

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA



TESIS DE DOCTORADO
**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE
MATERIALES COMO AGENTES DE
SEPARACIÓN PARA LA AGROINDUSTRIA**

TESISTA: Ing. María Emilse Aráoz

DIRECTOR: Dr. Adolfo M. Avila

San Miguel de Tucumán, Abril de 2024

Índice

Agradecimientos	5
Prólogo	6
Resumen	7
Abstract	9
Capítulo 1	11
Introducción	13
Antecedentes de materiales electrotérmicos en procesos de separación	14
Objetivos de esta tesis	17
Capítulo 2	23
Preparación de los tubos de biocarbón	24
Caracterización SEM del material	25
Caracterización Raman	28
Isotermas de adsorción de CO ₂ y N ₂ puros en el material carbonoso tubular	29
Módulo experimental para la evaluación del material adsorbente	29
Ciclos de Adsorción y desorción de la mezcla gaseosa de CO ₂ /N ₂ en el tubo de biocarbón	30
Estudio del comportamiento del tubo de biocarbón en ciclos consecutivos de adsorción y electrodesorción	32
Estimación de la capacidad de adsorción competitiva de CO ₂ a partir de mezclas gaseosas de CO ₂ /N ₂	32
Ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo. Mezcla gaseosa CO ₂ (1,0%)/N ₂	33
Adsorción y desorción electrotérmica en presencia de oxígeno y humedad en el tubo estructurado híbrido	34
Adsorción y desorción por calentamiento directo en un adsorbente multitubular	34
Ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo en el adsorbente multitubular	35
Capítulo 3	38
Resumen	39
Resumen gráfico	40
Introducción	41
Material carbonoso tubular electroactivo	43
Evaluación del efecto Joule	43

Isotermas de adsorción de CO ₂ y N ₂ puros en el material carbonoso tubular	45
Adsorción y desorción por calentamiento directo de la mezcla gaseosa de CO ₂ /N ₂	46
Control de la temperatura del material tubular mediante el voltaje aplicado	49
Comportamiento del material tubular renovable en operaciones cíclicas	50
Análisis del ciclo de adsorción y desorción por calentamiento directo	54
Ciclos híbridos (VSA + ESA)	57
Conclusiones del capítulo	58
Capítulo 4	63
Resumen	64
Resumen gráfico	65
Introducción	66
Tubo de biocarbón híbrido	69
Calentamiento por efecto Joule del material adsorbente híbrido	70
Adsorción y desorción por calentamiento directo	70
Estimación de la capacidad de adsorción de CO ₂	71
Ciclo ESA	73
Ciclos ESA consecutivos	77
Estrategia para el suplemento de CO ₂	79
Comportamiento del material en presencia de aire en condiciones ambiente	82
Conclusiones del capítulo	84
Capítulo 5	88
Resumen	89
Resumen gráfico	90
Introducción	91
Preparación del material	92
Estudio del efecto Joule en el adsorbente multitubular	93
Adsorción y desorción por calentamiento directo	94
Desorción por calentamiento directo con monitoreo del caudal a la salida de la columna	95
Ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo	97
Diseño conceptual del ciclo ESA	102
Comportamiento del adsorbente multitubular en presencia de aire	102
Conclusiones del capítulo	104

Capítulo 6	107
Resumen	108
Resumen gráfico	109
Introducción	110
Proceso de destilación por membrana mediante calentamiento directo	111
Evaluación de la conductividad térmica de los contactores de membrana y su comparación con otros materiales	112
Efecto Joule en tubos de biocarbón	113
Proceso discontinuo de destilación por electromembrana	119
Proceso continuo de destilación por electromembrana con monitoreo de conductividad y temperatura	124
Recuperación de agua limpia a partir de agua de pozo	126
Conclusiones del capítulo	128
Capítulo 7	134
Resumen gráfico	135
Conclusiones	136
Proyecciones	137
Anexo A	139
Anexo B	150
Anexo C	155
Anexo D	159
Trabajos publicados en relación a esta tesis	163
Trabajos publicados en colaboración	163
Trabajos presentados en congresos y jornadas científicos	164

Agradecimientos

En primer lugar, a Dios por iluminar y guiar mi camino a lo largo de estos años.

