el nativo y el activado. Los ensayos de activación fueron realizados en una Termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000, como la descrita anteriormente en la Figura 2.1.4.

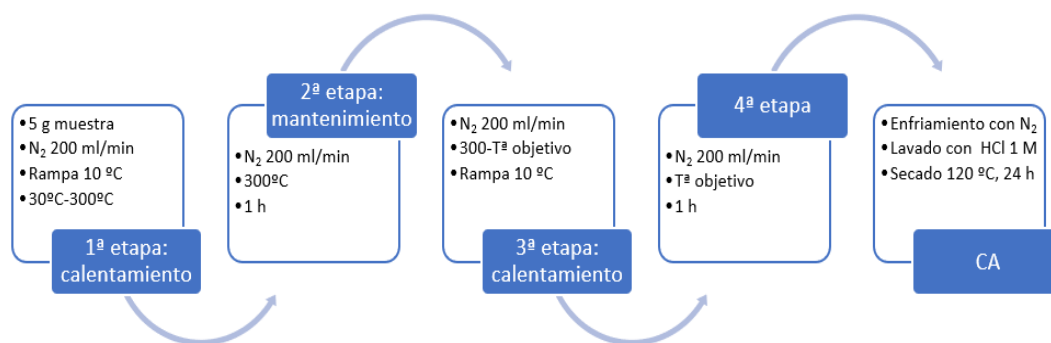


Figura 2.3.2: Proceso de activación química.

Las muestras fueron enumeradas del 1 a la 24 y se nombraron “agente activante-dosis char: agente-temperatura de activación”, además de incluir el “NATIVO” para el char sin tratar, y el “NATIVO TRATADO” para el char lavado.

En la tabla 2.3.1. se puede ver la relación muestras preparadas para el estudio con los ensayos de activación realizados para la obtención de los diferentes carbones activos, en adelante CA, y las temperaturas objetivo a las que se han realizado las diferentes activaciones. En la Figura 2.3.3. se observan las muestras obtenidas de los diferentes ensayos.

Tabla 2.3.1: Ensayos de activación (N: Número de ensayo, Nm: Nomenclatura, AA: Agente activante, C: Char Calentanto: Calentamiento, Mantenimto: Mantenimiento).

N	Nm	AA	C: AA	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
1	N ₂ -760	N ₂		Calentanto 10 °C/min 30-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C	---	---
2	N ₂ -800	N ₂		Calentanto 10 °C/min 30-800 °C	Mantenimto 1 h 800 °C	---	---
3	N ₂ -840	N ₂		Calentanto 10 °C/min 30-840 °C	Mantenimto 1 h 840 °C	---	---

N	Nm	AA	C: AA	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
4	CO ₂ -760	CO ₂		Calentamto 10 °C/min 30-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C	---	---
5	CO ₂ -800	CO ₂		Calentamto 10 °C/min 30-800 °C	Mantenimto 1 h 800 °C	---	---
6	CO ₂ -840	CO ₂		Calentamto 10 °C/min 30-840 °C	Mantenimto 1 h 840 °C	---	---
7	NaOH- 1:1-760	N ₂ /Na OH	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
8	NaOH- 1:1-800	N ₂ /Na OH	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-800 °C	Mantenimto 1 h 800 °C
9	NaOH- 1:1-840	N ₂ /Na OH	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-840 °C	Mantenimto 1 h 840 °C
10	KOH- 1:1-720	N ₂ /KO H	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-720 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
11	KOH- 1:1-760	N ₂ /KO H	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 720 °C
12	KOH- 1:1-780	N ₂ /KO H	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-780 °C	Mantenimto 1 h 780 °C
13	KOH- 1:1-800	N ₂ /KO H	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-800 °C	Mantenimto 1 h 800 °C

N	Nm	AA	C: AA	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
14	KOH- 1:1-820	N ₂ /KO H	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-820 °C	Mantenimto 1 h 820 °C
15	KOH- 1:1-840	N ₂ /KO H	1:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-840 °C	Mantenimto 1 h 840 °C
16	KOH- 2:1-760	N ₂ /KO H	2:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
17	KOH- 1:2-760	N ₂ /KO H	1:2	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
18	KOH- 3:1-760	N ₂ /KO H	3:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
19	KOH- 1:4-760	N ₂ /KO H	1:4	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
20	KOH- 4:1-760	N ₂ /KO H	4:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
22	KOH- 6:1-760	N ₂ /KO H	6:1	Calentamto 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimto 1 h 300 °C	Calentamto 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimto 1 h 760 °C
23	Nativo						
24	Nativo tratado						



Figura 2.3.3: Muestras obtenidas de los diferentes ensayos.

2.3.3. Activación química y dopado con nitrógeno

Para la activación química y posterior dopado se mezclaron y trituraron 5 g de muestra de char obtenido de pirólisis y se mezclaron con 5 g de KOH, proporción 1:1, que posteriormente se mezcló con urea en proporción char-KOH:urea 1:1 y se sometió al proceso de activación térmica a 350 °C, rampa de 3 °C/min y flujo de N₂ de 200 ml/min durante una hora. Posteriormente, se lavó con HCl 1 M (200 ml de HCl por cada 10 g de muestra) y se secaron en estufa a 120 °C durante 24 horas. El material se nombró char-KOH-urea.

Para el estudio de la influencia del dopado sobre las capacidades de adsorción del carbón activado se preparó una muestra de comparación con relación char:KOH:urea 1:1:1 y se activó en las mismas condiciones que el anterior char-KOH-urea, y se denominó char-KOH+urea. Con el mismo fin se preparó también una muestra con proporción char:urea 1:1, que se activó como la anteriores y se denominó char-urea. Se puede ver un gráfico del proceso en la Figura 2.3.4.

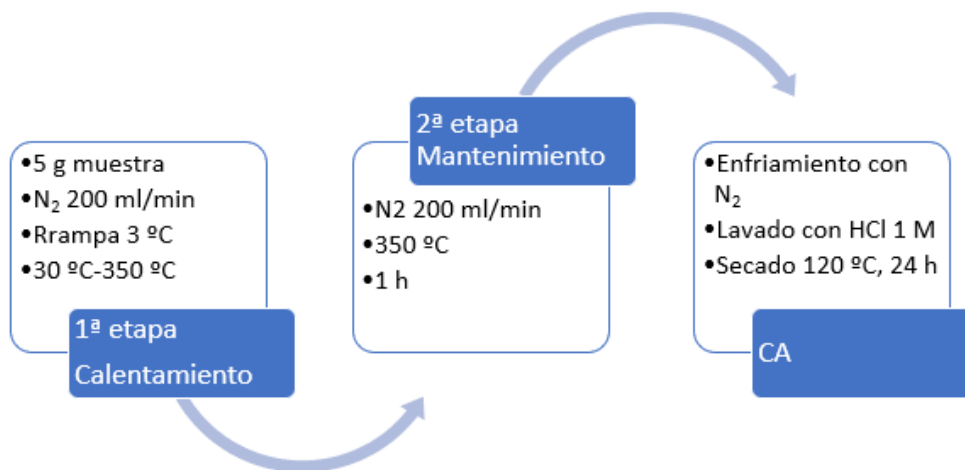


Figura 2.3.4: Proceso de Activación química y posterior dopado con nitrógeno.

2.4. Materiales y métodos para la elección de la mejor alternativa de activación.

Para determinar cuál sería la mejor alternativa de activación, se procedió a realizar ensayos de adsorción de CO₂ en los cuales se analizó la influencia de los diferentes parámetros utilizados en la activación.

En una primera etapa mediante estos ensayos se analizó la influencia del tipo de activación y de la temperatura de activación para elegir la mejor alternativa, fijando así el tipo de activación, la dosis char:agente (en el caso de la activación química) y la temperatura de activación.

En una segunda etapa, con la alternativa de CA elegida, se procedió a hacer ensayos para determinar la mejor temperatura de adsorción.

Para ambas etapas la técnica utilizada fue el análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000 (ver Figura 2.1.4).

Mediante el análisis termogravimétrico TGA se puede determinar los cambios en de masa que se producen en una muestra, y la rapidez a la que lo hacen, en una determinada atmosfera. Las mediciones de cambio de masa se hacen mientras la muestra es calentada o enfriada o mantenida de forma isoterma, siendo muy útil para el análisis de materiales volátiles de forma cuantitativa. (Ives G. et al. 2018).

La TGA se puede llevar a cabo mediante tres tipos de ensayos:

- Termogravimetría dinámica:

En este tipo de ensayos la muestra es calentada de manera controlada y normalmente la temperatura se aumenta de forma lineal.

- Termogravimetría isoterma:

En estos ensayos la temperatura permanece constante durante todo el proceso.

- Termogravimetría combinada:

En este tipo de ensayos se combinan ambas técnicas, tanto dinámica como isoterma, de manera que la muestra se somete a etapas con variaciones de temperatura controladas y etapas isotermas.

2.4.1. Elección de la mejor alternativa de activación.

Se midió la diferencia de peso que experimentaba el CA al hacer pasar una corriente de CO₂. La diferencia de peso al principio, tras la eliminación de la humedad, y al final, tras la saturación del CA es la cantidad de CO₂ absorbida por la muestra. Para ello se colocaron de 20 a 30 mg de muestra en la termobalanza y se inició un proceso combinado que constó de tres etapas:

- Etapa de secado: Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 200 °C, temperatura a la que se mantiene la muestra durante aproximadamente 1 hora, bajo

atmósfera inerte de N_2 (flujo de 50 mL/min). Durante esta etapa se eliminan la humedad y otras especies que pudieran estar fisisorbidas en la muestra.

- Etapa de enfriamiento: enfriamiento desde 200 °C hasta la temperatura de adsorción, 30 °C. Se mantiene el flujo de N_2 .
- Etapa de adsorción isotérmica: A continuación, se cambia el flujo a 50 mL/min de CO_2 y se mantiene el tiempo necesario, unas dos horas, hasta alcanzar una masa de muestra constante. En esta etapa se produce un aumento de masa debido a la adsorción de CO_2 , de modo que la diferencia entre la masa inicial de la muestra seca (al finalizar la etapa de enfriamiento) y la masa final, será el parámetro de medida de la capacidad de adsorción de la muestra.

2.4.2. Elección de la temperatura de adsorción.

Tras la elección de la mejor alternativa de activación se realizaron ensayos de adsorción de CO_2 con el CA elegido a diferentes temperaturas.

Los pasos en la termobalanza fueron los mismos que los anteriormente descritos fijando la temperatura de adsorción en la etapa de enfriamiento a 15, 30, 45 y 60 °C, para determinar cuál es la que mejor rendimiento ofrece en cuanto a adsorción de CO_2 .

2.5. Materiales y métodos para la caracterización de los CA preparados.

2.5.1. Caracterización de CA preparados con solo activación química

Tras la activación se hizo una selección de las muestras obtenidas para su caracterización, seleccionando las que mejores resultados dieron y/o las más económicas en función de la dosificación char/agente activante. Las muestras seleccionadas fueron: N₂-760, CO₂-760, NaOH-1:1-800, KOH-2:1-760, KOH-6:1-760, NATIVO y NATIVO TRATADO.

La caracterización se llevó a cabo mediante diferentes técnicas con el objetivo de determinar su composición fisicoquímica/química y sus propiedades texturales.

2.5.1.1 Caracterización química

2.5.1.1.1. Análisis elemental

Con este análisis se determinó el contenido global de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El oxígeno se determina por diferencia del total con los demás elementos. Para el análisis se utilizó un equipo THERMO SCIENTIFIC Modelo Flash 2000, como el que se muestra en la Figura 2.5.1.



Figura 2.5.1: Equipo THERMO SCIENTIFIC Modelo Flash 2000 (Fuente: catalogo THERMO SCIENTIFIC).

2.5.1.1.2. Análisis inmediato

Los ensayos se han llevado mediante análisis termogravimétrico (TGA), técnica descrita en el apartado 2.1.1, en una termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000 (ver Figura 2.1.4). Para ello, se utilizaron entre 20 y 30 mg de muestra de sólido que se mantuvieron 10 minutos a 30 °C en atmósfera de gas inerte usando un flujo de nitrógeno de 20 ml/min. A continuación, se calentaron en un rango de temperatura de 30 a 110 °C, con una rampa de calentamiento de 40 °C/min y manteniendo la atmósfera inerte, se mantuvo la temperatura de 110 °C durante 10 minutos. Posteriormente se realizó un nuevo calentamiento hasta 875 °C también en atmósfera inerte y con una rampa de calentamiento de 40 °C/min, manteniendo estas condiciones durante 10 minutos, se cambió el gas a oxígeno con un flujo de 20 ml/min y se mantienen estas condiciones 10 minutos más. Con esta técnica se estableció el porcentaje de volátiles, humedad, cenizas y carbono fijo.

La determinación de cada uno de los constituyentes se realiza cuantificando la pérdida de peso en cada etapa. El contenido en carbono fijo se determina por diferencia.

2.5.1.1.3. Determinación de grupos funcionales superficiales

Se llevó a cabo un análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrofotómetro de Perkin-Elmer, Modelo Spectrum-65 (ver Figura 2.1.5.).

Esta técnica está descrita en el apartado 2.1.1.2.

2.5.1.2. Caracterización textural

2.5.1.2.1. Isotermas de adsorción N₂ 77 K

Para la determinación de las propiedades texturales de un sólido es comúnmente utilizado el método de la adsorción de una especie molecular en concreto, mediante adsorción física a una temperatura constante.

Una de las técnicas más utilizadas y estandarizadas es la utilización de N₂ en su punto de ebullición (77 K) (Thommes et al., 2015), obteniendo la isoterma de adsorción-desorción de N₂. El N₂ a 77 K está por debajo de su temperatura crítica y condensa en la superficie de los sólidos a analizar, bajo la suposición de que lo hace en monocapa, de manera que se relaciona la cantidad de gas adsorbido con el área superficial al ser conocida la relación tamaño átomo/molécula (Sharma et al., 2020). La curva isoterma que se obtiene es característica de la porosidad del sólido junto con el calor de adsorción y licuefacción de la molécula adsorbida (Bradford y Vannice, 1999) y el método BET, Brunauer, Emmett y Teller (Sharma et al., 2020), es el más usado para el cálculo y análisis de los datos obtenidos en la adsorción.

Según la IUPAC existen 6 tipos de isotermas, se puede ver su clasificación en la Figura 2.5.2., a las cuales se ajustan cada tipo de sólidos según el tipo de poros de los que está formado y determinan el tipo de fisisorción que se produce (Thommes et al., 2015).

- Isoterma tipo I: es típica de los sólidos microporosos, adsorción en monocapa. La capacidad de adsorción del sólido viene determinada por la accesibilidad del gas a los espacios. La isoterma de tipo I (a) se da cuando el material posee microporos de un ancho inferior a 1 nm y el tipo I (b) para los materiales tanto con microporos más anchos como mesoporos estrechos con ancho inferior a 2,5 nm.
 - Isoterma tipo II: es típica de sólidos macroporosos.
 - Isoterma tipo III: es típica de sólidos macroporosos donde las interacciones entre adsorbato y sólido son débiles.
 - Isoterma tipo IV: es típica de sólidos mesoporosos. La isoterma tipo IV (a) se obtiene cuando el ancho de los poros es mayor que el ancho crítico y la isoterma tipo IV (b) es para los sólidos que tienen mesoporos de menor ancho.
 - Isoterma tipo V: es típica de sólidos donde se producen interacciones débiles, como la isoterma tipo III, pero a presiones relativas más bajas.

- Isoterma tipo VI: es típica de sólidos no porosos, donde la adsorción es multicapa.

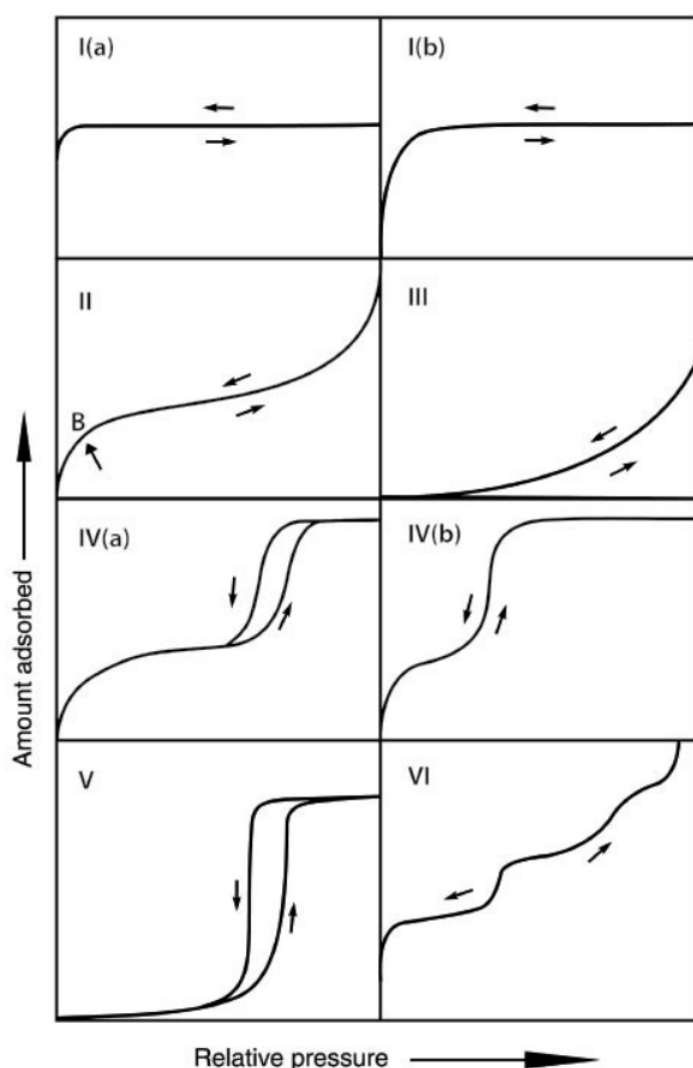


Figura 2.5.2: Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción.
Fuente: Thommes et al., 2015.

La superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros se calculó mediante las isothermas de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, como el que se muestra en la Figura 2.5.3. El cálculo de la superficie específica se hizo utilizando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) (ecuaciones Eq 2.5.1., Eq 2.5.2. y Eq 2.5.3.) (Ambroz et al., 2018), el volumen total de poros se determinó mediante el volumen de N₂ total adsorbido a una presión relativa P/P_0 de 0,95 y el tamaño de microporos utilizando el método de la gráfica t-plot.



Figura 2.5.3: Micromeritics ASAP 2010.

$$\frac{1}{\left(v * \left[\frac{P}{P_0} - 1\right]\right)} = \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0} + 1 / (V_m * C) \quad 2.5.1.$$

Donde:

P = presión

P₀ = presión de saturación a la temperatura de adsorción

V = cantidad de gas adsorbido

V_m = cantidad de gas adsorbido en una sola capa

C = constante de BET

Es común expresar la isoterma de BET de forma lineal de manera que la pendiente de la recta es la V_m y el orden es C.

$$St = \frac{V_m * N * S}{V} \quad 2.5.2.$$

Donde:

St: superficie total

N: número de Avogrado.

S: sección transversal de absorción de la especie absorbida.

V: volumen molar del gas adsorbente.

De manera que:

$$SBET = St/a \quad 2.5.3.$$

Siendo “a” la masa de muestra de adsorbente.

2.5.1.2.2. Morfología

Mediante la técnica microscopia electrónica de barrido (SEM) se analizaron la morfología de los poros presentes en los diferentes sólidos, además de su composición química. El equipo utilizado fue un dispositivo Auriga (FIBFESEM) con análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX). Este equipo puede verse en la Figura 2.5.4.



Figura 2.5.4: Equipo Auriga (FIBFESEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica en la que mediante un haz de electrones que se enfoca mediante lentes electromagnéticas hasta un punto de < 10 nm, se consiguen generar tramas, la imagen se produce de los electrones secundarios y retrodispersados. Se necesita un sistema de vacío que funciona desde 10^{-4} a 10^{-8} Pa. Se consiguen aumentos de 1000 a 500.000 veces con una resolución de más de 1 nm. Esta técnica se complementa con espectroscopía de dispersión de rayos X, como la EDX y la espectroscopía Auger para la identificación de compuestos químicos. Actualmente es una de las herramientas más utilizadas para el estudio de la morfología de materiales tanto inorgánicos como biológicos (Davies et al., 2022).

Para esta técnica se prepararon las muestras de manera compacta y se enumeraron, como se observa en la Figura 2.5.5., siendo la equivalencia:

1. NATIVO.
2. NATIVO TRATADO.
3. N₂-760.
4. CO₂-760.
5. NaOH-1:1-800.

6. KOH-2:1-760.
7. KOH-6:1-760.



Figura 2.5.5: Muestras de CA preparadas para SEM.

2.5.2. Caracterización de CA preparados con activación química y posterior dopado con urea

Tras la activación química y posterior dopado la caracterización se llevó a cabo mediante diferentes técnicas con el objetivo de determinar su composición fisicoquímica/química y sus propiedades texturales.

2.5.2.1. Caracterización química

2.5.2.1.1. Análisis elemental

Con este análisis se determinó el contenido global de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno de las dos muestras más porosas, char-KOH y char-KOH-urea. El oxígeno se determina por diferencia del total con los demás elementos. Para el análisis se utilizó un equipo TrueSpec Micro CHNS de Leco instruments como el que se muestra en la Figura 2.5.6.

El equipo consta de dos hornos de combustión, uno primario y otro secundario que trabajan a 1100 °C y retienen el oxígeno. Mediante infrarrojos (IR) se controlan el CO₂ y H₂O liberados, por detección selectiva por absorción de IR se controla el azufre y el nitrógeno se determina por detección por conductividad térmica.

2.5.2.1.2. Composición química superficial

Se determinó la composición química de la superficie utilizando espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). El equipo utilizado fue Axis Ultra-DLD (Delay Line detector) de Kratos como el que se muestra en la figura 2.5.7. La fuente de rayos X fue

Al $K\alpha$. Los espectros de alta resolución se corrigieron para carbono adventicio a 284,6 eV. Para la interpretación de los resultados se utilizó el software XPSpeak 4.1 con un ajuste tipo Shirley para corregir la línea de base.



Figura 2.5.6: Equipo TrueSpec Micro CHNS (Fuente: catalogo Leco instruments).



Figura 2.5.7: Equipo Axis Ultra-DLD (Fuente: catalogo Kratos).

2.5.2.1.3. Determinación de grupos funcionales superficiales

Se realizó mediante análisis de infrarrojo de reflectancia total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR), utilizando un espectrofotómetro de Perkin-Elmer, Modelo Spectrum-65 (ver Figura 2.1.5.).

Esta técnica está descrita en el apartado 2.1.1.2.

2.5.2.2. Caracterización textural

2.5.2.2.1. Isotermas de adsorción N_2 77 K

Esta técnica se describe en el apartado 2.5.1.2.1.

Para la determinación de la superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros se calculó mediante las isothermas de N₂ a 77 K en un equipo Sync 200 de 3P Instruments. El cálculo de la superficie específica se hizo utilizando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) (ecuaciones Eq 2.5.1., Eq 2.5.2. y Eq 2.5.3. ver apartado 2.5.1.2.1.) (Ambroz et al., 2018), el volumen total de poros se determinó mediante el volumen de N₂ total adsorbido a una presión relativa P/P₀ de 0,99 y el tamaño de microporos utilizando el método de la gráfica t-plot. Previamente las muestras fueron desgasificadas a vacío a 150 °C durante 12 h en una unidad Prep J4 de 3P Instruments. Ambos equipos se pueden ver en la Figura 2.5.8.



Figura 2.5.8: Sync 200 y Prep J4 de 3P Instruments.

2.5.2.2.2. Isothermas de adsorción CO₂ a 0 °C

Se utilizó para determinar la distribución del tamaño de microporos mediante el método Horvath-Kawazoe, Hk, (Horvath y Kawazoe 1983, Dilokekunakul et al., 2020, Mehrvarz et al., 2017). Al igual que las isothermas de N₂ a 77 K, se utilizó el equipo Sync 200 de 3P Instruments, como el que se muestra en la figura 2.5.8.

El método HK calcula la distribución de microporos en tamiz molecular de carbón. Mediante consideraciones de termodinámica de equilibrio, cambios en la energía libre de Gibbs y calores diferenciales de adsorción, además de considerar las interacciones de las moléculas de adsorbato y el carbón. La ecuación que define la distribución de poros es la siguiente (Eq. 2.5.4.).

$$w - w^{\infty} = f(l - da) \quad 2.5.4.$$

Donde:

w : masa del nitrógeno adsorbido en poros más pequeños que $(l-da)$

w_{∞} : cantidad máxima de nitrógeno adsorbido.

l : distancia entre los núcleos de dos capas de grafito

da : diámetro de un átomo adsorbente

2.5.2.2.3. Morfología

Mediante la técnica microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) se analizaron la morfología de los poros presentes en los diferentes sólidos, además de su composición química. El equipo utilizado fue un dispositivo Thermo Fisher Scientific TALOS F200X (40-200 kV) con análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX) y e imagen de campo oscuro angular de alto ángulo (HAADF). Este equipo puede verse en la Figura 2.5.9.



Figura 2.5.9: Thermo Fisher Scientific TALOS F200X (Fuente: catálogo Thermo Fisher Scientific).

La microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) es una técnica en la que mediante un haz de electrones se enfoca mediante lentes electromagnéticas hacia la muestra y se produce un punto en el detector. Mediante un campo oscuro con un detector anular para imágenes con resolución atómica, se consigue un contraste incoherente a altos ángulos de dispersión que depende del número atómico de la partícula a la que está enfocando, identificándola. Mediante barridos se consigue una imagen (Calderón 2020).

2.6. Materiales y métodos para la adsorción de CO₂ en columna de lecho fijo del carbón activado químicamente.

Tras la elección de la mejor alternativa de activación, KOH-2:1-760, se prosiguió con los ensayos orientados a determinar las mejores condiciones de operación para una mejor selectividad en cuanto a CO₂ del AC elegido. Para ello se diseñó un montaje experimental de columna de lecho fijo y se hizo un diseño de experimentos para los ensayos de adsorción. Los resultados se optimizaron utilizando un modelo neuro-borroso, haciendo uso de la herramienta de edición de ANFIS (adaptive neural fuzzy inference system).

2.6.1. Montaje experimental.

Para este estudio se diseñó y fabricó un montaje experimental a escala de laboratorio compuesto por una columna de lecho fijo encamisada de 13 cm de altura y 1,3 cm de diámetro. El flujo de CO₂ se alimentó desde un circuito interno controlado y regulado con un caudalímetro digital.

La columna se rellenó con bolas de vidrio de en la parte inferior para evitar el atoramiento, y se rellenó con diferentes cantidades de AC y bolas de vidrio en la parte superior para evitar el arrastre del relleno de AC, eliminando así la fluidificación de la muestra. Para mantener la temperatura de adsorción la columna está envuelta en una camisa en la que se introduce agua para mantener la temperatura constante mediante el uso de un baño. El CO₂ fue suministrado con un flujo de 100 ml/min de forma ascendente. Para medir la concentración de CO₂ de manera continua, se utilizó una sonda de DIR Edinburgh Instruments Ltd. junto con el software NG DATA LOGGER.

Se puede ver el montaje experimental en la Figura 2.6.1.



Figura 2.6.1: montaje experimental de columna de lecho fijo y detalle de la columna

2.6.2. Ensayos de adsorción: diseño de experimentos.

La finalidad de estos ensayos consiste en introducir una corriente de CO₂ en la columna a una determinada concentración y medir en el tiempo como evoluciona la

contracción del gas de salida, hasta que la concentración de salida sea igual a la de entrada a la columna y ésta se encuentre saturada.

Se utilizó un diseño factorial 3n para el estudio de un modelo empírico con tres variables independientes para establecer el rendimiento de adsorción (R) y la cantidad de CO₂ adsorbida (mg/g). Para el diseño factorial, de composición central, se normalizaron los valores entre -1 y 1 de 16 experimentos con el fin de analizar los efectos de diferentes condiciones de operación variando la concentración de gas a la entrada (10, 25, y 40 ml/ml), altura del lecho (cantidad de relleno de AC: 1, 1,5 y 2 g) y temperatura de operación (15, 30, 45 °C).

El número de experimentos viene dado por la ecuación Eq 2.6.1.

$$n = 2^{k-p} + 2 * k + n_c \quad 2.6.1.$$

- k: número de variables, k = 3
- n_c: número de puntos centrales, n_c = 2
- p: constante. Para k < 5 => p = 0 y para k > 5 => p = n_c

$$n = 2^3 + 2 * 3 + 2 = 16 \text{ experimentos}$$

2.6.3. Ajuste curvas de ruptura.

Las curvas de ruptura que se obtuvieron en los diferentes ensayos muestran el comportamiento de la columna de lecho fijo, para una altura de lecho, en cuanto a adsorción de CO₂ se refiere, es decir la cantidad de CO₂ que la columna puede retener, expresado de forma normalizada como el coeficiente de las concentraciones de CO₂ a la entrada y salida de la columna (C_t/C₀) en función del tiempo.

La concentración de CO₂ que salía de la columna se controlaba continuamente con un sensor infrarrojo de CO₂ (NDIR Edinburgh Instruments Ltd.).

El volumen del efluente V_{ef} (ml) se calcula mediante la expresión Eq 2.6.2.:

$$V_{ef} = t_{total} * v \quad 2.6.2.$$

Siendo t_{total} el tiempo total en segundos y v el caudal de alimentación en ml/s.

El área bajo la curva de ruptura (ver esquema en la Figura 2.6.2), 1-C_t/C₀, considerado como límites el tiempo de total de saturación, t_{sat}, cuando C_t/C₀ > 0,95 y el tiempo inicial al comienzo del ensayo, determinará el total de CO₂ adsorbido y será la máxima capacidad de la columna, q_{total} mmol/g, para una concentración de alimentación y una altura de relleno dada (masa de AC que se introduce en la columna) y que se calcula mediante las siguientes ecuaciones (Eq 2.6.3. y Eq 2.6.4.) (Wang et al., 2014):

$$q_{CO_2} = \frac{v \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{m_{AC}} \quad 2.6.3.$$

$$q_{\text{total}} = q_{\text{CO}_2} * m_{\text{AC}} \quad 2.6.4.$$

Donde C_0 y C_t son las concentraciones de CO_2 a la entrada y salida de la columna (ml/ml), v el caudal de alimentación (ml) y m_{AC} masa de relleno (g).

La cantidad total de CO_2 que pasa por la columna, M_{total} en ml, se calcula mediante la expresión, Eq 2.6.5.:

$$M_{\text{total}} = t_{\text{total}} * v * C_0 \quad 2.6.5$$

Y el rendimiento, es decir, el porcentaje total de CO_2 retenido por la columna, R (%), durante el proceso se calcula como (Eq 2.6.6.):

$$R = \frac{q_{\text{CO}_2} m_{\text{AC}}}{v C_0 t_{\text{sat}}} = \frac{\int_0^{t_{\text{sat}}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{t_{\text{sat}}} \quad 2.6.6.$$

Para poder analizar el comportamiento de la columna también es necesario conocer la capacidad de adsorción de la columna, Q (ml de CO_2 adsorbido/ml de CO_2 totales) y la concentración de equilibrio C_e (mmol/l), que será la cantidad de CO_2 que permanece en la corriente tras el equilibrio. El cálculo de estas se hace mediante las expresiones, Eq 2.6.7. y Eq 2.6.8.:

$$Q = q_{\text{total}}/M_{\text{total}} \quad 2.6.7.$$

$$C_e = (M_{\text{total}} - q_{\text{total}})/V_{\text{ef}} * 1000 \quad 2.6.8.$$

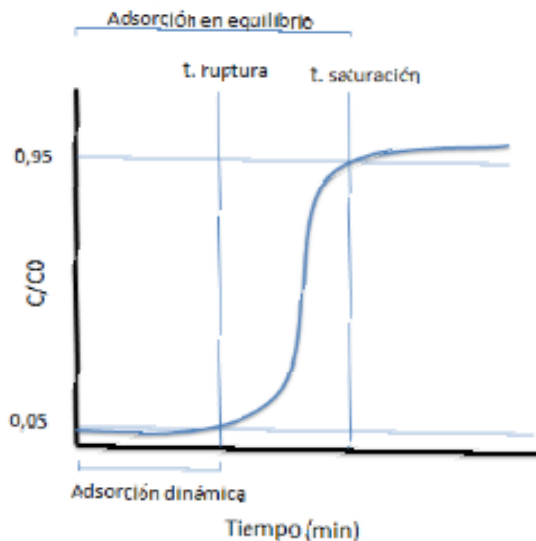


Figura 2.6.2: Esquema curva de ruptura (Fuente: Williams, 2018).

Las curvas de ruptura se ajustaron a diferentes modelos que permiten describir el comportamiento del proceso y que se describen a continuación

2.6.3.1. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas se ha utilizado mucho para estimar la capacidad de adsorción y la constante de velocidad (Thomas H.C., 1944). Considera que las limitaciones de difusión externa e interna son despreciables y que el proceso de adsorción se describe mediante una cinética de reacción de segundo orden, lo que conduce a la siguiente expresión (Eq 2.6.9.) para la evolución temporal normalizada de la concentración de salida (C_t/C_0):

En este se considera que la dispersión axial despreciable.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_T C_0 \left(\frac{q_0 m}{v C_0} - t\right)\right)} \quad 2.6.9.$$

Donde k_T (l/mg·s) representa la constante de velocidad de Thomas; q_0 (mg/g) es la capacidad de adsorción de equilibrio; m (g) es la masa del adsorbente en la columna y v (L/s) el caudal de entrada.

2.6.3.2. Modelo de Yoon-Nelson

El modelo de Yoon-Nelson considera que la tasa de disminución de la probabilidad de adsorción para cada molécula es proporcional a la probabilidad de adsorción y a la probabilidad de ruptura, lo que conduce a la ecuación 2.6.10 (Yoon and Nelson, 2010):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(\tau - t))} \quad 2.6.10$$

Donde k_{YN} (s-1) es la constante de velocidad de Yoon-Nelson independiente del tiempo y τ (s) es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de ruptura.

2.6.3.3. Modelo de Bohart-Adams

El modelo de Bohart-Adams propone que la reacción de adsorción no es instantánea y que la velocidad de la reacción es proporcional a la capacidad de adsorción residual del adsorbente y a la concentración del adsorbato (Bohart and Adams, 1920). La ecuación que permite describir la evolución temporal de la concentración de adsorbato es la siguiente (Eq 2.6.11.):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_{BA} C_0 \left(\frac{a_0 x}{u C_0} - t\right)\right)} \quad 2.6.11$$

Donde k_{BA} (L/(mg*s)) es la constante de velocidad de Bohart-Adams; a_0 (mg/L) es la capacidad de adsorción inicialmente disponible del adsorbente; x (cm) es la altura del lecho y u (cm/s) es la velocidad de flujo lineal.

Los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Bohart-Adams son equivalentes en cuanto a sus expresiones matemáticas. Así, los términos $k_{BA}C_0$, $k_T C_0$ y k_{YN} tienen la misma dimensión de tiempo recíproco (min^{-1}), lo que conduce a las ecuaciones 2.6.12. y 2.6.13. (Hu Q. et al., 2019):

$$k_T C_0 = k_{YN} = k_{BA} C_0 \quad 2.6.12.$$

$$\tau = \frac{q_0 m}{v C_0} = \frac{a_0 x}{u C_0} \quad 2.6.13.$$

Como consecuencia, desde un punto de vista matemático, las curvas de ruptura son coincidentes y sólo los valores de los parámetros definidos por la concentración inicial de adsorbato difieren en cada modelo.

2.6.3.4. Modelo de Clark

El modelo de Clark se basa en el concepto de transferencia de masa en combinación con la isoterma de Freundlich, describiendo el comportamiento del flujo en una columna de lecho fijo mediante la ecuación 2.6.14 (R.M. Clark, 1987):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + A \exp(-rt))^{\frac{1}{n-1}}} \quad 2.6.14.$$

Donde A (adimensional) y r (s^{-1}) son las constantes del modelo de Clark, y n (adimensional) es la constante de Freundlich que representa una medida de la intensidad de adsorción.

2.6.3.5. Modelo de dosis-respuesta

El modelo dosis-respuesta es otro ejemplo de modelo simplificado que se ajusta mejor a las curvas de ruptura a tiempos bajos y altos, ya que proporciona una predicción asimétrica según la ecuación 2.6.15 (Hu Q. et al., 2020):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (k_{DR} t)^\alpha} \quad 2.6.15.$$

Donde α (adimensional) y k_{DR} (s^{-1}) son los parámetros dosis-respuesta. El modelo dosis-respuesta representa una curva sigmoideal sólo cuando el parámetro α es superior a la unidad ($\alpha > 1$) y decide la pendiente de la función de regresión. Así, la curva de ruptura

se hace más simétrica con el aumento de α . La constante k_{DR} está relacionada con el volumen de paso que produce una respuesta semimáxima.

2.6.4. Optimización de las condiciones de operación.

Para la optimización de condiciones de operación para conseguir la mejor opción en cuanto a adsorción de CO_2 se utiliza un modelo neuro-borroso sobre dos variables de respuesta, el porcentaje de CO_2 retenido (R%) y la capacidad de adsorción (q mg/g). Para cada una de las tres variables de entrada: concentración de CO_2 en la corriente de entrada, altura del lecho que vienen dada por la masa de relleno y temperatura de operación.

El modelo neuro-borroso (Zadeh, 1965), combina las ventajas de los sistemas de lógica difusa y las redes neuronales. Establece un punto con las condiciones de operación centrales y alrededor de esta otra serie de puntos con las condiciones de operación máximas y mínima. Se basa en una ecuación con dos variables independientes, el uso de las reglas (μ), una constante y una ecuación de dependencia gaussiana.

La ecuación del modelo neuroborroso es una expresión matemática que predice el comportamiento de las variables dependientes que viene dada por la ecuación 2.6.16 (Zadeh, 1965; Works, 1989 y Jang et al., 1997):

$$C_e = \frac{\sum_{l=1}^m C^l * [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l * (x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l * (x_i, \theta_i^l)]} \quad 2.6.16$$

Donde:

y_e : valor estimado de la variable que se está modelando.

m : número de reglas borrosas

n : número de variables independientes

y^l : consecuente de una regla borrosa

μ : función gaussiana para las variables independientes (concentración del gas a la entrada, altura de relleno y temperatura de operación) con tres niveles (bajo, medio y alto), que se expresan mediante las ecuaciones 2.6.17, 2.6.18 y 2.6.18:

$$\mu(low) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - x_{low}}{L}\right)^2\right)$$

$$\mu(medium) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - x_{medium}}{L}\right)^2\right) \quad 2.6.18.$$

$$\mu(high) = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - x_{high}}{L}\right)^2\right) \quad 2.6.19.$$

Donde:

X: valor absoluto de la variable analizada

L: ancho de la distribución gaussiana de la variable analizada.

Se han utilizado dos niveles obteniéndose un modelo con 12 variables. Se utilizó para la elaboración y representación del modelo la herramienta de edición de ANFIS (adaptive neural fuzzy inference system).

2.7. Materiales y métodos para la adsorción de CH₄ y evaluación de la selectividad, del carbón activo dopado con nitrógeno, CH₄-CO₂ en columna de lecho fijo.

2.7.1. Isotermas de CO₂ y CH₄.

Se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄ de los carbones activados químicamente con KOH y/o urea. Par ello, se realizaron isotermas de fisisorción a 0 y 25 °C y diferentes presiones, 5-100 kPa, mediante un equipo Sync 200 de 3P Instruments. Previamente las muestras se desgasificaron a 150 °C y vacío durante 12 h en la unidad Prep J4 de 3P Instruments (ver figura 2.5.8.).

Las isotermas siguen el mismo desarrollo que el descrito en el apartado 2.5.1.2.1.

2.7.2. Ajuste curvas de ruptura

Las isotermas de adsorción de CO₂ que se obtuvieron a 0 y 25 °C se ajustaron a la ecuación de Freundlich.

Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea con diferentes sitios de sorción que tienen distintas afinidades y sin tener en cuenta la adsorción monocapa, las moléculas de adsorbato van ocupando primero los sitios de mayor afinidad y luego el resto llegando al equilibrio en una unión de tipo físico, cuya ecuación es (Eq. 2.7.1) (Freundlich 1907).

$$q_{\text{CO}_2} = K_F * p^{1/n_F} \quad 2.7.1.$$

Donde:

- q_{CO_2} = cantidad de CO₂ retenido por unidad de masa de adsorbente, mg/g.
- K_F = constante de Freundlich equilibrio, mg/g (kPa)^{1/n_F}.
- n_F = constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, exponente de Freundlich.

2.7.3. Cálculo de selectividad

Se evaluó la selectividad de los diferentes carbones con respecto al CO₂ frente al CH₄ y el N₂. Para ello, a partir de las isotermas de adsorción, se utilizaron varios métodos de predicción del rendimiento de separación de mezclas binarias de gases, simulando la concentración del CO₂ en una corriente de biogás de vertedero. Las mezclas utilizadas fueron CO₂/CH₄ 60/40 y CO₂/N₂ 15/85, esta última por el interés en las condiciones de combustión. Los métodos utilizados para la estimación de la selectividad fueron:

2.7.3.1. Ley de Henry

La Ley de Henry indica que, a una temperatura constante, la cantidad disuelta de un gas en un líquido es directamente proporcional a presión parcial del gas en el líquido. Esto se puede aplicar a la adsorción de gases en sólidos heterogéneos y considerando una

adsorción superficial. Describe la parte inicial de la curva de ruptura. Mediante la ecuación (Eq. 2.7.2):

$$q = K_H \cdot P \quad 2.7.2.$$

Donde:

q: es la cantidad de adsorbida.

P: Presión parcial del adsorbato

K_H : constante de equilibrio

La selectividad se calculó mediante el cociente de las pendientes iniciales de las curvas de ruptura de los gases por separado a 25 °C y 1 atm (Wang et al., 2022).

2.7.3.2. Teoría de la solución adsorbida a presión total (IAST)

Esta teoría predice el equilibrio de adsorción de una mezcla a partir de las isothermas de los componentes puros de la mezcla, en combinación con el ajuste de Freundlich ($R^2 < 0,99$) expresa la selectividad de equilibrio del componente 1 (adsorbato más fuerte, CO₂) sobre el componente 2 (adsorbato más débil, CH₄ o N₂) mediante la ecuación (Eq. 2.7.3.) (Li et al., 2022):

$$\text{Selectividad} = \frac{V_{1,25^\circ\text{C}}}{V_{2,25^\circ\text{C}}} * \frac{P_1}{P_2} \quad 2.7.3.$$

Donde:

V_i : adsorción de gas (cm³/g)

P_i : Presión parcial del componente i en la mezcla.