A mi director de tesis, el Dr. Adolfo Avila.

A los miembros de la Comisión de Supervisión de tesis, Dr. Mario Cesca e Ing. Nora Perotti.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Instituto de Química del Noroeste Argentino (INQUINOA, CONICET-UNT) y a la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.

A mi esposo y a toda mi familia por brindarme siempre su apoyo incondicional.

A mis compañeros que en la cotidianeidad contribuyeron a transitar este trayecto formativo y a mis amigos por acompañarme y aligerar este largo camino.

Prólogo

La presente tesis titulada “Desarrollo y evaluación de materiales como agentes de separación para la agroindustria” se desarrolla a lo largo de siete capítulos.

El primer capítulo consiste en una introducción a la temática abordada. Se exponen antecedentes relevantes y se detallan las problemáticas que dan origen a esta tesis. Asimismo, se presentan el objetivo general y los objetivos específicos.

En el segundo capítulo se presentan detalles de los métodos elaborados en esta tesis. Esto involucra métodos de preparación, caracterización y evaluación de materiales.

El tercer capítulo se enfoca en la evaluación del material desarrollado durante esta tesis como agente de separación para la captura de CO₂. Se estudian las propiedades electrotérmicas del material y su aplicación en diferentes ciclos de adsorción. Además, se combina el adsorbente con otros materiales de alta selectividad al CO₂ para la generación de nuevos materiales estructurados híbridos.

En el cuarto capítulo se estudia específicamente la aplicación de este material adsorbente estructurado híbrido para el enriquecimiento en el nivel de CO₂ en atmósferas de invernaderos y cámaras de crecimiento mediante ciclos de adsorción y desorción electrotérmica.

Con miras a la intensificación y al escalamiento del proceso, en el quinto capítulo se evalúa un adsorbente estructurado multitubular en ciclos de adsorción y desorción electrotérmica para la captura de CO₂. En este caso se opta por tubos de biocarbón rellenos con un mineral de alta disponibilidad local.

El capítulo seis contempla el estudio y aplicación de los tubos de biocarbón como contactores de membrana para la desalinización de agua. Se describe su aplicación en procesos continuos y discontinuos.

Finalmente, en el séptimo capítulo se exponen las conclusiones generales de la tesis y las proyecciones.

Al final de la tesis se presentan los anexos con información adicional complementaria a cada capítulo.

Resumen

La transición desde una economía lineal hacia una economía circular requiere el desarrollo de procesos de separación que permitan la captura de especies químicas a fin de ser recicladas o reutilizadas en otros procesos. Las regiones agroindustriales y de agricultura intensiva generan enormes cantidades de residuos de biomasa. En general, estos materiales residuales son aprovechados energéticamente como combustibles. Sin embargo, resulta también de sumo interés su uso como materia prima renovable para la generación de agentes de separación novedosos. Los materiales carbonosos derivados de biomasa o de residuos de biomasa (biocarbón) pueden formar parte de diferentes aplicaciones relacionadas a la separación de gases, al tratamiento de agua, entre otras.

Esta tesis se enfocó en el estudio de materiales carbonosos (preparados en el laboratorio) que cuentan con propiedades eléctricas de interés tecnológico para explorar su aplicación en conceptos de separación emergentes. Estos materiales fueron fabricados con geometría tubular a partir de residuos agrícolas de cosecha (RAC) de caña de azúcar. Los tubos de biocarbón obtenidos son materiales estructurados con propiedades electrotérmicas. En base a ello, estos materiales presentan un alto potencial para una variedad de aplicaciones tecnológicas.

La caracterización de estos materiales se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y microscopía Raman. Además, se evaluaron las isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puros mediante un sortómetro.

Teniendo en cuenta tanto la capacidad de adsorción de CO₂ del material en conjunto con sus propiedades eléctricas, se estudió principalmente su aplicación en ciclos de adsorción y desorción electrotérmica (ciclos *Electric Swing Adsorption* (ESA)). La geometría tubular permitió su combinación con otros adsorbentes de mayor selectividad al CO₂ generando así adsorbentes estructurados híbridos con sinergia para la transferencia de calor y materia.

Una posible aplicación directa de los adsorbentes híbridos en ciclos ESA es el enriquecimiento de CO₂ en atmósferas de invernaderos. Se estudió esta aplicación usando tubos de biocarbón rellenos con zeolita 13X. En este caso, se analizaron ciclos ESA con

gas de alimentación de baja concentración de CO₂ (1,0% CO₂ en N₂). Se realizó el diseño conceptual del proceso de enriquecimiento y control de CO₂ en atmósferas de cámaras de crecimiento de cultivos.

A fin de avanzar hacia el escalamiento del proceso, el estudio se enfocó posteriormente hacia la aplicación de una columna de adsorción multitubular. En este caso, se priorizó el uso de adsorbentes económicos y de alta disponibilidad como ser los minerales silíceos naturales (tierra de diatomea). Se investigó el funcionamiento del arreglo multitubular en ciclos ESA para la separación de CO₂.

Finalmente, se demostró que los tubos electroactivos de biocarbón funcionan también como contactores de membrana para la desalinización de aguas con alto contenido salino. Las propiedades eléctrotérmicas del material posibilitan su aplicación en procesos de destilación por membrana tanto continuos como discontinuos con calentamiento del fluido “*in situ*”. Se alcanzaron producciones de agua y permeabilidades del mismo orden de aquellas reportadas para membranas comerciales, con rechazos de sal superiores al 99%.

Los tubos de biocarbón electroactivos demostraron ser lo suficientemente versátiles para su aplicación en conceptos de separación emergentes tanto para corrientes gaseosas como líquidas provenientes de la agroindustria e industrias extractivas.

Palabras clave: biocarbón, tubos electroactivos, ciclos de adsorción, captura de CO₂, membranas electroactivas, desalinización de agua.

Abstract

The transition from a linear to a circular economy requires the development of separation processes to capture chemical species which can be recycled or reused in other processes. The intensive farming and agroindustrial regions deal with the generation of large amounts of biomass residues. In general, these residual materials are used as fuel values. However, these may be part of new product manufacturing to work as tailor-made separation agents. The carbonaceous materials derived from biomass or biomass residues (biocarbon) can be part of emerging separation concepts related to gas separation water treatments and many others.

This thesis presents the study of biocarbon materials (prepared in laboratory) with electric properties which are of technological interest for exploring novel applications in emerging separation processes. These materials were prepared in tubular shape by using sugarcane harvest residues. The biocarbon tubes are structured materials with electrothermal properties which make them promising for a variety of applications.

These tubes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Raman spectroscopy. Also, the single CO₂ and N₂ isotherms were measured by using a sortometer.

The tubes have electrical properties and moderate CO₂ adsorption capacities. These materials can be directly heated by applying an electric potential between the ends. The tube's temperature can be easily controlled by manipulating the applied voltage, which is of interest for the development and design of CO₂ capture processes through electric swing adsorption (ESA). The tubular form of the material also provides the alternative to be filled up with highly selective adsorbents structured adsorbents based on renewable carbon materials with the advantage of providing direct Joule heating.

Electrothermal biocarbon tubes filled up with zeolite 13X were studied as hybrid adsorbents for the CO₂ enrichment of greenhouse's environment through ESA cycles. These adsorbents captured CO₂ from dilute CO₂ gas streams with CO₂ mole fractions as low as 1.0%. Due to the rapid increase of the temperature during the direct heating, a CO₂ enriched gas phase was released for the supply of CO₂ in indoor grow rooms. A conceptual design of the ESA cycle was elaborated by using the equilibrium adsorption isobar curves estimated for these low CO₂ levels.