2.7.4. Calor isostérico de adsorción

El calor isostérico de adsorción es la cantidad de energía disipada durante el proceso de adsorción, o lo que es lo mismo la cantidad de energía requerida para la desorción (Taborda-Acevedo et al., 2016). A partir de la isoterma de Freundlich se calcularon las presiones p_i a diferentes temperaturas según la cantidad adsorbida a las temperaturas de 0 y 25 °C y se calculó el calor isostérico de adsorción en función de la adsorción de gas (q_i) mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron (Eq. 2.7.3.) (Joos 1970):

$$\Delta H_{\text{ads}} = -R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \quad 2.7.3.$$

2.7.5. Ensayos dinámicos de adsorción en columna de lecho fijo.

El montaje experimental utilizado para la obtención de las curvas de ruptura de las mezclas está descrito en el apartado 2.6.1. Se fijó la altura de relleno en 1 g.

Se realizaron ensayos de adsorción con una corriente de alimentación a un caudal de 100 ml/min, parra mezclas de CO_2 - N_2 y CH_4 - N_2 al 10, 25 y 45 % y CO_2 - CH_4 con relación en volumen 10:10, 25:25 y 40:40 (resto N_2) a diferentes temperaturas, 15, 30 y 45 °C con la muestra char-KOH, ya que fue la que mejor resultados arrojó en los ensayos anteriores.

También se evaluaron los ciclos secuenciales de adsorción-desorción, para una mezcla simulada de gas de vertedero 55 % de CH_4 , 39 % de CO_2 , 6 % de N_2 y trazas de O_2 y H_2S .

Por último, se realizaron ensayos con una corriente de alimentación a 100 ml/min de un biogás real procedente de un vertedero de residuos sólidos urbanos situado en Alhendín, Granada, con la muestra char-KOH-urea y char-KOH a las mismas temperaturas utilizadas anteriormente 15, 30 y 45 °C, con el fin de determinar la mejora que el dopado aporta al proceso de adsorción selectiva de CO_2 . El biogás tiene una composición media de 55 % de CH_4 y 40 % de CO_2 , siendo el resto principalmente N_2 , O_2 , H_2S y trazas de otros compuestos.

En todos los casos se determinó la selectividad de los compuestos para establecer así la mejor alternativa de las que se sometían a estudio.

DISCUSIÓN

DE

RESULTADOS

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Carbón activado de bajo coste procedente de la pirólisis de residuos plásticos y su aplicación en la captura de CO₂.

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

ARTICULO 1. Ana Ligero, Mónica Calero, Antonio Pérez, Rafael R. Solís, Mario J. Muñoz-Batista, M. Ángeles Martín-Lara, Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 173, 2023, Pages 558-566, ISSN 0957-5820, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.03.041>.

Categoría	Cuartil
Chemical Engineering (miscellaneous)	Q1
Environmental Chemistry	Q1
Environmental Engineering	Q1
Safety, Risk, Reliability and Quality	Q1

Process Safety and Environmental Protection 173 (2023) 558–566



Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.journals.elsevier.com/process-safety-and-environmental-protection



Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture

Ana Ligero, Mónica Calero^{*}, Antonio Pérez^{*}, Rafael R. Solís, Mario J. Muñoz-Batista, M.Ángeles Martín-Lara

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Plastic waste
Char pyrolysis
Activated carbon
CO₂ adsorption

ABSTRACT

Chemical recycling by pyrolysis of plastic waste has been considered a potential approach. However, little attention has been paid to the reuse of the char residue generated. The preparation of materials from char residue obtained from the pyrolysis process has become an essential task. The purpose of this work is the preparation of activated carbons from the resulting char from the pyrolysis of a dirty and wet mixture of post-consumer plastic waste. The porous materials have been applied to the adsorption of CO₂. Both physical and chemical activation methods were investigated to modify the surface texture properties. The properties of the developed activated carbons were characterized by diverse techniques such as elemental and proximate analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), adsorption-desorption isotherms with N₂, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Among all synthesized samples, the activated samples prepared by chemical activation with KOH (char: KOH ratio 2:1; surface area, 487.0 m²·g⁻¹) exhibited the highest CO₂ adsorption uptake (~49 mg·g⁻¹). The activation temperature was explored within 680–840 °C. For physical activation, an increase in the activation temperature decreases the adsorption uptake of the samples. For chemical activation, the adsorption increased as activating temperature rise to a maximum value, subsequently decreasing with further temperature rise. Increasing the amount of the chemical activating agent significantly decreases the adsorption capacities. The best-activated carbon was chosen, and several parameters were investigated on CO₂ adsorption, C: KOH mass ratio (6:1–1:4), and adsorption temperature (15–60 °C). The highest adsorption of CO₂ achieved was 62.0 mg·g⁻¹ for activated carbon operating at the lower adsorption temperature (15 °C).

BREVE RESUMEN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se explora la posibilidad de dar valor añadido a los residuos plásticos procedentes de la fracción orgánico-resto mediante reciclado químico por pirólisis y activación posterior del residuo carbonoso, char, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción de CO₂ de char activado de cara a la posterior depuración de biogás para la obtención de biometano. La idea surge tras la problemática que los residuos plásticos están ocasionando a nivel mundial por la dificultad de su eliminación, además de las nuevas normativas que se han implantado en todos los países de cara a conseguir la neutralidad climática. Con este estudio se pretende conseguir los dos grandes retos que presentan los residuos plásticos, su eliminación efectiva y cerrar el círculo climático del carbono.

Para ello, una vez caracterizadas las balas de plásticos procedentes de la planta de tratamiento de residuos sólidos municipales, se realizó una mezcla de composición similar a lo encontrado en dichos residuos en cuanto a cantidad y tipología de polímeros y se pirolizaron, realizando ensayos a 400, 500 y 550 °C en un horno tubular, en presencia de N₂, tiempo de residencia 90 min y rampa de calentamiento 50 °C/min. De los resultados obtenidos se seleccionó una temperatura de pirólisis de 500 °C, cuyos rendimientos fueron: líquido 57.3 %, sólido (char) 6.2 % y gas 36.5 %.

Posteriormente el char se trató para la producción de adsorbentes mediante activación tanto física como química. La activación física se realizó con N₂ y CO₂, a diferentes temperaturas, 760, 800 y 840 °C en un proceso en dos etapas. En la primera etapa, se calienta el char con una rampa de 10 °C/min y bajo flujo de N₂ de 200 ml/min hasta llegar a la temperatura objetivo y manteniendo esta temperatura durante una hora en la segunda etapa bajo flujo de N₂ o CO₂ como agentes activantes. Posteriormente se enfriaron bajo flujo de N₂.

Los ensayos de activación química se realizaron con agentes básicos, NaOH y KOH a diferentes temperaturas, desde 720 a 840 °C en un proceso de cuatro etapas, con una primera etapa de calentamiento hasta 300 °C, rampa 10 °C/min y flujo de N₂ de 200 ml/min, una segunda en la que se mantuvo esta temperatura durante una hora; seguidamente, en la tercera etapa, se sometió la muestra a un segundo calentamiento desde 300°C hasta la temperatura objetivo, rampa 10°C/min, y una vez alcanzada dicha temperatura se mantuvo durante una hora en la cuarta etapa. Posteriormente se enfriaron bajo flujo de N₂.

Tras la activación se procedió al lavado del char activado con HCl 1 M y a su secado a 120 °C durante 24 horas.

Con el fin de determinar la mejor alternativa de activación se realizaron ensayos de adsorción de CO₂ analizando la influencia del tipo de agente y de la temperatura de activación. Se realizaron ensayos de adsorción a temperaturas entre 680 y 840 °C, para los métodos de activación química se fijó una relación char:agente activante en peso de 1:1 y se compararon con las muestras de char sin activar. Los resultados en los casos de char activado fueron mejores en todas las alternativas que el caso de char sin activar. Se

determinó que el aumento de la temperatura de activación aumentaba la capacidad de adsorción hasta un valor moderado para luego disminuir por el efecto de la degradación del char a altas temperaturas, en ambos métodos de activación. Los resultados obtenidos oscilaron entre 11,5 y 39,3 mg/g para activación física y entre 27,6 y 48,3 mg/g para la activación química, a las temperaturas de 680°C y 800 °C, respectivamente.

Tras los ensayos se concluyó como mejor alternativa de activación la realizada químicamente con KOH como agente activante.

Seguidamente se estudió este método de activación más a fondo variando las relaciones char:agente con el objeto de maximizar la capacidad de adsorción del char activado. Para ello se analizó la capacidad de adsorción a 760 °C del char activado químicamente con relaciones char:agente entre 1:1 y 6:1 y 1:1 y 1:4. Se determinó que la relación más favorable era la 2:1 con resultados de adsorción de 48,2 mg/g.

El análisis de los datos llevaron a la elección de char activado químicamente con KOH a 760 °C y dosis char:agente 2:1 como la mejor alternativa de las estudiadas.

Tras la elección de la mejor alternativa de activación se analizó la influencia de la temperatura de adsorción. Para ello se realizaron ensayos de adsorción a 15, 30, 45 y 60 °C. Los resultados de capacidad de adsorción de CO₂ variaron entre 30,1 y 62,0 mg/g, siendo los mejores resultados a temperaturas inferiores.

Con el objetivo de conocer más en profundidad los mecanismos que influyen en el proceso de adsorción, se realizó una caracterización de algunos de los carbones, viendo así la correlación entre sus propiedades química, física y texturales con la capacidad de adsorción exhibida. Para ello se caracterizaron las muestras que mejores rendimientos de adsorción habían mostrado en el ensayo anterior. Se hizo una caracterización química, análisis elemental, análisis inmediato, grupos superficiales mediante DSC y FTIR y análisis textural mediante isothermas de adsorción de N₂ a 77 °C y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se puso de manifiesto que la alternativa elegida era de las que mejores propiedades químicas exhibían en cuanto a contenido en carbono con 41,12 % y carbono fijo 33,82 % y menos grupos funcionales en superficie, liberados por la activación. Analizando las características texturales la alternativa elegida es la que mejores resultados de superficie S_{BET} , superficie de microporos y relación superficie de microporos/superficie total arroja con 487,05 m²/g, 414,17 m²/g y 5.68. Se confirma así la elección tomada.

A continuación, se incluye la versión del artículo completo publicada en la revista.

Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture

Ana Ligeró, Mónica Calero*, Antonio Pérez*, Rafael R. Solís, Mario J. Muñoz-Batista, M^a Ángeles Martín-Lara

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain

*Corresponding authors: Mónica Calero (mcalero@ugr.es) and Antonio Pérez (aperez@ugr.es)

Abstract

Chemical recycling by pyrolysis of plastic waste has been considered a potential approach. However, little attention has been paid to the reuse of the char residue generated. The preparation of materials from char residue obtained from the pyrolysis process has become an essential task. The purpose of this work is the preparation of activated carbons from the resulting char from the pyrolysis of a dirty and wet mixture of post-consumer plastic waste. The porous materials have been applied to the adsorption of CO₂. Both physical and chemical activation methods were investigated to modify the surface texture properties. The properties of the developed activated carbons were characterized by diverse techniques such as elemental and proximate analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), adsorption-desorption isotherms with N₂, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Among all synthesized samples, the activated samples prepared by chemical activation with KOH (char: KOH ratio 2:1; surface area, 487.0 m²·g⁻¹) exhibited the highest CO₂ adsorption uptake (~49 mg·g⁻¹). The activation temperature was explored within 680–840 °C. For physical activation, an increase in the activation temperature decreases the adsorption uptake of the samples. For chemical activation, the adsorption increased as activating temperature rise to a maximum value, subsequently decreasing with further temperature rise. Increasing the amount of the chemical activating agent significantly decreases the adsorption capacities. The best-activated carbon was chosen, and several parameters were investigated on CO₂ adsorption, C: KOH mass ratio (6:1-1:4), and adsorption temperature (15–60 °C). The highest adsorption of CO₂ achieved was 62.0 mg·g⁻¹ for activated carbon operating at the lower adsorption temperature (15 °C).

Keywords: Plastic waste; char pyrolysis; activated carbon; CO₂ adsorption

1. INTRODUCTION

Plastics have many uses in our lives, making them easier, from drinking clean water and keeping food fresh to being part of everyday utensils and equipment such as components of our phones, cars or building materials. Plastics are versatile, durable and incredibly adaptable, and over the last century, they have offered innovative solutions to society's ever-evolving needs.

The plastics industry is essential to the economy and recovery plan in Europe. Together, producers of raw materials, plastics processors, plastics recyclers, and machinery manufacturers represent a value chain that employs more than 1.5 million people in Europe, through more than 50,000 companies operating in all European countries, generating a business turnover of over €330 billion (Plastics Europe, 2021). However, plastic pollution has become one of the most concerning environmental issues. The non-degradable nature of plastics and their fast-increasing production have to lead their rapid accumulation in the environment where they are accumulated or partially degraded into toxic by-products (Masry et al., 2021), which has caused diverse severe problems in human health and the environment (Leal Filho et al., 2019), especially to marine organisms (Mofijur et al., 2021). In 2021, 29.5 million tonnes of plastic waste were collected in Europe, 12.4 million tonnes of which were used for energy valorization, 10.2 million tonnes were recycled, and 6.9 million tonnes were landfilled (Plastics Europe, 2021).

In addition to waste generation, plastics contribute to the emission of greenhouse gases measured in terms of carbon footprint throughout their useful life, from their manufacture, transport and use until their waste disposal (Cabernard et al., 2021). The governments of developed countries are currently working on plastics to tackle plastic pollution and reduce marine litter, accelerating the transition into a circular plastics economy. In particular, the European Union, through the European Green Deal, has proposed no net emissions of greenhouse gases by 2050 (European Commission, n.d.).

In this context, the chemical recycling of plastic waste by pyrolysis is considered an attractive technology for reducing plastic waste and greenhouse gas emissions, as well as promoting the circular economy (Chen et al., 2021; Thiounn and Smith, 2020). Nowadays, a small fraction of plastic waste is mechanically recycled. However, a great amount of plastic waste, either mixed or contaminated, cannot be easily recycled by mechanical methods without an intensive and expensive pre-treatment that reduces the technical and economic viability of the process (Solis and Silveira, 2020). Therefore, some interesting thermochemical procedures such as pyrolysis are being examined (Chao-Hsiung Wu et al., 1993; Jaafar et al., 2022; Williams and Slaney, 2007; Williams and Williams, 1998). Nowadays, major chemical companies are promoting pyrolysis plants for converting mixed plastic waste into hydrocarbon feedstocks.

Regarding the applicability of products from the pyrolysis of plastics, the use of liquid and gas fractions has been developed to a great extent over the years for the recovery of compounds and energy production (Al-Salem et al., 2020; Santos et al., 2018;

Zhang et al., 2020). However, the applications for the solid residue, known as char, have been less explored, and, in most plants, roughly 1-10% of the product is char. The char is sent to the landfill or can be used in the production of asphalt or concrete (Zhang et al., 2018; Zhao et al., 2014). Recently, some new uses have been explored. For example, it has been used as a precursor, producing activated carbons for application in diverse areas including wastewater treatment and gas separation, among others (Ge et al., 2016; Li et al., 2020; Martín-Lara et al., 2021; Yuan et al., 2020). The objective of the present work is the preparation of activated carbons from the resulting char obtained after the pyrolysis of a post-consumer contaminated mixture of plastic waste that came from the rejected fractions of a local municipal solid waste treatment plant. The char was activated and the performance of CO₂ adsorption was studied. The effect of the preparation method on the characteristics and CO₂ adsorption capacities has been deeply investigated, considering different chemical activator agents, the temperature of activation, and the ratio between char and activated agent. To our knowledge, no studies have been reported on the development of activated carbons from char of pyrolysis obtained of real mixtures from municipal plastic waste collected from rejected fractions without any manipulation or pre-treatment. Most published works use simulated mixtures of pure materials or single polymer types such as polyethylene terephthalate.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Char production by pyrolysis

The char was obtained from the pyrolysis of contaminated and mixed plastic waste provided by a municipal solid waste (MSW) treatment plant located in the province of Granada (Spain). The rejected fraction of mixed plastic from the MSW included polypropylene (PP); polystyrene (PS), either as high impact PS (HIPS) or expanded PS (EPS); and film, mainly polypropylene. Firstly, manual classification and quantification of the mixed plastic were carried out to determine the average composition of the polymers, resulting in the mass content being PP (55%) PS (8.6%), EPS (10.1%) Film, (27.7%). The mixture was crushed to a particle size lower than 1 mm.

Based on the experience of previous research (Idrees et al., 2018), a pyrolysis experiment was carried out in a reactor system that consists of a tubular furnace under a flow rate of N₂ 50 L·h⁻¹, a residence time of 90 min, a heating rate of 50 °C·min⁻¹ and operating temperature of 500 °C. Under these conditions, the following product yields were obtained: liquid (oil) 57.3%, solid (char) 6.2%, and gas 36.5%. The resulting char, referred to as 'C', was ground and subsequently activated to produce the activated carbons by both physical and chemical activation methods. Also, the char was cleaned with 1 mol·L⁻¹ HCl and dried at 120 °C for 24 hours, labeled as 'TC'.

2.2. Char activation

For physical activation, a thermal three-step process was carried out under an inert atmosphere, 200 mL·min⁻¹ of N₂ or CO₂. Firstly, 5 g of char was heated from room temperature to the target value (680, 720, 760, 800, or 840 °C) at a rate of 10 °C·min⁻¹. Next, the sample was submitted to a flow of N₂ or CO₂, holding this temperature for 1 h.

Finally, the sample was cooled under the same N_2 flow until room temperature. The resulting sample activated with N_2 was labeled as AC- N_2 and the sample that was treated under CO_2 as AC- CO_2 . For chemical activation, 5 g of C was mixed with the activating agent, i.e., NaOH or KOH, at a chosen ratio. A five-step activation process was then carried out under an inert atmosphere, $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of N_2 . Firstly, the solid (char and activating agent) was mixed and heated from ambient temperature to $300\text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Next, the temperature was kept for one hour at $300\text{ }^\circ\text{C}$ under the same flow rate of N_2 for melting the activating agent. Then, the temperature was risen from $300\text{ }^\circ\text{C}$ to the target value ($680, 720, 760, 800, 840\text{ }^\circ\text{C}$) at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Next, the temperature was kept for 1 h at the selected temperature; and finally, the sample was cooled to room temperature. After activation, either for physical or chemical activation processes, the prepared materials were washed with 1 M HCl and dried at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours.

2.3. CO_2 adsorption tests

The CO_2 adsorption tests were carried out in a thermogravimetric analyzer (Perkin-Elmer, STA 6000) following three steps. Firstly, a drying step was conducted. During this step, moisture and other species that may be physisorbed onto the surface of the sample were removed. The sample was heated from room temperature to $200\text{ }^\circ\text{C}$, at which temperature the sample was kept for approximately 1 hour, under an inert atmosphere, i.e. flow rate of N_2 of $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Secondly, a cooling step was carried out. The sample was cooled from $200\text{ }^\circ\text{C}$ to a desired value for the adsorption process ($15, 30, 45$, and $60\text{ }^\circ\text{C}$) under an inert atmosphere, i.e. flow rate of N_2 of $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Finally, the isothermal CO_2 adsorption step of the dried sample was conducted. At this point, the flow rate of N_2 was changed to $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of CO_2 and kept for 2 h, until a constant sample mass is reached. In this step, there was an increase in mass due to CO_2 adsorption, so the difference between the initial mass of the dried sample (at the end of the cooling stage) and the obtained final mass (at the end of the isothermal adsorption step) let the determination of the CO_2 adsorbed.

2.4. Characterization of the prepared samples

The elemental analysis was carried out to determine the content of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur. Oxygen was determined by the difference between the total with the other elements. A Thermo Scientific Flash 2000 device was used.

The proximate analysis was used to establish the percentage of moisture, volatiles, and ash present in the different prepared materials. The percentage of fixed carbon was determined by the difference. The quantification of the proximate analysis was carried out by thermogravimetric analysis (TGA) on a Perkin-Elmer STA 6000 thermobalance. For this procedure, 20-30 mg of solid sample was kept for 10 minutes at $30\text{ }^\circ\text{C}$ in an inert gas atmosphere using an N_2 flow rate of $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The sample was then heated in a temperature range of 30 to $110\text{ }^\circ\text{C}$, at a rate of $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The temperature was kept at $110\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 minutes. Then, the temperature was risen to $875\text{ }^\circ\text{C}$ (heating rate of $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) and then kept at $875\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 minutes. Finally, the gas was switched to oxygen

with a flow rate of $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, and the temperature at $875 \text{ }^{\circ}\text{C}$ was kept for another 10 minutes. The determination of each of the constituents (moisture, volatiles, and ash) was completed by quantifying the weight loss in each step.

FTIR was conducted in a Perkin-Elmer spectrophotometer, model Spectrum-65, equipped with an Attenuated Total Reflectance (ATR) device. Each spectrum was obtained in a wavelength number within $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ with a 0.5 cm^{-1} spectral resolution.

The textural properties were analyzed by adsorption-desorption N_2 isotherms at 77 K in an ASAP 2010 Micromeritics equipment. The total specific surface area was calculated by the BET method (S_{BET}) and the total pore volume was determined from the N_2 uptake at $p/p_0 \sim 0.99$. The t-plot method was used for the estimation of the specific surface of micropores (S_{MP}) and the volume of micropores (V_{MP}). The average pore size was obtained by the BJH method from the adsorption step.

The morphological properties of the samples were analyzed by SEM with Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis in an Auriga (FIB-FESEM) device.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. CO_2 adsorption tests

3.1.1. Influence of agent type and activation temperature

Figure 1 shows the CO_2 adsorption results as a function of contact time for the different activation techniques (physical and chemical) and activation temperatures of 680 , 720 , 760 , 800 , and $840 \text{ }^{\circ}\text{C}$. For chemical activation methods a char: agent mass ratio of $1:1$ was used.

The results show that both physical and chemical activations are effective alternatives. The CO_2 adsorption uptake obtained with the activated materials improved in all cases if compared to the char. Regarding the effect of activating temperature, see **Figure 2**, for physical activating methods, the adsorption results increased slightly when the temperature increased from $680 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $720 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to gradually decrease with further increase of the activation temperature, obtaining values between 11.5 and $33.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for N_2 and between 20.4 and $39.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for CO_2 , with the maximum values reached at $720 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Similar results were achieved in the activation of oil palm shells with N_2 and CO_2 , being the best adsorption results obtained when materials were prepared at low temperatures, close to $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Hoseinzadeh Hesas et al., 2015). However, the adsorption values obtained by these researchers were much higher than this work, i.e., the order of $186 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for activation with CO_2 and $132 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for activation with N_2 , possibly since the activation was enhanced by the microwave technique and the carbon precursor had a biomass source. The decreasing CO_2 adsorption uptake with the rise of the activation temperature was also observed when treating commercial activated carbon with N_2 , H_2 , and ammonia (Zhang et al., 2010). Also, the reported CO_2 adsorption uptake after the activation with N_2 was higher than this work, possibly due to the precursor material nature, which was an activated carbon with a high previous porosity developed if

compared to the char of the pyrolysis of this work. The negative impact of the activation temperature on adsorption capacities has been also reported in the activation of polyacrylonitrile (PAN) for the adsorption of CS₂ in gaseous streams (Li et al., 2020). A collapse and the release of polycondensation reactions were attributed to a lesser adsorption ability as the microporosity dramatically decreased by raising the temperature to over 700 °C. It has been reported that the interaction between CO₂ and carbon adsorbents is enhanced in the presence of micropores (< 1 nm) (Ge et al., 2019).

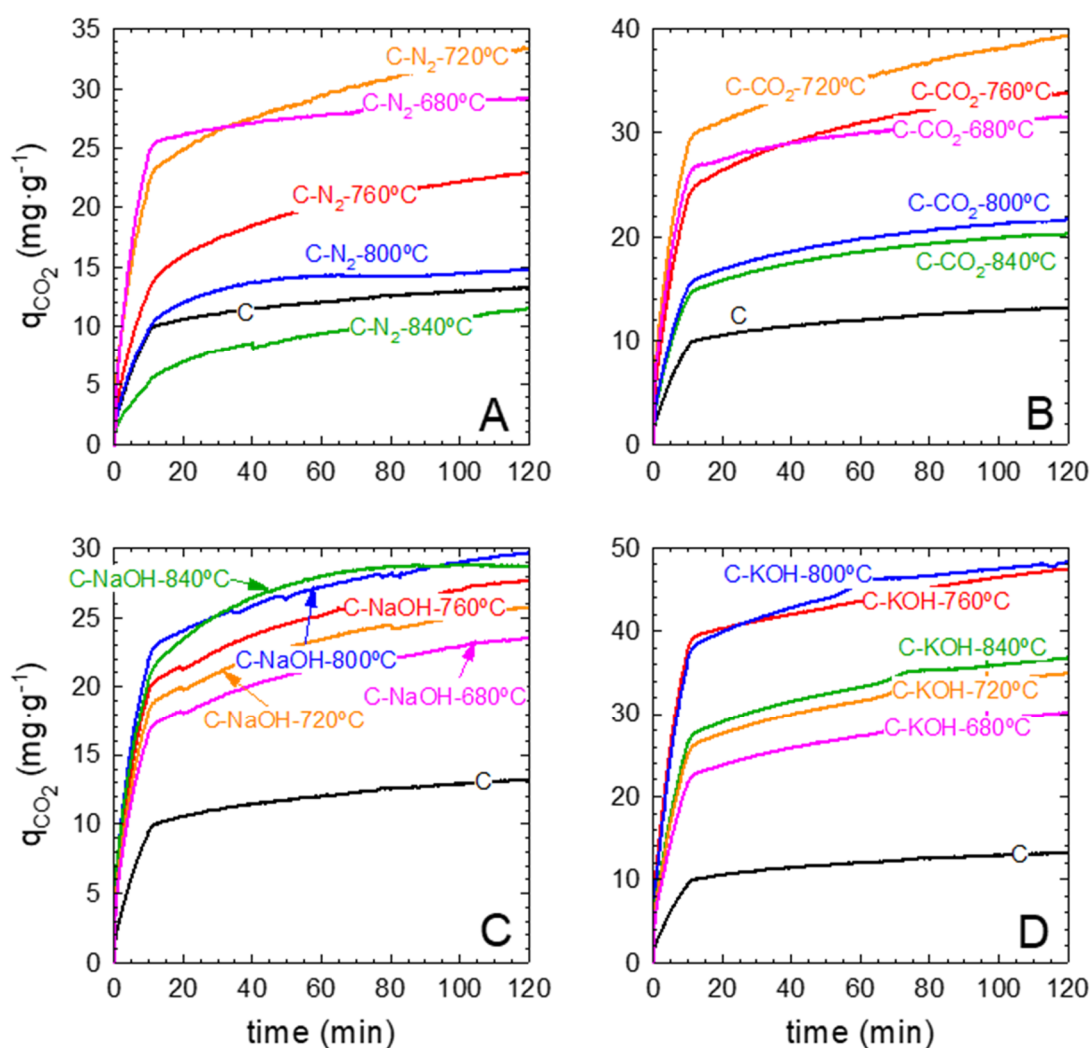


Figure 1. Influence of the adsorption time under different methods and activators on the CO₂ adsorption performance. A) physical activation with N₂; B) physical activation with CO₂; C) chemical activation with NaOH; D) chemical activation with KOH.

The chemical activation method led to improved CO₂ adsorption capacity if compared to the physical method, mainly at high activation temperatures. Either in the presence of NaOH or KOH, an initial increase in the activation temperature from 680 to 800 °C led to an increase in CO₂ adsorption uptake. Nonetheless, a further increase in the activation temperature produced different results depending on the alkali used. A further rise of the activation temperature to 840 °C did not significantly modify the CO₂ adsorption uptake when using NaOH (27.6 and 29.7 mg·g⁻¹) while a considerably

negative effect was registered with KOH reducing the CO₂ adsorption from 48.3 to 36.8 mg·g⁻¹. Similar conclusions regarding the behavior of CO₂ adsorption over the activation temperature for both activating agents and the advantage of using KOH over NaOH have been reported (Ge et al., 2016; Yuan et al., 2020). KOH is more effective than NaOH to develop higher microporosity that is negatively affected by a risen temperature (Adibfar et al., 2014; Almazán-Almazán et al., 2007; Yuan et al., 2020). Higher CO₂ adsorption uptake was also reported in the literature with activated chars obtained from pure plastics. The activation of char obtained from the pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) with KOH was than NaOH for CO₂ adsorption, uptake of 194.5 mg·g⁻¹ at 25 °C for PET-KOH and 169.8 mg·g⁻¹ at 25 °C for PET-NaOH (Yuan et al., 2020). The effect of activation with NaOH and KOH was also studied with char generated from polyurethane foam waste. The resulting material was reported as very efficient also for CO₂ capture. KOH led to higher CO₂ uptake values than those found with NaOH, reaching a maximum of 257.4 mg·g⁻¹ at 0 °C (Ge et al., 2019).

Although physical activation has a lower environmental impact as no chemical reagents such as KOH or NaOH are used, the application of KOH as the activating agent seems to be the best option to prepare activated carbons from a mixture of plastic waste focused on CO₂ adsorption. From **Figure 2** a maximum CO₂ uptake close to 49 mg·g⁻¹ within 760-800 °C is observed for KOH. As the differences in this range are minimal, the lower value, i.e., 760 °C, was chosen due to an energy-saving aspect.

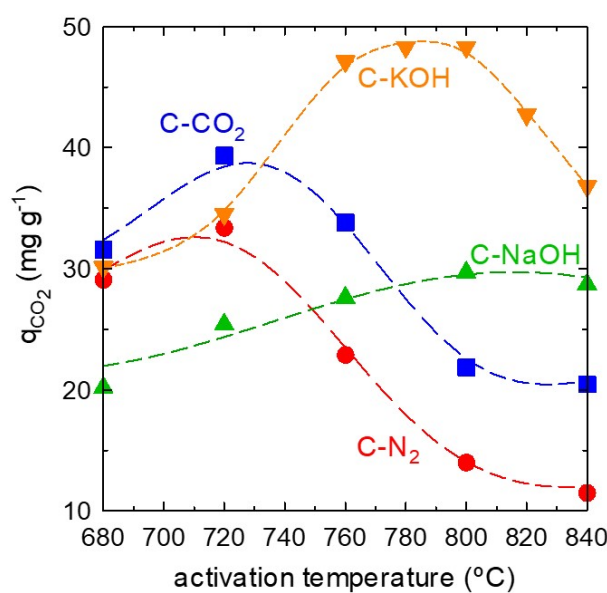


Figure 2. Influence of the activation temperature on CO₂ adsorption performance with char samples activated and a char: agent mass ratio of 1:1.

3.1.2. Influence of the char: KOH mass ratio

Due to the better results achieved using KOH, this activating method was further investigated by varying the ratio char: KOH fixing the temperature at the optimum value,

i.e., 760 °C. **Figure 3** shows the CO₂ adsorption capacities of the prepared materials with different char: KOH mass ratios.

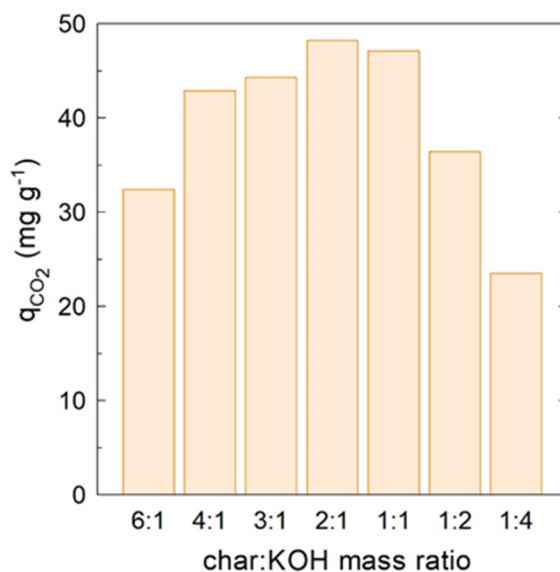


Figure 3: Influence of char: KOH mass ratio on CO₂ adsorption uptake.

The activated materials prepared with a char: KOH mass ratio lower or equal to 1:1 showed a lower CO₂ adsorption uptake. This behavior can be explained by a lack of KOH for an efficient definition of a well-developed microporosity structure, being the amount of alkali insufficient (Ge et al., 2016; Idrees et al., 2018; Kaur et al., 2019a). This could suggest that an increase in the mass of the char could produce an improvement in CO₂ adsorption; however, for char: KOH mass ratios higher than 2:1 the adsorption uptake also decreased and, for a very high char: KOH, i.e. 6:1, the adsorption uptake fell to 32.4 mg·g⁻¹ regarding the optimum value found for a char: KOH ratio of 2:1. At moderate char: KOH a mass ratio, this action is increased until an optimum is reached. Nevertheless, if the amount of KOH is risen the evolution of micropores by the excessive attack of the KOH to mesopores takes place. Therefore, since the micropores are responsible for CO₂ adsorption due to their more appropriate size, there is a decrease in CO₂ adsorption. This effect was registered when raising the amount of KOH, being this effect more negative in relative proportions than the rise of char amount. The optimum value was observed with a char: KOH ratio of 2:1. This proportion is in good agreement with other works although the char used in this study is a mixture of plastics. A ratio char: KOH ratio of 3:1 was obtained as the optimum when using PAN (Singh et al., 2019). The char from polystyrene foam filler led also to an optimum ratio of 3:1 (Idrees et al., 2018). The activation of polyurethane foams led to a 1:1 optimum (Ge et al., 2016). The activation of the char from polyethylene terephthalate has been also reported as optimum at a 3:1 ratio (Kaur et al., 2019b, 2019a).

3.1.3. Influence of the adsorption temperature

After the selection of KOH as the activating agent, 760 °C as the optimum temperature, and 2:1 as the best char: KOH ratio, the influence of the temperature during

the CO₂ adsorption was analyzed, see results in **Figure 4**. According to the results depicted in this figure, the CO₂ uptake decreased with a rise in the temperature obtaining a maximum value of 63 mg·g⁻¹ at 15 °C and a minimum value of 30 mg·g⁻¹ at 60 °C. A similar trend was observed at adsorption temperatures between 25 °C and 75 °C by other researchers for adsorbent materials prepared from PET waste that were also chemically activated with KOH (Yuan et al., 2020). Also, this negative effect has been reported by other authors (Ge et al., 2019; Idrees et al., 2018; Kaur et al., 2019b; Singh et al., 2019). For example, the CO₂ adsorption of char from packaging waste activated with KOH led to a decrease of CO₂ uptake from 133.7 mg·g⁻¹ to 38.7 mg·g⁻¹ when rising the temperature from 0 °C to 50 °C (Idrees et al., 2018). In the activated char prepared from polyacrylonitrile with KOH also has been reported this negative effect of the temperature, with CO₂ uptakes decreasing from 110 to 35.2 mg·g⁻¹ by raising the temperature from 30 to 100 °C (Singh et al., 2019). Besides, the resulting material from char made of PET after activation also leads to a negative effect on CO₂ uptake (Kaur et al., 2019b).

The rise of the adsorption temperature is associated to an increase in the mobility of CO₂ molecules in the adsorbate; therefore, the molecular diffusion effect is connected. This aspect joined with the fact that CO₂ adsorption is a physisorption process, causes even more agitation, so the molecular diffusion rate and surface adsorption energy could increase, thus resulting in the instability among CO₂ molecules leading to lower adsorption values (Guo et al., 2021; Shi and Liu, 2021; Wu et al., 2021).

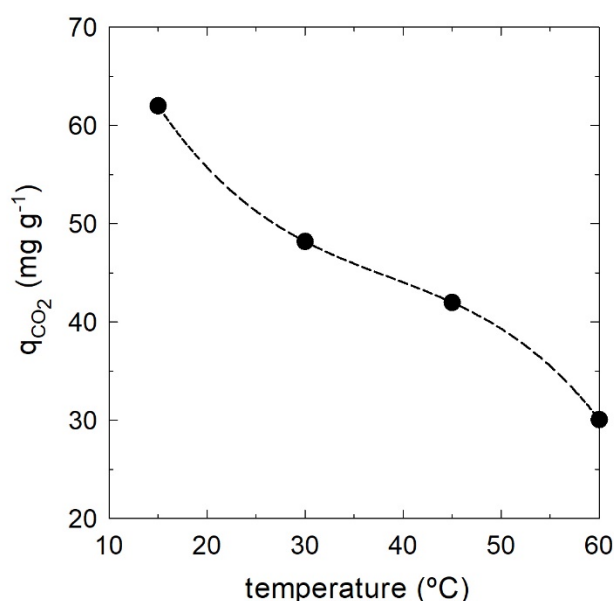


Figure 4. Influence of the adsorption temperature on the CO₂ adsorption with C-KOH at 760 °C at a char: KOH dose of 2:1

3.2. Characterization of the activated chars

The different activated carbons prepared under different activation methods that presented better CO₂ adsorption performance were chosen for complete characterization. For such a purpose, the following activation agent char: alkali ratio at their optimum

activation temperatures were selected, N₂-720, CO₂-720, NaOH-1:1-800, KOH-2:1-760. Also, the activated carbon was prepared by chemical activation with KOH but with the lowest cost in terms of using the lowest KOH dose at the lowest temperature, which means the sample KOH-6:1-760, as well as the precursors' materials, untreated char, and treated char, were characterized.

3.2.1. Elemental and proximate analysis

The results obtained in the elemental analysis are reported in **Table 1**. As can be expected in the case of plastic precursors, the N content is negligible over carbon, hydrogen, and oxygen, because of their hydrocarbon-derived origin. The high oxygen content can be attributed to the carbonization process and the decomposition of volatile compounds (Panahi et al., 2021). It is observed that the treatment of the char with HCl decreased the content of oxygen due to the removal of oxygenated functional groups, which led to a C content increment. The physical activation with N₂ and CO₂ increased led to very similar results if compared to the treated sample. Regarding the chemical activation process, the highest carbon content was found for the KOH-activated sample, char:KOH ratio 6:1 at 760 °C, and the lowest for the NaOH-activated sample, char:NaOH ratio 1:1 at 800 °C. This may be caused by the higher temperature used in the activation process. However, it has been reported that KOH displays better performance as it is less influenced by the temperature in terms of carbon yields if compared to NaOH when activating a char from the pyrolysis of PET (Almazán-Almazán et al., 2007). At high temperatures as 800 °C, NaOH can contribute to the reaction of the solid carbon of char which can lead to an increase in the inorganic content of the generated activated carbon as confirmed by the high ash content of this sample.

Table 1. Elemental analysis of the selected activated char samples

Sample	Activation temperature	C:agent ratio	Percentage (%)				O/C ratio
			N	C	H	O*	
C	-	-	0.86	35.62	2.23	61.29	1.72
TC	-	-	1.72	45.16	2.47	50.65	1.12
C-N ₂	720	-	1.11	43.55	0.97	54.37	1.25
C-CO ₂	720	-	1.23	51.17	0.78	46.82	0.91
C-	800	1:01	0.33	16.89	1.59	81.19	5.03
C-	760	2:01	0.72	28.76	0.86	69.66	2.42
C-	760	6:01	0.78	41.12	1.15	56.95	1.38

*Obtained as the difference.

The O/C ratios were higher in the chars activated with the alkalis. The decomposition of the metal hydroxide into oxides within the carbon matrix contributed to the enhancement of the oxidation (Chen et al., 2020; Park and Jung, 2002), explaining why the higher ratio of KOH led to the higher oxygenated content after activation.

Table 2 shows the proximate analysis results of the selected materials. In general, low moisture content and high ash contribution were registered. If the untreated and

treated samples are compared, the ash content decreased after the acidic wash. The HCl washing process contributed to removing part of the inorganic matter of the material (Kozyatnyk et al., 2021). The ash content increased after the activation process, probably due to the release of volatile compounds, concentrating the non-volatile content as ash. The activation with KOH led to the highest ash content due to the high ability to burn the material, followed by NaOH. There is a compromise between the carbon content and the microporosity. Therefore, although during the activation the formation of micropores is desired, excessive and uncontrolled reactions of combustion would lead to low carbon and high ash content.

Table 2. Proximate analysis of the activated char samples

Sample	Activation temperature	C:agent ratio	Percentage (%)			
			Moisture	Volatile	Ash	Fixed carbon
C	-	-	3.10	27.89	46.21	22.81
TC	-	-	2.73	27.77	33.38	36.12
C-N₂	720	-	2.89	10.37	40.51	46.23
C-CO₂	720	-	1.80	8.22	42.07	47.91
C-NaOH	800	1:01	4.29	25.58	58.90	11.23
C-KOH	760	2:01	2.48	11.89	66.01	19.62
C-KOH	760	6:01	5.30	18.13	42.73	33.82

3.2.2. N₂ adsorption/desorption isotherms

The textural results of N₂ adsorption-desorption isotherms are summarized in **Table 3**. The char displayed a very low surface area, 14.7 or 19.3 m²·g⁻¹ before and after HCl washing, respectively. The thermal treatment improved the textural properties. The microporosity order in terms of specific surface area and micropore volume observed was N₂<CO₂<NaOH<KOH, obtained at their optimum activation temperatures. From these results, it can be observed that the chemical activation methodology with the hydroxides is preferred to the physical process, since it led to a considerable increase in the specific surface area, in the case of KOH higher than NaOH, as reported in the literature (Almazán-Almazán et al., 2007). The reaction developed during the activation with both hydroxides is very similar, involving the formation of hydrogen, carbonates, and alkali metals or alkali oxides. However, the main difference between the two activation agents is the temperature at which these reactions are released, being lower in the case of KOH (Lillo-Ródenas et al., 2003). KOH is preferred for the development of microporosity whereas NaOH is convenient for controlling mesoporosity (Tseng, 2006). Consequently, the use of KOH at a 2:1 ratio led to the best textural properties, a BET surface area of 487.0 m²·g⁻¹, micropore surface area of 414.2 m²·g⁻¹, and micropore volume of 0.180 cm³·g⁻¹, which would explain the best CO₂ adsorption uptake since the microporosity, rather than mesoporosity, is essential to enhance CO₂ adsorption yield (Ge et al., 2016). The average pore size obtained also provides evidence of the generation of mesopores of

smaller size in the case of the activation with KOH vs NaOH. A decrease of the KOH proportion, i.e. char:KOH ratio of 6:1, led to a lower microporosity property which results detrimental to the CO₂ adsorption.