Electroactive biocarbon tubes filled up with diatomaceous earth pellets were set up in a tube array for the CO₂ separation through an Electric Swing Adsorption (ESA) cycle. This hybrid adsorbent array is a novel configuration of sustainable materials with high availability which are beneficial in terms of cost and circularity. The suitable combination of the electrothermal biocarbon and the high CO₂ capacity and selectivity of diatomaceous silica creates synergy in terms of heat and mass transfer.

Finally, the biocarbon tubes are able to work as membrane contactors for freshwater recovery from water solutions with elevated dissolved solid concentrations. The tubes were tested as membrane contactors in discontinuous and continuous processes, producing freshwater at a rate between ~2.0 and ~7.0 kg/m² h with salt rejection values above 99.4%.

The electroactive biocarbon tubes are sufficiently versatile as to be integrated into emerging separation concepts for liquid and gaseous streams in the agroindustry and extractive industries.

Key words: biocarbon, electroactive tubes, adsorption cycles, CO₂ capture, electroactive membranes, water desalinization.

CAPÍTULO 1

- Introducción -

Introducción

1.1. Introducción

1.1.1. Procesos de separación

El mundo se encuentra en un proceso de transición desde una economía lineal hacia un nuevo modelo denominado economía circular. En este sentido, se plantea mitigar los impactos ambientales negativos generados por las diferentes cadenas de suministro existentes (Velasco-Muñoz *et al.*, 2021) y recircular tanto componentes como recursos naturales (Corona *et al.*, 2019). Este nuevo modelo implica el diseño de procesos sustentables, donde se aprovechen al máximo los recursos hídricos, gaseosos y energéticos, se genere un mínimo impacto ambiental y se utilicen recursos renovables como materia prima. Consecuentemente, es necesario el desarrollo y la aplicación de nuevos conocimientos que involucren innovación en términos de tecnología de procesos, productos y servicios sustentables (Abad-Segura *et al.*, 2020). De esta manera, se espera que la sustentabilidad y el cuidado del medio ambiente representen puntos críticos en la agenda de investigación propuesta para la ciencia de separación. Esto generará indudablemente un impacto directo en el desarrollo de nuevos materiales y procesos de separación en los años venideros (The National Academies Press, 2019).

En este contexto, los procesos de separación tienen un rol cada vez más importante y estratégico al favorecerse el reciclado de componentes de interés que puedan estar presentes en los efluentes industriales. A su vez, estos procesos de separación y recirculación de materia deben asegurar la generación de productos y subproductos que cumplan con los estándares de calidad y seguridad ambiental determinados por las necesidades económicas y sanitarias de una sociedad moderna.

En particular, los procesos de separación que involucran materiales porosos como agentes de separación demostraron suficiente efectividad para alcanzar los objetivos de purzas y recuperaciones en diferentes procesos tecnológicos. Se han desarrollado numerosos procesos de separación por adsorción y por membranas que se encuentran funcionando en la industria. En los últimos años, las tecnologías de adsorción han resultado atractivas desde el punto de vista de la preservación del medioambiente y la producción de energía limpia. Vinculados directamente con tales procesos, se encuentran en uso diferentes tipos de materiales adsorbentes como ser zeolitas, carbones activados, MOFs (*metal organic frameworks*), óxidos metálicos, sílice, etc. Al mismo tiempo, los procesos de separación

por membrana capturan el interés en diferentes aplicaciones como ser el tratamiento de efluentes o la desalinización de aguas. Este tipo de procesos presentan ventajas respecto a otras tecnologías convencionales de separación como la destilación y la absorción. Entre ellas, se pueden destacar el bajo consumo energético, la simplicidad, el bajo costo relativo, el grado de selectividad, la facilidad de escalamiento y la posibilidad de combinarse con otros procesos (Valappil *et al.*, 2021). Sin embargo, los materiales utilizados comúnmente en este tipo de procesos no son renovables, se fabrican mediante síntesis química con diferentes reactivos y polímeros.

A fin de aproximarse a los lineamientos de la economía circular, es deseable la generación de agentes de separación renovables. Se abre entonces un abanico de posibilidades enfocado al estudio de materiales derivados de recursos renovables para su aplicación en nuevos procesos de separación (Sankaranarayanan *et al.*, 2021; Torres *et al.*, 2021). Por este motivo, el trabajo en conjunto de investigación y desarrollo de materiales y procesos es un factor crucial para alcanzar los objetivos tecnológicos planteados (Rajagopalan *et al.*, 2016; Subramanian Balashankar *et al.*, 2019).

En la actualidad, la biomasa es un recurso renovable de amplia disponibilidad que puede ser utilizado como fuente de materia prima para la producción de nuevos materiales renovables.

1.1.2. Residuos de biomasa como agentes de separación

Alrededor del mundo se generan anualmente una enorme cantidad de residuos de biomasa, particularmente en las zonas agroindustriales de intensa actividad agrícola como ser las regiones centro y norte de Argentina, región central de Estados Unidos, el sur de Brasil, el este de Europa y oeste de Rusia, India, sudeste de Asia o la costa sur de Australia. Esta biomasa residual puede incluir desechos provenientes de los cultivos y procesos productivos del maíz, arroz, soja, caña de azúcar, maní, remolacha, residuos forestales, entre otros. Estos residuos de biomasa, provenientes de los sectores agrícola y agroindustrial, además de ser una fuente de energía, conforman una materia prima que permite el desarrollo de nuevos materiales de utilidad como agentes de separación.

En particular, los materiales carbonosos renovables derivados de biomasa o de residuos de biomasa (biocarbón) obtenidos luego de un tratamiento térmico pueden utilizarse en diferentes aplicaciones relacionadas, por ejemplo, para el saneamiento de agua y separación de gases. Su ventaja comparativa se asocia al hecho de ser un material de bajo

costo y de relativamente fácil disposición final (Chang *et al.*, 2021; Tang *et al.*, 2021). Los materiales carbonosos presentan abundantes grupos funcionales en su superficie y su porosidad es fácilmente ajustable, por lo que resultan adecuados para procesos de captura de CO₂ y adsorción de otros contaminantes (Liu *et al.*, 2015). Al mismo tiempo, la síntesis de nanocompuestos a base de biocarbón permite el desarrollo de nuevos materiales que combinan las ventajas del biocarbón y de los nanomateriales. Estos compuestos presentan la capacidad de adsorber contaminantes de soluciones acuosas (Tan *et al.*, 2016). Montes *et al.* (2020) desarrollaron un material carbonoso derivado de residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar para su aplicación en la separación de iones mediante electrodiálisis de shock. Hou *et al.* (2015) desarrollaron carbones activados altamente porosos a partir de residuos de madera de árboles mediante activaciones físicas y químicas. Estos carbones fueron utilizados como electrodos para la desalinización de agua por desionización capacitiva. Khan *et al.* (2020) fabricaron membranas carbonosas a partir de biomasa (hojas de árbol de la especie *Samanea saman*) para su aplicación en la separación de CO₂/CH₄. Sethupathi *et al.* (2015) analizaron las diferentes aplicaciones del carbón activado derivado de cáscara de palma como adsorbentes para la separación de corrientes gaseosas.