Table 3. Textural properties from the N₂ adsorption-desorption isotherms of the activated char samples

Sample	Activation temperature	C: agent Ratio	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{MP} (m ² ·g ⁻¹)	V _T (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{MP} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{MP} /V _T (%)	Pore size (Å)
C	-	-	14.7	0.8	0.025	-	-	66.2
TC	-	-	19.3	0.1	0.040	0.036	90.0	81.2
C-N ₂	720	-	48.4	0.0	0.155	0.000	0.0	128.3
C-CO ₂	720	-	100.0	22.6	0.209	0.011	5.3	82.5
C-NaOH	800	1:01	246.9	184.9	0.217	0.084	38.9	71.6
C-KOH	760	2:01	487.0	414.2	0.300	0.180	60.0	54.4
C-KOH	760	6:01	295.3	210.3	0.236	0.093	39.4	59.9

S_{BET}: total specific surface area by BET method; S_{MP}: micropore surface area; V_T: total pore volume; V_{MP}: micropore volume. Average mesoporous diameter (4V/A) by the BJH method from the adsorption step

3.2.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis

Figure 5 depicts the FTIR spectra of the activated chars. The char precursor exhibited a wide band within 3000-3700 cm⁻¹, attributed to the HO stretching of water, phenols, and alcohols (Wang et al., 2017). In the lower wavelength number region, diverse peaks were registered. The presence of a band around 1600 cm⁻¹ can be ascribed to the stretching of C=C or quinolinic C=O (Duranoğlu and Beker, 2012). Moreover, the peaks located at 1383 cm⁻¹ are associated with the superposition of -OH and -CH functional groups (Rashidi et al., 2021). Intense peaks at 1584 cm⁻¹ and 1090 cm⁻¹ associated with C-O stretching were also observed (Ge et al., 2019). The presence of bands around 1000 cm⁻¹ indicates the presence of oxygenated functional groups, which favor the adsorption of CO₂, by Van der Waals interaction, due to the electronegative character conferred to the surface (Kaur et al., 2019a). The remaining bands concentrated around 550 cm⁻¹ and 750 cm⁻¹ can be attributed to the stretching of the aromatic C=C bonds (Bedin et al., 2016). Furthermore, the presence of oxygenated moieties enhances the Lewis basic character of the carbons which is favorable for the adsorption of acidic CO₂.

The spectrum of the treated char lacks the wide band centered at 3500 cm⁻¹ of hydroxylated groups, because of the HCl cleaning. A peak at 1380 cm⁻¹, associated with the asymmetric vibration of the -COO group (Ge et al., 2019), and a peak at 1425 cm⁻¹ assigned to C=C vibrations in aromatic rings (Panahi et al., 2021) was defined in the TC sample but at lower intensity compared to the native char. The peak at 1000 cm⁻¹ due to

the presence of oxygenated groups was kept after HCl cleaning. The intensity of the C=C peak at 750 cm^{-1} disappeared in the TC sample probably due to the stabilization with HCl washing.

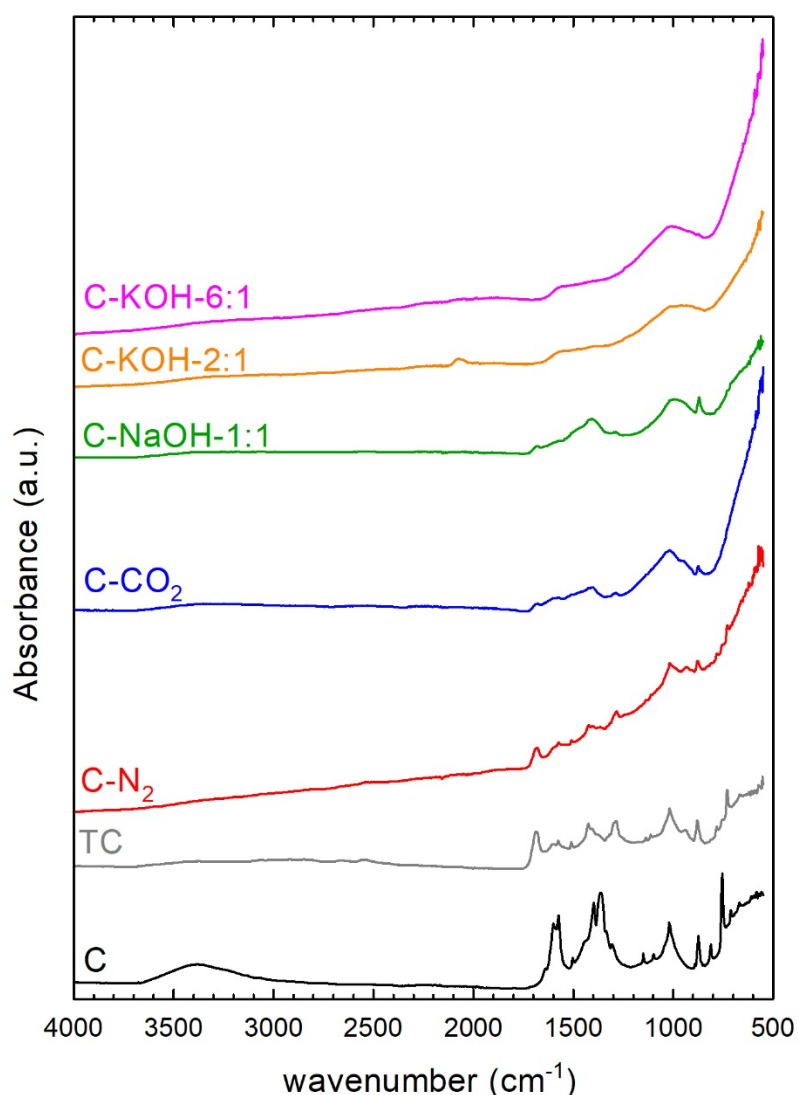


Figure 5. FTIR spectra of the activated char samples

The physical treatment with N_2 kept the fingerprint of the treated char, decreasing significantly the intensity of the peaks, probably due to the release of superficial volatile compounds (Rashidi et al., 2021). If CO_2 was used for the activation, almost all the peaks were removed except for a wide peak attributed to the hydroxylated groups at 1000 cm^{-1} . The chemical activation either with NaOH or KOH led to the removal of the original FTIR peaks of the treated char, defining a wide peak located at 1000 cm^{-1} , attributed to hydroxylated groups that were more intense in the case of KOH.

3.2.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Some SEM micrographs of the activated char are shown in **Figure 6**. The pictures collected in each material considerably vary in the same sample due to the displayed heterogeneity. However, the images most representative have been selected. In general terms, the porosity developed can be correlated with the textural properties, leading to more rugosity and cavities in those samples with more surface areas. The morphology of the original and treated char was not porous, depicting the shape of sheets or filament-like structures.

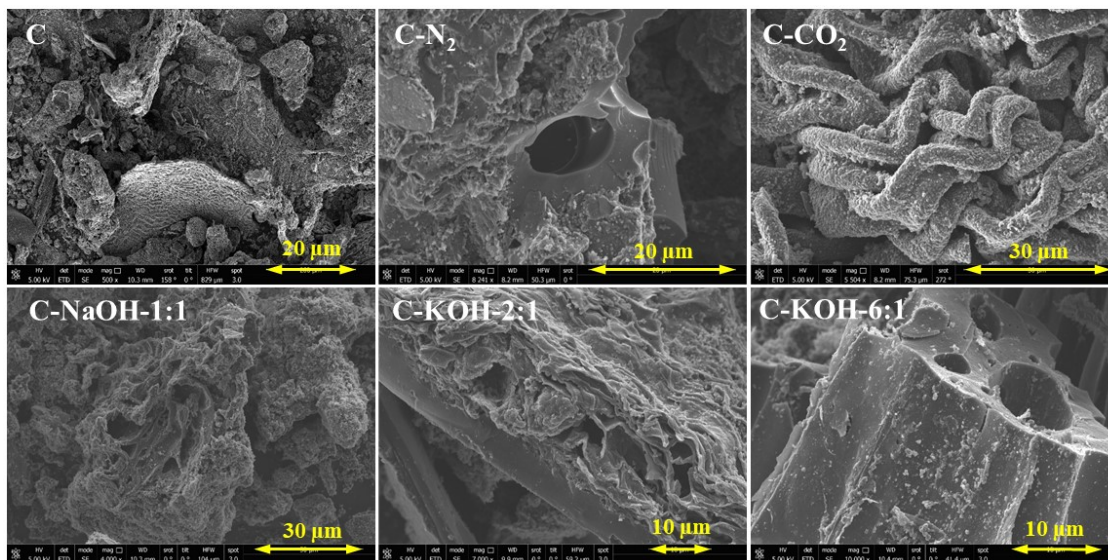


Figure 6. SEM pictures of the activated char samples.

In the case of N₂ activation, a smooth lamellar structure was observed. The sample activated with CO₂-720, developed certain rugosity on the surface, which provides evidence of the higher surface area compared to N₂ activation. The activation with NaOH led to a more compact and rougher structure, with a predominance of larger pores, although smaller pores are also envisaged. The activation with KOH led to a very different structure. The activation with a char:KOH ratio of 2:1 produced a layered structure that shows numerous pores created by the overlapping of the layers. However, with the ratio of 6:1, a tubular block structure was obtained, with a solid, smooth consistency that forms larger pore sizes. The formation of porous channels in the presence of alkaline hydroxides over the smoothed precursor char has been already reported in previous works dealing with PET (Adibfar et al., 2014; Kaur et al., 2019a, 2019b), polyurethane (Ge et al., 2019, 2016), or polyacrylonitrile (Li et al., 2020; Singh et al., 2019). Also, EDX analysis was used to analyze the nature of the compounds present in the different samples, see **Figure 7**. Due to the heterogeneity of the samples, diverse punctual analyses were carried out to obtain an average value of the composition. The presence of C and O was common in all the plastic compounds. In addition, some metallic elements were detected. For example, an abundant presence of Ca and Ti was observed in all samples, probably due to the presence of CaO and TiO₂ in the pyrolyzed plastics, as both elements are common additives widely used in the manufacture of plastic materials to improve the mechanical

properties (CaO) or as a white pigment (TiO₂) (Martín-Lara et al., 2021). The presence of other metals such as Al or Si can be associated with the origin of the plastic, obtained from municipal waste as reported in the literature (Cansado et al., 2022).

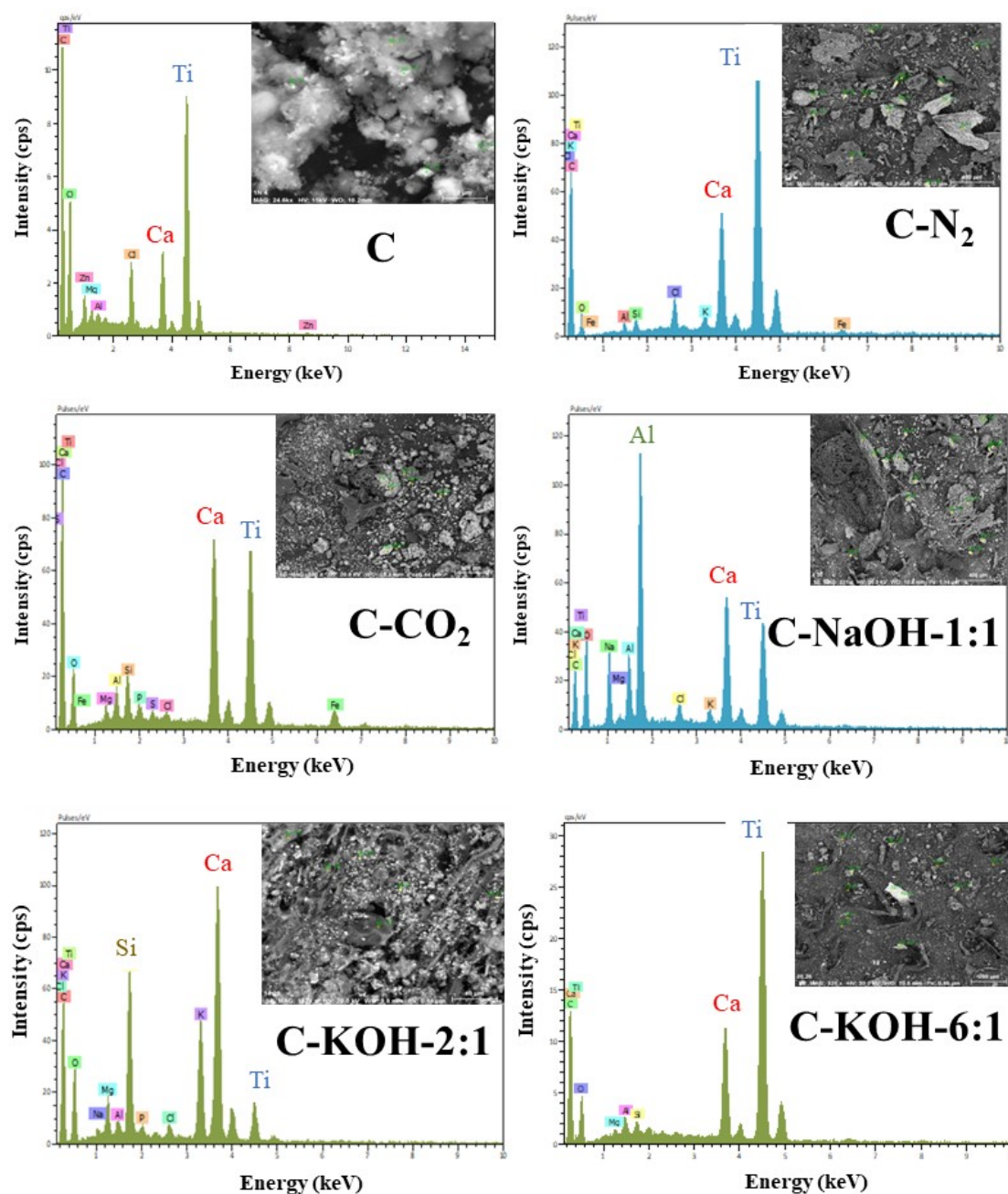


Figure 7. Multipoint EDX analysis of the activated char samples

4. CONCLUSIONS

This work provides a study about the valorization of a char obtained in the pyrolysis of a mixture of real plastic from the fraction rejected in a recycling plant. The activation temperature highly affects the CO₂ adsorption uptake. The physical activation, i.e. N₂ or CO₂, displayed their maximum CO₂ uptakes at 720 °C, whereas chemical

activation required higher temperatures, i.e. 760 °C for KOH and 800 °C for NaOH. Between physical (N₂ and CO₂) and chemical (NaOH and KOH) activation, the chemical treatment with alkali hydroxide resulted in the best alternative to develop a porous material. The use of KOH was more effective than NaOH. Also, the ratio char:KOH was optimized, observing the highest performance of CO₂ uptake with a value of 2:1, with a value of approximately 49 mg·g⁻¹. The effect of the operating temperature during the adsorption tests has a negative impact, decreasing with a rise in the temperature due to molecular diffusion and surface adsorption energy effects. The textural characterization of the different activated chars corroborated the higher microporosity of the optimized material, in terms of surface area and pore volume improvement, determining factors for higher CO₂ adsorption.

The obtained results demonstrate the feasibility of the valorization of a char, a waste obtained during the chemical recycling of plastics via pyrolysis. The char can be used as a feedstock for the production of carbonaceous porous materials for environmental applications such as CO₂ adsorption.

Acknowledgments

This work has received funding from the project PID2019-108826RB-I00/SRA (State Research Agency)/10.13039/501100011033 and the project B-RNM-78-UGR20 (FEDER/Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades). Also, the authors are grateful for the supporting analyses provided by the external services of the University of Granada (CIC) and the University of Málaga (SCAI).

References

- Adibfar, M., Kaghazchi, T., Asasian, N., Soleimani, M., 2014. Conversion of poly(ethylene terephthalate) waste into activated carbon: chemical activation and characterization. *Chem Eng Technol* 37, 979–986. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201200719>
- Almazán-Almazán, M.C., Pérez-Mendoza, M., López-Domingo, F.J., Fernández-Morales, I., Domingo-García, M., López-Garzón, F.J., 2007. A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation. *Microporous and Mesoporous Materials* 106, 219–228. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.02.053>
- Al-Salem, S.M., Yang, Y., Wang, J., Leeke, G.A., 2020. Pyro-oil and wax recovery from reclaimed plastic waste in a continuous auger pyrolysis reactor. *Energies (Basel)* 13, 2040. <https://doi.org/10.3390/EN13082040>
- Bedin, K.C., Martins, A.C., Cazetta, A.L., Pezoti, O., Almeida, V.C., 2016. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chemical Engineering Journal* 286, 476–484. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.10.099>

Cabernard, L., Pfister, S., Oberschelp, C., Hellweg, S., 2021. Growing environmental footprint of plastics driven by coal combustion. *Nature Sustainability* 2021 5:2 5, 139–148. <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00807-2>

Cansado, I.P. da P., Mourão, P.A.M., Nabais, J.M.V., Tita, B., Batista, T., Rocha, T., Borges, C., Matos, G., 2022. Use of dirty plastic waste as precursors for activated carbon production—A contribution to the circular economy. *Water and Environment Journal* 36, 96–104. <https://doi.org/10.1111/WEJ.12762>

Chao-Hsiung Wu, Ching-Yuan Chang, Jwo-Luen Hor, Shin-Min Shih, Leo-Wang Chen, Feng-Wen Chang, 1993. On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis kinetics. *Waste Management* 13, 221–235. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90046-Y](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90046-Y)

Chen, H., Wan, K., Zhang, Y., Wang, Y., 2021. Waste to wealth: Chemical recycling and chemical upcycling of waste plastics for a great future. *ChemSusChem* 14, 4123–4136. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202100652>

Chen, W., Gong, M., Li, K., Xia, M., Chen, Z., Xiao, H., Fang, Y., Chen, Y., Yang, H., Chen, H., 2020. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH. *Appl Energy* 278, 115730. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2020.115730>

Duranoğlu, D., Beker, Ü., 2012. Steam and KOH activated carbons from peach stones. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 34, 1004–1015. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.527910>

European Comission, n.d. A European Green Deal [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en (accessed 6.8.22).

Ge, C., Lian, D., Cui, S., Gao, J., Lu, J., 2019. Highly selective CO₂ capture on waste polyurethane foam-based activated carbon. *Processes* 7, 592. <https://doi.org/10.3390/PR7090592>

Ge, C., Song, J., Qin, Z., Wang, J., Fan, W., 2016. Polyurethane foam-based ultramicroporous carbons for CO₂ capture. *ACS Appl Mater Interfaces* 8, 18849–18859. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B04771>

Guo, T., Fan, Z., Du, Y., Xu, J., Kong, L., Pan, Y., Xiao, H., Xie, Q., 2021. Thermodynamics of CO₂ adsorption on cellulose-derived biochar prepared in ionic liquid. *Can J Chem Eng* 99, 1940–1961. <https://doi.org/10.1002/CJCE.23940>

Hoseinzadeh Hesas, R., Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N., 2015. Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO₂ or N₂ for CO₂ adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24, 196–205. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2014.09.029>

Idrees, M., Rangari, V., Jeelani, S., 2018. Sustainable packaging waste-derived activated carbon for carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization* 26, 380–387. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.05.016>

Jaafar, Y., Abdelouahed, L., Hage, R. el, Samrani, A. el, Taouk, B., 2022. Pyrolysis of common plastics and their mixtures to produce valuable petroleum-like products. *Polym Degrad Stab* 195, 109770. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2021.109770>

Kaur, B., Gupta, R.K., Bhunia, H., 2019a. Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO₂ capture: Breakthrough adsorption study. *Microporous and Mesoporous Materials* 282, 146–158. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.03.025>

Kaur, B., Singh, J., Gupta, R.K., Bhunia, H., 2019b. Porous carbons derived from polyethylene terephthalate (PET) waste for CO₂ capture studies. *J Environ Manage* 242, 68–80. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.04.077>

Kozyatnyk, I., Oesterle, P., Wurzer, C., Mašek, O., Jansson, S., 2021. Removal of contaminants of emerging concern from multicomponent systems using carbon dioxide activated biochar from lignocellulosic feedstocks. *Bioresour Technol* 340, 125561. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125561>

Leal Filho, W., Saari, U., Fedoruk, M., Iital, A., Moora, H., Klöga, M., Voronova, V., 2019. An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe. *J Clean Prod* 214, 550–558. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.12.256>

Li, Kunlin, Li, Kai, Wang, C., Ning, P., Sun, X., Song, X., Wang, Y., 2020. Preparation of polyacrylonitrile-based activated carbon fiber for CS₂ adsorption. *Research on Chemical Intermediates* 46, 3459–3476. <https://doi.org/10.1007/S11164-020-04156-1/FIGURES/11>

Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 41, 267–275. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8)

Martín-Lara, M.A., Piñar, A., Ligero, A., Blázquez, G., Calero, M., 2021. Characterization and Use of Char Produced from Pyrolysis of Post-Consumer Mixed Plastic Waste. *Water* 13, 1188. <https://doi.org/10.3390/W13091188>

Masry, M., Rossignol, S., Gardette, J.L., Therias, S., Bussière, P.O., Wong-Wah-Chung, P., 2021. Characteristics, fate, and impact of marine plastic debris exposed to sunlight: A review. *Mar Pollut Bull* 171, 112701. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112701>

Mofijur, M., Ahmed, S.F., Rahman, S.M.A., Arafat Siddiki, S.Y., Islam, A.B.M.S., Shahabuddin, M., Ong, H.C., Mahlia, T.M.I., Djavanroodi, F., Show, P.L., 2021. Source,

distribution and emerging threat of micro- and nanoplastics to marine organism and human health: Socio-economic impact and management strategies. *Environ Res* 195, 110857. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.110857>

Panahi, S., Sardarian, A.R., Esmaeilzadeh, F., Almoneef, M.M., Jedli, H., Mbarek, M., 2021. Experimental study of CO₂ adsorption using activated carbon. *Mater Res Express* 8, 065602. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AC05FE>

Park, S.J., Jung, W.Y., 2002. Effect of KOH activation on the formation of oxygen structure in activated carbons synthesized from polymeric precursor. *J Colloid Interface Sci* 250, 93–98. <https://doi.org/10.1006/JCIS.2002.8309>

Plastics Europe, 2021. Plastics - the Facts 2021 [WWW Document]. URL <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> (accessed 4.11.22).

Rashidi, N.A., Bokhari, A., Yusup, S., 2021. Evaluation of kinetics and mechanism properties of CO₂ adsorption onto the palm kernel shell activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 33967–33979. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-08823-Z>

Roncancio, R., Gore, J.P., 2021. CO₂ char gasification: A systematic review from 2014 to 2020. *Energy Conversion and Management: X* 10, 100060. <https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2020.100060>

Santos, B.P.S., Almeida, D., Marques, M. de F. V., Henriques, C.A., 2018. Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. *Fuel* 215, 515–521. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.11.104>

Shi, S., Liu, Y., 2021. Nitrogen-doped activated carbons derived from microalgae pyrolysis by-products by microwave/KOH activation for CO₂ adsorption. *Fuel* 306, 121762. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121762>

Singh, J., Bhunia, H., Basu, S., 2019. Adsorption of CO₂ on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios. *J Environ Manage* 250, 109457. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.109457>

Solis, M., Silveira, S., 2020. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Management* 105, 128–138. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2020.01.038>

Thiounn, T., Smith, R.C., 2020. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *Journal of Polymer Science* 58, 1347–1364. <https://doi.org/10.1002/POL.20190261>

Tseng, R.L., 2006. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. *J Colloid Interface Sci* 303, 494–502. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.08.024>

Wang, J., Liu, T.L., Huang, Q.X., Ma, Z.Y., Chi, Y., Yan, J.H., 2017. Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge. *Fuel Processing Technology* 162, 13–19. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.03.017>

Williams, P.T., Slaney, E., 2007. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resour Conserv Recycl* 51, 754–769. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2006.12.002>

Williams, P.T., Williams, E.A., 1998. Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy and Fuels* 13, 188–196. <https://doi.org/10.1021/EF980163X>

Wu, R., Ye, Q., Wu, K., Wang, L., Dai, H., 2021. Highly efficient CO₂ adsorption of corn kernel-derived porous carbon with abundant oxygen functional groups. *Journal of CO₂ Utilization* 51, 101620. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101620>

Yuan, X., Lee, J.G., Yun, H., Deng, S., Kim, Y.J., Lee, J.E., Kwak, S.K., Lee, K.B., 2020. Solving two environmental issues simultaneously: Waste polyethylene terephthalate plastic bottle-derived microporous carbons for capturing CO₂. *Chemical Engineering Journal* 397, 125350. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125350>

Zhang, R., Dai, Q., You, Z., Wang, H., Peng, C., 2018. Rheological performance of bio-char modified asphalt with different particle sizes. *Applied Sciences* 2018, Vol. 8, Page 1665 8, 1665. <https://doi.org/10.3390/APP8091665>

Zhang, Y., Ji, G., Chen, C., Wang, Y., Wang, W., Li, A., 2020. Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln. *Fuel Processing Technology* 206, 106455. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106455>

Zhang, Z., Xu, M., Wang, H., Li, Z., 2010. Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂ and ammonia. *Chemical Engineering Journal* 160, 571–577. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.03.070>

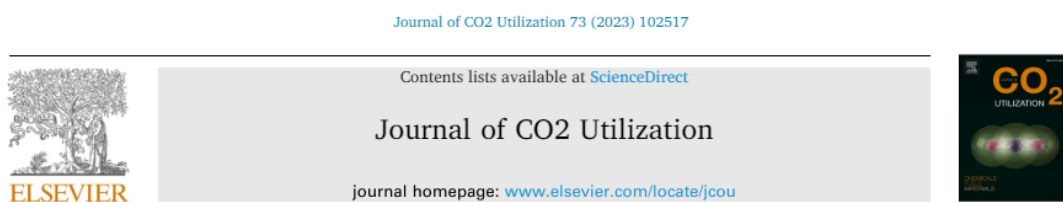
Zhao, S., Huang, B., Ye, X.P., Shu, X., Jia, X., 2014. Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement: A sustainable application of bio-fuel by-product. *Fuel* 133, 52–62. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.05.002>

3.2. Adsorción de CO₂ en lecho fijo sobre carbón activado procedente de la pirólisis de una mezcla de plásticos no reciclables procedentes de residuos urbanos reales.

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

ARTICULO 2. Ana Ligeró, Mónica Calero, M. Ángeles Martín-Lara, Gabriel Blázquez, Rafael R. Solís, Antonio Pérez, Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-recyclable plastic mixture from real urban residues. Journal of CO₂ Utilization, Volume 73, 2023, 102517, ISSN 2212-9820, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102517>.

Categoría	Cuartil
Chemical Engineering (miscellaneous)	Q1
Process Chemistry and Technology	Q1
Waste Management and Disposal	Q1



Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-recyclable plastic mixture from real urban residues

Ana Ligeró^{*}, Mónica Calero, M. Ángeles Martín-Lara, Gabriel Blázquez, Rafael R. Solís^{*}, Antonio Pérez

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18074 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Char
Plastic
Pyrolysis
CO₂
Adsorption
Fixed-bed
ANFIS

ABSTRACT

The potential use of activated char obtained from the pyrolysis of a mixture of non-recyclable plastics for the adsorption of CO₂ in fixed-bed columns has been explored. The rejected fraction of plastics collected in a municipal solid treatment plant was pyrolyzed and the resulting char residue was activated to develop a porous carbonaceous material. The dynamic behavior of CO₂ adsorption was assessed by the breakthrough curves obtained in continuous column tests. Among all the available models, the curves were successfully fitted to the dose-response model. The effect of adsorption temperature (15–45 °C), the inlet CO₂ concentration (10–40 %, vol.), and the adsorbent length of the bed (loadings, 1–2 g) on the efficiency of the process was evaluated by the surface response methodology applying an adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). A temperature rise exerted a negative effect on the adsorption capacity due to the physisorption properties of the process, the fed CO₂ concentration displayed a positive effect and the fixed-bed length did not play a remarkable influence.

BREVE RESUMEN DEL CAPÍTULO

Tras la elección de la mejor alternativa de activación (ver subcapítulo 3.1), en este subcapítulo se procedió a evaluar la capacidad de adsorción de CO_2 del char activado en una columna de adsorción a escala laboratorio, con la finalidad de explorar su uso para la depuración de corrientes de biogás para la obtención de biometano, con el posible uso como combustible vehicular, cerrando el ciclo del carbón y contribuyendo a la economía circular del plástico.

Para ello se hizo un montaje de una columna de adsorción a escala laboratorio de 10 cm de largo y 1 cm de diámetro interno, provista de una camisa para mantener las condiciones de temperatura durante el proceso de adsorción. Primeramente, se evaluó el rendimiento de la columna a unas condiciones de relleno de 1 g, temperatura de adsorción 15°C y concentración de CO_2 a la entrada de un 10 % usando el char sin activar y el char activado elegido como mejor alternativa, KOH-2:1-760 $^\circ\text{C}$. Los resultados mostraron que, con el char activado, se alcanzaba el punto de ruptura de la columna a 33 s con un tiempo de saturación a 183 s, reteniéndose 27,4 mg/g de CO_2 lo que supone que se eliminó un 26,1 % . Estos resultados suponen una mejora frente al uso del char sin activar donde los datos obtenidos fueron de un tiempo de ruptura casi inexistente, una temperatura de saturación de 83 s, 6,2 mg/g de CO_2 adsorbido y una eliminación de 7,3 %. Posteriormente se ajustaron los datos experimentales a los modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Clark y dosis-respuesta, siendo el modelo de dosis respuesta el que mejor se ajustó con un valor de R^2 de 0,994.

El ajuste al modelo de dosis respuesta se analizó más en profundidad variando las condiciones de operación de la columna, masa de relleno (1, 1,5 y 2 g), temperatura de adsorción (15, 30 y 45°C) y concentración de CO_2 en la corriente de entrada (10, 25 y 40 %). Se observó que el aumento de la temperatura a una concentración de entrada y una altura de relleno dada disminuye el rendimiento del proceso de adsorción, debido en parte a la naturaleza exotérmica y confirmando la naturaleza de fisisorción del proceso. Por otro lado, un aumento de la concentración de CO_2 a la entrada favorece el proceso de adsorción, a una temperatura y masa de relleno dada, por el hecho de que la probabilidad de que se produzcan más interacciones entre adsorbato y adsorbente aumenta. La influencia de la altura de relleno fue la esperada, siendo mayor los tiempos de ruptura a mayor masa de relleno sin que las curvas de ruptura variaran en forma. En todos los casos los resultados experimentales se ajustaban al modelo de dosis-repuesta con valores de R^2 superiores a 0,98.

Finalmente, para determinar las mejores condiciones de operación de la columna para un mayor rendimiento en la adsorción de CO_2 se llevó a cabo un diseño experimental, variando las condiciones de masa de relleno (1, 1,5 y 2 g), temperatura de adsorción (15, 30 y 45°C) y concentración de CO_2 en la corriente de entrada (10, 25 y 40 %). Mediante el estudio estadístico a través de modelos neuro-borrosos, ANFIS, para dos niveles, alto y bajo y para las tres variables, se establecieron las condiciones de operación óptimas en base a la cantidad adsorbida (q_{CO_2}) y al porcentaje de eliminación (R) de CO_2 . Se consideró un nivel medio extra para las variables que más afectaban al proceso,

temperatura de adsorción y concentración de CO_2 en la corriente de entrada. Los mejores resultados se obtuvieron para el nivel medio en la temperatura de adsorción para la capacidad de adsorción (q_{CO_2}) y el nivel medio en la concentración de entrada de CO_2 para el porcentaje de eliminación (R). En todos los casos los valores de error relativo fueron inferiores al 5 % y la bondad del modelo de ajuste, R^2 , fue de 0,983 y 0,969 para q_{CO_2} y R respectivamente.

Las gráficas de modelado obtenidas corroboran que, a menores temperaturas de adsorción y mayor concentración de CO_2 en la corriente de entrada, mejores son los resultados q_{CO_2} y R. La influencia de la masa de relleno de la columna fue negativa obteniéndose mejores resultados de q_{CO_2} y R a menores alturas de relleno. Se determinó que las mejores variables de operación eran 1 g, 15 °C y 40 % de CO_2 , con un valor q_{CO_2} de 78,59 mg/g y R de 25,13 %.

A continuación, se incluye la versión del artículo completo publicada en la revista.

Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-recyclable plastic mixture from real urban residues

Ana Ligeró*, Mónica Calero, M^a Ángeles Martín-Lara, Gabriel Blázquez, Rafael R. Solís*, Antonio Pérez

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18074 Granada, Spain

*Correspondence to Ana Ligeró (aligeró@correo.ugr.es) and Rafael R. Solís (rafarsolis@ugr.es)

Abstract

The potential use of activated char obtained from the pyrolysis of a mixture of non-recyclable plastics for the adsorption of CO₂ in fixed-bed columns has been explored. The rejected fraction of plastics collected in a municipal solid treatment was pyrolyzed and the resulting char residue was activated to develop a porous carbonaceous material. The dynamic behavior of CO₂ adsorption was assessed by the breakthrough curves obtained in continuous column tests. Among all the available models, the curves were successfully fitted to the dose-response model. The effect of adsorption temperature (15-45 °C), the inlet CO₂ concentration (10-40 %, vol.), and the adsorbent length of the bed (loadings, 1-2 g) on the efficiency of the process was evaluated by the surface response methodology applying an adaptative neural fuzzy inference system (ANFIS). A temperature rise exerted a negative effect on the adsorption capacity due to the physisorption properties of the process, the fed CO₂ concentration displayed a positive effect and the fixed-bed length did not play a remarkable influence.

Keywords: char; plastic; pyrolysis; CO₂; adsorption; fixed-bed; ANFIS

1. INTRODUCTION

Plastic polymers have turned into an essential item in current society since they are ubiquitously present in almost all human activities such as packaging, construction, agriculture, transport, textiles, and healthcare, among others [1]. However, the management of plastic has become a worldwide issue that requires urgent attention due to the negative environmental impact associated with its unsustainability. The vast majority of plastic polymers are non-biodegradable, display a very short lifetime, are produced in vast volumes, and are bound to be landfilled [2].

Plastic waste possesses high potential as a hydrocarbon source for the chemical industry. Chemical recycling via pyrolysis is gaining attention for those plastic fractions that cannot be submitted to a mechanical recycling process, due to its complexity or lack of interest [3], addressing moreover the challenges of plastic waste management. This scheme also promotes the development of the circular economy, feeding the vast majority of the materials within the 'loop' instead of the exploitation of new natural resources. Chemical recycling entails the conversion of end-of-life plastics into lower molecular weight products that can potentially be used as a feedstock in the production of new petrochemicals or even new polymers [4]. The conversion process involves the chemical transformation of the polymer structure into lighter fractions by the lysis action of the temperature [5]; however, the use of solid catalysts during the process can potentiate the yield of lighter fractions or improve the efficiency of diesel fuel [6].

The char yield in the pyrolysis of plastics is estimated at around 1-10%, depending on the operational conditions [7], or the nature of the raw polymer [8]. Low temperatures and heating rates promote the formation of the char [9]. The char can be used as a fuel [10], an additive for epoxy composites with a previous functionalization [11,12], for asphalt binder [13], or as an adsorbent [14], with limited adsorption capacity. Upgraded properties have been reported for adsorption applications after activation of the char. Different activation methodologies based on physical or chemical agents have been applied to enhance the textural properties rising the surface area and microporosity [15] and boosting the adsorption capability of the activated char [16]. The resulting material has proved to be effective in the removal of heavy metals [17], aqueous organic pollutants [18,19], or gas purification [20,21].

The reduction in emissions of greenhouse gases is a paramount issue that must be addressed to reduce the consequences of climate change. Carbon capture and storage have been outlined as a plausible solution for the reduction of CO₂, especially the release after post-combustion. There are some technical solutions such as absorption, membranes, cryogenics, adsorption onto solid materials, and calcium looping cycle. Although the amine absorption process is industrially mature, the corrosive properties of amine, their environmental impact, and the regeneration of the amine are energy-demanding and force the implementation of complex installations resistant to corrosion [22]. In this sense, adsorption outstands as a competitive alternative. Diverse highly porous materials have been researched as potential candidates for CO₂ adsorption such as carbonaceous materials [23], zeolites [24,25], and metal-organic frameworks [26] which are the most widely investigated to date. Carbon materials display low density and limited adsorption

capacity which makes them less competitive than other more effective ones such as zeolites; however, their easy preparation, abundance, and low cost make them competitive at real large-scale applications. Moreover, the regeneration of the spent adsorbent after use, an aspect of paramount importance, can be carried out by temperature swing, pressure swing, or under vacuum conditions [27]. Furthermore, the combination of these strategies, i.e. temperature, and pressure, has been postulated as promising results [28].

This work provides a fixed-bed study of CO₂ adsorption using an activated char obtained from the pyrolysis of a rejected mixture of plastics not suitable for mechanical recycling. The residue of the pyrolysis, named char and poorly porous, was chemically activated with KOH to develop a microporous texture able to capture CO₂ by adsorption. In previous work, the effect of the preparation method on the characteristics and CO₂ adsorption capacity of the char from the pyrolysis of mixed plastic waste was studied [29]. The char was activated using physical and chemical methods and adsorption tests were performed by thermogravimetric analysis. The highest CO₂ adsorption capacity achieved was 62 mg CO₂ g⁻¹ using char activated with KOH and an operating temperature of 15 °C. This work provides a continuation of the study, providing an analysis of dynamic tests in a continuous fixed-bed column, paying attention to the analysis of the breakthrough curves of the activated char. The influence of operational variables affecting the continuous adsorption of CO₂ such as temperature, inlet CO₂ concentration, and length of the bed was explored. A design of experiments and a modeling analysis by an adaptative neuro-fuzzy inference system (ANFIS) was carried out to optimize the operational conditions that maximize the CO₂ adsorption capacity and the removal percentage.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Preparation and activation of the char

The char was generated during the thermal pyrolysis of a non-recyclable mixture of plastics from the rejected fraction of plastics collected in the municipal solid waste treatment plant located in Alhendín, Granada (Spain). This plastic residue was composed of polypropylene (PP), polystyrene (PS), as high impact PS (HIPS) and expanded PS (EPS), and film, mainly made of polypropylene and polyethylene. The plastics were classified by polymer families leading to the following composition (mass percentages): PP (55%), HIPS (8.6%), EPS (10.1%), and Film, (27.7%). The mixture was crushed to a particle size lower than 1 mm.

The crushed mixture was submitted to pyrolysis in a tubular furnace under an N₂ flow (50 L h⁻¹) for 90 min, with an initial heating rate of 50 °C min⁻¹ and a holding temperature of 500 °C. After, the residue solid obtained (approx. 6.2% of initial mass) was ground. The obtained char was chemically activated with KOH based on previous work [29]. For the activation process, 5 g of char was mixed with KOH at char: KOH ratio of 2:1. The resulting mixture was heated under an N₂ atmosphere (200 mL min⁻¹) to 300 °C, at a rate of 10 °C min⁻¹. The temperature was kept for 1 h at 300 °C leading to the melting of the KOH. Next, the temperature was risen to 760 °C (heating rate, 10 °C

min⁻¹) and kept for h. Finally, the sample was cooled down to room temperature. The resulting material was washed with HCl 1M and water, dried (120 °C, overnight), grounded, and sieved to 250 µm.

Table 1 shows the main physicochemical characteristics of the char and the activated material in terms of proximate analysis, elemental composition, and textural properties.

Table 1. Characterization properties of the char before and after activation [29]

Technique	Parameter	Char	Activated char (AC)
Elemental analysis	N (%)	0.86	0.72
	C (%)	35.62	28.76
	H (%)	2.23	0.86
	O (%)*	15.08	3.98
Proximate analysis	Moisture (%)	3.10	2.48
	Volatile (%)	27.89	11.89
	Ash (%)	46.21	66.01
	Fixed carbon (%)	22.81	19.62
Textural analysis	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	14.7	487.0
	S _{MP} (m ² g ⁻¹)	0.8	414.2
	V _T (cm ³ g ⁻¹)	0.025	0.300
	V _{MP} (cm ³ g ⁻¹)	-	0.180
	V _{MP} /V _T (%)	-	60.0

*Obtained as difference including ash. S_{BET}: total specific surface area by BET method; S_{MP}: micropore surface area; V_T: total pore volume; V_{MP}: micropore volume.

2.2. Breakthrough adsorption curves of CO₂

The fixed-bed adsorption tests of CO₂ were carried out in a glass column of 10 cm in length and 1.0 cm internal diameter. The temperature was controlled by the use of a cooler circulating through the annular space of the column. Glass balls were placed at both ends of the column to avoid sample fluidization. The activated carbon sample was loaded within 1-2 g and a mixture of N₂ and CO₂ (100 mL min⁻¹) at a desired concentration was passed through the column. The concentration of CO₂ leaving the column was continuously monitored with an infrared CO₂ sensor (NDIR Edinburgh Instruments Ltd.). The breakthrough curves were depicted as the temporal concentration at the outlet (C_t) normalized to the inlet (C₀), i.e. C_t/C₀.

The CO₂ adsorption capacity was determined as the area below the removed CO₂, that means the 1-C_t/C₀ curve, from the initial time until the saturation time (t_{sat}), defined this as the time in which C_t/C₀=0.95 [30]:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{\vartheta C_0 \int_0^{t_{\text{sat}}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{m_{\text{AC}}} \quad (1)$$

where ϑ (L s^{-1}) means the volumetric flow rate, C_0 (mol L^{-1}) is the inlet CO_2 concentration and m_{AC} (g) stands for the loaded mass of adsorbent in the column.

The removal capacity (R) was calculated as the amount of CO_2 retained in the column concerning the total fed CO_2 :

$$R = \frac{q_{\text{CO}_2} m_{\text{AC}}}{\vartheta C_0 t_{\text{sat}}} = \frac{\int_0^{t_{\text{sat}}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{t_{\text{sat}}} \quad (2)$$

The breakthrough curves were fitted to classical breakthrough curves for fixed-bed adsorption. The Thomas model has been deeply used for the estimation of the adsorption capacity and the rate constant [31]. It assumes that the plug flow takes place in the fixed bed, that the external and internal diffusion limitations are negligible and that the adsorption process is described by a second-order reaction kinetics, leading to the following expression for the normalized temporal evolution of the outlet concentration (C_t/C_0):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_T C_0 \left(\frac{q_0 m}{\vartheta C_0} - t\right)\right)} \quad (3)$$

where k_T ($\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) stands for the Thomas rate constant; q_0 (mg g^{-1}) is equilibrium adsorption capacity; m (g) is the mass of the adsorbent in the column; and ϑ (L s^{-1}) the inlet flow rate.

The Yoon–Nelson model considers that the rate of decrease in the probability of adsorption for each molecule is proportional to the probability of adsorption and the probability of breakthrough, leading to the equation [32]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{\text{YN}}(\tau - t))} \quad (4)$$

where k_{YN} (s^{-1}) is the Yoon–Nelson rate constant independent of time and τ (s) is the time required to reach 50% breakthrough.