En general, el sector industrial engloba y denomina comúnmente a todos los agentes de separación carbonosos como “carbones activados”. Sin embargo, esta denominación no evidencia el esfuerzo de ciencia e ingeniería invertidos en su fabricación que permite dar soluciones tecnológicas novedosas y específicas a los requerimientos de diferentes procesos (Rajapaksha *et al.*, 2016). Surge entonces la oportunidad de generar una nueva plataforma química de materiales derivados de biomasa. Estos materiales ofrecen alternativas para la creación de productos sostenibles, evitando así el uso tradicional de productos químicos derivados de combustibles fósiles (Varma, 2019).

Entre los materiales carbonosos que se encuentran en desarrollo, se destacan aquellos que poseen propiedades eléctricas. Estas características resultan de interés para su aplicación en procesos de separación emergentes que involucren la generación de un campo eléctrico que permita mejorar el proceso de separación de especies químicas (Sun *et al.*, 2021a; Sun *et al.*, 2021b; Refuge *et al.*, 2020).

1.2. Antecedentes de materiales electrotérmicos en procesos de separación

1.2.1. Adsorbentes

Para llevar a cabo purificaciones de corrientes gaseosas mediante adsorción y desorción electrotérmica, los materiales carbonosos deben presentar propiedades eléctricas. Estos procesos resultan efectivos, por ejemplo, para la separación de CO₂ y de compuestos orgánicos volátiles. El calentamiento directo del material mediante efecto Joule representa una ventaja clave en términos de la intensificación de los procesos de adsorción. En este sentido, se requieren módulos compactos que combinen la transferencia de materia y calor en una única unidad (Bielenberg y Palou-Rivera, 2019). Además, se reúnen las ventajas de alcanzar una rápida desorción de las especies capturadas y una regeneración del material en una única etapa mientras es posible controlar la temperatura del adsorbente de manera directa al calentarse *in situ*. La mayoría de los materiales carbonosos que tienen la capacidad de conducir la corriente eléctrica provienen de recursos no renovables (Regufe *et al.*, 2020; Keller *et al.*, 2019; Masala *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017; Li y Amand, 2016; Lee *et al.*, 2015; Moon y Shim, 2006). Sin embargo, ante la expansión de la circularidad y la sustentabilidad en los últimos años en los sectores industriales y agroindustriales, se espera un crecimiento en el uso de materiales derivados de biomasa para su aplicación en procesos de separación.

Más allá de la captura de CO₂, la recuperación de aire limpio abre la puerta a aplicaciones análogas para la adsorción y desorción electrotérmica de compuestos orgánicos volátiles y vapores orgánicos (Crezee *et al.*, 2005; Place *et al.*, 2005). Crittenden *et al.* (2005) desarrollaron un adsorbente monolítico de carbón derivado de resina fenólica, con capacidad de regeneración, para la captura de compuestos orgánicos volátiles. Son *et al.* (2016) utilizaron una fibra de carbón a base de poliacrilonitrilo para controlar la concentración (100 – 900 ppm) de compuestos volátiles (estireno, acetato de butilo, m- y p-xileno, o-xileno, tolueno y etilbenceno) mediante sistemas de adsorción y desorción electrotérmica. Se estudió también la adsorción de alcohol isopropílico (5 a 20 g/m³ en aire) en un carbón activado comercial extrusado mediante regeneraciones consecutivas de desorción electrotérmica (Downarowicz, 2015). Mallouk *et al.* (2010) estudiaron la capacidad de adsorción y desorción electrotérmica de una fibra de carbón basada en novoloid (fibra fenólica) empleando corrientes de aire con isobutano (2000 ppm). Se

llevaron a cabo experimentos análogos humidificando la corriente de aire (5 – 80 % de humedad relativa) (Liu *et al.*, 2019).

Los carbones electroactivos también pueden formar parte de la purificación de biogás para el aprovechamiento de energía. Por ejemplo, trazas de siloxano D4 y etil-mercaptano fueron parcialmente eliminados de una corriente de biogás mediante desorción electrotérmica utilizando una fibra de carbón activado derivada de poliacrilonitrilo (Giraudet *et al.*, 2014). Gránulos de carbón activado se utilizaron para la captura y remoción de H₂S del biogás empleando un conductor eléctrico en un lecho, alcanzando una rápida desorción de este compuesto (Farooq *et al.*, 2018).

1.2.2. Membranas

Ante la problemática actual de escasez de agua, se abrió la puerta al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la desalinización de agua y la recuperación de agua limpia de efluentes industriales. Entre las tecnologías en desarrollo se encuentra la destilación por membrana, la cual permite el tratamiento de aguas con alto contenido de sal (Ahmed *et al.*, 2020). Uno de los mayores obstáculos que presenta es el conseguir un diseño óptimo del proceso. En este sentido, los esfuerzos se enfocan en encontrar una configuración adecuada del sistema para maximizar la eficiencia en términos de la transferencia de materia y calor. Se proponen diferentes metodologías de destilación por membrana; contacto directo (Nassrullah *et al.*, 2020), *air gap* (Duong *et al.*, 2016), por gas de arrastre (Shukla *et al.*, 2015) y por vacío (Sun *et al.*, 2014). Para analizar las ventajas y desventajas de cada una de estas configuraciones es necesario llevar a cabo el correspondiente estudio experimental. Sin embargo, existe un amplio espectro de posibles innovaciones en el diseño. Se presentan importantes desafíos en términos de la operación del proceso. Como ejemplo, el depósito de sal que se genera en la superficie del contactor de membrana durante la desalinización es una desventaja para la operación continua a largo plazo. Por lo tanto, el restaurar la permeabilidad de la membrana en forma periódica representa un punto crítico en el diseño de procesos continuos. Una alternativa con perspectivas de mejora del consumo energético en procesos de destilación por membrana es el desarrollo de contactores con propiedades eléctricas, capaces de calentarse de manera directa por efecto Joule (Sun *et al.*, 2021).

En este sentido, la mayoría de los avances de investigación desarrollados en la separación por membranas utilizan materiales que consisten en matrices de compuestos basados en

polímeros, los cuales incluyen capas de conductores eléctricos o rellenos; nanotubos de carbón, grafeno o fibras de carbón (Dudchenko *et al.*, 2017). Estas capas conductoras permiten la circulación de la corriente eléctrica y el calentamiento de las membranas. Wang *et al.* (2020) utilizaron membranas de PVDF (fluoruro de polivinilideno) con nanotubos de carbón recubiertos con PVA (alcohol de polivinilo) para ser utilizadas en destilación por membrana. Fan *et al.* (2016) desarrollaron una membrana de fibras de nanotubos de carbón sinterizando compuestos poliméricos a 1000°C para su aplicación en desalinización de aguas. Tijing *et al.* (2016) incorporaron nanotubos de carbón en nanofibras de membranas poliméricas preparadas mediante electrospinning para la desalinización de agua. Sin embargo, el uso de materiales carbonosos con propiedades eléctricas derivados de biomasa o biomasa residual resultan atractivos para su implementación en procesos de separación por membrana. Se trata de materiales económicos y fáciles de escalar.

1.3. Objetivos de esta tesis

La necesidad de explorar nuevos conceptos de separación empleando materiales de bajo costo y de alta disponibilidad da origen a la presente tesis. Para ello, se lleva a cabo el estudio de un material carbonoso (biocarbón) electrotérmico derivado de residuos de biomasa para su aplicación en procesos de separación utilizando como ventaja sus propiedades eléctricas.

El plan de trabajo de la presente tesis contempla como objetivo general el desarrollo y evaluación de materiales como agentes de separación para la agroindustria.

Se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Desarrollar materiales que actúen como agentes de separación para encontrar las mejores opciones en términos de pureza, productividad y costo.
2. Diseñar y construir un dispositivo o módulo de evaluación para los agentes de separación a desarrollar.
3. Evaluar el funcionamiento de los materiales en su capacidad de separación de las impurezas que acompañan efluentes de la agroindustria y modificarlos mediante funcionalización y post-tratamientos para mejorar su performance.