The Bohart–Adams model proposes that the adsorption reaction is not instantaneous and that the rate of the reaction is proportional to the residual adsorption capacity of the adsorbent and the concentration of the adsorbate [33]. The equation to describe the temporal evolution of adsorbate concentration is:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_{\text{BA}} C_0 \left(\frac{a_0 x}{u C_0} - t\right)\right)} \quad (5)$$

where k_{BA} ($\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) is the Bohart–Adams rate constant; a_0 (mg L^{-1}) is the initially available adsorption capacity of the adsorbent; x (cm) is the bed height and u (cm s^{-1}) is the linear flow velocity.

The models of Thomas, Yoon-Nelson, and Bohart–Adams are equivalent in terms of their mathematical expressions. Thus, the terms $k_{BA}C_0$, $k_T C_0$, and k_{YN} have the identical dimension of reciprocal time (min^{-1}) leading to the following relationships [34]:

$$k_T C_0 = k_{YN} = k_{BA} C_0 \quad (6)$$

$$\tau = \frac{q_0 m}{\vartheta C_0} = \frac{a_0 x}{u C_0} \quad (7)$$

As a consequence, from a mathematical point of view, the breakthrough curves are coincident and only the parameter values defined by the initial adsorbate concentration differ in each model.

The Clark model is based on the mass-transfer concept in combination with the Freundlich isotherm, describing the plug-flow behavior in a fixed-bed column [35]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + A \exp(-rt))^{\frac{1}{n-1}}} \quad (8)$$

where A (dimensionless) and r (s^{-1}) is the Clark model constants, and n (dimensionless) is the Freundlich constant which represents a measure of adsorption intensity.

The dose-response model is another example of a simplified model that fits better the breakthrough curves at low and high times as it provides an asymmetric prediction [36]:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + (k_{DR} t)^\alpha} \quad (9)$$

where α (dimensionless) and k_{DR} (s^{-1}) are the dose-response parameter. The dose-response model represents a sigmoidal curve only when the parameter α is more than unity ($\alpha > 1$) and decides the slope of the regression function. Thus, the breakthrough curve becomes more symmetric with the increase in α . The constant k_{DR} is related to the throughput volume that produces a half-maximum response.

2.3. Optimization by experimental design and ANFIS Model

A three-level centered composite design (CCD) was carried out by selecting three variables: temperature (15, 30, and 45 °C), CO_2 inlet concentration (10, 25, and 40 %, vol. obtained with mixtures of CO_2 and N_2), and activated carbon amount in the bed (1.0, 1.5 and 2.0 g). **Table 2** shows the conditions of all the experiments taken.

Table 2. Experimental conditions of the CCD

Exp. n°	C_0 (% CO_2 , vol.)	T (°C)	m_{AC} (g)
1	40	45	2.0
2	40	45	1.0
3	40	15	2.0
4	40	15	1.0

Exp. n°	C ₀ (% CO ₂ , vol.)	T (°C)	m _{AC} (g)
5	40	30	1.5
6	10	45	1.0
7	10	15	2.0
8	10	15	1.0
9	10	45	2.0
10	10	30	1.5
11	25	30	1.5
12	25	45	1.5
13	25	15	1.5
14	25	30	2.0
15	25	30	1.0
16	25	30	1.5

The operating conditions were optimized by the surface response methodology considering an adaptative neuro-fuzzy inference system (ANFIS) selecting two response variables, the CO₂ adsorption capacity (q_{CO2}) and the percentage removed (R). The neuro-fuzzy model combines the advantages of fuzzy logic systems and neural networks for the prediction of responses by non-linear fitting [37,38]. It establishes a point as the central operating conditions and around it, a series of points within the maximum and minimum operating conditions. It is based on an equation with independent variables, the use of the rules, a constant, and a Gaussian dependency equation. The ANFIS equation is a mathematical expression that predicts the behavior of the response variable (Y) as a function of the independent variable [39]:

$$Y = \frac{\sum_{l=1}^{16} a_l F R_l}{\sum_{l=1}^{16} F R_l} \quad (10)$$

where a_l represents the constant parameters, one per variable and level. Furthermore, each $F \cdot R_l$ is the combination of levels (low, medium, and high) for each independent variable. The $F \cdot R_l$ term is a function of Gaussian function (μ) for the three independent variables (X_i) with three levels (low, medium, and high), which are defined as follows:

$$\mu_{\text{low}} = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{X - X_{\text{low}}}{L}\right)^2\right) \quad (11)$$

$$\mu_{\text{medium}} = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{X - X_{\text{medium}}}{L}\right)^2\right) \quad (12)$$

$$\mu_{\text{high}} = \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{X - X_{\text{high}}}{L}\right)^2\right) \quad (13)$$

where L is the width of the associated Gaussian function distribution, and X_i is the value of each independent variable at the considered level.

The ANFIS model estimates the response variable with the following equation:

$$Y = \frac{a_1FR_1 + \dots + a_{16}FR_{12}}{FR_1 + \dots + FR_{12}} \quad (14)$$

The calculations were conducted by using software with ANFIS calculation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Modeling the breakthrough curves

The breakthrough curve of the CO₂ adsorption of the char before and after activation with KOH is depicted in **Figure 1**. As it is illustrated, the native char immediately described the rise of the breakthrough curve from the beginning of the experiment, with a saturation time of 83 s, poorly retaining 6.2 mg CO₂ g⁻¹ and removing 7.3 %. The activated char improved these results by delaying the appearance of CO₂ until 33 s, the saturation time appeared at 183 s, retaining 27.4 mg CO₂ g⁻¹ and removing 26.1 %.

The experimental data were fitted to Yoon-Nelson, Clark, and dose-response equations. The data were adjusted by non-linear regression techniques, using the adjusted determination coefficient (Adj. R²) as the parameter to quantify the accuracy of the adjustment. **Figure 1** provides an example for the comparison of model suitability for the modeling of the breakthrough curves of CO₂ adsorption. Moreover, **Table 2** provides the fitting results for the adjustment of Yoon-Nelson, Clark, and dose-response models. As can be appreciated, the model that best describes the evolution of the experimental data is the dose-response model. The Yoon-Nelson model lacks confidence at low at high times of the curve. Although the Clark model fits well with the initial rise of the curve, at high times an important deviation is observed. The dose-response model due to the ability to describe asymmetric curves can predict with low error both parts of the curve. Recently, some modifications of classical equations such as the Yoon-Nelson family [40] and Clark model [41] have been improved based on the fractal-like strategy in which the adsorption rate constant is considered time-dependent, enhancing considerably the fitting results. Nonetheless, this improvement in the fitting entails higher mathematical complexity, as one extra parameter in the equation is added. The dose-response model, a two-parameters, was selected based on the good ability to replicate the experimental curve. All the adsorption assays were fitted to this model and the results of the adjustments are shown in **Table 3**.

By contrast, as observed in **Table 2**, although the Thomas model does not reproduce the breakthrough curve very well, the adsorption capacity value predicted by the model is very similar to that obtained experimentally, 22.9 vs 27.4 mg g⁻¹ respectively. Similarly, the Yoon-Nelson constant that represents the time when C_t/C₀ is equal to 0.5 (τ = 73.80 s) coincides with that obtained experimentally, i.e. 63 s. Although in this study the dose-response is the model that best fits the whole shape of the breakthrough curve, Yoon-Nelson has been used to model the behavior of CO₂ over Zeolite 5A in fixed-bed column [42].

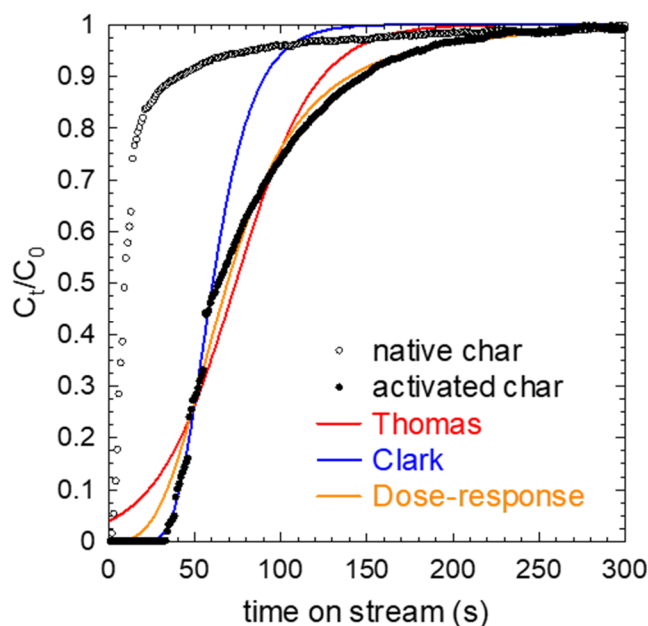


Figure 1. Modeling fitting to the experimental CO₂ adsorption breakthrough. Experimental conditions: $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=10\%$; $m_{AC}=1\text{ g}$.

3.2. Influence of the operational parameters

The influence of the three operational parameters, i.e. temperature, inlet CO₂ concentration, and fixed-bed length, which affect the process, is represented in **Figure 2**. In addition, **Table 3** shows the experimental results obtained in terms of q_{CO_2} and R and the fitting parameters to the dose-response model.

Either temperature or the inlet CO₂ concentration affected the shape and breakthrough time of the adsorbent, see **Figure 2**. At a fixed inlet CO₂ concentration and adsorbent mass, a temperature rise favors mass transfer, and, consequently, the concentration profile becomes steeper and the mass-transfer zone becomes narrower [43]. The adsorption capacity decreased with a temperature rise due to the exothermic nature of CO₂ adsorption [43,44]. Moreover, the CO₂ molecular diffusion increases with the temperature rise [45]. This fact provides evidence of the physisorption nature of the process [46], in which CO₂ and the functional groups of the activated char are weakened with temperature, and prone to be desorbed [47]. On the other side, if the temperature is kept constant and the inlet CO₂ increases, the CO₂ capacity considerably increases. This positive effect exerted by inlet CO₂ concentration is linked to a greater probability of several CO₂ molecules interacting with the active points of the adsorbent. Furthermore, the CO₂ concentration gradient is greater and consequently, the resistance to mass transfer is lowered [46,48]. This opposite effect of temperature and inlet CO₂ concentration is easily verified in extreme conditions. Fixing $m_{AC}=1\text{ g}$ for the fixed bed, the conditions with the best adsorption capacity were 40% CO₂ and 15 °C (78.59 mg CO₂ g⁻¹). On the contrary, the worst capacity was recorded at 10% CO₂ and 45 °C (19.07 mg CO₂ g⁻¹). This antagonism effect has also been reported in the CO₂ adsorption onto activated carbon from biomass origin [49].

Table 2. Modeling fitting data results of CO₂ adsorption breakthrough. *Experimental conditions: T=15 °C, C₀=10%; m_{AC}=1 g.*

Model	Parameter	Value
Thomas	k_T (mL mg ⁻¹ s ⁻¹)	0.2329
	q_0 (mg g ⁻¹)	22.9
	Adj. R ²	0.974
Yoon-Nelson	k_{YN} (s ⁻¹)	0.0434
	τ (s)	73.8
	Adj. R ²	0.974
Bohart-Adams	k_{BA} (mL mg ⁻¹ s ⁻¹)	0.2329
	a_0 (mg L ⁻¹)	4515
	Adj. R ²	0.974
Clark	A	0.0489
	r (s ⁻¹)	0.0619
	N	10.017
	Adj. R ²	0.927
Dose-response	k_{DR} (s ⁻¹)	0.0145
	α	30.939
	Adj. R ²	0.994

The length of the fixed bed, represented by the adsorbent mass, as expected was translated in longer rupture times with no significant changes in the shape of the sigmoidal breakthrough curves, see **Figure 2C**. The CO₂ capacity was within the same order, i.e. with 10% of inlet CO₂ and 15 °C, the adsorption capacities were 22.92 and 27.41 mg CO₂ g⁻¹ for 1 and 2 g of adsorbent, respectively.

Table 3. Breakthrough parameters of the fixed-bed CO₂ adsorption and fitting to the dose-response model

Exp. n°	Experimental conditions			Response variables			Fitting parameters to the Dose-response model		
	C ₀ (% CO ₂)	T (°C)	m _{AC} (g)	q _{total} (mg CO ₂)	q _{CO2} (mg CO ₂ g ⁻¹)	R (%)	k _{DR} (s ⁻¹)	A	Adj. R ²
1	40	45	2.0	78.62	39.31	14.98	0.0195	95.260	0.990
2	40	45	1.0	63.13	63.13	16.60	0.0257	73.055	0.984
3	40	15	2.0	126.10	63.05	22.75	0.0119	86.039	0.990

Exp. n°	Experimental conditions			Response variables			Fitting parameters to the Dose-response model		
	C ₀ (% CO ₂)	T (°C)	m _{AC} (g)	q _{total} (mg CO ₂)	q _{CO2} (mg CO ₂ g ⁻¹)	R (%)	k _{DR} (s ⁻¹)	A	Adj. R ²
4	40	15	1.0	78.59	78,59	25.13	0.0197	58.572	0.985
5	40	30	1.5	77.89	51.93	27.65	0.0192	92.035	0.986
6	10	45	1.0	19.07	19.07	15.85	0.0260	51.296	0.989
7	10	15	2.0	45.84	22.92	32.13	0.0080	51.954	0.991
8	10	15	1.0	27.41	27.41	26.15	0.0145	30.939	0.994
9	10	45	2.0	25.22	12.61	21.71	0.0152	58.503	0.991
10	10	30	1.5	25.02	16.68	25.02	0.0152	61.322	0.983
11	25	30	1.5	72.39	48.26	29.52	0.0166	58.160	0.986
12	25	45	1.5	71.08	35.54	21.66	0.0193	45.897	0.983
13	25	15	1.5	75.40	50.27	28.76	0.0122	69.175	0.989
14	25	30	2.0	71.98	35.99	25.76	0.0130	90.300	0.990
15	25	30	1.0	39.65	39.65	34.55	0.0216	46.006	0.992
16	25	30	1.5	57.78	38.52	25.26	0.0163	65.760	0.989

Several researchers have indicated similar behaviors in the study of the operating parameters in the adsorption of CO₂ with different adsorbent materials, using a fixed bed column. An increase in temperature produces a decrease in the adsorption forces and promotes desorption. Biochar obtained from marine algae activated with KOH was proved effective for the adsorption of CO₂, leading to an adsorption capacity decrease from 1.05 to 0.45 mmol g⁻¹ (46.2 to 19.8 mg g⁻¹) for sargassum-activated chars and 0.52 to 0.37 mmol g⁻¹ (22.9 to 16.3 mg g⁻¹) for *Enteromorpha* activated chars when the temperature increased from 25 to 100 °C [50]. Besides, this study reports that the adsorption capacities increased with the rise of the initial CO₂ concentration from 3 to 18%, varying from 0.23 to 1.08 mmol g⁻¹ (10.1 to 47.5 mg g⁻¹) and from 0.13 to 0.56 mmol g⁻¹ (5.7 to 24.6 mg g⁻¹) for the activated carbons prepared with sargassum and *Enteromorpha*, respectively. This effect is associated with the higher mass transfer rate as the inlet CO₂ concentration rises. Another example of operating variables study during the adsorption of CO₂ in a fixed-bed column is represented by the use of natural yellow tuff [51]. The adsorption capacity was reported to decrease the temperature because, although with a temperature increase more energy is transmitted to the CO₂ molecules in the gas phase, making diffusion faster, the more excited CO₂ molecules are less likely to be trapped by the solid and the adsorbed CO₂ can escape from the attractive forces exerted by the adsorbent surface. The natural tuff led to, for example, for an initial concentration of 10% CO₂, the adsorption capacity within 0.561 mmol g⁻¹ at 25 °C (24.7 mg g⁻¹) to a value of 0.124 mmol g⁻¹ at 150 °C (5.45 mg g⁻¹). The use of biochar obtained after hydrothermal carbonization of pineapple peel waste was found to be affected negatively

by temperature in the capacity in a fixed-bed column, decreasing from 2.04 mmol g^{-1} (89.8 mg g^{-1}) to 1.25 mmol g^{-1} (55.0 mg g^{-1}) when the temperature raised from 30 to 70°C [52]. At higher temperatures, the adsorption equilibrium was reached faster due to the accelerated diffusion of CO_2 molecules in the pores of the adsorbent. Furthermore, as the temperature increased, the breakthrough times were found to decrease, indicating that the process was exothermic. In addition, the authors reported that as the initial concentration of CO_2 increased, the adsorption capacity increased, although the breakthrough and saturation times were shortened [52]. The effect of the feeding flow rate was also assessed, obtaining that with an increment of the flow rate from 30 to 70 mL min^{-1} , the adsorption capacity decreased from 2.04 to 1.55 mmol g^{-1} (89.8 to 68.2 mg g^{-1}) also reducing the breakthrough time from 6 to 2 min. At higher flow rates, shorter breakthrough times occur because of the retention and contact time between the gas molecules and the adsorbent surface, which were reduced [52]. A similar effect of the flow rate and temperature has also been obtained using other very different materials such as a molecular sieve (MS) and silica gel type-III [53] which suggest that the effect of the operating variables is related to the properties of CO_2 rather than the material used.

To assess the competitiveness of the prepared material, the adsorption capacity has been compared to other similar materials typically used for CO_2 capture and storage. The maximum value of $1.79 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$ (40% inlet CO_2 , 15°C , 1 g material) was compared to other studies, including other remarkable carbonaceous materials, zeolites, and metal-organic frameworks (MOFs). Carbonaceous materials display a moderate CO_2 adsorption capacity, some modified graphene-based materials being the most promising in this group. Zeolites generally outstand as the most effective adsorbents, with uptakes over $3 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$. Metal-organic frameworks can be also very competitive if conveniently designed. However, regarding zeolites and especially in the case of the MOFs, their use at large-scale implies an important increase in the costs. The activated carbon prepared from the char pyrolysis of the plastic mixture displayed a similar CO_2 adsorption capacity if compared to commercial formulas, which confirms the suitability of the valorization of this char residue for the preparation of a competitive adsorbent.

3.3. Surface response curves by ANFIS model

The ANFIS model was applied to analyze the behavior of the operational parameters and explore the optimum conditions to maximize the CO_2 adsorption capacity and the removal percentage (R). The fitting constants of the ANFIS model are shown in **Table 5**, the parameters of the model regarding Eqs. 10 to 14 in **Table 6**, the accuracy is summarized in **Table 7** and the surface response generated is illustrated in **Figure 3**.

The ANFIS model applied was selected for two levels, high and low, for the three variables (% CO_2 , temperature, and adsorbent mass). An extra level, medium, was only added to one of the three variables due to the number of experiments conducted. The additional medium level was considered for the variables that affect the most response, i.e. inlet CO_2 concentration and temperature. Thus, as shown in **Table 3** the best fitting

results were acquired with the medium level in the temperature for the adsorption capacity and in the inlet CO_2 concentration for the removal as a response.

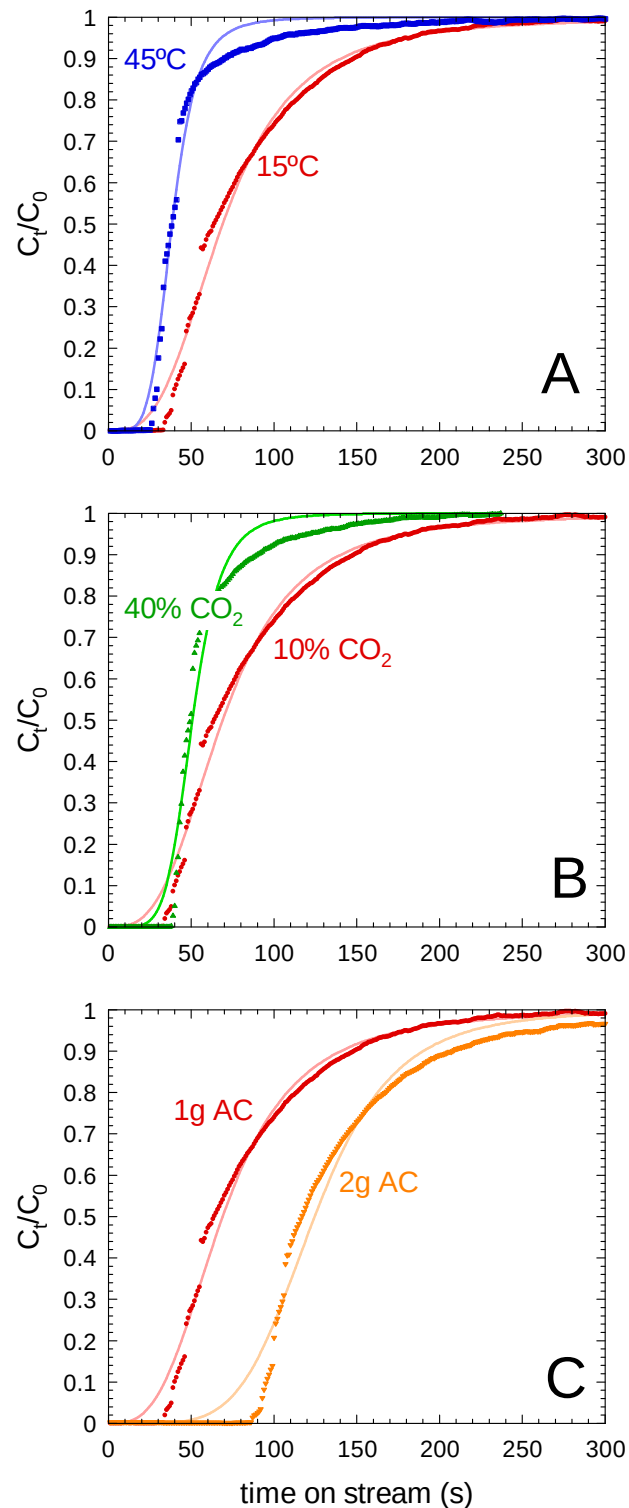


Figure 2. Breakthrough curves of CO_2 adsorption. (A) Effect temperature ($C_0=10\%$; $m_{AC}=1$ g). (B) Effect of the inlet CO_2 concentration ($T=15$ °C, $m_{AC}=1$ g). (C) Effect of the bed height ($T=15$ °C, $C_0=10\%$). Lines: fitting to the dose-response model.

Table 4. Literature comparison of CO₂ uptake with carbon materials, zeolites, and MOFs

Material		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	T (K)	q_{CO_2} (mmol g^{-1})	Ref.
Carbon materials	Commercial GAC	954	0.48	298	1.66	[54]
	Commercial carbon nanotubes	394	0.91	298	1.57	[54]
	Graphene	620	0.71	298	2.28	[55]
	Graphene oxide	145	0.02	298	0.50	[56]
	Activated carbon from plastic char	487	0.30	298	1.79	This work
Zeolites	LTA	140	0.35	298	3.07	[57]
	Z4A	39	0.13	298	3.39	[58]
	5A	334	0.18	298	3.68	[59]
	HZSM-5	373	0.29	298	4.11	[60]
	13X	876	0.35	298	6.18	[61]
MOFs	HKUST-1	1466	0.60	298	4.16	[62]
	MIL-125	1510	0.68	298	2.18	[63]
	NH ₂ -MIL-125	1492	0.60	298	4.00	[63]
	UiO-66	1390	0.70	273	2.20	[64]
	NH ₂ -UiO-66	1258	0.51	298	3.15	[65]
	NH ₂ -MIL-53(Al)	400	1.03	296	1.88	[66]
	FJU-90	1572	0.65	298	4.60	[67]
	MIL-101(Cr)	2166	1.07	298	1.17	[68]
	ZIF-8	880	0.46	298	0.67	[59]

The total pressure of the system in all the cases is 1 bar.

Table 5. Fitting constants to ANFIS model for adsorption capacity and removal percentage modeling

Constant	q_{CO_2} (mg g ⁻¹)	R (%)
a₁	24.15	28.26
a₂	32.32	21.74
a₃	44.68	18.29
a₄	25.32	10.39
a₅	13.08	36.15
a₆	22.45	52.19
a₇	25.95	40.51
a₈	21.08	34.75
a₉	17.98	84.74
a₁₀	29.84	66.12
a₁₁	16.93	67.24
a₁₂	13.55	38.76

Table 6. Parameters of the ANFIS model for the q_{CO_2} and R modeling

Variable	Level	q_{CO_2}		R	
		X	L	X	L
Inlet CO ₂ (%, vol.)	Low	11.100	13.600	10.000	6.370
	Medium	-	-	25.000	6.369
	High	42.310	9.839	40.000	6.370
Temperature (°C)	Low	15.000	6.370	14.370	12.500
	Medium	30.000	6.370	-	-
	High	45.000	6.369	44.500	13.200
Adsorbent mass (g)	Low	0.874	0.213	0.874	0.233
	High	1.950	0.455	1.950	0.455

Table 6 shows the experimental and calculated values and the relative error values for each studied response variable in all the experiments conducted. In general, the error between the model and the experimental data is lower than 5%, and the Adj. R^2 for both responses, q_{CO_2} and R, were >0.9 . The adjusted R^2 value was used as a tool to assess the goodness of the fitting model, leading to 0.983 and 0.969 in the modeling of the adsorption capacity and the removal percentage, respectively.

Table 7. Accuracy of ANFIS modeling to the adsorption capacity and removal percentage

Exp. n°	q (mg g ⁻¹), Adj. R ² =0.983			R (%), Adj. R ² =0.969		
	q _{exp}	q _{calc}	q error (%)	R _{exp}	R _{calc}	R error (%)
1	39.31	39.59	0.73	14.98	15.29	2.11
2	63.13	63.22	0.15	16.60	16.61	0.09
3	63.05	63.26	0.34	22.75	22.59	0.68
4	78.59	78.63	0.06	25.13	25.12	0.01
5	51.93	51.37	1.08	27.65	28.01	1.30
6	19.07	19.07	0.03	15.85	15.85	0.04
7	22.92	22.63	1.23	32.13	31.86	0.84
8	27.41	27.40	0.02	26.15	26.13	0.07
9	12.61	12.29	2.53	21.71	22.58	4.02
10	16.68	17.30	3.74	25.02	25.89	3.51
11	48.26	41.38	14.24	29.52	26.50	10.20
12	35.54	34.59	2.66	21.66	20.37	5.94
13	50.27	49.44	1.64	28.76	29.10	1.20
14	35.99	41.46	15.20	25.76	26.31	2.15
15	39.65	39.91	0.68	34.55	34.49	0.15
16	38.52	41.38	7.44	25.26	26.50	4.94

Figure 3 corroborates that the higher the inlet CO₂ concentration and the lower the temperature, the adsorption capacity was maximized with no significant interaction between both variables. The presence of a maximum within the study range was appreciated at the highest adsorbate concentration and lowest temperature. The adsorbent loading in the column exerted a slightly negative effect, being the adsorbed capacity higher at the lower adsorbent load, i.e. the maximum CO₂ capacity was close to 80 mg g⁻¹ (40% CO₂, 15 °C, m_{AC}= 1 g). This inverse dependence between CO₂ concentration and temperature with a lack of an optimum in a wider range has been also reported with biochar from softwood bark as adsorbent [69], with no boundary definition of the maximum CO₂ adsorbed within the range of study, leading to a predicted value of around 16.5 mg g⁻¹ under C₀=40% and T=20 °C. Very similar capacity adsorption (q_{CO2}=78 mg g⁻¹) was reported under similar operating conditions (35% CO₂ inlet, T=25 °C) using as adsorbent biochar (white wood) after activation with KOH [70].

4. CONCLUSIONS

The char obtained as a residue in the chemical valorization of non-recyclable post-consumer plastics can be activated to develop an adsorbent with competitive properties for the adsorption of CO₂ in the gas phase. The adsorption process was studied in fixed-bed columns through the obtention of the breakthrough curves.

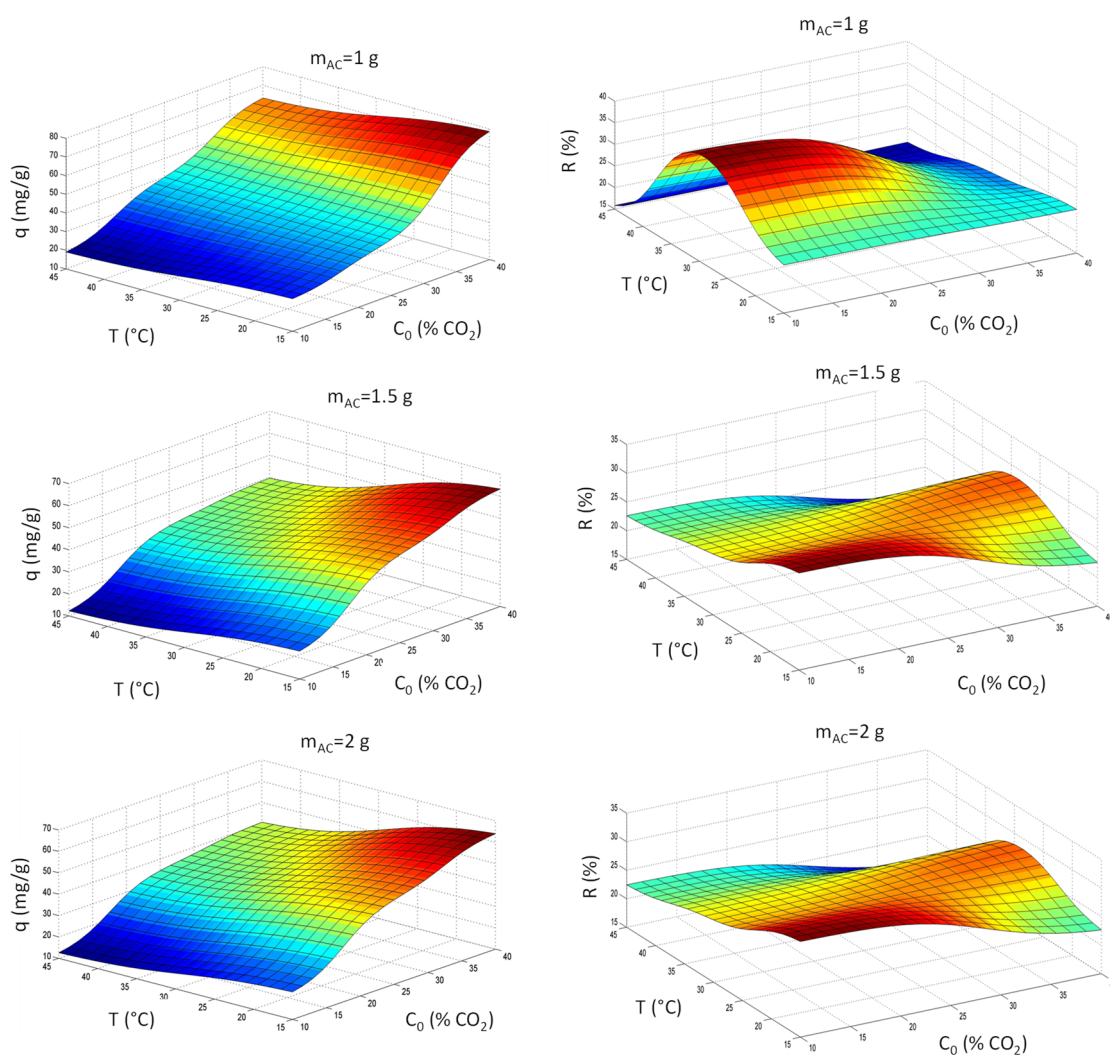


Figure 3. Predicted surface response curves by ANFIS model for the adsorption capacity (q) and removal (R).

The influence of inlet CO_2 concentration, temperature, and mass adsorbent in the bed was assessed, concluding that the two first are of paramount importance.

The best result of CO_2 uptake was 78 mg g^{-1} under the highest inlet CO_2 (40 %), the lowest temperature (15 °C), and moderate adsorbent load (1 g). The bed length displayed a minor influence. The ANFIS model was found as a useful tool to simulate the influence of the operational variables with a low deviation concerning the experimental data.

Acknowledgments

This work has received funding from the project PID2019-108826RB-I00/SRA (State Research Agency)/10.13039/501100011033 and the project B-RNM-78-UGR20 (FEDER/Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades).

References

- [1] A.M. Amadei, E. Sanyé-Mengual, S. Sala, Modeling the EU plastic footprint: Exploring data sources and littering potential, *Resour Conserv Recycl.* 178 (2022) 106086. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2021.106086>.
- [2] C.I. Idumah, I.C. Nwuzor, Novel trends in plastic waste management, *Applied Sciences.* 1 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-1468-2>.
- [3] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management.* 29 (2009) 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2009.06.004>.
- [4] O. Dogu, M. Pelucchi, R. Van de Vijver, P.H.M. Van Steenberge, D.R. D’hooge, A. Cuoci, M. Mehl, A. Frassoldati, T. Faravelli, K.M. Van Geem, The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions, *Prog Energy Combust Sci.* 84 (2021) 100901. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2020.100901>.
- [5] M.S. Qureshi, A. Oasmaa, H. Pihkola, I. Deviatkin, A. Tenhunen, J. Mannila, H. Minkinen, M. Pohjakallio, J. Laine-Ylijoki, Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges, *J Anal Appl Pyrolysis.* 152 (2020) 104804. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104804>.
- [6] R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburizaiza, M. Rehan, A.S. Nizami, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review, *Process Safety and Environmental Protection.* 102 (2016) 822–838. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.06.022>.
- [7] D.A. Wijesekara, P. Sargent, C.J. Ennis, D. Hughes, Prospects of using chars derived from mixed post waste plastic pyrolysis in civil engineering applications, *J Clean Prod.* 317 (2021) 128212. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128212>.
- [8] M.M. Harussani, S.M. Sapuan, U. Rashid, A. Khalina, R.A. Ilyas, Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic, *Science of The Total Environment.* 803 (2022) 149911. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149911>.
- [9] S.D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers Manag.* 115 (2016) 308–326. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.02.037>.
- [10] J. Jamradloedluk, C. Lertsatitthanakorn, Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Procedia Eng.* 69 (2014) 1437–1442. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2014.03.139>.
- [11] S. Lee, Y.T. Kim, K.-Y.A. Lin, J. Lee, Plastic-Waste-Derived Char as an Additive for Epoxy Composite, *Materials.* 16 (2023) 2602. <https://doi.org/10.3390/MA16072602>.

- [12] M. Sogancioglu, E. Yel, G. Ahmetli, Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars, *J Clean Prod.* 165 (2017) 369–381. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.07.157>.
- [13] A. Kumar, R. Choudhary, A. Kumar, Use of Char Derived from Waste Plastic Pyrolysis for Asphalt Binder Modification, in: *International Conference on Innovative Technologies for Clean and Sustainable Development*, Springer Science and Business Media B.V., 2021: pp. 337–356. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51485-3_23.
- [14] M.A. Martín-Lara, A. Piñar, A. Ligeró, G. Blázquez, M. Calero, Characterization and Use of Char Produced from Pyrolysis of Post-Consumer Mixed Plastic Waste, *Water (Basel)*. 13 (2021) 1188. <https://doi.org/10.3390/W13091188>.
- [15] I.P. da P. Cansado, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais, B. Tita, T. Batista, T. Rocha, C. Borges, G. Matos, Use of dirty plastic waste as precursors for activated carbon production—A contribution to the circular economy, *Water and Environment Journal*. 36 (2022) 96–104. <https://doi.org/10.1111/WEJ.12762>.
- [16] R. Bhattacharya, A review on production and application of activated carbon from discarded plastics in the context of ‘waste treats waste,’ *J Environ Manage.* 325 (2023) 116613. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.116613>.
- [17] R.R. Solís, M.Á. Martín-Lara, A. Ligeró, J. Balbís, G. Blázquez, M. Calero, Revalorizing a Pyrolytic Char Residue from Post-Consumer Plastics into Activated Carbon for the Adsorption of Lead in Water, *Applied Sciences*. 12 (2022) 8032. <https://doi.org/10.3390/APP12168032>.
- [18] C. Lai, H. He, W. Xie, S. Fan, H. Huang, Y. Wang, B. Huang, X. Pan, Adsorption and photochemical capacity on 17 α -ethinylestradiol by char produced in the thermo treatment process of plastic waste, *J Hazard Mater.* 423 (2022) 127066. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127066>.
- [19] P.J.M. Carrott, P.A.M. Mourão, M.M.L. Ribeiro Carrott, E.M. Gonçalves, Separating surface and solvent effects and the notion of critical adsorption energy in the adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Langmuir*. 21 (2005) 11863–11869. <https://doi.org/10.1021/LA0520886>.
- [20] S. Pérez-Huertas, M. Calero, A. Ligeró, A. Pérez, K. Terpiłowski, M.A. Martín-Lara, On the use of plastic precursors for preparation of activated carbons and their evaluation in CO₂ capture for biogas upgrading: a review, *Waste Management*. 161 (2023) 116–141. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2023.02.022>.
- [21] B. Kaur, R.K. Gupta, H. Bhunia, Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO₂ capture: Breakthrough adsorption study, *Microporous and Mesoporous Materials*. 282 (2019) 146–158. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.03.025>.

- [22] F. Raganati, F. Miccio, P. Ammendola, Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review, *Energy and Fuels*. 35 (2021) 12845–12868. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C01618>.
- [23] X. Gao, S. Yang, L. Hu, S. Cai, L. Wu, S. Kawi, Carbonaceous materials as adsorbents for CO₂ capture: synthesis and modification, *Carbon Capture Science & Technology*. 3 (2022) 100039. <https://doi.org/10.1016/J.CCST.2022.100039>.
- [24] S. Kumar, R. Srivastava, J. Koh, Utilization of zeolites as CO₂ capturing agents: Advances and future perspectives, *Journal of CO₂ Utilization*. 41 (2020) 101251. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.101251>.
- [25] V. Indira, K. Abhitha, A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus, *Energy Nexus*. 7 (2022) 100095. <https://doi.org/10.1016/J.NEXUS.2022.100095>.
- [26] Z. Li, P. Liu, C. Ou, X. Dong, Porous Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Adsorption and Separation at Low Pressure, *ACS Sustain Chem Eng*. 8 (2020) 15378–15404. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C05155>.
- [27] C. Dhoke, S. Cloete, S. Krishnamurthy, H. Seo, I. Luz, M. Soukri, Y. ki Park, R. Blom, S. Amini, A. Zaabout, Sorbents screening for post-combustion CO₂ capture via combined temperature and pressure swing adsorption, *Chemical Engineering Journal*. 380 (2020) 122201. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122201>.
- [28] C. Dhoke, A. Zaabout, S. Cloete, S. Amini, Review on reactor configurations for adsorption-based CO₂ capture, *Ind Eng Chem Res*. 60 (2021) 3779–3798. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.0C04547>.
- [29] A. Ligero, M. Calero, A. Pérez, R.R. Solís, M.J. Muñoz-Batista, M.Á. Martín-Lara, Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture, *Process Safety and Environmental Protection*. 173 (2023) 558–566. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2023.03.041>.
- [30] X. Wang, L. Chen, Q. Guo, Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*. 260 (2015) 573–581. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.08.107>.
- [31] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, *J Am Chem Soc*. 66 (1944) 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/JA01238A017>.
- [32] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *Am Ind Hyg Assoc J*. 45 (1984) 509–516. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>.
- [33] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J Am Chem Soc*. 42 (1920) 523–544. <https://doi.org/10.1021/JA01448A018>.

- [34] Q. Hu, Y. Xie, C. Feng, Z. Zhang, Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal*. 358 (2019) 1471–1478. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.10.165>.
- [35] R.M. Clark, Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems, *Environ Sci Technol*. 21 (1987) 573–580. <https://doi.org/10.1021/ES00160A008>.
- [36] Q. Hu, Y. Xie, Z. Zhang, Modification of breakthrough models in a continuous-flow fixed-bed column: Mathematical characteristics of breakthrough curves and rate profiles, *Sep Purif Technol*. 238 (2020) 116399. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116399>.
- [37] P.R. Souza, G.L. Dotto, N.P.G. Salau, Artificial neural network (ANN) and adaptive neuro-fuzzy interference system (ANFIS) modelling for nickel adsorption onto agro-wastes and commercial activated carbon, *J Environ Chem Eng*. 6 (2018) 7152–7160. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.11.013>.
- [38] J.S.R. Jang, ANFIS: Adaptive-Network-Based Fuzzy Inference System, *IEEE Trans Syst Man Cybern*. 23 (1993) 665–685. <https://doi.org/10.1109/21.256541>.
- [39] G. Blázquez, M.Á. Martín-Lara, I. Iáñez-Rodríguez, I. Morales, A. Pérez, M. Calero, Cobalt Biosorption in Fixed-Bed Column Using Greenhouse Crop Residue as Natural Sorbent, *Separations*. 9 (2022) 316. <https://doi.org/10.3390/SEPARATIONS9100316/S1>.
- [40] Q. Hu, Y. Xie, C. Feng, Z. Zhang, Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal*. 358 (2019) 1471–1478. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.10.165>.
- [41] Q. Hu, H. Liu, Z. Zhang, X. Pei, Development of fractal-like Clark model in a fixed-bed column, *Sep Purif Technol*. 251 (2020) 117396. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117396>.
- [42] A. Boonchuay, P. Worathanakul, The Diffusion Behavior of CO₂ Adsorption from a CO₂/N₂ Gas Mixture on Zeolite 5A in a Fixed-Bed Column, *Atmosphere* 13 (2022) 513. <https://doi.org/10.3390/ATMOS13040513>.
- [43] S. García, M. V. Gil, C.F. Martín, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 549–556. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.04.027>.
- [44] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Shamiri, N. Aghamohammadi, Modeling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon: Kinetic Analysis and Breakthrough Behavior, *Energy and Fuels* 29 (2015) 6565–6577. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.5B00653>.

- [45] S. Shi, Y. Liu, Nitrogen-doped activated carbons derived from microalgae pyrolysis by-products by microwave/KOH activation for CO₂ adsorption, *Fuel*. 306 (2021) 121762. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121762>.
- [46] Y.L. Tan, M.A. Islam, M. Asif, B.H. Hameed, Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed, *Energy*. 77 (2014) 926–931. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2014.09.079>.
- [47] C. Goel, H. Bhunia, P.K. Bajpai, Novel nitrogen enriched porous carbon adsorbents for CO₂ capture: Breakthrough adsorption study, *J Environ Chem Eng*. 4 (2016) 346–356. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.11.017>.
- [48] R.J. Hook, An Investigation of Some Sterically Hindered Amines as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds, *Ind Eng Chem Res*. 36 (1997) 1779–1790. <https://doi.org/10.1021/IE9605589>.
- [49] S. Shahkarami, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. Soltan, Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons, *J. Environ. Sci*. 34 (2015) 68–76. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2015.03.008>.
- [50] S. Ding, Y. Liu, Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars, *Fuel*. 260 (2020) 116382. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116382>.
- [51] P. Ammendola, F. Raganati, R. Chirone, F. Miccio, Fixed bed adsorption as affected by thermodynamics and kinetics: Yellow tuff for CO₂ capture, *Powder Technol*. 373 (2020) 446–458. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2020.06.075>.
- [52] M. Ibrahim, B.H. Hameed, A. Ouakouak, A.T. Mohd Din, Effect of Hydrothermal Carbonization Parameters and Performance of Carbon Dioxide Adsorption on Pineapple Peel Waste Biochar, *Chem Eng Technol*. 45 (2022) 1982–1989. <https://doi.org/10.1002/CEAT.202200089>.
- [53] M.K. Al Mesfer, M. Danish, M.I. Khan, I.H. Ali, M. Hasan, A. El Jery, Continuous Fixed Bed CO₂ Adsorption: Breakthrough, Column Efficiency, Mass Transfer Zone, *Processes*. 8 (2020) 1233. <https://doi.org/10.3390/PR8101233>.
- [54] C. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su, J.F. Hwang, Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites, *Energy and Fuels*. 22 (2008) 3050–3056. <https://doi.org/10.1021/EF8000086>.
- [55] Y. Tian, Y. Lin, T. Hagio, Y.H. Hu, Surface-microporous graphene for CO₂ adsorption, *Catal. Today*. 356 (2020) 514–518. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.06.002>.
- [56] A. Pruna, A.C. Cárcel, A. Benedito, E. Giménez, Effect of synthesis conditions on CO₂ capture of ethylenediamine-modified graphene aerogels, *Appl Surf Sci*. 487 (2019) 228–235. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.05.098>.

- [57] C. Chen, W.S. Ahn, CO₂ adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity, *Appl Surf Sci.* 311 (2014) 107–109. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.04.218>.
- [58] D. Panda, E.A. Kumar, S.K. Singh, Introducing mesoporosity in zeolite 4A bodies for Rapid CO₂ capture, *Journal of CO₂ Utilization.* 40 (2020) 101223. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.101223>.
- [59] F. Gao, Y. Li, Z. Bian, J. Hu, H. Liu, Dynamic hydrophobic hindrance effect of zeolite@zeolitic imidazolate framework composites for CO₂ capture in the presence of water, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 8091–8097. <https://doi.org/10.1039/C4TA06645F>.
- [60] H. Cheng, H. Song, S. Toan, B. Wang, K.A.M. Gasem, M. Fan, F. Cheng, Experimental investigation of CO₂ adsorption and desorption on multi-type amines loaded HZSM-5 zeolites, *Chemical Engineering Journal.* 406 (2021) 126882. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126882>.
- [61] C. Chen, D.W. Park, W.S. Ahn, CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite, *Appl Surf Sci.* 292 (2014) 63–67. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.11.064>.
- [62] C. Chen, B. Li, L. Zhou, Z. Xia, N. Feng, J. Ding, L. Wang, H. Wan, G. Guan, Synthesis of Hierarchically Structured Hybrid Materials by Controlled Self-Assembly of Metal-Organic Framework with Mesoporous Silica for CO₂ Adsorption, *ACS Appl Mater Interfaces.* 9 (2017) 23060–23071. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B08117>.
- [63] S.N. Kim, J. Kim, H.Y. Kim, H.Y. Cho, W.S. Ahn, Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125, *Catal Today.* 204 (2013) 85–93. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2012.08.014>.
- [64] C. Hon Lau, R. Babarao, M.R. Hill, A route to drastic increase of CO₂ uptake in Zr metal organic framework UiO-66, *Chemical Communications.* 49 (2013) 3634–3636. <https://doi.org/10.1039/C3CC40470F>.
- [65] H. Molavi, A. Eskandari, A. Shojaei, S.A. Mousavi, Enhancing CO₂/N₂ adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr), *Microporous and Mesoporous Materials.* 257 (2018) 193–201. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.08.043>.
- [66] H.R. Abid, Z.H. Rada, X. Duan, H. Sun, S. Wang, Enhanced CO₂ Adsorption and Selectivity of CO₂/N₂ on Amino-MIL-53(Al) Synthesized by Polar Co-solvents, *Energy & Fuels.* 32 (2017) 4502–4510. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B03240>.
- [67] Y. Ye, Z. Ma, R.B. Lin, R. Krishna, W. Zhou, Q. Lin, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, Pore Space Partition within a Metal-Organic Framework for Highly Efficient

C₂H₂/CO₂ Separation, J Am Chem Soc. 141 (2019) 4130–4136. <https://doi.org/10.1021/JACS.9B00232>.

[68] C. Chen, N. Feng, Q. Guo, Z. Li, X. Li, J. Ding, L. Wang, H. Wan, G. Guan, Template-directed fabrication of MIL-101(Cr)/mesoporous silica composite: Layer-packed structure and enhanced performance for CO₂ capture, J Colloid Interface Sci. 513 (2018) 891–902. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.12.014>.

[69] H. Bamdad, K. Hawboldt, S. MacQuarrie, S. Papari, Application of biochar for acid gas removal: experimental and statistical analysis using CO₂, Environmental Science and Pollution Research. 26 (2019) 10902–10915. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-04509-3>.

[70] S. Shahkarami, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. Soltan, Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons, Journal of Environmental Sciences. 34 (2015) 68–76. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2015.03.008>.

3.3. A la vanguardia de la valorización de residuos plásticos no reciclables: del carbón de pirólisis al carbón activado enriquecido con nitrógeno para la mejora del biogás de los vertederos

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

ARTICULO 3. Ana Ligero, Rafael R. Solís, Gabriel Blázquez, Mario J. Muñoz-Batista, Antonio Pérez, Mónica Calero, On the cutting-edge of non-recyclable plastic waste valorization: From pyrolysis char to nitrogen-enriched activated carbon for landfill biogas upgrading, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 12, Issue 2, 2024, 112265, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112265>.

Categoría	Cuartil
Chemical Engineering (miscellaneous)	Q1
Pollution	Q1
Process Chemistry and Technology	Q1
Waste Management and Disposal	Q1

Journal of Environmental Chemical Engineering 12 (2024) 112265



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



On the cutting-edge of non-recyclable plastic waste valorization: From pyrolysis char to nitrogen-enriched activated carbon for landfill biogas upgrading

Ana Ligero, Rafael R. Solís*, Gabriel Blázquez, Mario J. Muñoz-Batista, Antonio Pérez*, Mónica Calero

Department of Chemical Engineering, University of Granada, Granada 18074, Spain

ARTICLE INFO

Editor: Apostolos Giannis

Keywords:

Plastic
Pyrolysis
Char
Nitrogen
Biogas

ABSTRACT

The rejected fraction of post-consumer plastics collected by mechanical sorting is a source of chemical recycling by processes such as pyrolysis, promoting the circular economy. The char residue produced in this process has been valorized, reinforcing the introduction in the consumption chain, as an adsorbent aimed at the upgrading of a biogas stream. The char was activated with KOH ($496 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the surface of the material was enriched with nitrogen groups (6% wt. by XPS) to raise the CO_2 uptake. KOH and urea were used following different strategies, demonstrating that sequential activation and modification is the most efficient approach. Although the surface area was decreased after N insertion, i.e. from 497 to $389 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the CO_2 uptake was raised. Specifically, comparing the CO_2 uptake per micropore surface was considerably improved after urea functionalization (0.351 vs 0.235 mg m^{-2}). The selectivity was not considerably modified, but the isosteric adsorption heat of the urea-modified sample was higher than the bare one. The behavior in the dynamic tests was studied in fixed-bed column, assessing the effect of temperature, and inlet CO_2/CH_4 concentration, individually and in mixtures. There was no appreciated loss of performance in the adsorption-desorption cycles. The urea-modification in a two-pot synthesis process proved a better performance in dynamic tests if compared to the non-modified activated char. This work sheds insights into the feasibility of the recycling of plastic residues giving to new added-value materials such as functionalized carbonaceous adsorbents, promoting a circular economy basis.

BREVE RESUMEN DEL CAPÍTULO

Debido a los prometedores resultados obtenidos en columna de lecho fijo (ver subcapítulo 3.2) se quiso avanzar más en la investigación con el fin de conseguir aún mejores resultados y tras una revisión exhaustiva de las artes, se procedió al enriquecimiento del char activado con N_2 , en este caso con urea, con el fin de conseguir mayores valores de q_{CO_2} y R , en la misma columna utilizada para los ensayos anteriores.

Las técnicas de activación en este caso fueron solo químicas con KOH, en relación char:agente 1:1 y temperatura de 760°C que se nombró como char-KOH. Para el enriquecimiento con N_2 se realizaron varios ensayos a efectos comparativos variando la forma de dopado. Una primera muestra se trataba de char activado que se mezcló con urea en una relación másica 1:1 y después se sometió a un nuevo proceso de activación a 350 °C, denominándose char-KOH-urea, con lo que activación se realizó en dos pasos. La segunda muestra se preparó mediante una activación en un solo paso mezclando char, KOH y urea en relación 1:1:1, a 350 °C que se denominó char-KOH+urea. Una tercera muestra fue preparada mediante la mezcla de char y urea en relación 1:1 a 350 °C y se denominó char-urea.

Se hizo una caracterización química, análisis elemental, análisis inmediato, grupos superficiales mediante técnicas XPS y ATR-FTIR y análisis textural mediante isothermas de adsorción de N_2 a 77 °C y CO_2 a 0 °C y microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM). Mediante esta caracterización se puso de manifiesto la superficie porosa desarrollada por las diferentes técnicas de activación con superficies S_{BET} de 500 m^2/g para la muestra char-KOH y 385 m^2/g para la muestra char-KOH-urea, siendo para ambos casos la relación del volumen total de poros y microporos del orden del 45 %. Para las muestras char-KOH+urea y char-urea, las características superficiales no mostraron avance ni en S_{BET} , ni en microporos. En cuanto a la composición química de las muestras se observó que el mayor aumento de nitrógeno incorporado a la estructura se dio para la muestra char-KOH-urea con valores en torno a 6 % en peso con una distribución homogénea en la superficie confirmada por el análisis STEM y los espectros XPS y ATR-FTIR.

Tras la caracterización se analizó el rendimiento de adsorción de CO_2 y CH_4 de las diferentes alternativas mediante isothermas de adsorción a 0 °C y 25 °C con variación de presión hasta los 100 Pa. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el caso de CO_2 los mejores resultados fueron similares para las alternativas char-KOH y char-KOH-urea con valores de adsorción, q_{CO_2} de 67 y 62 mg CO_2/g , sin embargo, normalizando los resultados con respecto a la superficie de microporos de cada alternativa, q_{CO_2}/S_{MP} , se observó una mayor captación de CO_2 por parte de la alternativa char-KOH-urea con un valor de 0,214 mg/ m^2 , frente a 0,171 mg/ m^2 para la alternativa char-KOH a 25 °C, lo que pone de manifiesto el efecto positivo de la incorporación de nitrógeno a la estructura del adsorbente. En el caso de CH_4 , los resultados obtenidos de adsorción de CH_4 , q_{CH_4} , fueron superiores para la alternativa char-KOH, y la relación q_{CH_4}/S_{MP} puso de manifiesto que no existe gran diferencia entre unas alternativas y otras, por lo que se evidencia la poca influencia del nitrógeno incorporado a la adsorción de CH_4 .

La selectividad de CO_2/CH_4 se calculó mediante la Teoría de la Solución Absorbida Ideal (IAST), en función de la presión, a 25 °C, de una mezcla hipotética 40:60, que es representativa de la composición de biogás de vertedero. Los valores más altos fueron de 5,0 en el caso del char-KOH y de 6,1 para char-KOH-urea.

En cuanto a los valores isocóricos de adsorción pusieron de manifiesto en carácter físico, fisisorción, en la adsorción de CO_2 y CH_4 , presentándose interacciones más débiles en el caso de la alternativa char-KOH-urea frente a char-KOH, lo que podría mejorar el proceso de desorción y reutilización del carbón activo. Los resultados más altos fueron observados para la alternativa char-urea en el caso de CO_2 y para el CH_4 se observó para la alternativa char-KOH+urea.

A continuación, se realizaron ensayos de adsorción dinámica en tres supuestos: para mezclas CO_2 , CH_4 al 10%, 25 % y 45% con N_2 y mezclas $\text{CO}_2:\text{CH}_4$, 10:10, 25:25, y 40:40 siendo el resto N_2 y composición de biogás simulada con una composición de 55% de CH_4 , 39 % de CO_2 , 6 % de N_2 y trazas de O_2 y H_2S a diferentes temperaturas (15, 30 y 45 °C) en columna de lecho fijo como la utilizada en el subcapítulo 3.2 para la alternativa más microporosa, char-KOH. Para todos los casos las curvas de ruptura de CO_2 fueron más elevados que para el caso de CH_4 lo que pone de manifiesto la preferencia en la adsorción del CO_2 . Y la posibilidad de su uso para la depuración de corrientes de biogás. También se observó la influencia negativa de la temperatura ya indicada en estudios anteriores (ver subcapítulo 3.2).

Finalmente se analizó la adsorción dinámica de las alternativas char-KOH y char-KOH-urea con biogás real de vertedero a 15, 30 y 45 °C. se observó un ensanchamiento de la forma en S de la curva de adsorción para la muestra dopada con nitrógeno. Los valores de adsorción de CO_2 , retención de CH_4 y selectividad a 15 °C de la alternativa char-KOH-urea frente a char-KOH fueron 49,5 vs 43,0 mg/g, 11,7 vs 11,8 mg/g y 2,2 vs 1,8, demostrándose así el beneficio de funcionalizar el char activado con urea. El efecto negativo de la temperatura también se puso de manifiesto en este ensayo.

A continuación, se incluye la versión del artículo completo publicada en la revista.

On the cutting-edge of non-recyclable plastic waste valorization: from pyrolysis char to nitrogen-enriched activated carbon for landfill biogas upgrading

Ana Ligeró, Rafael R. Solís*, Gabriel Blázquez, Mario J. Muñoz-Batista,
Antonio Pérez*, Mónica Calero

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18074 Granada,
Spain

*Correspondence to Rafael R. Solís (rafarsolis@ugr.es) and Antonio Pérez (aperezm@ugr.es)

Abstract

The rejected fraction of post-consumer plastics collected by mechanical sorting is a source of chemical recycling by processes such as pyrolysis, promoting the circular economy. The char residue produced in this process has been valorized, reinforcing the introduction in the consumption chain, as an adsorbent aimed at the upgrading of a biogas stream. The char was activated with KOH ($496 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the surface of the material was enriched with nitrogen groups (6% wt. by XPS) to raise the CO_2 uptake. KOH and urea were used following different strategies, demonstrating that sequential activation and modification is the most efficient approach. Although the surface area was decreased after N insertion, i.e. from 497 to $389 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the CO_2 uptake was raised. Specifically, comparing the CO_2 uptake per micropore surface was considerably improved after urea functionalization (0.351 vs 0.235 mg m^{-2}). The selectivity was not considerably modified, but the isosteric adsorption heat of the urea-modified sample was higher than the bare one. The behavior in the dynamic tests was assessed in fixed-bed columns, assessing the effect of temperature, and inlet CO_2/CH_4 concentration, individually and in mixtures. There was no appreciated loss of performance in the adsorption-desorption cycles. The urea-modification in a two-pot synthesis process proved a better performance in dynamic tests if compared to the non-modified activated char. This work sheds insights into the feasibility of the recycling of plastic residues giving to new added-value materials such as functionalized carbonaceous adsorbents, promoting a circular economy basis.

Keywords: plastic, pyrolysis, char, nitrogen, biogas

1. INTRODUCTION

The consumption of plastics has increased markedly since the decade of 1960s. Their ubiquitous use raises the problem of their disposal after their usage, which triggers several environmental concerns [1]. The inexpensiveness of plastic has attracted the production of disposable items and packaging in general, enhancing their futility in the consumption chain. In contrast, the recalcitrance of the vast majority of polymers hazards their expansion in natural ecosystems as debris, microplastics, or even nanoplastics [2,3]. The unstoppable consumption rate of plastic that irremediably generates environmental issues has forced the promotion of specific policies that are transforming the lineal scheme of plastic usage to a more sustainable circular economy basis [4]. Recycling is postulated as the most effective policy to reduce the environmental impact. Mechanical recycling is the most straightforward strategy; however, the complexity of sorting, the wide polymeric diversity, and challenging collection, in some cases forced from the general waste fraction, releases a rejected fraction of post-consumer plastic that does not fit the minimal quality of mechanical recycling [5]. Chemical recycling for this fraction emerges as a promising technology. The thermal treatment, namely pyrolysis, has attained a high potential for profitability as new chemicals with potential added value are produced by the thermal lysis of the polymeric chain, releasing diverse products in the form of gas rich in methane and a liquid fraction or oil, a source of added-value chemicals [6,7]. The oil presents the highest interest since it may lead to light hydrocarbons that may fall within the characteristics of a diesel [8,9]. The transformation of plastic into oils has been claimed as economically feasible although highly dependent on the oil prices of a changing market, but very convenient for those plastics that are rather difficult to compete with mechanical recycling [10–12]. Nonetheless, the production of a solid carbonaceous residue, known as char, is still a non-resolved problem [13], and the yield although dependent on the polymer used, ranges from 10-20% [14]. The high proportion of carbon content [15] makes this material attractive for the production of activated carbon materials that display multiple potential applications [16,17]. For instance, the char can be used for materials involved in civil engineering and road surfacing [18], as a solid fuel to build briquettes [18], or as a precursor for the production of porous activated materials with a vast of potential application for the depuration of gas streams [19], the removal of odors, or the treatment of aqueous effluents[20,21].

The char resulting in the pyrolysis of plastic waste can be activated physically with H_2O or CO_2 and chemically by the action of hydroxides and carbonates, or metal chlorides that trigger the formation of porous cavities when activated at high temperature. The use of hydroxides such as KOH has attained the highest effectiveness in developing a microporous material [22] capable of adsorbing gases, which results of utmost importance in certain gas applications such as the depuration of CO_2 from combustion streams [23,24], or the upgrading of natural gas or biogas effluents [25].

Regarding the upgrading of CH_4 and CO_2 mixtures, special effort has been paid to raise the adsorption selectivity towards CO_2 [26]. The introduction of alkaline functional groups on the surface such as organic amines has been reported as an efficient

alternative to boost the adsorption performance through interaction between the functional groups and a weak acid such as CO₂. It has been evidenced that nitrogen doping contributes positively to raising selectivity rather than improving CO₂ uptake [27]. The use of KOH as an activating agent and urea as the nitrogen precursor for the surface modification has been applied to develop activated carbons departing from different carbon materials such as sucrose [28], waste wool [29], bamboo waste [30], biomass with vegetable origin [31] or plastic bottles made of polyethylene terephthalate [32].

Based on this, this work aims to shed light on the possibilities of nitrogen enrichment of activated chars from a real post-consumer plastic mixture from the rejected fraction of the mechanical recycling line, applying a low-temperature treatment for nitrogen fixation using urea as the precursor. The char obtained from the pyrolysis of the mixture was activated with KOH and modified with urea at 350°C to maximize the presence of nitrogen. Different strategies were undergone, such as a two-pot process of activation and modification, the activation and modification in one-pot by mixing KOH and urea at low temperature, and the modification of the char with urea, without the addition of KOH. The textural and chemical properties of the nitrogen-based materials were examined by diverse techniques and the efficiency was tested in static physisorption tests of CO₂ and CH₄, and dynamic assays in a column setup with CO₂-CH₄-N₂ mixtures. Therefore, as a result, the adsorption of CO₂ of the fed raw biogas onto the nitrogen-enriched carbonaceous materials enabled the enrichment of CH₄, leading to an upgraded biogas.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Synthesis of the nitrogen-enriched activated chars

The char was obtained from the thermal pyrolysis of a rejected fraction obtained from a local solid residue treatment plant located in Alhendín, Granada (Spain). The average mass composition of the plastic mixture was 55.0% of polypropylene (PP), 8.6% of high-impact polystyrene (HIPS), 10.1% of expanded polystyrene (EPS), and 26.3% of film, mainly composed of polypropylene (PP) and polyethylene (PE). A preliminary characterization of the raw plastic mixture from the individual characterization of each polymer from a previous study [33] led to the following proximate analysis of the mixture: 0.3% of moisture, 98.0% of volatile, 0.5% of fixed carbon, and 1.3% of ash. The elemental analysis of the mixture provided the following composition (wt. %): 82.5% of C, 14.8% of H, 0.2% of N and 1.3% of O after ashes removal. Before the pyrolysis process, the plastic mixture was crushed until particles of a size inferior to 1 mm. Next, the mixture was submitted to a pyrolysis treatment in a tubular furnace under an N₂ atmosphere with a flow rate of 50 L h⁻¹. The temperature was raised from room temperature to 500 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ and then held at 500 °C for 90 min. Under these optimum conditions for the pyrolytic process [33], a solid carbonaceous residue, namely char, containing around 6% of the initial mass was obtained, and ground.

The resulting char was activated through a chemical process using KOH. The char: KOH mass ratio and the activation temperature were selected based on previous studies

reporting the influence of these variables on plastic char [22]. Briefly, 5 g of char was mixed and crushed with 5 g of KOH. The resulting solid mixture was placed in a crucible and submitted to thermal activation under an N₂ atmosphere with a flow rate of 12 L h⁻¹. The sample was heated from room temperature to 300 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. Next, the temperature was kept at 300 °C for 1 h, promoting the melting of the KOH. Then, the sample was further annealed at the same rate until reaching 760 °C and kept at this value for 1 h. Finally, the sample was naturally cooled down until room temperature. The as-prepared material was washed several times with HCl 1M first and then with water. The washed samples were dried at 120 °C overnight, ground, sieved to 250 µm, and labeled as “char-KOH”.

The nitrogen-enriched activated chars were prepared by different processes adapting the conditions from the literature [27,29,34]. Firstly, a sequential modification step was considered in which the activated char was mixed with urea at a mass ratio char-KOH and urea of 1:1, and then submitted to a thermal activation at 350 °C for 1 h, with an initial heating rate of 3 °C min⁻¹ under 200 mL min⁻¹ of N₂. The resulting material was washed with water, dried overnight at 110 °C, and labeled as “char-KOH-urea”. For comparison purposes, urea was incorporated and mixed with KOH in a one-step activation process with the above-mentioned conditions and a mass ratio char: KOH: urea 1:1:1. The material was washed and named “char-KOH+urea”. Besides, the activation of the char with urea at a 1:1 char: urea proportion was also prepared for comparison purposes, named “char-urea”.

2.2. Characterization of the nitrogen-enriched activated chars

The textural properties were studied by physisorption technique with N₂ adsorption-desorption isotherms carried out at -196 °C and CO₂ adsorption isotherms at 0 °C. N₂ isotherms were conducted for the obtention of the total specific surface area by the Brunauer-Emmet-Teller method (S_{BET}); the total pore volume (V_T) from the N₂ uptake at p/p₀≈0.99; and, the micropore surface (S_{MP}) and volume (V_{MP}) from the t-plot method. The CO₂ isotherms at 0 °C were conducted for the analysis of the micropore size distribution by applying the Horvath-Kawazoe (HK) method [35,36]. The isotherms were carried out in a Sync 200 apparatus of 3P Instruments©. Previously, the samples were degassed under vacuum at 150 °C for 12 h in a Prep J4 unit of 3P Instruments©.

The elemental composition was analyzed in a TrueSpec® Micro CHNS analyzer from Leco instruments. Briefly, the device consists of a primary combustion oven and a secondary afterburner furnace that retains excess oxygen, both working up to 1100°C. The released CO₂ and H₂O releases were monitored by infrared (IR) detection, N was quantified by thermal conductivity detection, and sulfur by selective IR absorption detection.

The morphology of the samples was visualized by Scanning and Transmission Electron Microscopy (STEM) in a Thermo Fisher Scientific TALOS F200X (40-200 kV) equipped with High-angle annular dark-field imaging (HAADF) and a microanalysis system with EDX type.

The surface functional groups were studied by attenuated total reflectance Fourier transform Infrared (ATR-FTIR) in a Perkin-Elmer Spectrum 65 spectrometer, recording the spectra in the range of 550-4000 cm^{-1} under a resolution of 2 cm^{-1} .

The chemical composition of the surface was assessed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in an Axis Ultra-DLD (Delay Line Detector) apparatus from Kratos using as an X-ray source from Al $K\alpha$. The high-resolution spectra were corrected to adventitious carbon to 284.6 eV. The deconvolution was conducted with the aid of the software XPSpeak 4.1®, correcting the baseline with a Shirley-type adjust.

2.3. Adsorption tests of CO_2 , CH_4 and biogas

2.3.1. Static adsorption of CO_2 or CH_4

The CO_2 and CH_4 , isotherms at 0 and 25 $^\circ\text{C}$ were carried out by gas pycnometer in a Sync 200 physisorption device of 3P Instruments©. The samples were firstly degassed at 150 $^\circ\text{C}$ under vacuum for 12 h. The CO_2 uptake (q_{CO_2} , mg g^{-1}) was fitted to the Freundlich equation [37]:

$$q_{\text{CO}_2} = K_F p^{1/n_F} \quad (1)$$

where K_F ($\text{mg g}^{-1} \text{kPa}^{-n_F}$) and n_F are, respectively, the Freundlich constant and exponent.

The selectivity of the competitive physisorption process was estimated following two approaches. Selectivity was calculated by the Henry's law as the quotient of the initial slopes of the isotherms of the two gases at the same temperature [38], e.g. 25 $^\circ\text{C}$, near ambient temperatures close to a real application scenario. Moreover, the selectivity was calculated using the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST), in combination with Freundlich fitting ($R^2 > 0.99$). Hence, the equilibrium selectivity of component 1 (stronger adsorbate, CO_2) over component 2 (weaker adsorbate, CH_4 or N_2) can be described as follows [27,29,39]:

$$\text{Selectivity} = \left(\frac{V_{1,25^\circ\text{C}}}{V_{2,25^\circ\text{C}}} \right) \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (2)$$

where V_i stands for the gas uptake ($\text{STP cm}^3 \text{g}^{-1}$) and p_i is the partial pressure of the i component in the mixture. To predict the separation performance of binary gas mixture, different IAST-based values were obtained, plotting the selectivity as a function of the total bulk pressure. The CO_2/N_2 selectivity at a proportion of 15/85 was determined due to the interest in the combustion conditions. Considering the average concentration of CO_2 in landfill biogas mixtures [40], the selectivity for the CO_2/CH_4 binary mixture at 60/40 was studied.

The isosteric heat of adsorption (ΔH_{ads}) of CO_2 or CH_4 was estimated as a function of the gas uptake (q_i) with the Clausius–Clapeyron equation [41,42]:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \quad (3)$$

The adsorption isotherm, either CO₂ or CH₄, was adjusted to the Freundlich model, which allows obtaining the pressures (p₁ and p₂) as a function of the adsorption uptake, conducting the study at two different temperatures (T₁=0 °C and T₂=25 °C) to obtain the pressures for different CO₂ adsorption uptakes, leading to the isosteric adsorption calculation.

2.3.2. Dynamic adsorption of CO₂ and CH₄ mixtures and biogas

Dynamic tests were conducted in a fixed-bed column to define the breakthrough curves of CO₂, CH₄, and CO₂-CH₄ mixtures. The glass column was 10 cm in length and 1.0 cm in internal diameter and equipped with a ceramic porous plate located at the base. The column displayed an annular space in which a cooling liquid circulated to control the temperature. Glass balls were placed at the end of the column to avoid fluidization of the particles. The amount of sample charged was 1.0 g. Depending on the material tested, different bed lengths were obtained: 4.5 cm for the char, 5.5 cm for char-KOH, 6.2 cm for char-KOH-urea, 3.5 cm for char-KOH+urea and 4.5 cm for char-urea. Different mixtures of CO₂, CH₄, and N₂ at a total flow rate of 100 mL min⁻¹ were fed to the column. Alternatively, a simulated landfill biogas composed of 55% (vol.) CH₄, 39% CO₂, 6% N₂ and trace amounts of O₂ and H₂S was also used. The concentration at the inlet and outlet of the column was monitored with an INFRA.sens® AK5 device from Wi.tec-Sensorik, based on non-dispersive infrared (NDIR) measurements through a dual beam to monitor both CO₂ and CH₄ composition. The temporal evolution of the outlet concentration led to depict the breakthrough curves, defined as the temporal concentration at the outlet (C_t) normalized to the inlet (C₀), i.e. C_t/C₀. The gas adsorption uptake, either CO₂ or CH₄, was quantified as the area below the removed gas, which means the 1-C_t/C₀ curve, from the initial time until the saturation time (t_{sat}), defined as the time in which C_t/C₀=0.95 [43]:

$$q = \frac{v C_0 \int_0^{t_{\text{sat}}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{m_{\text{AC}}} \quad (4)$$

where v means the volumetric flow rate and was 100 L min⁻¹, C₀ (mol L⁻¹) is the inlet CO₂ or CH₄ concentration and m_{AC} (g) stands for the mass of adsorbent loaded in the column.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of the nitrogen-enriched activated chars

The textural properties and microporosity degree were studied by physisorption with N₂. The N₂ adsorption-desorption isotherms are depicted in **Figure 1A**. As shown in this figure, the char resulting from the pyrolysis process was completely non-porous, with a BET surface area of poorly 2.9 m² g⁻¹, see **Table 1**. However, the activated samples, either with or without urea, described isotherms of porous materials following the shape of a type II isotherm, according to the IUPAC's classification, in which the N₂ uptake dramatically increases at low relative pressures, suggesting the presence of a certain contribution of microporosity. After, the shape of the isotherm defined a gradual N₂ uptake until reaching the maximum value at p/p₀~0.99. The desorption curve described

an H4-type hysteresis loop, suggesting a considerable contribution to mesoporosity. The sample activated with KOH, i.e. char-KOH, led to a surface area of almost $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with a pore volume of $0.432 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ from which 45.7% counted as microporous. The activation of carbonaceous chars with KOH is an effective method. KOH is a strong base that melts without decomposition at around 260°C , involving in the process several chemical reactions with the carbon precursor that trigger the release of CO_2 through the previous formation of K_2O and K_2CO_3 above 700°C [19]. The controlled oxidation of the melted hydroxide precursor via CO_2 , develops high porosity and micropores of a size greater than molecule of CO_2 , e.g. 0.33 nm [44], as illustrated in **Figure 1B**.

The sequential modification of char-KOH with urea led to the decrease of the surface area to $385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; nevertheless, the microporosity ratio was kept unaltered (44.2%). This slight loss of surface has been reported in the functionalization with urea of other activated carbon prepared from different precursors than plastic char. The presence of nitrogenated functional groups may explain the decrease in surface area due to a blockage of the initial pore structure [45] which is largely related to the urea decomposition. The pyrolysis of urea involves numerous plausible reactions, depending on the temperature [46]. At 135°C urea is melted without decomposition to ammonia, and isocyanic acid is released, accompanied by the polymerization of urea into biuret and the further release of ammelide, mainly, in which N is bound to carbon as $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ in a triazine derivatives including $-\text{NH}_2$ terminal groups. Over around 225°C biouret is also decomposed into ammelide and cyanuric acid. Bearing in mind the low release of gases, the modification of urea promotes the formation of nitrogenated bonds in the surface, partially occluding the exposed surface, which explains the decrease of surface area if compared to the non-nitrogenated sample.

The simultaneous activation in the presence of KOH+urea in a one-pot scheme did not exert a positive microporosity development, as the surface area barely reached $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, roughly 20% of the reached with the char-KOH sample. Previous works using PET as the plastic precursor had described a similar tendency, with only 25% porosity if compared to the blank activation with only KOH [32]. Not only was the surface of the char-KOH+urea diminished compared to the most porous sample, i.e. char-KOH, but the micropore contribution plummeted. Nonetheless, certain pore volume was quantifiable, $0.127 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which is almost 30% of the value obtained with the KOH activation. That provides evidence of a predominant contribution of mesopores. This phenomenon is ascribed to the reactions between pyrolysis products of the KOH-urea mixture and carbon [47], which have been related to the creation of mesopores [47,48].

Lastly, the sole use of urea as an activation precursor was unable to create any significant porosity effect, being the surface area of char-urea scarcely $25.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, with negligible presence of micropores. As mentioned before, the pyrolysis of urea at 350°C was insignificant for in any development of microporosity, but it does define a little contribution of mesoporosity with the formation of $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ bonds and terminal $-\text{NH}_x$ [46].

Regarding the micropore size distribution, the HK method applied to the data obtained from the 0°C isotherms with CO_2 , depicted in **Figure 1B**, highlights that the

two samples with the highest developed microporosity, e.g. char-KOH and char-KOH-urea, described the presence of micropores covering 0.4-3.0 nm with a maximum peak defined at approximately 0.5 nm. Although micropores sized below 2 nm are reported as ideal for CO₂ adsorption [49,50] since the CO₂ molecule displays a size of barely 0.33 nm [44], values around 0.5-0.6 nm are of paramount efficiency for enhanced CO₂ uptakes [51]. Moreover, the contribution of ultramicropores has been also calculated by the HK method, leading to the highest values in the samples char-KOH and char-KOH-urea, see **Table 1**, which enables them good candidates for CO₂ adsorption. The micropores present in either of these two samples accounted as ultramicropores (<0.7 nm) at 23%.

Table 1. Textural properties obtained from N₂ adsorption-desorption isotherms

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{MP} (m ² g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)	V _{MP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MP} /V _T (%)	V _{UMP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{UMP} /V _{MP} (%)
Char	2.9	0	0.010	0	0	0	-
Char-KOH	496.7	389.3	0.431	0.197	45.7	0.045	23.1
Char-KOH-urea	385.5	290.1	0.351	0.155	44.2	0.036	23.2
Char-KOH+urea	95.4	48.4	0.127	0.023	18.1	0.003	13.0
Char-urea	25.0	0	0.095	0	0	0	-

S_{BET}: total specific surface area by BET method; S_{MP}: micropore surface area by t-plot method; V_T: total pore volume from N₂ uptake at p/p₀~0.99; V_{MP}: micropore volume by t-plot method; V_{UMP}: ultramicropore volume inferior to 0.7 nm by HK method.

The bulk composition of the char before and after activation with KOH and/or urea was determined by elemental analysis, see results in **Table 2**. The elemental analysis provided information on the bulk composition of C, N, and H. Alternatively, the surface composition was determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) which relies on the analysis of the surface with few nanometers depth, providing the composition of all the elements, also available in **Table 2**. The oxygen predicted by XPS can be considered more reliable than the data predicted by elemental analysis in which oxygen was obtained as the difference. The original char displayed the highest carbon percentage and the lowest proportion of XPS oxygen. The activation with KOH considerably decreased the proportion of carbon and raised the oxygen proportion, probably due to the formation of surface oxygenated groups [52,53]. The further modification with nitrogen in a two-plot scheme aimed at the incorporation of nitrogen led to a decrease in oxygenated groups. It has been reported that the incorporation of nitrogenated groups takes place decreasing the oxygen content, being the efficiency of the process positively influenced by a higher oxygen content of the starting precursor [54,55]. Moreover, it has been proved that the effectivity of the process is rather dependent on the oxygenated degree of the starting raw material, rather than the temperature during the urea incorporation [55]. The treatment with urea, which further reacted with the carbonaceous material, led to a decrease of the oxygenated groups, leading to an increase of the carbon

content. The maximum amount of nitrogen inserted in the carbonaceous structure was reached under the two-pot synthesis scheme, i.e. the char-KOH-urea sample, with ~4.6-6.0% N (wt.) depending on the analysis technique. The simultaneous activation with KOH and urea in only one-pot resulted in low nitrogen incorporation but led to a higher oxygenation degree if compared to the two-pot process. The activation of the char with urea, although inefficient for the development of porosity, resulted in the modification of the surface of the char by incorporating roughly 1% (wt.) of N, leading however, to a contribution of surface oxygenation similar to the two-pot sample (char-KOH-urea).

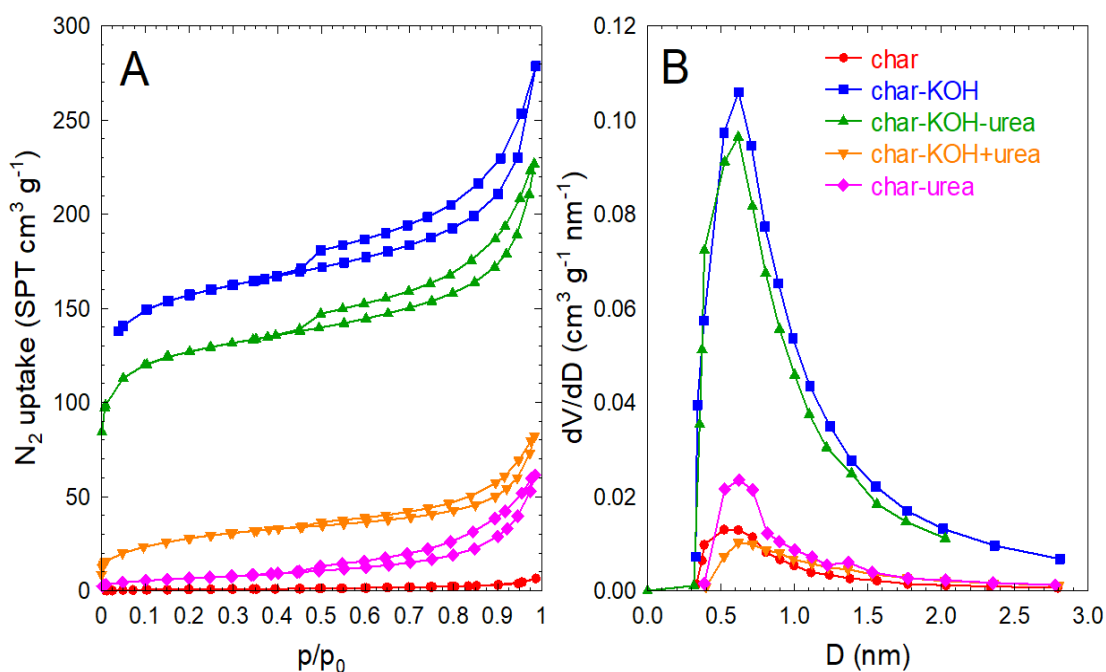


Figure 1. N_2 adsorption-desorption isotherms of the plastic chars after activation and/or modification with urea (A) and micropore size distribution obtained by the HK method from CO_2 adsorption isotherms (B).

The distribution of nitrogen was studied by STEM technique in the two most porous samples, i.e. char-KOH and char-KOH-urea. **Figure 2** depicts some STEM pictures built with scattered electrons via HAAF imaging, and EDX mapping, demonstrating the lack of relevant oxygenated and nitrogenated surface groups in the sample activated with KOH (char-KOH). However, appreciable amounts of N and O are depicted in the mapping of the sample char-KOH-urea, also corroborated in the respective EDX spectrum obtained from a selected area. Moreover, there was no appreciated accumulation of N nor O on a specific location of the particle, demonstrating a homogeneous dispersion among the carbonaceous particles.

FTIR analysis was carried out to tentatively elucidate the changes of the surface functional groups of the char before and after activation with KOH and/or urea, giving the spectra represented in **Figure 3**.

Table 2. Chemical composition of the bulk and the surface of the plastic chars after activation and/or modification with urea

Parameter	char	char-KOH	char-KOH-urea	char-KOH+urea	char-urea
<i>Bulk composition by elemental analysis</i>					
C (wt. %)	33.0	19.9	38.7	12.8	24.3
N (wt. %)	0.9	0.5	4.6	0.3	1.1
H (wt. %)	2.1	0.8	1.4	1.0	0.7
O (wt. %)*	64.0	78.8	55.3	85.9	73.9
C: N (wt.)	34.8	41.0	8.4	41.4	22.5
<i>Surface composition by XPS</i>					
C (wt. %)	66.7	23.7	51.7	31.8	61.6
N (wt. %)	0.8	0.5	6.0	0.6	1.6
O (wt. %)	18.8	42.8	26.9	36.3	24.9
C/O (wt.)	3.54	0.55	1.92	0.88	2.47
C/N (wt.)	83.4	47.4	8.62	53.0	38.5
C/(N+O) (wt.)	3.40	0.54	1.57	0.86	2.32
<i>Other detected elements by XPS</i>					
Si (wt. %)	4.2	10.7	6.9	5.1	1.7
Ca (wt. %)	4.3	2.1	2.1	3.8	3.0
Ti (wt. %)	1.3	2.2	5.2	1.3	1.0

*Oxygen obtained as the difference

The activation process led to important changes in the FTIR footprint monitored for the original char. The wide band that usually appears at around 3000 3500 cm⁻¹ appears as a consequence of -HO and -NH_x groups being defined in none of the samples. A peak centered at 1600 cm⁻¹, associated with C=C stretching in aromatic rings [56,57], was clearly defined in char and char-KOH samples; nevertheless, if urea was involved in the thermal process, this peak of C=C vibration was dramatically abated. At 1400 cm⁻¹ is defined as another peak that can be attributed to medium vibration of O-H flexion in carboxylic acids, alcohols, or phenols. Similarly, this stretching of O-H group was removed to some extent from the spectrum of urea-based samples, being completely erased in the sample char-KOH-urea in which urea was used in the second step of thermal modification. At approximately 1000 cm⁻¹ there is another peak attributable to C-O of ether or alcohols [57,58]. This peak well defined in the char and char-KOH samples was completely removed in those samples in which urea was used, probably due to the reaction of urea with oxygenated groups. Although other works in the literature report the presence of some nitrogen-based stretching [27,29,34], the FTIR shown in **Figure 3** lacks the definition of clearly attributable contributions, probably due to the low concentration of N incorporated in some of them.

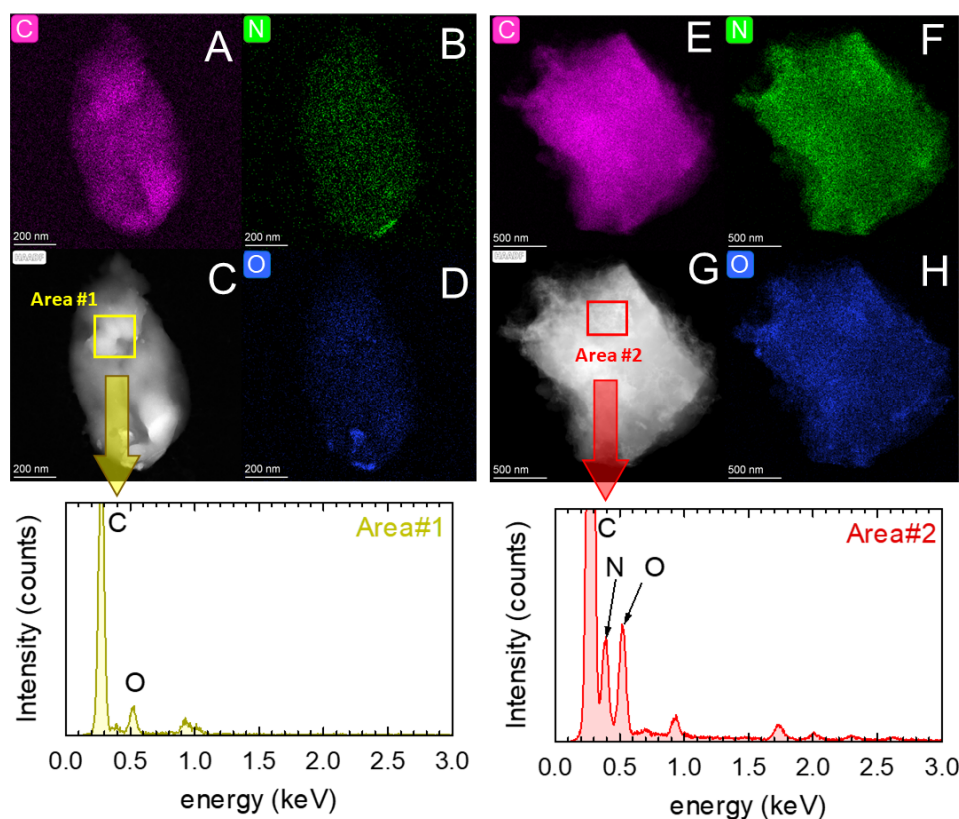


Figure 2. HAADF-STEM images with EDX mapping of char-KOH (A to D) and char-KOH-urea (E to H).

The chemical nature of the surface of the materials was assessed by XPS. The chemical environment of C, N, and O were assessed with detail, leading to the binding contribution displayed in **Table 3** which summarizes the binding energies of the different contributions for the high-resolution spectra of each element. The C_{1s} region has been deconvoluted into five contributions: graphitic sp^2 carbon ($C=C$) at 284.6 eV; carbon in more than six-member ring ($C-C$) or regarding carbon bonded to N in pyridinic, pyrrolic in both defect and defect-free regions (C_{sp2-N}) at 285.5 eV; carbon bounded in ether and lactone ($C-O$), graphitic nitrogen in aromatics (C_{sp3-N}) and nitrogen oxides ($C-N=O$) at 286.5 eV; carbonyl ($C=O$), pyridone ($N-(C_{sp2})=O$), and amide ($N-(CO)-C$) at 288.0 eV; and carboxyl, esters, lactone ($C(O)-O$) and other related carbons bonded to 2 and 3 heteroatoms ($N-C(N)-N$ and $N-C(O)-N$) at 290.0 eV [59]. The sample char-KOH-urea is highlighted from the rest by the lowest content of $C=C$ and $C-C$ bonds, being the sum of the rest of the oxygenated and nitrogenated contribution the highest if compared to the rest of all the samples. **Figure 4** shows the deconvolution of C_{1s} spectra of this sample, in which the shape of the carbon peak is extended to high binding energies up to 292 eV, suggesting the importance of functionalized oxygenated and/or nitrogenated groups. The N_{1s} spectra have been partitioned into three peaks: pyridinic ($C=N-C$) at 399 eV; pyrrolic ($C-(NH)-C$) and pyridonic ($N-(C_{sp2})=O$) at 400 eV; and, amino (NH_x), imine ($C=N-C$) or graphitic/quaternary ($C-(NC)-C$) at 401 eV [59,60]. Pertaining to the nature of the nitrogen groups appreciated in the sample char-KOH-urea, the different groups are quite

equilibrated with a slight outstanding of pyrrolic groups, which evidences the presence of terminal -NH_x groups responsible for the alkaline character of the surface which is convenient for the adsorption of CO_2 molecules. The pyridinic-type nitrogen promotes one electron to the aromatic π -system whereas pyrrolic and pyridonic contributions are involved in two electrons to the π -system. Although both display Lewis basic sites, positive for CO_2 capture, which is a Lewis acid, the pyrrolic and pyridonic contributions impact severely.

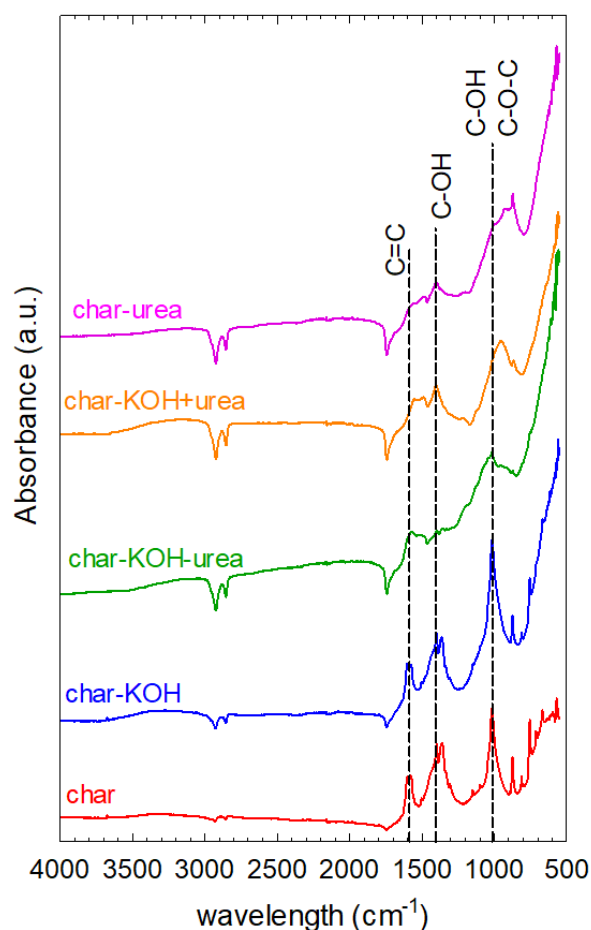


Figure 3. FTIR spectra of the plastic chars after activation and/or modification with urea.

The temperature of the second thermal treatment in which urea was incorporated into the char-KOH plays a key role, not only in the nitrogen amount linked to the surface but also strongly impacts the nature of the the nitrogen groups [61]. Hence, it has been reported that if the temperature is raised from 400 to 600°C, the amino groups are transformed into the outmost basic character pyrrole and pyridonic groups, which is the case of the temperature used in the modification with urea. If the temperature is raised to 800°C, the nitrogen content continues decreasing and the nitrogen fixed in the surface displays a pyridinic nature due to their interaction with oxygenated groups to decompose as CO_2 [61]. Finally, regarding the O_{1s} region, it was divided into five plausible

contributions: C=O at 531 eV, aliphatic C-O at 532 eV, aromatic C-O at 533 eV, N=O at 534 eV and hydroxyl groups or water at 535 eV [59,62]. The oxygen appreciated in the O_{1s} region of char-KOH is in accordance with the oxygenated groups deconvoluted in the C_{1s} spectrum. The sample char-KOH-urea was the most oxygenated sample, followed by the char-urea.

Table 3. Peak assignments and parameters for the interpretation of XPS spectra

Binding	Char		Char-KOH		Char-KOH-urea		Char-KOH+urea		Char-urea	
type	BE (eV)	Area (%)	BE (eV)	Area (%)	BE (eV)	Area (%)	BE (eV)	Area (%)	BE (eV)	Area (%)
C_{1s}										
C=C	284.3	64.5	284.3	82.4	284.6	46.5	284.6	31.3	284.8	73.2
C-C C_{sp2} -N	285.6	25.2	285.3	9.6	285.0	20.0	285.3	45.6	285.3	-
C-O C_{sp3} -N C-N=O	286.8	9.9	286.7	2.3	286.2	16.4	286.6	5.8	286.2	12.2
C=O N-(C_{sp2} =O) N-CO-OC	288.0	-	288.4	5.8	288.0	9.8	288.0	10.6	288.0	9.1
C(O)-O N-C(N)-N N-C(O)-N	289.9	0.4	290.0	-	290.0	7.3	289.7	6.7	289.1	5.4
N_{1s}										
C=N-C	398.8	52.2	398.5	84.1	398.6	33.8	398.6	53.1	398.2	24.0
C-(NH)-C	400.1	16.4	399.9	15.9	400.0	41.3	400.0	29.6	400.2	39.6
C-(NC)-C	401.4	31.4	400.9	<0.1	401.2	24.9	400.8	17.3	401.0	36.3
O_{1s}										
C=O	531.0	34.7	530.6	84.9	530.9	30.1	531.0	38.1	530.9	34.7
C-O	532.0	41.7	531.8	8.1	532.1	23.5	531.9	32.0	532.0	31.9
C-O _{ar}	533.1	22.8	533.0	6.9	533.0	30.8	532.9	27.3	533.0	23.0
N=O	-	-	-	-	534.0	10.9	534.3	1.5	533.9	7.5
H-O	535.0	0.8	-	-	534.9	4.8	535.1	1.2	534.9	2.8

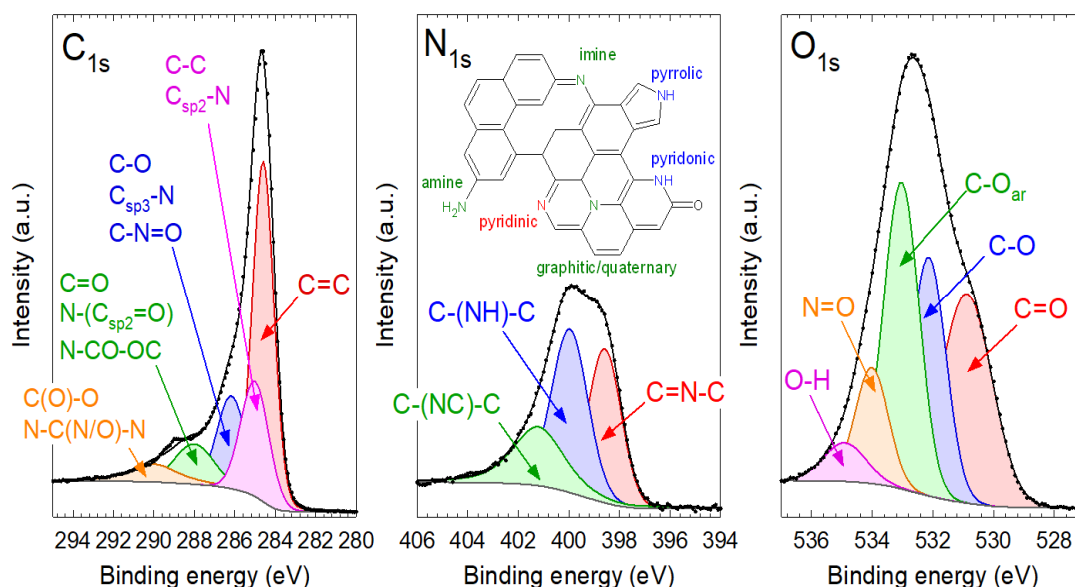


Figure 4. XPS deconvolution of C_{1s} , N_{1s} and O_{1s} regions the sample char-KOH-urea

3.2. Adsorption performance of CO_2 and CH_4

The efficiency of the activated chars with KOH and/or urea to adsorb CO_2 or CH_4 was assessed by obtaining the physisorption isotherms at different pressures up to 100 kPa. As depicted in **Figure 5**, the order of CO_2 uptake was char-KOH-urea > char-KOH > char-urea > char-KOH+urea ~ char. The two samples with the highest microporosity, i.e. char-KOH, and char-KOH-urea, displayed the highest CO_2 adsorption with very similar values, i.e. 62 and 67 mg CO_2 g $^{-1}$ at 25°C. Carbonaceous materials can lead to extraordinarily high CO_2 uptake when prepared from simple organic molecules such as sugars, using the nitrogen-doping strategy, prepared through a hydrothermal treatment and activation scheme that allows the definition of extremely high microporous material with high surface area [63–66]. Bearing in mind that the aim of this work falls within the valorization of a residue, the values of the CO_2 uptake are competitive enough to consider the char released during the pyrolysis of plastics as the source for their preparation. **Figure 5** also portrays that the modification of urea plays a positive role in the adsorption of CO_2 , as deduced from the CO_2 uptakes of char and char-urea displayed in **Table 4**. The incorporation of urea in the porous char-KOH led to a higher CO_2 uptake, especially appreciable at low 0°C. It should be considered that the modification with urea decreased the pore volume and surface area due to a partial pore blockage [31]; therefore, the increased CO_2 uptake must be due to additional interactions with the nitrogen surface groups. The microporosity and nitrogen incorporated on the surface have been demonstrated to boost the CO_2 adsorption uptake [67]. As the samples char-KOH displays higher microporosity than char-KOH-urea, for a better comparison, the ratio of the CO_2 uptake to micropore surface area (q_{CO_2}/S_{MP}) was calculated to normalize the efficiency concerning the microporosity developed. The values obtained for q_{CO_2}/S_{MP} , available in **Table 4**, reveal that the modification of urea in the two-pot process improved the CO_2

uptake per surface unit, i.e. 0.351 vs 0.257 mg m⁻² for char-KOH-urea and char-KOH respectively at 0°C, justifying, therefore, the benefits of urea modification. According to **Table 2**, the ratio C/(N+O) in the sample char-KOH-urea is higher than the value corresponding to char-KOH, which suggests that the presence of oxygenated and nitrogenated groups in the surface of the materials plays a key role in the adsorption of CO₂.

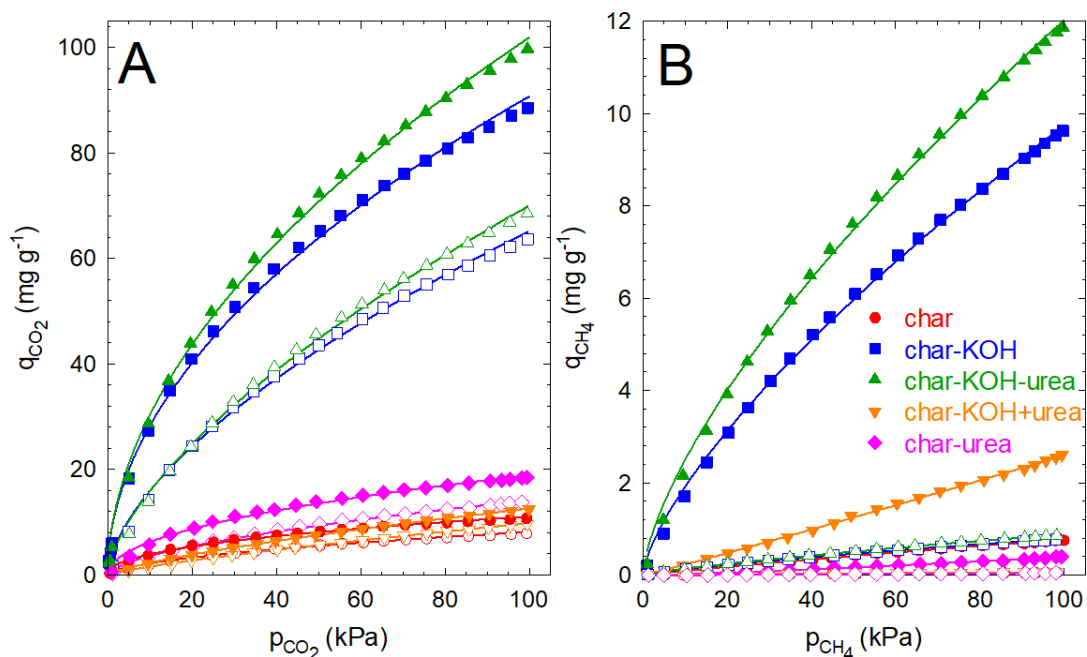


Figure 5. CO₂ (A) and CH₄ (B) adsorption isotherms of the plastic chars after activation and/or modification with urea at 0°C (filled symbols) and 25°C (empty symbols).

Regarding the behavior over CH₄, a similar tendency is observed with minor changes. The CH₄ uptake order followed was char-KOH-urea > char-KOH > char-KOH+urea > char ~ char-urea, see **Figure 5B**. The CH₄ uptakes were much lower if compared to CO₂ due to the lack of acid character of CH₄ if compared to CO₂, which makes possible the preferent CO₂ adsorption onto activated carbon. Since the acidic character of CO₂, the introduction of Lewis surface groups favors the CO₂ adsorption performance [68], especially those with basic character [69]. The great difference between CO₂ and CH₄ uptakes makes interesting the use of carbonaceous samples for the separation of both gases in biogas effluents. The two most porous samples (char-KOH and char-KOH-urea) did not display any significative difference over CH₄ uptake. It has been widely demonstrated that CH₄ adsorption in carbonaceous materials is dependent on the degree of microporosity [70], and those micropores with 0.8–1.5 nm width perform higher CH₄ uptake [71], close by slightly higher than the preferred for CO₂. Interestingly, the bare char sample was more efficient for CH₄ adsorption than char-urea, contrary to the CO₂ process, which entirely discharges the positive influence on nitrogen surface groups.

Table 4. Parameters of CO₂ adsorption, CO₂/N₂ selectivity at 25 °C, and isosteric adsorption heat.

Sample	T (°C)	q_{CO_2} (mg g ⁻¹) at 100 kPa	$\frac{q_{\text{CO}_2}}{S_{\text{MP}}}$ (mg m ⁻²)	CO ₂ /N ₂ Selectivity ^a	$-\Delta H_{\text{ads.CO}_2}$ ^b (KJ mol ⁻¹)
Char	0	11.1	-	29.1	-9.0
	25	7.8	-		
Char-KOH	0	91.6	0.235	14.3	15.3
	25	62.1	0.159		
Char-KOH-urea	0	101.9	0.351	13.2	17.9
	25	66.7	0.230		
Char-KOH+urea	0	12.6	0.257	9.2	5.1
	25	9.4	0.192		
Char-urea	0	18.9	-	18.7	29.7
	25	7.8	-		

^aObtained at 25 °C with Henry's law

^bIsosteric adsorption heat at q_{CO_2} = 100 mg g⁻¹.

The sample char-KOH+urea presents some microporosity which may be beneficial for the adsorption of gas molecules such as either CO₂ or CH₄. However, the higher proportion of nitrogenated and oxygenated groups, see C/(N+O) ratio in **Table 2**, in char-urea may explain why this sample overpass to the char-KOH+urea in the case of CO₂ removal, highly influenced by the presence of these functional groups. Regarding the ratio of CH₄ uptake to micropore surface area ($q_{\text{CH}_4}/S_{\text{MP}}$), the values registered in **Table 5** show no appreciable difference among the values, which provides evidence of a lack of influence of surface chemistry on CH₄ uptake, rather than the microporosity developed.

The selectivity of the adsorption process was estimated based on the initial slope of the isotherm of the two gases compared. Regarding the selectivity CO₂/N₂, due to the low N₂ uptake, see **Figure 6**, the selectivity values are higher than 10. It is observed a very similar behavior between the most microporous samples, 14.3 for char-KOH and 13.2 for char-KOH-urea. The selectivity of the mixture CO₂/CH₄ based on calculations from the initial slope of the isotherms was also very similar between the two samples, i.e. 6.1 in the case of char-KOH and 5.0 for char-KOH-urea. Furthermore, the selectivity was calculated using the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST), for a hypothetical mixture of 40:60 CO₂/CH₄, a value frequently observed in biogas at landfill sites [72]. The molecule of CO₂ is expected to be preferentially adsorbed if compared to CH₄ which is explained based on the adsorption strength of CO₂ and CH₄. The permanent quadrupole moment of the CO₂ molecules justifies the stronger adsorption interaction, and therefore to be selectively retained in the carbonaceous surface of the adsorbent [73].

Table 5. Parameters of CH₄ adsorption, CO₂/CH₄ selectivity at 25 °C, and isosteric adsorption heat.

Sample	T (°C)	q_{CH_4} (mg g ⁻¹) at 100 kPa	$\frac{q_{CH_4}}{S_{MP}}$ (mg m ⁻²)	CO ₂ /CH ₄ Selectivity		$-\Delta H_{ads,CH_4}$ ^c (kJ mol ⁻¹)
				Initial ^a	IAST _{40:60} ^b	
Char	0	0.76	-	8.9	8.33	6.1
	25	0.51	-			
Char-KOH	0	9.63	0.025	6.1	5.08	11.4
	25	6.57	0.017			
Char-KOH-urea	0	11.86	0.041	5.0	4.98	17.6
	25	7.27	0.025			
Char-KOH+urea	0	2.60	0.053	6.7	8.60	26.8
	25	0.59	0.002			
Char-urea	0	0.40	-	27.5	1.74	-55.9
	25	0.43	-			

^aObtained at 25 °C with the Henry's law

^bObtained at 25°C with IAST for CO₂:CH₄ 60:40

^cIsosteric adsorption heat at q_{CH_4} = 15 mg g⁻¹.

Figure 7 depicts the evolution of the selectivity over the total pressure of the mixture at 25°C. The values obtained for the porous samples were very similar, without appreciable difference, around 5 at 100 kPa. This value is quite similar to the already reported in the literature for porous carbonaceous materials or porous nitrogen-enriched formulas [27]. The starting raw char and the char-KOH+urea led to higher values, around 8.5 at 100 kPa; however, their efficiency in absolute terms was scarce. The char-urea was the least selective sample, 1.8 at 100 kPa.

The isosteric adsorption heat for CO₂ and CH₄ has been also determined and expressed as a function of gas uptake, see **Figure 8**. Values below 40 kJ mol⁻¹ are considered physisorption, whereas values over 80 kJ mol⁻¹ are considered enough to be characteristic of a stronger interaction, namely chemisorption [74]. Either the values of the isosteric heat for CO₂ or CH₄ conducted a weak interaction, labeled as physisorption. The non-activated char, as poorly adsorbed CO₂, leads to a prediction of endothermic adsorption heat at high CO₂ coverage values, due to the lack of microporosity and functional groups that serve as adsorption points of CO₂ molecules. Concerning the adsorption of CO₂, the higher values of char-KOH-urea compared to char-KOH suggest a stronger interaction after urea modification. The presence of nitrogenated and oxygenated groups increases the molecular interactions between CO₂ and the adsorbate surface, which means a greater heat of adsorption [75].

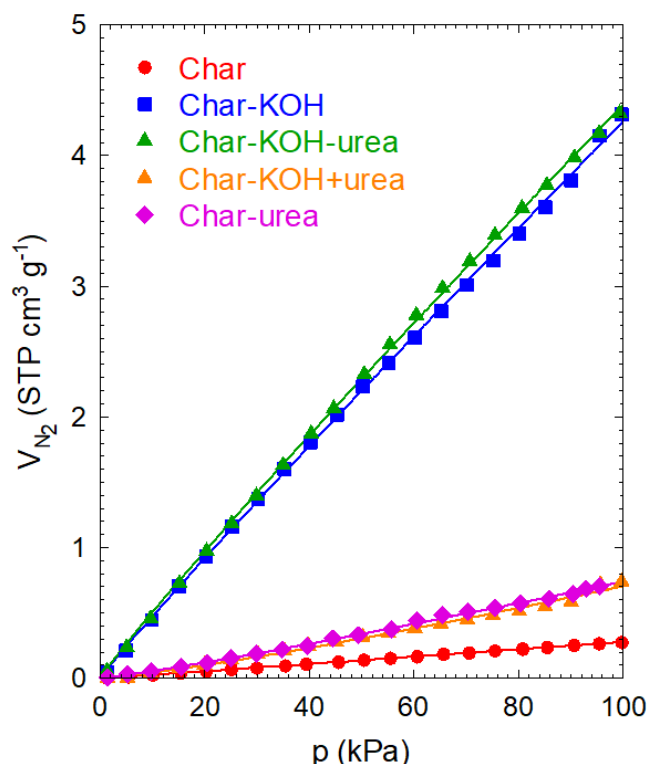


Figure 6. N_2 adsorption isotherms of the plastic chars after activation and/or modification with urea at 25°C.

The highest isosteric heat found in CO_2 adsorption was for the sample char-urea, which means a stronger interaction, probably due to more robust interactions of functional groups toward CO_2 molecules, as this sample lacks microporosity. The samples char and char-KOH+urea displayed the lowest adsorption heat. Regarding the heat of adsorption of CH_4 , the tendency between the two porous samples, e.g. char-KOH and char-KOH-urea is similar to CO_2 , the isosteric heat is higher for char-KOH-urea if compared to char-KOH. However, an exchange of behavior between the char-urea and char-KOH+urea samples was registered. With CH_4 , char-KOH+urea displayed a stronger interaction. The sample char-urea does not display microporosity and the surface oxygen and nitrogen groups seem not to be relevant in the CH_4 process, leading to low isosteric heat values that tend to endothermicity at high CH_4 uptake.

3.3. Dynamic adsorption of CO_2 and CH_4

3.3.1. Breakthrough curves of char-KOH with CO_2 , CH_4 , and their mixtures

The adsorption of $CO_2:N_2$ or $CH_4:N_2$ mixtures onto the most microporous activated sample, named char-KOH, was studied in a fixed-bed column, leading to the results illustrated in **Figure 9**. Two variables were selected for an operational study analysis, the temperature (15°C, 35°C, and 45°C) of the process and the concentration of

the adsorbate in the inlet stream, i.e. the initial concentration of CO₂ or CH₄ (10%, 25%, and 45%, N₂ being the rest).

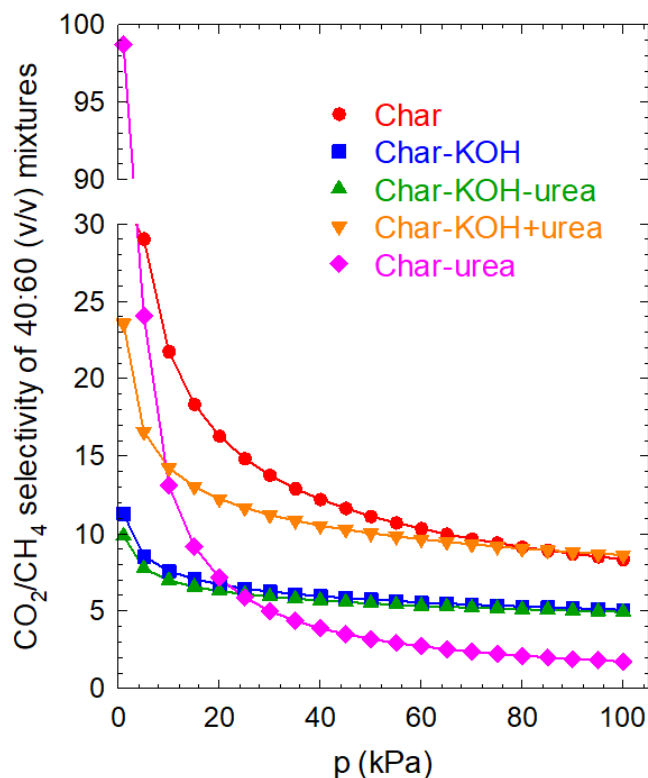


Figure 7. IAST CO₂/CH₄ selectivity of 40:60 (v/v) mixtures at 25 °C of the plastic chars after activation and/or modification with urea.

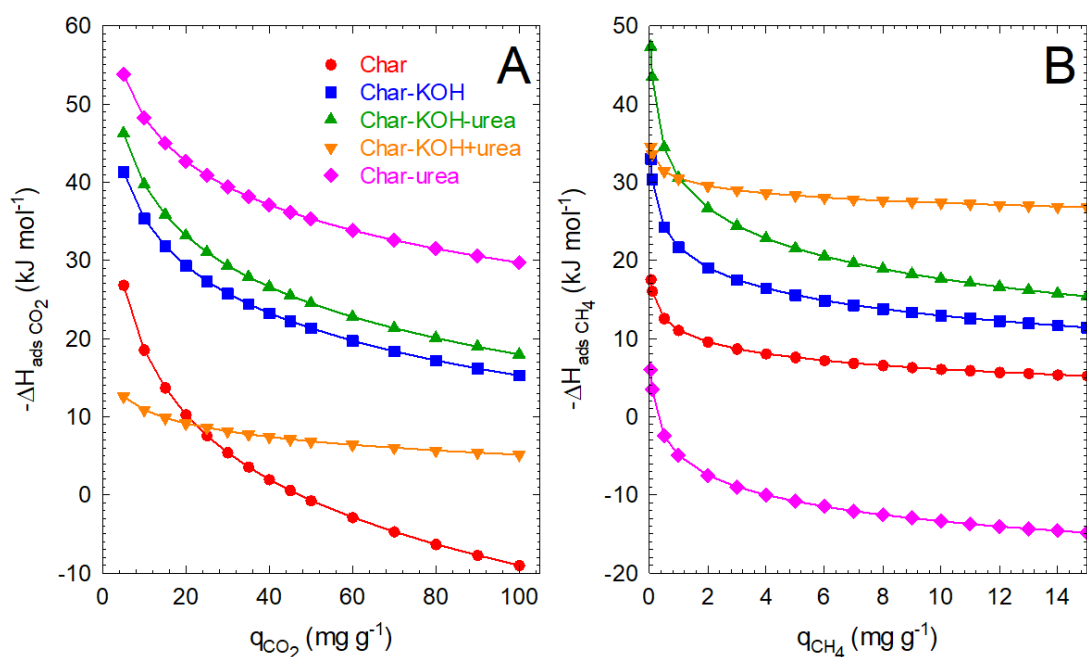


Figure 8. Isosteric heat of CO₂ (A) and CH₄ (B) adsorption of the plastic chars after activation and/or modification with urea.

The curves of CH₄ displayed a lower rupture time due to the weaker interactions with the material if compared to the CO₂ molecule which displaced their curves to higher times, leading to higher rupture times. This behavior is associated with the higher preference of CO₂ for scaffolding adsorption interactions onto the surface of the carbonaceous material if compared to CH₄. The temperature influenced negatively in all the tests, either for CO₂ or CH₄, as observed in the evolution of the adsorbate uptake depicted, respectively, in subfigures B and D of **Figure 9**. Whatever the inlet concentration was, a temperature increase enhances the mass transfer due to the exothermic character of the adsorption process [76], either CO₂ or CH₄. As a consequence, the mass-transfer zone is narrowed and the breakthrough time is described earlier [77], leading to a lower retention capacity. Besides, the higher temperature favors a better molecular diffusion which weakens the formation of physical interactions adsorbate-adsorbent [78]. Pertaining the adsorbate concentration in the inlet gas stream at a certain temperature, the gas uptake, either CO₂ or CH₄, was raised. This beneficial effect has been reported to be due to a higher probability of several adsorbate molecules having the chance to develop physical integration with the adsorbate surface [79]. Moreover, the higher concentration of the adsorbate in the gas steam promotes the development of a higher concentration gradient between the gas phase and the surface of the adsorbate, rising therefore the driving force of the process [78,80]. The values obtained feeding 40% of the adsorbate are close to those obtained in static experiments if the values of gas uptake carried out at 25°C at 1 bar in which the adsorbate was fed at 100%, even though the temperature in the dynamic assays is slightly higher, i.e. 30°C. The values recorded for CO₂ uptake were 66.7 mg g⁻¹ (static) vs 44.5 mg g⁻¹ (dynamic) and for CH₄ 11.9 mg g⁻¹ (static) vs 9.3 mg g⁻¹ (dynamic).

To shed light on the relative performance of CO₂ and CH₄ adsorption in dynamic assays, simultaneous adsorption tests were carried out at different proportions, i.e. CO₂:CH₄ (vol.) 10:10, 25:25, 40:40, N₂ being the rest. Furthermore, each CO₂:CH₄ ratio was conducted at three temperatures, 15°C, 30°C and 45°C. The results attained are illustrated in **Figure 10**. The temperature exerted a negative effect on the adsorption uptake of CO₂. Nonetheless, this was not the case for CH₄ in which no temperature effect is observed when mixed with CO₂. This behavior has been associated in the literature with the poor interaction and adsorption capacity of CH₄, leading to a lack of effect between temperature and adsorption uptake [81]. The rise of the adsorbate concentration in the inlet stream impacted positively the absolute uptake of the gases due to the reasons previously stated. The selectivity for each test was calculated according to the IAST theory, leading to very similar values regardless of the feeding concentration of adsorbates. Only the temperature displayed a minor effect on the selectivity, especially at 15°C. At 15°C the selectivity computed was around 1.8 whereas it decreased to ~1.4 at 30°C and ~1.3 at 45°C.

The stability of the activated carbon char-KOH was further assessed in sequential cycles of adsorption desorption was a simulated landfill biogas formula. The composition (vol.) of the simulated biogas was 55% of CH₄, 39% of CO₂, 6% of N₂, and trace amounts of O₂ and H₂S.

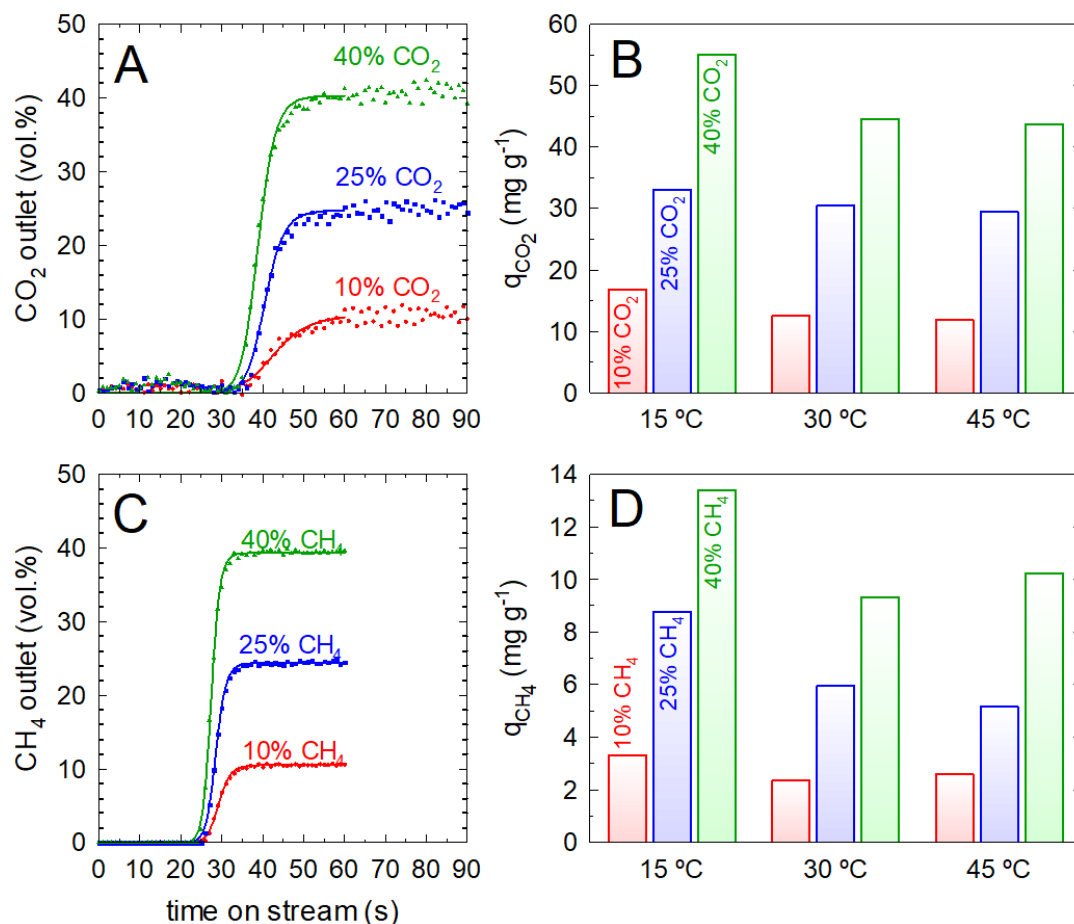


Figure 9. Breakthrough curves of adsorption at 15°C of CO₂ (A) and CH₄ (C) with char-KOH. Influence of temperature and the initial gas concentration (v/v) on the uptake of CO₂ (B) and CH₄ (D). *Experimental conditions: adsorbent load, 1 g; gas flow rate, 100 mL min⁻¹.*

The desorption step was carried out by switching the feeding gas stream by 100% N₂. **Figure 11** depicts the results attained during three sequential cycles of adsorption-desorption tests. At 15°C, the results led to a CO₂ uptake of 43.0 mg g⁻¹ and a CH₄ uptake of 11.7 mg g⁻¹, with an IAST selectivity of 5.2, values close to the registered with a simulated mixture of CO₂:CH₄ 40:40. The reuse of the adsorbent led to a very similar result in the following runs, without an appreciable loss of effectiveness. The effect of the temperature led to a slight decrease in the uptake of CO₂, maintaining the stability of CH₄ over the temperature. Due to the worse performance of CO₂ over temperature, also decreased the selectivity.

3.3.2. Breakthrough curves of nitrogen-modified char-KOH with landfill biogas

To improve the results achieved with the activated char (char-KOH), further tests were carried out with the sample modified with urea in a two-pot scheme, i.e. char-KOH-urea. Both samples were compared in dynamic tests with the simulated landfill biogas. The breakthrough curves obtained are depicted in **Figure 12** (A and B) at 15°C and the

influence of temperature was also assessed, leading to the adsorption uptakes shown in subfigures C and D of **Figure 12**.

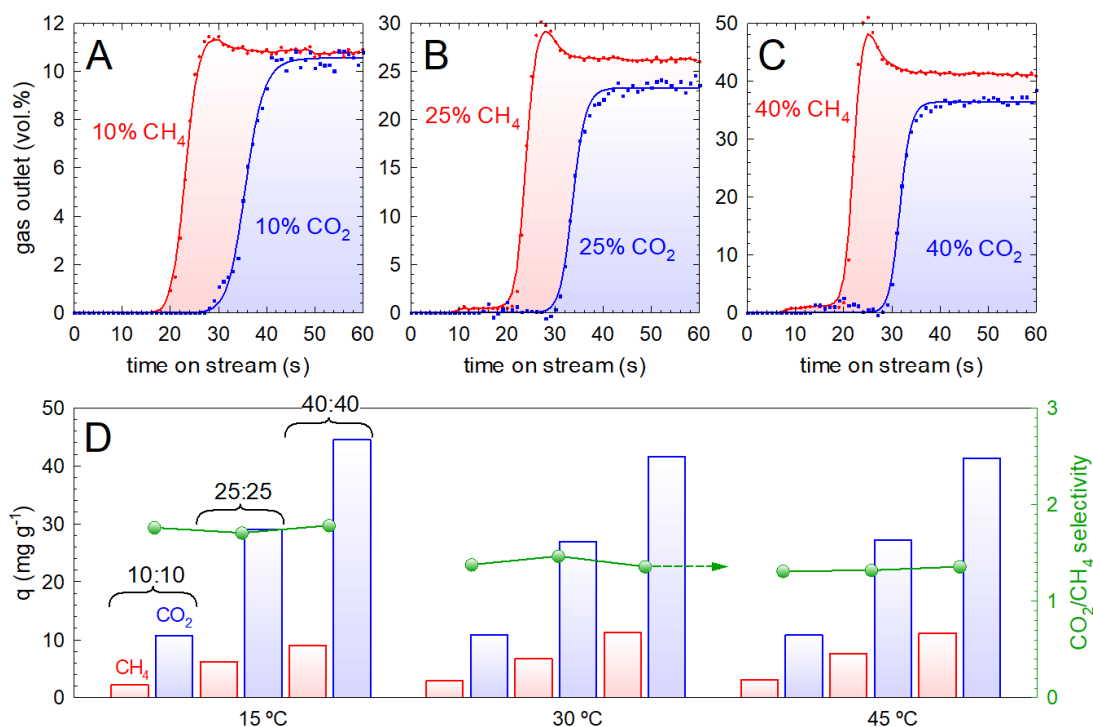


Figure 10. Breakthrough curves of adsorption of CO₂:CH₄:N₂ mixtures at 15°C with char-KOH at different proportions (vol.): 10:10 (A), 25:25 (B) and 40:40 (C). Influence of temperature and CO₂:CH₄ proportion on the gas uptake and selectivity (D). *Experimental conditions as described in Figure 8.*

The nitrogen functionalization of the surface of the activated carbon led to an enlargement of the 'S' shape of the CO₂ curve, with displacement to higher times, as described in other nitrogen-functionalized carbon formulas [30,82]. Furthermore, it is observed a broadening effect of the maximum peak described in the CH₄ profiled during the period in which CO₂ is being adsorbed exclusively. The CO₂ uptake recorded in the char-KOH-urea was higher than the sample before the nitrogen functionalization, i.e. 49.5 vs 43.0 mg g⁻¹ at 15°C. However, the retention of CH₄ at this temperature was quite similar, 11.7 and 11.8 mg g⁻¹ for char-KOH and char-KOH-urea respectively. Consequently, the selectivity of the nitrogen-modified activated char was raised from 1.8 to 2.2 after urea functionalization. This behavior proves the beneficial effect of the presence of nitrogen on the surface of the material, as proved in similar works. Regarding the effect of the temperature, the CO₂ uptake was negatively affected with a decrease in both samples, the char-KOH and char-KOH-urea. However, as the CH₄ uptake was not altered to the same extent as CO₂, the selectivity slightly decreased keeping the performance of the urea-modified sample higher than the unmodified one.

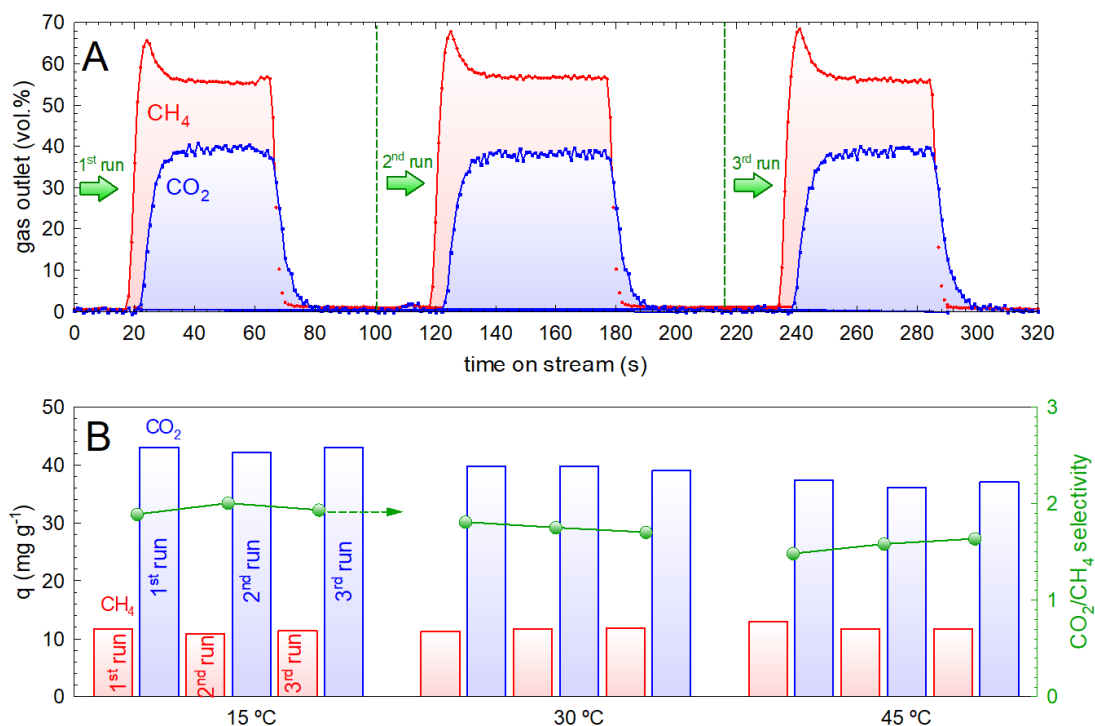


Figure 11. Breakthrough curves of adsorption-desorption of a simulated landfill biogas mixture at 15°C with char-KOH (A). Influence of the temperature on the gas uptake and selectivity during the adsorption-desorption cycles (B). *Experimental conditions as described in Figure 8.*

4. CONCLUSIONS

The char residue collected from the pyrolysis of non-recyclable plastic waste collected in the rejected fractions can be used as a precursor of activated carbons, preventing these residues from landfilling. The activation with KOH leads to the formation of a porous material, whose surface groups can be modified with urea, enlarging the proportion of nitrogenated groups. The two-pot of preparations were crucial for the correct development of either textural properties or linked functional groups. The direct activation of the char with urea failed in the creation of micropores but incorporated nitrogen in the surface. The simultaneous activation and modification with KOH and urea failed in both the incorporation of surface nitrogen and micropore development, the small porous texture created was mainly mesopores. The CO_2 adsorption uptake per unit of microporous surface can be enhanced by enlarging the proportion of nitrogenated and oxygenated groups, while the CH_4 uptake barely was affected by the surface chemistry of the material and rather by the microporosity. The dynamic tests carried out in the fixed-bed column confirmed a negative effect of a temperature rise and a positive influence of the initial concentration in the inlet gas stream, either during the adsorption of CO_2 or CH_4 . The porous functionalized sample, i.e. char-KOH-urea, improved the CO_2 uptake if compared to the non-modified char-KOH, while the retention of CH_4 was similar, enhancing the selectivity of CO_2 uptake. The positive results achieved suggest the feasibility of the use of carbonaceous residues such as the char generated from the

pyrolysis of non-recyclable post-consumer plastics, whose performance for CO₂ adsorption of gas streams can be enhanced by functionalization of the surface groups using low-cost precursors such as urea.

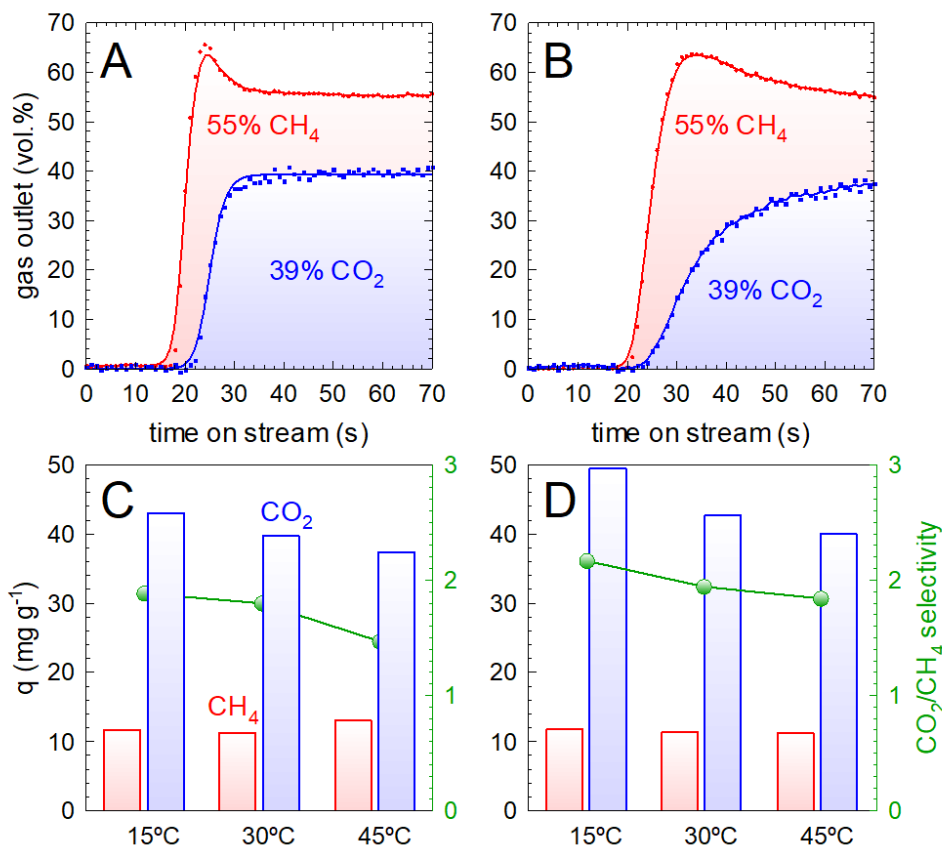


Figure 12. Comparison of the breakthrough curves of char-KOH (A) and char-KOH-urea (B) in the adsorption of simulated landfill biogas (55% CH₄, 39% CO₂) at 15°C. Influence of temperature gas uptake with char-KOH (C) and char-KOH-urea (D). *Experimental conditions as described in Figure 8.*

Acknowledgments

This work has received funding from the project PID2019-108826RB-I00/SRA (State Research Agency)/10.13039/501100011033 and the project B-RNM-78-UGR20 (FEDER/Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades). Authors thank the support provided by the external services of the University of Granada (“Centro de Instrumentación Científica”, CIC) and the University of Jaén (“Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación”, SCAI) for the help with the characterization of the samples.

References

- [1] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, Plastics recycling: challenges and opportunities, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (2009) 2115–2126. <https://doi.org/10.1098/RSTB.2008.0311>.
- [2] X.Z. Lim, Microplastics are everywhere - but are they harmful?, *Nature* 593 (2021) 22–25. <https://doi.org/10.1038/D41586-021-01143-3>.
- [3] A. Hasan Anik, S. Hossain, M. Alam, M. Binte Sultan, M.T. Hasnine, M.M. Rahman, Microplastics pollution: A comprehensive review on the sources, fates, effects, and potential remediation, *Environ Nanotechnol Monit Manag* 16 (2021) 100530. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2021.100530>.
- [4] R. Tiwari, N. Azad, D. Dutta, B.R. Yadav, S. Kumar, A critical review and future perspective of plastic waste recycling, *Science of The Total Environment* 881 (2023) 163433. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.163433>.
- [5] E. Naderi Kalali, S. Lotfian, M. Entezar Shabestari, S. Khayatzadeh, C. Zhao, H. Yazdani Nezhad, A critical review of the current progress of plastic waste recycling technology in structural materials, *Curr Opin Green Sustain Chem* 40 (2023) 100763. <https://doi.org/10.1016/J.COGSC.2023.100763>.
- [6] V.K. Soni, G. Singh, B.K. Vijayan, A. Chopra, G.S. Kapur, S.S.V. Ramakumar, Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review, *Energy and Fuels* 35 (2021) 12763–12808. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C01292>.
- [7] M.S. Qureshi, A. Oasmaa, H. Pihkola, I. Deviatkin, A. Tenhunen, J. Mannila, H. Minkkinen, M. Pohjakallio, J. Laine-Ylijoki, Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges, *J Anal Appl Pyrolysis* 152 (2020) 104804. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104804>.
- [8] M.F. Paucar-Sánchez, M.A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, R.R. Solís, M.J. Muñoz-Batista, Towards fuels production by a catalytic pyrolysis of a real mixture of post-consumer plastic waste, *Fuel* 352 (2023) 129145. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129145>.
- [9] M.F. Paucar-Sánchez, M. Calero, G. Blázquez, R.R. Solís, M.J. Muñoz-Batista, M.Á. Martín-Lara, Thermal and catalytic pyrolysis of a real mixture of post-consumer plastic waste: An analysis of the gasoline-range product, *Process Safety and Environmental Protection* 168 (2022) 1201–1211. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.11.009>.

- [10] A. Fivga, I. Dimitriou, Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment, *Energy* 149 (2018) 865–874. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.02.094>.
- [11] F. Riedewald, Y. Patel, E. Wilson, S. Santos, M. Sousa-Gallagher, Economic assessment of a 40,000 t/y mixed plastic waste pyrolysis plant using direct heat treatment with molten metal: A case study of a plant located in Belgium, *Waste Management* 120 (2021) 698–707. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2020.10.039>.
- [12] C. Lubongo, T. Congdon, J. McWhinnie, P. Alexandridis, Economic feasibility of plastic waste conversion to fuel using pyrolysis, *Sustain Chem Pharm* 27 (2022) 100683. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2022.100683>.
- [13] M.C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, F.J. López-Domingo, I. Fernández-Morales, M. Domingo-García, F.J. López-Garzón, A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation, *Microporous and Mesoporous Materials* 106 (2007) 219–228. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.02.053>.
- [14] S.H. Gebre, M.G. Sendeku, M. Bahri, Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics, *ChemistryOpen* 10 (2021) 1202–1226. <https://doi.org/10.1002/OPEN.202100184>.
- [15] M.A. Martín-Lara, A. Piñar, A. Ligeró, G. Blázquez, M. Calero, Characterization and Use of Char Produced from Pyrolysis of Post-Consumer Mixed Plastic Waste, *Water (Basel)* 13 (2021) 1188. <https://doi.org/10.3390/W13091188>.
- [16] J. Jamradloedluk, C. Lertsatitthanakorn, Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Procedia Eng* 69 (2014) 1437–1442. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2014.03.139>.
- [17] T. Maqsood, J. Dai, Y. Zhang, M. Guang, B. Li, Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products, *J Anal Appl Pyrolysis* 159 (2021) 105295. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105295>.
- [18] D.A. Wijesekara, P. Sargent, C.J. Ennis, D. Hughes, Prospects of using chars derived from mixed post waste plastic pyrolysis in civil engineering applications, *J Clean Prod* 317 (2021) 128212. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128212>.
- [19] S. Pérez-Huertas, M. Calero, A. Ligeró, A. Pérez, K. Terpiłowski, M.A. Martín-Lara, On the use of plastic precursors for preparation of activated carbons and their evaluation in CO₂ capture for biogas upgrading: a review, *Waste Management* 161 (2023) 116–141. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2023.02.022>.
- [20] M. Ilyas, W. Ahmad, H. Khan, Utilization of activated carbon derived from waste plastic for decontamination of polycyclic aromatic hydrocarbons laden wastewater,

Water Science and Technology 84 (2021) 609–631. <https://doi.org/10.2166/WST.2021.252>.

[21] R.R. Solís, M.Á. Martín-Lara, A. Ligero, J. Balbís, G. Blázquez, M. Calero, Revalorizing a Pyrolytic Char Residue from Post-Consumer Plastics into Activated Carbon for the Adsorption of Lead in Water, *Applied Sciences* 12 (2022) 8032. <https://doi.org/10.3390/APP12168032>.

[22] A. Ligero, M. Calero, A. Pérez, R.R. Solís, M.J. Muñoz-Batista, M.Á. Martín-Lara, Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture, *Process Safety and Environmental Protection* 173 (2023) 558–566. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2023.03.041>.

[23] A. Mukherjee, J.A. Okolie, A. Abdelrasoul, C. Niu, A.K. Dalai, Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon, *Journal of Environmental Sciences* 83 (2019) 46–63. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2019.03.014>.

[24] F. Raganati, F. Miccio, P. Ammendola, Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review, *Energy and Fuels* 35 (2021) 12845–12868. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C01618>.

[25] I.A.A.C. Esteves, M.S.S. Lopes, P.M.C. Nunes, J.P.B. Mota, Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon, *Sep Purif Technol* 62 (2008) 281–296. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2008.01.027>.

[26] Z. Qian, L. Wei, W. Mingyue, Q. Guansheng, Application of amine-modified porous materials for CO₂ adsorption in mine confined spaces, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 629 (2021) 127483. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2021.127483>.

[27] Y. Li, N. Liu, T. Zhang, B. Wang, Y. Wang, L. Wang, J. Wei, Highly microporous nitrogen-doped carbons from anthracite for effective CO₂ capture and CO₂/CH₄ separation, *Energy* 211 (2020) 118561. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.118561>.

[28] O. Hakami, Urea-doped hierarchical porous carbons derived from sucrose precursor for highly efficient CO₂ adsorption and separation, *Surfaces and Interfaces* 37 (2023) 102668. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2023.102668>.

[29] Y. Li, R. Xu, B. Wang, J. Wei, L. Wang, M. Shen, J. Yang, Enhanced N-doped Porous Carbon Derived from KOH-Activated Waste Wool: A Promising Material for Selective Adsorption of CO₂/CH₄ and CH₄/N₂, *Nanomaterials* 9 (2019) 266. <https://doi.org/10.3390/NANO9020266>.

[30] W. Dilokekunakul, P. Teerachawanwong, N. Klomkliang, S. Supasitmongkol, S. Chaemchuen, Effects of nitrogen and oxygen functional groups and

pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence, *Chemical Engineering Journal* 389 (2020) 124413. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124413>.

[31] E. Mehrvarz, A.A. Ghoreyshi, M. Jahanshahi, Surface modification of broom sorghum-based activated carbon via functionalization with triethylenetetramine and urea for CO₂ capture enhancement, *Front Chem Sci Eng* 11 (2017) 252–265. <https://doi.org/10.1007/S11705-017-1630-6>.

[32] A. Arenillas, F. Rubiera, J.B. Parra, C.O. Ania, J.J. Pis, Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection, *Appl Surf Sci* 252 (2005) 619–624. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2005.02.076>.

[33] M. Calero, R.R. Solís, M.J. Muñoz-Batista, A. Pérez, G. Blázquez, M. Ángeles Martín-Lara, Oil and gas production from the pyrolytic transformation of recycled plastic waste: An integral study by polymer families, *Chem Eng Sci* 271 (2023) 118569. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2023.118569>.

[34] X. Yuan, S. Li, S. Jeon, S. Deng, L. Zhao, K.B. Lee, Valorization of waste polyethylene terephthalate plastic into N-doped microporous carbon for CO₂ capture through a one-pot synthesis, *J Hazard Mater* 399 (2020) 123010. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123010>.

[35] P.A. Gauden, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, P. Kowalczyk, M.S. Ćwiertnia, J.K. Garbacz, Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods, *J Colloid Interface Sci* 273 (2004) 39–63. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2003.08.033>.

[36] R.J. Dombrowski, C.M. Lastoskie, D.R. Hyduke, The Horvath–Kawazoe method revisited, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 187–188 (2001) 23–39. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00618-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00618-5).

[37] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 57U (1907) 385–470. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-1907-5723>.

[38] S. Wang, Y.R. Lee, Y. Won, H. Kim, S.E. Jeong, B. Wook Hwang, A. Ra Cho, J.Y. Kim, Y. Cheol Park, H. Nam, D.H. Lee, H. Kim, S.H. Jo, Development of high-performance adsorbent using KOH-impregnated rice husk-based activated carbon for indoor CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal* 437 (2022) 135378. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.135378>.

[39] Y. Liao, J. Weber, C.F.J. Faul, Fluorescent microporous polyimides based on perylene and triazine for highly CO₂-selective carbon materials, *Macromolecules* 48 (2015) 2064–2073. <https://doi.org/10.1021/MA501662R>.

- [40] Y. Li, C.P. Alaimo, M. Kim, N.Y. Kado, J. Peppers, J. Xue, C. Wan, P.G. Green, R. Zhang, B.M. Jenkins, C.F.A. Vogel, S. Wuertz, T.M. Young, M.J. Kleeman, Composition and Toxicity of Biogas Produced from Different Feedstocks in California, *Environ Sci Technol* (2019). <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B03003>.
- [41] A. Nuhnen, C. Janiak, A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal–organic frameworks, MOFs, *Dalton Transactions* 49 (2020) 10295–10307. <https://doi.org/10.1039/D0DT01784A>.
- [42] S. He, G. Chen, H. Xiao, G. Shi, C. Ruan, Y. Ma, H. Dai, B. Yuan, X. Chen, X. Yang, Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO₂ capture, *J Colloid Interface Sci* 582 (2021) 90–101. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.08.021>.
- [43] X. Wang, L. Chen, Q. Guo, Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 573–581. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.08.107>.
- [44] H.P.S. Abdul Khalil, C.K. Saurabh, M.I. Syakir, M.R. Nurul Fazita, A. Bhat, A. Banerjee, H.M. Fizree, S. Rizal, P.M. Tahir, Barrier properties of biocomposites/hybrid films, *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (2019) 241–258. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00013-8>.
- [45] Y. Kang, Z. Guo, J. Zhang, H. Xie, H. Liu, C. Zhang, Enhancement of Ni(II) removal by urea-modified activated carbon derived from *Pennisetum alopecuroides* with phosphoric acid activation, *J Taiwan Inst Chem Eng* 60 (2016) 335–341. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.10.023>.
- [46] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochim Acta* 424 (2004) 131–142. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2004.05.018>.
- [47] L. Zheng, H. Wang, X. Wang, Y. Liu, Z. Liu, S. Wang, Y. Lin, Synthesis of mesopore-dominated porous carbon with ultra-high surface area via urea-assisted KOH activation, *Journal of Wood Chemistry and Technology* 43 (2023) 78–91. <https://doi.org/10.1080/02773813.2023.2187062>.
- [48] D.W. Lee, M.H. Jin, D. Oh, S.W. Lee, J.S. Park, Straightforward Synthesis of Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbon via Pyrolysis of Chitosan/Urea/KOH Mixtures and Its Application as a Support for Formic Acid Dehydrogenation Catalysts, *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 9935–9944. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B01888>.

- [49] S.M. Hong, E. Jang, A.D. Dysart, V.G. Pol, K.B. Lee, CO₂ Capture in the Sustainable Wheat-Derived Activated Microporous Carbon Compartments, *Scientific Reports* 2016 6:1 6 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep34590>.
- [50] S. Acevedo, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Adsorption of CO₂ on Activated Carbons Prepared by Chemical Activation with Cupric Nitrate, *ACS Omega* 5 (2020) 10423–10432. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C00342>.
- [51] T. Guo, W. Tian, Y. Wang, Effect of Pore Structure on CO₂ Adsorption Performance for ZnCl₂/FeCl₃/H₂O(g) Co-Activated Walnut Shell-Based Biochar, *Atmosphere (Basel)* 13 (2022) 1110. <https://doi.org/10.3390/ATMOS13071110>.
- [52] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environ Chem Lett* 18 (2020) 393–415. <https://doi.org/10.1007/S10311-019-00955-0>.
- [53] N.E. Williams, O.A. Oba, N.P. Aydinlik, Modification, Production, and Methods of KOH-Activated Carbon, *ChemBioEng Reviews* 9 (2022) 164–189. <https://doi.org/10.1002/CBEN.202100030>.
- [54] J. Bimer, P.D. Sałbut, S. Bertozecki, J.P. Boudou, E. Broniek, T. Siemieniowska, Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: Sulfur removal capabilities, *Fuel* 77 (1998) 519–525. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00250-0).
- [55] R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, Preparation of Nitrogen-Enriched Activated Carbons from Brown Coal, *Energy and Fuels* 20 (2006) 1275–1280. <https://doi.org/10.1021/EF0504164>.
- [56] A.P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 177 (2001) 23–45. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00594-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00594-X).
- [57] J. Yang, K.Q. Qiu, Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum, *Environ Sci Technol* 43 (2009) 3385–3390. <https://doi.org/10.1021/ES8036115>.
- [58] S.M. Yakout, G. Sharaf El-Deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016) S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2011.12.002>.
- [59] M. Ayiania, M. Smith, A.J.R. Hensley, L. Scudiero, J.S. McEwen, M. Garcia-Perez, Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from

first principles, Carbon N Y 162 (2020) 528–544. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2020.02.065>.

[60] Z. Cai, X. Yang, G. Lin, C. Chen, Y. Chen, B. Huang, On preparing highly abrasion resistant binderless and in situ N-doped granular activated carbon, RSC Adv 8 (2018) 20327–20333. <https://doi.org/10.1039/C8RA03243B>.

[61] M.X. Zhan, Y.W. Liu, W.W. Ye, T. Chen, W.T. Jiao, Modification of activated carbon using urea to enhance the adsorption of dioxins, Environ Res 204 (2022) 112035. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.112035>.

[62] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.S. McEwen, M. Garcia-Perez, Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations, Carbon N Y 110 (2016) 155–171. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2016.09.012>.

[63] Y. Liu, H. Cui, J. Xu, J. Shi, W. Wang, N. Yan, J. Zou, S. You, Exploring the chemical activation effects of CsHCO₃ in preparing N-doped carbonaceous CO₂ adsorbents, Chem Phys Lett 826 (2023) 140655. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2023.140655>.

[64] J. Shi, J. Xu, H. Cui, N. Yan, J. Zou, Y. Liu, S. You, Synthesis of highly porous N-doped hollow carbon nanospheres with a combined soft template-chemical activation method for CO₂ capture, Energy 280 (2023) 128172. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2023.128172>.

[65] J. Shi, H. Cui, J. Xu, N. Yan, N-doped monodisperse carbon nanospheres with high surface area for highly efficient CO₂ capture, Sep Purif Technol 290 (2022) 120822. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.120822>.

[66] J. Shi, H. Cui, J. Xu, N. Yan, Carbon spheres synthesized from KHCO₃ activation of glucose derived hydrochar with excellent CO₂ capture capabilities at both low and high pressures, Sep Purif Technol 294 (2022) 121193. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121193>.

[67] D.L. Sivadas, S. Vijayan, R. Rajeev, K.N. Ninan, K. Prabhakaran, Nitrogen-enriched microporous carbon derived from sucrose and urea with superior CO₂ capture performance, Carbon N Y 109 (2016) 7–18. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2016.07.057>.

[68] B.S. Caglayan, A.E. Aksoylu, CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon, J Hazard Mater 252–253 (2013) 19–28. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.02.028>.

[69] N. Rajasekaran, M. Vinoba, H. Al-Sheeha, M.S. Rana, The Synergistic Character of Highly N-Doped Coconut-Shell Activated Carbon for Efficient CO₂

Capture, ChemistrySelect 6 (2021) 9149–9156.
<https://doi.org/10.1002/SLCT.202102522>.

[70] Z.W. Zhu, Q.R. Zheng, Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black, Appl Therm Eng 108 (2016) 605–613.
<https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2016.07.146>.

[71] J.R. Rugarabamu, D. Zhao, S. Li, R. Diao, K. Song, Structure modeling of activated carbons used for simulating methane adsorption – A review, Petroleum Research 8 (2023) 103–117. <https://doi.org/10.1016/J.PTLRS.2022.06.004>.

[72] L. Manna, M.C. Zanetti, G. Genon, Modeling biogas production at landfill site, Resour Conserv Recycl 26 (1999) 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00049-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00049-4).

[73] B.C. Bai, S. Cho, H.R. Yu, K.B. Yi, K.D. Kim, Y.S. Lee, Effects of aminated carbon molecular sieves on breakthrough curve behavior in CO₂/CH₄ separation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19 (2013) 776–783.
<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2012.10.016>.

[74] T.A. Saleh, Adsorption technology and surface science, Interface Science and Technology 34 (2022) 39–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3>.

[75] L. Giraldo, D.P. Vargas, J.C. Moreno-Piraján, Study of CO₂ Adsorption on Chemically Modified Activated Carbon With Nitric Acid and Ammonium Aqueous, Front Chem 8 (2020) 543452. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.543452>.

[76] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Shamiri, N. Aghamohammadi, Modeling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon: Kinetic Analysis and Breakthrough Behavior, Energy and Fuels 29 (2015) 6565–6577.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.5B00653>.

[77] S. García, M. V. Gil, C.F. Martín, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture, Chemical Engineering Journal 171 (2011) 549–556.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.04.027>.

[78] Y.L. Tan, M.A. Islam, M. Asif, B.H. Hameed, Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed, Energy 77 (2014) 926–931. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2014.09.079>.

[79] A. Ligeró, M. Calero, M.Á. Martín-Lara, G. Blázquez, R.R. Solís, A. Pérez, Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-recyclable plastic mixture from real urban residues, Journal of CO₂ Utilization 73 (2023) 102517. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2023.102517>.

[80] R.J. Hook, An Investigation of Some Sterically Hindered Amines as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds, *Ind Eng Chem Res* 36 (1997) 1779–1790. <https://doi.org/10.1021/IE9605589>.

[81] W. Xie, M. Wang, H. Wang, Adsorption Characteristics of CH₄ and CO₂ in Shale at High Pressure and Temperature, *ACS Omega* 6 (2021) 18527–18536. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.1C02921>.

[82] A. Mukherjee, B. Saha, C. Niu, A.K. Dalai, Preparation of activated carbon from spent coffee grounds and functionalization by deep eutectic solvent: Effect of textural properties and surface chemistry on CO₂ capture performance, *J Environ Chem Eng* 10 (2022) 108815. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108815>.

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

El carbón originado a partir de la pirólisis de una mezcla de residuos plásticos post-consumo puede ser activado para la producción de un adsorbente con la aplicación de captura de CO₂. En este estudio se pirolizaron mezclas de residuos plásticos post-consumo obtenidas de una planta de RSU de Alhendin, Granada, se activaron posteriormente con diferentes técnicas tanto físicas como químicas y se analizaron las propiedades de estos como adsorbentes de CO₂. A continuación, se incluyen las principales conclusiones derivadas de esta investigación.

➤ La caracterización tanto química como textural de los diferentes carbones activados, char nativo y char lavado arrojaron resultados prometedores para el uso de estos materiales como adsorbentes y un uso efectivo de los mismos para la eliminación de contaminantes.

➤ Los carbones activados mostraron mejores características para actuar como adsorbentes que el char y el char lavado, pero las diferentes técnicas de activación arrojaron resultados desiguales en cuanto a mejora del área superficial y superficie de poros, factores determinantes para una mayor adsorción, siendo los carbones activados químicamente los que mejores resultados arrojaron.

➤ El uso de KOH como agente activante fue más eficaz frente al NaOH. El efecto de la temperatura de activación fue más importante en el caso del NaOH que en el del KOH en el que la adsorción de CO₂ fue constante dentro de los 760-800 °C. Asimismo, se optimizó la relación char:KOH, observándose el mayor rendimiento de captación de CO₂ con un valor de 2:1, es decir, unos 48,2 mg/g de CO₂. Una mayor cantidad de KOH provocó una reacción excesiva con el contenido de carbono, mientras que valores bajos fueron insuficientes para desarrollar suficiente microporosidad en la muestra.

➤ El efecto de la temperatura de operación durante las pruebas de adsorción tiene un impacto negativo, disminuyendo con un aumento de la temperatura debido a la difusión molecular y a los efectos de la energía de adsorción superficial. La caracterización textural de los diferentes carbones activados corroboró la mayor microporosidad del material optimizado, en términos de mejora del área superficial y del volumen de poros, factores determinantes para una mayor adsorción de CO₂.

➤ Se determinó que las mejores condiciones en cuanto a preparación de los carbones activados fueron una activación química con KOH, una temperatura de activación de 760 °C, dosis char:agente activante de 2:1 y temperatura de adsorción de 15 °C.

➤ Se analizaron posteriormente el proceso de adsorción de CO₂ de la alternativa elegida en columnas de lecho fijo mediante la obtención de las curvas de ruptura. Se evaluó la influencia de la concentración de CO₂ de entrada, la temperatura y la masa de adsorbente en el lecho, concluyéndose que las dos primeras son de suma importancia. El mejor resultado de CO₂ retenido fue de 78 mg/g y un porcentaje de eliminación del 25 %, con la concentración más alta de CO₂ en la entrada (40 %) y la

temperatura más baja (15 °C). La longitud del lecho mostró una influencia menor. Los ensayos experimentales y los obtenidos mediante modelo neuro-borroso utilizando la herramienta ANFIS mostraron valores de R^2 superiores al 0,96 para las dos variables tratadas, cantidad de CO₂ adsorbido y rendimiento.

➤ En cuanto a las condiciones de operación más favorables para un mayor rendimiento de la columna, fueron concentraciones más bajas, altura de relleno menores y temperaturas de operación más moderadas, llegando a valores del 40 % y siendo para este caso el valor de capacidad de adsorción de 25 mg/g.

➤ Para conseguir un mejor resultado en la adsorción de CO₂ se modificaron los grupos funcionales de la superficie del char activado con KOH utilizando urea, aumentando la proporción de grupos nitrogenados. La forma de funcionalización fue crucial para el correcto desarrollo de las propiedades texturales o de los grupos funcionales enlazados.

➤ La activación directa del char con urea no funcionó para la creación de microporos pero incorporó nitrógeno en la superficie. La activación y modificación simultánea con KOH y urea no fue útil tanto en la incorporación de nitrógeno superficial como en el desarrollo de microporos, la pequeña textura porosa creada fue principalmente de mesoporos. Mediante el dopado con urea, la adsorción de CO₂ por unidad de superficie microporosa puede mejorarse, aumentando la proporción de grupos nitrogenados y oxigenados, mientras que la absorción de CH₄ apenas se vio afectada por la química superficial del material y sí por la microporosidad.

➤ Las pruebas dinámicas realizadas en la columna de lecho fijo confirmaron un efecto negativo del aumento de temperatura y una influencia positiva de la concentración inicial en la corriente de gas de entrada, tanto durante la adsorción de CO₂ como de CH₄. La muestra porosa funcionalizada, es decir, char-KOH-urea, mejoró la adsorción de CO₂ en comparación con el char-KOH no modificado, 49,5 vs 43,0 mg/g, mientras que la retención de CH₄ fue similar, 11,7 vs 11,8 mg/g, mejorando la selectividad de la adsorción de CO₂, y 2,2 vs 1,8.

➤ Los resultados positivos obtenidos sugieren la viabilidad del uso de residuos carbonosos como el char generado a partir de la pirólisis de plásticos post-consumo no reciclables, cuyo rendimiento para la adsorción de CO₂ de corrientes de gas puede mejorarse mediante la funcionalización de los grupos superficiales utilizando precursores de bajo coste como la urea.

BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

Ecoembes. <https://ecoembesdudasreciclaje.es/tipos-de-plasticos/> (consultado el 06/06/2023).

Ecología verde <https://www.ecologiaverde.com/tipos-de-plasticos-1732.html> (consultado el 06/06/2023).

Aimplas, <https://www.aimplas.es/proceso-y-prototipado/reciclado/reciclado-quimico-de-residuos-plasticos/>. (12/06/2023).

Plastics Europe, About plastics, <https://legacy.plasticseurope.org/es/about-plastics/what-are-plastics/history> (consultada el 20/01/2024).

UBUInvestiga, universidad de Burgos, Materiales, <https://historiamateriales.ubuinvestiga.es/plasticos/#A-lo-largo-del-tiempo>

Plastics Europe. Plastics the Facts 2022: (Octubre 2022) <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>

Plastics Europe. Plastics the Facts 2023: (Octubre 2023) <https://plasticseurope.org/es/plastics-europe-publica-plastics-the-fast-facts-2023/>

The European Green Deal. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1576150542719&uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>

esplásticos. es https://esplasticos.es/wp-content/uploads/2021/02/Folleto_EstudioCaracterizacio%CC%81n-VF.pdf (consultado en octubre de 2022)

“The European Green Deal”. European commission. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es

“The European Green Deal”. European commission. COM(2019) 640 Final, Bruselas 11.12.2019 https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0004.02/DOC_1&format=PDF

Plactis Europe. https://plasticseurope.org/es/wp-content/uploads/sites/4/2021/11/Economia_Circular_Plasticos-June2020_Spanish.pdf

Gobierno de España. Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia. PERTE de economía circular. <https://planderecuperacion.gob.es/como-acceder-a-los-fondos/pertes/perte-de-economia-circular>

Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2022-5809>

Granada.org (Ayuntamiento de Granada) <https://www.granada.org/inet/wambiente.nsf/wwtod/811B713743BE80E4C12583C90040758E> (consultado en enero de 2022)

Junta de Andalucía. Plan integral de Residuos de Andalucía “Hacia una economía circular en el horizonte 2030”. Consejería de Sostenibilidad, Medio Ambiente y

Economía

Azul,

https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/documents/20151/26992369/2021_10_19_PIRec_completo5.pdf/6c1a646a-c293-79ca-c201-a913386b86ce?t=1634807843024

Ayuntamiento de Granada. Ordenanza de la limpieza y ornato público y gestión de residuos urbanos. BOP nº4, Granada, viernes 8 de enero de 2003.

Eurostat. (agosto 12, 2022). Volumen de producción de plásticos en formas primarias en España en 2021, por segmento (en toneladas) [Gráfica]. In *Statista*. Recuperado el 14 de marzo de 2023, de <https://es.statista.com/estadisticas/898414/volumen-de-plasticos-en-formas-primarias-producidos-en-espana-por-segmento/>

Report ID: FBI102175, Activate Carbon Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis By Type (Powdered, Granular, an Others), By Application (Water Treatment, Air & Gas Purification, Food & Beverage, Pharmaceutical & Healthacare Treatmen, and Others), and Regional Forecast, 2022-2030. Fortune Business Insights, Aug, 2022. <https://www.fortunebusinessinsights.com/activated-carbon-market-102175> (consultado en noviembre de 2023)

Report ID: MRFR/CnM/1212-CR, Anshula mandaokar, Activated Carbon Market Research Report Information By Type (powder Activates Carbon, Granular Activated Carbon, Extruded Activated Carbon, Others) Application (Water Purification, Air Purification, Food & Beverage, Industrial Chemicals, Metal Extraction, Pharmaceuticals, Auomotive, Catalyst, Others) Forecast till 2030, Decembre 2021. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/activated-carbon-market-1744> (consultado en noviembre de 2023)

Germán Groso Cruzado, Historia del carbón activado, Carbotécnia, febrero de 2023, <https://www.carbotecnica.info/aprendizaje/carbon-activado/historia-del-carbon-activado/#bp-toc-top> (consultado en Noviembre de 2023)

Documento 52020DC0663, COM(2020) 663 final , COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS, EUROPEAN COMMISSION: on an EU strategy to reduce methane emissions, Brussels, 14.10.2020.

REGLAMENTO (UE) 2021/1119 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de junio de 2021, por el que se establece el marco para lograr la neutralidad climática y se modifican los Reglamentos (CE) n.o 401/2009 y (UE) 2018/1999 («Legislación europea sobre el clima»)

Horizon Europe Strategic Plan (2021 – 2024), European Commissio, febrero 2021.

Biogas Barometer, Euroobserver, Octubre 2023. <https://www.euroobserver.org/biogas-barometer-2023/>

Biomethane Map 2022-2023. <https://www.europeanbiogas.eu/biomethane-map-2022-2023/#> (consultado en abril de 2024)

EBA Statistical Reprt 2023. <https://www.europeanbiogas.eu/eba-statistical-report-2023/> (consultado en abril de 2023)

Hoja de ruta del biogás. Ministerio Para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/energia/files-1/es-es/Novedades/Documents/00HR_Biogas_V6.pdf (consultada en abril de 2024)

Abebion. <https://www.avebiom.org/biomasanews/biogas/cuantas-plantas-de-biometano-se-estan-construyendo-en-espana>. Consultado en marzo de 2024.

UNE-EN ISO 3451-1 UNE: Normalización Española. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0064439>

Works, G.A., 1989. Neural network basics. Proc. AUTOFACT'89 29-1-29-9.

Zadeh, L.A., 1965. Fuzzy sets. Information and Control 8, 338–353.

Abanades, S., Abbaspour, H., Ahmadi, A., Das, B., Ehyaei, M. A., Esmaeilion, F., Bani-Hani, E. (2022). A critical review of biogas production and usage with legislations framework across the globe. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), 3377-3400. doi:10.1007/s13762-021-03301-6

Adeniyi, A. G., Amusa, V. T., Emenike, E. C., & Iwuozor, K. O. (2023). Hybrid biochar production from biomass and pigmented plastic for sustainable waste-to-energy. *Emergent Materials (Online)*, 6(5), 1481-1490. doi:10.1007/s42247-023-00538-4

Adibfar, M., Kaghazchi, T., Asasian, N., & Soleimani, M. (2014). Conversion of poly(ethylene terephthalate) waste into activated carbon: Chemical activation and characterization. *Chemical Engineering & Technology*, 37(6), 979-986. doi:10.1002/ceat.201200719

Adnan, A. I., Ong, M. Y., Nomanbhay, S., Chew, K. W., & Show, P. L. (2019). Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review. *Bioengineering*, 6(4), 92. doi:10.3390/bioengineering6040092

Adnan, Shah, J., & Jan, M. R. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2494-2500. doi:10.1016/j.jtice.2014.05.011

Aguado, J., Serrano, D. P., San Miguel, G., Castro, M. C., & Madrid, S. (2007). Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1), 415-423. doi:10.1016/j.jaap.2006.11.008

Aguilar Díaz, G. I., Alguera Rivas, A. A., Araujo Barahona, G. R., & Rovira Quezada, M. D. (2019). Caracterización de empaques poliméricos mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

Ahangar, F. A., Rashid, U., Ahmad, J., Tsubota, T., & Alsalmeh, A. (2021). Conversion of waste polyethylene terephthalate (PET) polymer into activated carbon and its feasibility to produce green fuel. *Polymers*, 13(22), 3952. doi:10.3390/polym13223952

Almazán-Almazán, M. C., Pérez-Mendoza, M., López-Domingo, F. J., Fernández-Morales, I., Domingo-García, M., & López-Garzón, F. J. (2007). A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1), 219-228. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.053

Almazán-Almazán, M. C., Pérez-Mendoza, M., Domingo-García, M., Fernández-Morales, I., López, F. J., & López-Garzón, F. J. (2010). The influence of the process conditions on the characteristics of activated carbons obtained from PET depolymerisation. *Fuel Processing Technology*, 91(2), 236-242. doi:10.1016/j.fuproc.2009.10.003

Al-Salem, S. M. (2019). Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 171-179. doi:10.1016/j.psep.2019.05.008

Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.084

Ambaye, T. G., Vaccari, M., van Hullebusch, E. D., Amrane, A., & Rtimi, S. (2021). Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(10), 3273-3294. doi:10.1007/s13762-020-03060-w

Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V., & Parkin, I. P. (2018). Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. *Small Methods*, 2(11), 1800173. doi:10.1002/smt.201800173

Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36(2), 452-466. doi:10.1016/j.biotechadv.2018.01.011

Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J. B., Ania, C. O., & Pis, J. J. (2005). Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Applied Surface Science*, 252(3), 619-624. doi:10.1016/j.apsusc.2005.02.076

Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 267-283. doi:10.1007/s12649-016-9826-4

- Bai, B. C., Kim, E. A., Lee, C. W., Lee, Y., & Im, J. S. (2015). Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO₂ adsorption. *Applied Surface Science*, 353, 158-164. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.046
- Bassey, U., Sarquah, K., Hartmann, M., Tom, A., Beck, G., Antwi, E., Nelles, M. (2023). Thermal treatment options for single-use, multilayered and composite waste plastics in africa. *Energy*, 270, 126872. doi:10.1016/j.energy.2023.126872
- Belo, C. R., Cansado, I. P. d. P., & Mourão, P. A. M. (2017). Synthetic polymers blend used in the production of high activated carbon for pesticides removals from liquid phase. *Environmental Technology*, 38(3), 285-296. doi:10.1080/09593330.2016.1190409
- Bergmann, M., Collard, F., Fabres, J., Gabrielsen, G. W., Provencher, J. F., Rochman, C. M., Tekman, M. B. (2022). Plastic pollution in the arctic. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3(5), 323-337. doi:10.1038/s43017-022-00279-8
- Biakhmetov, B., Dostiyarov, A., Ok, Y. S., & You, S. (2023). A review on catalytic pyrolysis of municipal plastic waste. *WIREs Energy and Environment*, 12(6), e495. doi:10.1002/wene.495
- BRADFORD, M., C.J., & VANNICE, M., A. (1999). CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41(1), 1-42. doi:10.1081/CR-100101948
- Bratek, W., Świątkowski, A., Pakuła, M., Biniak, S., Bystrzejewski, M., & Szmigielski, R. (2013). Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 192-198. doi:10.1016/j.jaap.2012.12.021
- Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C., & Yanik, J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel (Guildford)*, 89(8), 1911-1918. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.029
- Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: Principios y desarrollo. *Mundo Nano (En Línea)*, 13(25), 133-156. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69649
- Calero, M., Martín-Lara, M. Á, Godoy, V., Quesada, L., Martínez, D., Peula, F., & Soto, J. M. (2018). Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: Preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus, In Press*, 1. doi:10.31025/2611-4135/2018.13732
- Calise, F., Cappiello, F. L., Cimmino, L., d'Accadia, M. D., & Vicidomini, M. (2021). A review of the state of the art of biomethane production: Recent advancements and integration of renewable energies. *Energies (Basel)*, 14(16), 4895. doi:10.3390/en14164895
- Campanhão, A. F., Marvila, M. T., de Azevedo, A. R. G., da Silva, T. R., Fediuk, R., & Vatin, N. (2022). Recycled PET sand for cementitious mortar. *Materials*, 15(1) doi:10.3390/ma15010273

Cansado, I. P. P., Galacho, C., Nunes, Â S., Carrott, M. L. R., & Carrott, P. J. M. (2010). Adsorption properties of activated carbons prepared from recycled PET in the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 28(8-9), 807-821. doi:10.1260/0263-6174.28.8-9.807

Cansado, I. P. d. P., Mourão, P. A. M., Nabais, J. M. V., Tita, B., Batista, T., Rocha, T., Matos, G. (2022). Use of dirty plastic waste as precursors for activated carbon production—A contribution to the circular economy. *Water and Environment Journal : WEJ*, 36(1), 96-104. doi:10.1111/wej.12762

Cerrillo-Escoriza, J., Lobo, F. J., Puga-Bernabéu, Á, Rueda, J. L., Bárcenas, P., Sánchez-Guillamón, O., . . . Pérez-Asensio, J. N. (2023). Origin and driving mechanisms of marine litter in the shelf-incised motril, carchuna, and calahonda canyons (northern alboran sea). *Frontiers in Marine Science*, 10 Retrieved from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2023.1098927>

Chakraborty, I., Das, S., Dubey, B. K., & Ghangrekar, M. M. (2021). High-density polyethylene waste-derived carbon as a low-cost cathode catalyst in microbial fuel cell. *International Journal of Environmental Research*, 15(6), 1085-1096. doi:10.1007/s41742-021-00374-6

Chang, S. H. (2023). Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. *Science of the Total Environment*, 877, 162719. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.162719

Chen, C., Jin, Y., & Chi, Y. (2014). Effects of moisture content and CaO on municipal solid waste pyrolysis in a fixed bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 108-112. doi:10.1016/j.jaap.2014.08.009

Chen, X., Wang, Y., & Zhang, L. (2021). Recent progress in the chemical upcycling of plastic wastes. *ChemSusChem*, 14(19), 4137-4151. doi:10.1002/cssc.202100868

Chiang, Y., Yeh, C., & Weng, C. (2019). Carbon dioxide adsorption on porous and functionalized activated carbon fibers. *Applied Sciences*, 9(10), 1977. doi:10.3390/app9101977

Choma, J., Osuchowski, Ł, Dziura, A., Kwiatkowska-Wójcik, W., & Jaroniec, M. (2014). Adsorption properties of active carbons obtained from kevlar® fibers. *Ochrona Srodowiska*, 36(4), 3-8. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84919390638&partnerID=40&md5=81edd059a5becd77f327927010b71ba7>

Choma, J., Marszewski, M., Osuchowski, L., Jagiello, J., Dziura, A., & Jaroniec, M. (2015). Adsorption properties of activated carbons prepared from waste CDs and DVDs. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(4), 733-742. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00036

Choma, J., Osuchowski, L., Marszewski, M., Dziura, A., & Jaroniec, M. (2016). Developing microporosity in kevlar®-derived carbon fibers by CO₂ activation for CO₂ adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 17-22. doi:10.1016/j.jcou.2016.05.004

Chu, M., Liu, Y., Lou, X., Zhang, Q., & Chen, J. (2022). Rational design of chemical catalysis for plastic recycling. *ACS Catalysis*, 12(8), 4659-4679. doi:10.1021/acscatal.2c01286

Clark, R. M. (1987). Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science & Technology*, 21(6), 573-580. doi:10.1021/es00160a008

Conte, G., Stelitano, S., Policicchio, A., Minuto, F. D., Lazzaroli, V., Galiano, F., & Agostino, R. G. (2020). Assessment of activated carbon fibers from commercial kevlar® as nanostructured material for gas storage: Effect of activation procedure and adsorption of CO₂ and CH₄. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, 104974. doi:10.1016/j.jaap.2020.104974

Cruz, O. F., Gómez, I. C., Escandell, M. M., Rambo, C. R., & Silvestre-Albero, J. (2022). Activated carbon from polyurethane residues as molecular sieves for kinetic adsorption/separation of CO₂/CH₄. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 652, 129882. doi:10.1016/j.colsurfa.2022.129882

Czepirski, L., Szczurowski, J., Bałys, M., Ciesińska, W., Makomaski, G., & Zieliński, J. (2013). Pore structure of activated carbons from waste polymers. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16(3), 353-359.

Davies, T. E., Li, H., Bessette, S., Gauvin, R., Patience, G. S., & Dummer, N. F. (2022). Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(11), 3145-3159. doi:10.1002/cjce.24405

de Paula, F. G. F., de Castro, M. C. M., Ortega, P. F. R., Blanco, C., Lavall, R. L., & Santamaría, R. (2018). High value activated carbons from waste polystyrene foams. *Microporous and Mesoporous Materials*, 267, 181-184. doi:10.1016/j.micromeso.2018.03.027

Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1), 97-102. doi:10.1016/j.jaap.2004.03.001

Devi, M., Rawat, S., & Sharma, S. (2021). A comprehensive review of the pyrolysis process: From carbon nanomaterial synthesis to waste treatment. *Oxford Open Materials Science*, 1(1), itab014. doi:10.1093/oxfmat/itab014

Dilokekunakul, W., Teerachawanwong, P., Klomkliang, N., Supasitmongkol, S., & Chaemchuen, S. (2020). Effects of nitrogen and oxygen functional groups and pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124413. doi:10.1016/j.cej.2020.124413

Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., & Chmurzyński, L. (2019). Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*, 110, 51-56. doi:10.1016/j.trac.2018.10.037

Esfandiari, A., Kaghadzchi, T., & Soleimani, M. (2012). Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(4), 631-637. doi:10.1016/j.jtice.2012.02.002

Esfandiari, A., Tahereh, K., & Soleimani, M. (2011). Preparation of high surface area activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) waste by physical activation. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15

Eze, W. U., Umunakwe, R., Obasi, H. C., Ugbaja, M. I., Uche, C. C., & Madufor, I. C. (2021). Plastics waste management: A review of pyrolysis technology. *Clean Technologies and Recycling*, 1(1), 50-69. doi:10.3934/ctr.2021003

Falsini, S., Colzi, I., Chelazzi, D., Dainelli, M., Schiff, S., Papini, A., . . . Ristori, S. (2022). Plastic is in the air: Impact of micro-nanoplastics from airborne pollution on tillandsia usneoides (L.) L. (bromeliaceae) as a possible green sensor. *Journal of Hazardous Materials*, 437, 129314. doi:10.1016/j.jhazmat.2022.129314

Faust, K., Denifl, P., & Hapke, M. (2023). Recent advances in catalytic chemical recycling of polyolefins. *ChemCatChem*, 15(13), e202300310. doi:10.1002/cctc.202300310

Feng, B., Shen, W., Shi, L., & Qu, S. (2018). Adsorption of hexavalent chromium by polyacrylonitrile-based porous carbon from aqueous solution. *Royal Society Open Science*, 5(1), 171662. doi:10.1098/rsos.171662

Fernández-Morales, I., Almazán-Almazán, M. C., Pérez-Mendoza, M., Domingo-García, M., & López-Garzón, F. J. (2005). PET as precursor of microporous carbons: Preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80(1), 107-115. doi:10.1016/j.micromeso.2004.12.006

Franco-Urquiza, E., Ferrando, H. E., Luis, D. P., & MasPOCH M.Ll. (2016). Reciclado mecánico de residuos plásticos. caso práctico: Poliestireno de alto impacto para la fabricación de componentes de TV. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 73(575) Retrieved from <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/313761>

Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *57U(1)*, 385-470. doi:10.1515/zpch-1907-5723

Fritsche, U., Brunori, G., Chiaramonti, D., Galanakis, C., Matthews, R., Panoutsou, C., Avraamides, M. (2021). *Future transitions for the bioeconomy towards sustainable development and a climate-neutral economy*. Luxembourg: Publications Office. Retrieved from <https://data.europa.eu/doi/10.2760/831176>

G. S. Bohart, & E. Q. Adams. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.1. *Journal of the American Chemical Society*, 42(3), 523-544. doi:10.1021/ja01448a018

Ge, C., Lian, D., Cui, S., Gao, J., & Lu, J. (2019). Highly selective CO₂ capture on waste polyurethane foam-based activated carbon. *Processes*, 7(9), 592. doi:10.3390/pr7090592

Ge, C., Song, J., Qin, Z., Wang, J., & Fan, W. (2016). Polyurethane foam-based ultramicroporous carbons for CO₂ capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(29), 18849-18859. doi:10.1021/acsami.6b04771

Gebre, S. H., Sendeku, M. G., & Bahri, M. (2021). Recent trends in the pyrolysis of non-degradable waste plastics. *ChemistryOpen*, 10(12), 1202-1226. doi:10.1002/open.202100184

Giraldo, L., Ladino, Y., Piraján, J. C. M., & Rodríguez, M. P. (2007). Synthesis and characterization of activated carbon fibers from kevlar. *Eclética Química*, 32(4), 55-62. doi:10.1590/S0100-46702007000400008

Gomez-Delgado, E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2023). Biogas upgrading via CO₂ removal onto tailor-made highly ultramicroporous adsorbent materials. *Journal of the Energy Institute*, 109, 101296. doi:10.1016/j.joei.2023.101296

Gong, J., Michalkiewicz, B., Chen, X., Mijowska, E., Liu, J., Jiang, Z., Tang, T. (2014). Sustainable conversion of mixed plastics into porous carbon nanosheets with high performances in uptake of carbon dioxide and storage of hydrogen. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(12), 2837-2844. doi:10.1021/sc500603h

Goodes, L. M., Wong, E. V. S., Alex, J., Mofflin, L., Toshniwal, P., Brunner, M., Dunlop, S. A. (2022). A scoping review protocol on in vivo human plastic exposure and health impacts. *Systematic Reviews*, 11(1), 137. doi:10.1186/s13643-022-02010-6

Gupta, P., Kurien, C., & Mittal, M. (2023). Biogas (a promising bioenergy source): A critical review on the potential of biogas as a sustainable energy source for gaseous fuelled spark ignition engines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(21), 7747-7769. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.11.195

Han, X., Chang, H., Wang, C., Tai, J., Karellas, S., Yan, J., Bi, Z. (2023). Tracking the life-cycle greenhouse gas emissions of municipal solid waste incineration power plant: A case study in shanghai. *Journal of Cleaner Production*, 398, 136635. doi:10.1016/j.jclepro.2023.136635

Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, T., Muroyama, K., & Gomes, V. G. (2005). Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃-treated waste polyurethane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2), 437-443. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.092

Héctor Calderón. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: Principios y desarrollo. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 13(25) doi:10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69649

- Honus, S., Kumagai, S., Fedorko, G., Molnár, V., & Yoshioka, T. (2018). Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET—Part I: Production and physical properties. *Fuel*, 221, 346-360. doi:10.1016/j.fuel.2018.02.074
- HORVÁTH, G., & KAWAZOE, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475. doi:10.1252/jcej.16.470
- Hsiao, H., Huang, C., Hsu, M., & Chen, H. (2011). Preparation of high-surface-area PAN-based activated carbon by solution-blowing process for CO₂ adsorption. *Separation and Purification Technology*, 82, 19-27. doi:10.1016/j.seppur.2011.08.006
- Hu, Q., Xie, Y., Feng, C., & Zhang, Z. (2019). Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 358, 1471-1478. doi:10.1016/j.cej.2018.10.165
- Hu, Q., Xie, Y., & Zhang, Z. (2020). Modification of breakthrough models in a continuous-flow fixed-bed column: Mathematical characteristics of breakthrough curves and rate profiles. *Separation and Purification Technology*, 238, 116399. doi:10.1016/j.seppur.2019.116399
- Hu, X., Ma, D., Zhang, G., Ling, M., Hu, Q., Liang, K., Zheng, Y. (2023). Microwave-assisted pyrolysis of waste plastics for their resource reuse: A technical review. *Carbon Resources Conversion*, 6(3), 215-228. doi:10.1016/j.crcon.2023.03.002
- Hussein, Z. A., Shakor, Z. M., Alzuhairi, M., & Al-Sheikh, F. (2023). Kinetic and thermodynamic study of the pyrolysis of plastic waste. *Environmental Processes*, 10(2), 27. doi:10.1007/s40710-023-00640-z
- Hussin, F., Aroua, M. K., Kassim, M. A., & Md. Ali, U. F. (2021). Transforming plastic waste into porous carbon for capturing carbon dioxide: A review. *Energies (Basel)*, 14(24), 8421. doi:10.3390/en14248421
- Idrees, M., Rangari, V., & Jeelani, S. (2018). Sustainable packaging waste-derived activated carbon for carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 380-387. doi:10.1016/j.jcou.2018.05.016
- Ippolito, N. M., Cafiero, L., Tuffi, R., & Vecchio Cipriotti, S. (2019). Characterization of the residue of a commingled post-consumer plastic waste treatment plant: A thermal, spectroscopic and pyrolysis kinetic study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(5), 3323-3333. doi:10.1007/s10973-019-09003-z
- Irfan, M., Saleem, R., Shoukat, B., Hussain, H., Shukrullah, S., Naz, M. Y., Jakubowski, T. (2023). Production of combustible fuels and carbon nanotubes from plastic wastes using an in-situ catalytic microwave pyrolysis process. *Scientific Reports*, 13(1), 9057. doi:10.1038/s41598-023-36254-6
- Isabel P.P. Cansado, Galacho, C., Ângela S. Nunes, Manuela L.R. Carrott, & Peter J.M. Carrott. (2010). Adsorption properties of activated carbons prepared from recycled

PET in the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 28(8-9), 807-821. doi:10.1260/0263-6174.28.8-9.807

Jaafar, Y., Abdelouahed, L., Hage, R. E., Samrani, A. E., & Taouk, B. (2022). Pyrolysis of common plastics and their mixtures to produce valuable petroleum-like products. *Polymer Degradation and Stability*, 195, 109770. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109770

Jamradloedluk, J., & Lertsatitthanakorn, C. (2014). Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes. *Procedia Engineering*, 69, 1437-1442. doi:10.1016/j.proeng.2014.03.139

Jang, J. R., Sun, C., & Mizutani, E. (1997). *Neuro-fuzzy and soft computing : A computational approach to learning and machine intelligence* Prentice Hall.

Jeswani, H., Krüger, C., Russ, M., Horlacher, M., Antony, F., Hann, S., & Azapagic, A. (2021). Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery. *The Science of the Total Environment*, 769, 144483. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144483

Jiang, J., Shi, K., Zhang, X., Yu, K., Zhang, H., He, J., Liu, J. (2022). From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106867. doi:10.1016/j.jece.2021.106867

Jomekian, A., Bazooyar, B., & Mansoori, S. A. A. (2023). Utilization and comparison of different food wastes for the synthesis of two-stage activated carbon-based mixed matrix membranes for gas separation applications. *Waste and Biomass Valorization*, 14(11), 3827-3840. doi:10.1007/s12649-023-02096-6

Joos, P. (1970). The clausius-clapeyron equation in monolayers: II. some experimental evidence. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 79(11-12), 655-663. doi:10.1002/bscb.19700791109

Joseph, C. G., Anisuzzaman, S. M., Moh, P. Y., & Lim, E. A. (2016). Sorption and characterization studies of activated carbon prepared from polyethylene terephthalate (PET). *Borneo Sci*, 37, 27-29.

Joshi, P., Mehta, S., Singh, N., Dalakoti, S., Divekar, S., Dasgupta, S., Khatri, O. P. (2023). Fruit waste (pomelo peels)-derived activated carbons for biogas upgradation and capture of green house gases from flue gas and low concentration coalbed methane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110291. doi:10.1016/j.jece.2023.110291

Kamran, U., Choi, J. R., & Park, S. (2020). A role of activators for efficient CO₂ affinity on polyacrylonitrile-based porous carbon materials. *Frontiers in Chemistry*, 8, 710. doi:10.3389/fchem.2020.00710

Kanattukara, B. V., Singh, G., Sarkar, P., Chopra, A., Singh, D., Mondal, S., Ramakumar, S. S. V. (2023). Catalyst-mediated pyrolysis of waste plastics: Tuning yield,

composition, and nature of pyrolysis oil. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(24), 64994-65010. doi:10.1007/s11356-023-27044-8

Kartel, M. T., Sych, N. V., Tsyba, M. M., & Strelko, V. V. (2006). Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate. *Carbon*, 44(5), 1019-1022. doi:10.1016/j.carbon.2005.10.031

Katariya, H. G., & Patolia, H. P. (2023). Advances in biogas cleaning, enrichment, and utilization technologies: A way forward. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(11), 9565-9581. doi:10.1007/s13399-021-01750-0

Kaur, B., Gupta, R. K., & Bhunia, H. (2019). Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO₂ capture: Breakthrough adsorption study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 146-158. doi:10.1016/j.micromeso.2019.03.025

Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Ahring, B. K. (2021). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111343. doi:10.1016/j.rser.2021.111343

Khan, S. U., Hassan, T., Wasim, M., Khan, M. Q., Salam, A., Hassan, S. Z. U., Mustafa, T. (2023). Valorization of recycled PET for yarn manufacturing and knitwear fabrics used for apparel applications. *Polymer Bulletin*, 80(3), 2779-2799. doi:10.1007/s00289-022-04172-8

Kim, Y. K., Kim, G. M., & Lee, J. W. (2015). Highly porous N-doped carbons impregnated with sodium for efficient CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 3(20), 10919-10927. doi:10.1039/C5TA01776A

Kooduvalli, K., Unser, J., Ozcan, S., & Vaidya, U. K. (2022). Embodied energy in pyrolysis and solvolysis approaches to recycling for carbon fiber-epoxy reinforced composite waste streams. *Recycling*, 7(1) doi:10.3390/recycling7010006

Korycki, A., Garnier, C., Irusta, S., & Chabert, F. (2022). Evaluation of fatigue life of recycled opaque PET from household milk bottle wastes. *Polymers*, 14(17) doi:10.3390/polym14173466

Kumar, A., Choudhary, R., & Kumar, A. (2021a). Aging characteristics of asphalt binders modified with waste tire and plastic pyrolytic chars. *PloS One*, 16(8), e0256030. doi:10.1371/journal.pone.0256030

Kumar, A., Choudhary, R., & Kumar, A. (2021b). Characterization of thermal storage stability of waste plastic pyrolytic char modified asphalt binders with sulfur. *PloS One*, 16(3), e0248465. doi:10.1371/journal.pone.0248465

Kumari, M., Chaudhary, G. R., Chaudhary, S., & Umar, A. (2022). Transformation of solid plastic waste to activated carbon fibres for wastewater treatment. *Chemosphere* (Oxford), 294, 133692. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.133692

Lee, J. T. E., Ok, Y. S., Song, S., Dissanayake, P. D., Tian, H., Tio, Z. K., Tong, Y. W. (2021). Biochar utilisation in the anaerobic digestion of food waste for the creation of a circular economy via biogas upgrading and digestate treatment. *Bioresource Technology*, 333, 125190. doi:10.1016/j.biortech.2021.125190

Lee, S., & Park, S. (2014). Carbon dioxide adsorption performance of ultramicroporous carbon derived from poly(vinylidene fluoride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 147-151. doi:10.1016/j.jaap.2014.01.012

Levine, S. E., & Broadbelt, L. J. (2008). Reaction pathways to dimer in polystyrene pyrolysis: A mechanistic modeling study. *Polymer Degradation and Stability*, 93(5), 941-951. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.029

Lewis, I. C. (1982). Chemistry of carbonization. *Carbon*, 20(6), 519-529. doi:10.1016/0008-6223(82)90089-6

Li, C., Li, Z., Cui, Q., Hassan, A., Zhang, K., Lu, X., & Zhang, Y. (2023). Effect of different additions of low-density polyethylene and microplastics polyadipate/butylene terephthalate on soil bacterial community structure. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(19), 55649-55661. doi:10.1007/s11356-023-26159-2

Li, J., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H., Zhou, H. (2011). Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.*, 255(15), 1791-1823. doi:10.1016/j.ccr.2011.02.012

Li, Y., Liang, Y., Hu, H., Dong, H., Zheng, M., Xiao, Y., & Liu, Y. (2019). KNO₃-mediated synthesis of high-surface-area polyacrylonitrile-based carbon material for exceptional supercapacitors. *Carbon (New York)*, 152, 120-127. doi:10.1016/j.carbon.2019.06.001

Li, Y., Liu, N., Zhang, T., Wang, B., Wang, Y., Wang, L., & Wei, J. (2020). Highly microporous nitrogen-doped carbons from anthracite for effective CO₂ capture and CO₂/CH₄ separation. *Energy*, 211, 118561. doi:10.1016/j.energy.2020.118561

Li, Y., Xiao, Y., Dong, H., Zheng, M., & Liu, Y. (2019). Polyacrylonitrile-based highly porous carbon materials for exceptional hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(41), 23210-23215. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.023

Ligero, A., Calero, M., Pérez, A., Solís, R. R., Muñoz-Batista, M. J., & Martín-Lara, M. Á. (2023). Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture. *Process Safety and Environmental Protection*, 173, 558-566. doi:10.1016/j.psep.2023.03.041

Ligero, A., Solís, R. R., Blázquez, G., Muñoz-Batista, M. J., Pérez, A., & Calero, M. (2024). On the cutting-edge of non-recyclable plastic waste valorization: From pyrolysis char to nitrogen-enriched activated carbon for landfill biogas upgrading. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112265. doi:10.1016/j.jece.2024.112265

Ligero, A., Calero, M., Martín-Lara, M. Á., Blázquez, G., Solís, R. R., & Pérez, A. (2023). Fixed-bed CO₂ adsorption onto activated char from the pyrolysis of a non-

recyclable plastic mixture from real urban residues. *Journal of CO2 Utilization*, 73, 102517.

Liu, P., Wang, Y., Zhou, Z., Yuan, H., Zheng, T., & Chen, Y. (2020). Effect of carbon structure on hydrogen release derived from different biomass pyrolysis. *Fuel (Guildford)*, 271, 117638. doi:10.1016/j.fuel.2020.117638

Liu, Y., Chandra Akula, K., Phani Raj Dandamudi, K., Liu, Y., Xu, M., Sanchez, A., Deng, S. (2022). Effective depolymerization of polyethylene plastic wastes under hydrothermal and solvothermal liquefaction conditions. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137238. doi:10.1016/j.cej.2022.137238

López, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 62-71. doi:10.1016/j.cej.2011.07.037

López, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2010). Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management (Elmsford)*, 30(4), 620-627. doi:10.1016/j.wasman.2009.10.014

Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from spanish anthracite: I. activation by KOH. *Carbon (New York)*, 39(5), 741-749. doi:10.1016/S0008-6223(00)00185-8

Lu, B., Bai, B., Zhang, R., Ma, J., Mao, L., Shi, J., & Jin, H. (2023). Study on gasification characteristics and kinetics of polyformaldehyde plastics in supercritical water. *Journal of Cleaner Production*, 383, 135459. doi:10.1016/j.jclepro.2022.135459

Luo, Y., Lin, X., Lichtfouse, E., Jiang, H., & Wang, C. (2023). Conversion of waste plastics into value-added carbon materials. *Environmental Chemistry Letters*, 21(6), 3127-3158. doi:10.1007/s10311-023-01638-7

Maisels, A., Hiller, A., & Simon, F. (2022). Chemical recycling for plastic waste: Status and perspectives. *ChemBioEng Reviews*, 9(6), 541-555. doi:10.1002/cben.202200024

Mangold, H., & von Vacano, B. (2022). The frontier of plastics recycling: Rethinking waste as a resource for high-value applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 223(13), 2100488. doi:10.1002/macp.202100488

Marco, I. d., Caballero, B., Torres, A., Laresgoiti, M. F., Chomón, M. J., & Cabrero, M. A. (2002). Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(7), 817-824. doi:10.1002/jctb.636

Martín-Hernández, E., Guerras, L. S., & Martín, M. (2020). Optimal technology selection for the biogas upgrading to biomethane. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122032. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122032

Martín-Lara, M. A., Piñar, A., Ligero, A., Blázquez, G., & Calero, M. (2021). Characterization and use of char produced from pyrolysis of post-consumer mixed plastic waste. *Water (Basel)*, 13(9), 1188. doi:10.3390/w13091188

Mehrvarz, E., Ghoreyshi, A. A., & Jahanshahi, M. (2017). Surface modification of broom sorghum-based activated carbon via functionalization with triethylenetetramine and urea for CO₂ capture enhancement. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 11(2), 252-265. doi:10.1007/s11705-017-1630-6

Méndez-Liñán, L., López-Garzón, F. J., Domingo-García, M., & Pérez-Mendoza, M. (2010). Carbon adsorbents from polycarbonate pyrolysis char residue: Hydrogen and methane storage capacities. *Energy & Fuels*, 24(6), 3394-3400. doi:10.1021/ef901525b

Miandad, R., Barakat, M. A., Rehan, M., Aburiazaiza, A. S., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2017). Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management*, 69, 66-78. doi:10.1016/j.wasman.2017.08.032

Miandad, R., Kumar, R., Barakat, M. A., Basheer, C., Aburiazaiza, A. S., Nizami, A. S., & Rehan, M. (2018). Untapped conversion of plastic waste char into carbon-metal LDOs for the adsorption of congo red. *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 402-410. doi:10.1016/j.jcis.2017.10.029

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., & Kalló, D. (2004). Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 235-242. doi:10.1016/j.jaap.2004.07.002

Moo, J. G. S., Veksha, A., Oh, W., Giannis, A., Udayanga, W. D. C., Lin, S., . . . Lisak, G. (2019). Plastic derived carbon nanotubes for electrocatalytic oxygen reduction reaction: Effects of plastic feedstock and synthesis temperature. *Electrochemistry Communications*, 101, 11-18. doi:10.1016/j.elecom.2019.02.014

Moorthy Rajendran, K., Chintala, V., Sharma, A., Pal, S., Pandey, J. K., & Ghodke, P. (2020). Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). *Materials Today Communications*, 24, 100982. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.100982

Moura, P. A. S., Vilarrasa-Garcia, E., Maia, D. A. S., Bastos-Neto, M., Ania, C. O., Parra, J. B., & Azevedo, D. C. S. (2018). Assessing the potential of nanoporous carbon adsorbents from polyethylene terephthalate (PET) to separate CO₂ from flue gas. *Adsorption : Journal of the International Adsorption Society*, 24(3), 279-291. doi:10.1007/s10450-018-9943-4

Nagano, S., Tamon, H., Adzumi, T., Nakagawa, K., & Suzuki, T. (2000). Activated carbon from municipal waste. *Carbon (New York)*, 38(6), 915-920. doi:10.1016/S0008-6223(99)00208-0

Nakagawa, K., Tamon, H., Suzuki, T., Nagano, S. (2000). Improvement of mesoporosity of activated carbons from PET by novel pre-treatment for steam

activation. *Adsorption Science and Technology*, , 456-460. doi:10.1142/9789812793331_0091

Nakagawa, K., Mukai, S. R., Suzuki, T., & Tamon, H. (2003). Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt. *Carbon (New York)*, 41(4), 823-831. doi:10.1016/S0008-6223(02)00404-9

Nyberg, B., Harris, P. T., Kane, I., & Maes, T. (2023). Leaving a plastic legacy: Current and future scenarios for mismanaged plastic waste in rivers. *Science of the Total Environment*, 869, 161821. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.161821

Oliveira, L. G., Cremonez, P. A., Machado, B., da Silva, E. S., Silva, F. E. B., Corrêa, G., Carlo Gosch, Alves, H. J. (2023). Updates on biogas enrichment and purification methods: A review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(5), 2361-2390. doi:10.1002/cjce.24671

Onwudili, J. A., Insura, N., & Williams, P. T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 293-303. doi:10.1016/j.jaap.2009.07.008

Osman, A. I., Elgarahy, A. M., Mehta, N., Al-Muhtaseb, A. H., Al-Fatesh, A. S., & Rooney, D. W. (2022). Facile synthesis and life cycle assessment of highly active magnetic sorbent composite derived from mixed plastic and biomass waste for water remediation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(37), 12433-12447. doi:10.1021/acssuschemeng.2c04095

Pandey, K. P., Jha, U. R., Kushwaha, J., Priyadarsini, M., Meshram, S. U., & Dhoble, A. S. (2023). Practical ways to recycle plastic: Current status and future aspects. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25(3), 1249-1266. doi:10.1007/s10163-023-01611-0

Paradela, F., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., & Lapa, N. (2009). Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 11(1), 115-122. doi:10.1007/s10098-008-0176-1

Park, H., Lee, C. H., Cho, D., Lee, C., & Park, J. (2020). Synthesis of porous carbon derived from poly(vinylidene fluoride) and its adsorption characteristics for CO₂ and CH₄. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, 110121. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110121

Parra, J. B., Ania, C. O., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J. J., & Palacios, J. M. (2006). Structural changes in polyethylene terephthalate (PET) waste materials caused by pyrolysis and CO₂ activation. *Adsorption Science & Technology*, 24(5), 439-450. doi:10.1260/026361706779849735

Pérez-Huertas, S., Calero, M., Ligeró, A., Pérez, A., Terpiłowski, K., & Martín-Lara, M. A. (2023). On the use of plastic precursors for preparation of activated carbons and their evaluation in CO₂ capture for biogas upgrading: A review. *Waste Management*, 161, 116-141. doi:10.1016/j.wasman.2023.02.022

Pinter, E., Welle, F., Mayrhofer, E., Pechhacker, A., Motloch, L., Lahme, V., Tacker, M. (2021). Circularity study on PET bottle-to-bottle recycling. *Sustainability*, 13(13) doi:10.3390/su13137370

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (1999). Pyrolysis of plastic wastes. 1. effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1), 39-55. doi:10.1016/S0165-2370(99)00007-8

Poutsma, M. L. (2000). Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1), 5-35. doi:10.1016/S0165-2370(99)00083-2

Prabhin, V. S., Benitha, V. S., Jeyasubramanian, K., Selvakumari, R. S., & Divakaran, D. (2024). Effective utilization and characterization of carbon derived from non-biodegradable waste based electrical switches for supercapacitor applications: A green approach. *Waste and Biomass Valorization*, 15(2), 709-725. doi:10.1007/s12649-023-02184-7

Przepiórski, J., Czyżewski, A., Pietrzak, R., & Morawski, A. W. (2013). MgO/CaO-loaded activated carbon for carbon dioxide capture: Practical aspects of use. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(20), 6669-6677. doi:10.1021/ie302848r

Qiao, W. M., Yoon, S. H., Korai, Y., Mochida, I., Inoue, S., Sakurai, T., & Shimohara, T. (2004). Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride. *Carbon*, 42(7), 1327-1331. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.035

Quicker, P., Seitz, M., & Vogel, J. (2022). Chemical recycling: A critical assessment of potential process approaches. *Waste Manag Res*, 40(10), 1494-1504. doi:10.1177/0734242X221084044

R. C. Assunção, L., A. S. Mendes, P., Matos, S., & Borschiver, S. (2021). Technology roadmap of renewable natural gas: Identifying trends for research and development to improve biogas upgrading technology management. *Applied Energy*, 292, 116849. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116849

Radhakrishnan, K., Senthil Kumar, P., Rangasamy, G., Praveen Perumal, L., Sanaulla, S., Nilavendhan, S., Saranya, K. (2023). A critical review on pyrolysis method as sustainable conversion of waste plastics into fuels. *Fuel*, 337, 126890. doi:10.1016/j.fuel.2022.126890

Rafey, A., Pal, K., Bohre, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2023). A state-of-the-art review on the technological advancements for the sustainable management of plastic waste in consort with the generation of energy and value-added chemicals. *Catalysts*, 13(2) doi:10.3390/catal13020420

Rahman, M. H., Bhoi, P. R., & Menezes, P. L. (2023). Pyrolysis of waste plastics into fuels and chemicals: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 188, 113799. doi:10.1016/j.rser.2023.113799

Ren, X., Tang, J., Wang, L., & Liu, Q. (2021). Microplastics in soil-plant system: Effects of nano/microplastics on plant photosynthesis, rhizosphere microbes and soil properties in soil with different residues. *Plant and Soil*, 462(1), 561-576. doi:10.1007/s11104-021-04869-1

Rex, P., & Miranda, L. R. (2024). Co-pyrolysis of real-world plastics polystyrene, polypropylene and low-density polyethylene, its thermal behaviour and kinetic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(4), 4279-4294. doi:10.1007/s13762-023-05227-7

Rodríguez-Liévana, J. A., Martín-Lara, M. A., Navas-Martos, F. J., Peñas-Sanjuan, A., Godoy, V., Arjandas, S., & Calero, M. (2022). Morpho-structural and thermo-mechanical characterization of recycled polypropylene and polystyrene from mixed post-consumer plastic waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108332. doi:10.1016/j.jece.2022.108332

Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., & Zhang, B. (2000). Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(2), 312-319. doi:10.1006/jcis.2000.7078

Saadi, W., Rodríguez-Sánchez, S., Ruiz, B., Najar-Souissi, S., Ouederni, A., & Fuente, E. (2022). From pomegranate peels waste to one-step alkaline carbonate activated carbons. prospect as sustainable adsorbent for the renewable energy production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107010. doi:10.1016/j.jece.2021.107010

Sajdak, M., & Muzyka, R. (2014). Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. part I: The effect of the addition of plastic waste on the process and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 267-275. doi:10.1016/j.jaap.2014.03.011

Samal, B., Vanapalli, K. R., Dubey, B. K., Bhattacharya, J., Chandra, S., & Medha, I. (2021). Char from the co-pyrolysis of eucalyptus wood and low-density polyethylene for use as high-quality fuel: Influence of process parameters. *The Science of the Total Environment*, 794, 148723. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148723

Saptoadi, H., Rohmat, T. A., & Sutoyo. (2016). Combustion of char from plastic wastes pyrolysis. *AIP Conference Proceedings*, 1737(1) doi:10.1063/1.4949286

Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1589-1611. doi:10.1007/s00216-009-3169-y

Seitz, M., & Schröter, S. (2022). Catalytic depolymerization of polyolefinic plastic waste. *Chemie Ingenieur Technik*, 94(5), 720-726. doi:10.1002/cite.202100182

Shah, H. H., Amin, M., Iqbal, A., Nadeem, I., Kalin, M., Soomar, A. M., & Galal, A. M. (2023). A review on gasification and pyrolysis of waste plastics. *Frontiers in Chemistry*, 10 Retrieved from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2022.960894>

Shah, J., Jan, M. R., Mabood, F., & Jabeen, F. (2010). Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2791-2801. doi:10.1016/j.enconman.2010.06.016

Sharma, A., Jindal, J., Mittal, A., Kumari, K., Maken, S., & Kumar, N. (2021). Carbon materials as CO₂ adsorbents: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(2), 875-910. doi:10.1007/s10311-020-01153-z

Sharma, B. K., Moser, B. R., Vermillion, K. E., Doll, K. M., & Rajagopalan, N. (2014). Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*, 122, 79-90. doi:10.1016/j.fuproc.2014.01.019

Sharma, S., Sharma, V., & Chatterjee, S. (2023). Contribution of plastic and microplastic to global climate change and their conjoining impacts on the environment - A review. *Science of the Total Environment*, 875, 162627. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.162627

Shen, W., Zhang, S., He, Y., Li, J., & Fan, W. (2011). Hierarchical porous polyacrylonitrile-based activated carbon fibers for CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry*, 21(36), 14036-14040.

Singh, J., Basu, S., & Bhunia, H. (2019). Dynamic CO₂ adsorption on activated carbon adsorbents synthesized from polyacrylonitrile (PAN): Kinetic and isotherm studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 357-366. doi:10.1016/j.micromeso.2019.02.031

Singh, J., Bhunia, H., & Basu, S. (2019). Adsorption of CO₂ on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios. *Journal of Environmental Management*, 250, 109457. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109457

Singh, R. K., & Ruj, B. (2016). Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel*, 174, 164-171. doi:10.1016/j.fuel.2016.01.049

Singh, R. K., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., & Gupta, P. (2019). Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*, 92(6), 1647-1657. doi:10.1016/j.joei.2019.01.009

Sogancioglu, M., Yel, E., & Ahmetli, G. (2017). Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars. *Journal of Cleaner Production*, 165, 369-381. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.157

Sogancioglu, M., Yel, E., & Ahmetli, G. (2020). Behaviour of waste polypropylene pyrolysis char-based epoxy composite materials. *Environmental Science and Pollution Research International*, 27(4), 3871-3884. doi:10.1007/s11356-019-07028-3

Sogancioglu, M., Yucel, A., Yel, E., & Ahmetli, G. (2017). Production of epoxy composite from the pyrolysis char of washed PET wastes. *Energy Procedia*, 118, 216-220. doi:10.1016/j.egypro.2017.07.022

Song, C., Zhang, B., Hao, L., Min, J., Liu, N., Niu, R., Tang, T. (2022). Converting poly (ethylene terephthalate) waste into N-doped porous carbon as CO₂ adsorbent and solar steam generator. *Green Energy & Environment*, 7(3), 411-422.

Su, B., Wang, H., Zhang, X., He, H., & Zheng, J. (2021). Using photovoltaic thermal technology to enhance biomethane generation via biogas upgrading in anaerobic digestion. *Energy Conversion and Management*, 235, 113965. doi:10.1016/j.enconman.2021.113965

Surra, E., Ribeiro, R. P. P. L., Santos, T., Bernardo, M., Mota, J. P. B., Lapa, N., & Esteves, I. A. A. C. (2022). Evaluation of activated carbons produced from maize cob waste for adsorption-based CO₂ separation and biogas upgrading. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107065. doi:10.1016/j.jece.2021.107065

Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, P., Cheng, S., Alimuddin, Z., & Yoshikawa, K. (2014). Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Procedia*, 47, 180-188. doi:10.1016/j.egypro.2014.01.212

Taborda-Acevedo, E., Jurado, W. J., & Cortés, F. B. (2016). Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de agua en carbón sub-bituminoso colombiano. *Boletín De Ciencias De La Tierra*, (39), 57-64. Retrieved from <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169543502007>

Tashima, D., Kashio, T., Eguchi, T., Kumagai, S., Tsubota, T., & Madden, J. D. W. (2023). Recycling marine plastic waste to energy storage devices. *Materials Letters*, X, 18, 100193. doi:10.1016/j.mlblux.2023.100193

Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, 66(10), 1664-1666. doi:10.1021/ja01238a017

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9), 1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117

Tong, Y., Ding, J., Xiao, M., Shahbaz, M., Zhu, Z., Chen, M., Ge, T. (2022). Microplastics affect activity and spatial distribution of C, N, and P hydrolases in rice rhizosphere. *Soil Ecology Letters*, 5(3), 220138. doi:10.1007/s42832-022-0138-2

Trasande, L. (2022). A global plastics treaty to protect endocrine health. *The Lancet Diabetes & Endocrinology*, 10(9), 616-618. doi:10.1016/S2213-8587(22)00216-9

Tsuchiya, Y., Yamaya, Y., Amano, Y., & Machida, M. (2021). Effect of two types of adsorption sites of activated carbon fibers on nitrate ion adsorption. *Journal of Environmental Management*, 289, 112484. doi:10.1016/j.jenvman.2021.112484

Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K., & Sakata, Y. (1997). Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*, 56(1), 37-44. doi:10.1016/S0141-3910(96)00191-7

Velandia Cabra, J. R. (2018). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. *Ontare (Online)*, 5 doi:10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005

Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Harmelen, T., de Wild, P., Weckhuysen, B. M. (2020). Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(36), 15402-15423. doi:10.1002/anie.201915651

Wang, C., Han, H., Wu, Y., & Astruc, D. (2022). Nanocatalyzed upcycling of the plastic wastes for a circular economy. *Coordination Chemistry Reviews*, 458, 214422. doi:10.1016/j.ccr.2022.214422

Wang, J., & Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45), 23710-23725. doi:10.1039/C2JM34066F

Wang, L., Wang, Y., Ma, F., Tankpa, V., Bai, S., Guo, X., & Wang, X. (2019). Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, 668, 1298-1309. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.011

Wang, S., Lee, Y., Won, Y., Kim, H., Jeong, S., Wook Hwang, B., . . . Jo, S. (2022). Development of high-performance adsorbent using KOH-impregnated rice husk-based activated carbon for indoor CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135378. doi:10.1016/j.cej.2022.135378

Williams, E. A., & Williams, P. T. (1997). Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, 347-363. doi:10.1016/S0165-2370(97)00048-X

Williams, L. B. V. Estudio de las propiedades de adsorción de vapores neurotóxicos sobre polímeros basados en imidazol.

Williams, P. T., & Slaney, E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, 51(4), 754-769. doi:10.1016/j.resconrec.2006.12.002

Wilson, S. M. W., & Barrette, S. (2022). Effect of porous carbons' intrinsic parameters on the pressure swing adsorption of CO₂ from biogas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(37), 13996-14003. doi:10.1021/acs.iecr.2c01657

Wu, C., Nahil, M. A., Miskolczi, J., Huang, J., & Williams, P. T. (2016). Production and application of carbon nanotubes, as a co-product of hydrogen from the pyrolysis-catalytic reforming of waste plastic. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 107-114. doi:10.1016/j.psep.2016.07.001

Xia Wang, Linlin Chen, & Qingjie Guo. (2015). Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 260, 573-581. doi:10.1016/j.cej.2014.08.107

Xu, D., Huang, G., Guo, L., Chen, Y., Ding, C., & Liu, C. (2022). Enhancement of catalytic combustion and thermolysis for treating polyethylene plastic waste. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5(1), 113-129. doi:10.1007/s42114-021-00317-x

YOON, Y., H.E.E., & NELSON, J.,H. (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(8), 509-516. doi:10.1080/15298668491400197

Yousef, S., Eimontas, J., Subadra, S. P., & Striūgas, N. (2021). Functionalization of char derived from pyrolysis of metallised food packaging plastics waste and its application as a filler in fiberglass/epoxy composites. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 723-733. doi:10.1016/j.psep.2021.01.009

Yuliusman, Nasruddin, Sanal A, Bernama A, Haris F, Ramadhan IT. (2017). International conference on advanced materials for better future 2016. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 176(1), 11001. doi:10.1088/1757-899X/176/1/011001

Yuliusman, Nasruddin, Sanal, A., Bernama, A., Haris, F., & Ramadhan, I. T. (2017). Preparation of activated carbon from waste plastics polyethylene terephthalate as adsorbent in natural gas storage. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 176(1), 012055. doi:10.1088/1757-899X/176/1/012055

Zadeh, L.A., (1965). Fuzzy sets. *Information and Control* 8, 338–353.

Zhang, Y., Cui, Y., Liu, S., Fan, L., Zhou, N., Peng, P., Ruan, R. (2020). Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production – A review. *Bioresource Technology*, 297, 122480. doi:10.1016/j.biortech.2019.122480

Zhang, Y., Ma, Q., Chen, Z., Shi, Y., Chen, S., & Zhang, Y. (2023). Enhanced adsorption of diclofenac onto activated carbon derived from PET plastic by one-step pyrolysis with KOH. *Environmental Science and Pollution Research International*, 30(53), 113790-113803. doi:10.1007/s11356-023-30376-0

Zhao, X., Korey, M., Li, K., Copenhaver, K., Tekinalp, H., Celik, S., Ozcan, S. (2022). Plastic waste upcycling toward a circular economy. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131928. doi:10.1016/j.cej.2021.131928

Zheng, K., Wu, Y., Hu, Z., Wang, S., Jiao, X., Zhu, J., Xie, Y. (2023). Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals. *Chemical Society Reviews*, 52(1), 8-29. doi:10.1039/D2CS00688J

Zhou, X., He, P., Peng, W., Lü, F., Shao, L., & Zhang, H. (2022). From plastics to methane and carbon spheres: The evolution of pyrolysis products during pyrolysis under autogenic atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161, 105421. doi:10.1016/j.jaap.2021.105421

Zunita, M., Winoto, H. P., Fauzan, M. F. K., & Haikal, R. (2023). Recent advances in plastics waste degradation using ionic liquid-based process. *Polymer Degradation and Stability*, 211, 110320. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110320