1.4. Referencias

- Abad-Segura, E.; Fuente, A. B. D. L.; González-Zamar, M. D.; Belmonte-Ureña, L. J. Effects of circular economy policies on the environment and sustainable growth: Worldwide research. *Sustainability* 2020, 12(14), 5792.
- Ahmed, F. E.; Lalia, B. S.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. Alternative heating techniques in membrane distillation: A review. *Desalination* 2020, 496, 114713.
- Bielenberg, J.; Palou-Rivera, I. The rapid manufacturing institute—reenergizing us efforts in process intensification and modular chemical processing. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2019, 138, 49–54.
- Chang, B. P.; Rodriguez-Uribe, A.; Mohanty, A. K.; Misra, M. A comprehensive review of renewable and sustainable biosourced carbon through pyrolysis in biocomposites uses: Current development and future opportunity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 152, 111666.
- Corona, B.; Shen, L.; Reike, D.; Carreón, J. R.; Worrell, E. Towards sustainable development through the circular economy—A review and critical assessment on current circularity metrics. *Resources, Conservation and Recycling* 2019, 151, 104498.
- Crezee, E.; Tennison, S. R.; Rawlinson, A. P.; Place, R. N.; Crittenden, B. D.; Perera, S. P. Electrically regenerable carbon monolithic adsorption system for the recovery and recycle of volatile organic chemicals (VOCs). Paper presented at World Congress of Chemical Engineering 2005, 7th, Glasgow, UK United Kingdom.
- Crittenden, B.; Patton, A.; Jouin, C.; Perera, S.; Tennison, S.; Echevarria, J. A. B. Carbon monoliths: a comparison with granular materials. *Adsorption* 2005, 11, 537–541.
- Downarowicz, D. Adsorption characteristics of propan-2-ol vapours on activated carbon Sorbonorit 4 in electrothermal temperature swing adsorption process. *Adsorption* 2015, 21, 87–98.
- Dudchenko, A. V.; Chen, C.; Cardenas, A.; Rolf, J.; Jassby, D. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes. *Nature Nanotechnology* 2017, 12, 557–563.
- Duong, H. C.; Cooper, P.; Nelemans, B.; Cath, T. Y.; Nghiem, L. D. Evaluating energy consumption of air gap membrane distillation for seawater desalination at pilot scale level. *Separation and Purification Technology* 2016, 166, 55-62.

- Fan, X.; Liu, Y.; Quan, X.; Zhao, H.; Chen, S.; Yi, G.; Du, L. High desalination permeability, wetting and fouling resistance on superhydrophobic carbon nanotube hollow fiber membrane under self-powered electrochemical assistance. *Journal of Membrane Science* 2016, 514, 501-509.
- Fang, Q.; Li, T.; Lin, H.; Jiang, R.; Liu, F. Highly efficient solar steam generation from activated carbon fiber cloth with matching water supply and durable fouling resistance. *ACS Applied Energy Materials* 2019, 2 (6), 4354–4361.
- Farooq, M.; Almustapha, M. N.; Imran, M.; Saeed, M. A.; Andresen, J. M. In-situ regeneration of activated carbon with electric potential swing desorption (EPSD) for the H₂S removal from biogas. *Bioresource Technology* 2018, 249, 125–131.
- Giraudet, S.; Boulinguez, B.; Le Cloirec, P. Adsorption and electrothermal desorption of volatile organic compounds and siloxanes onto an activated carbon fiber cloth for biogas purification. *Energy Fuels* 2014, 28 (6), 3924–3932.
- Hou, C.H.; Liu, N.L.; His, H.C. Highly porous activated carbons from resourcerecovered *Leucaena leucocephala* wood as capacitive deionization electrodes. *Chemosphere* 2015, 141, 71–79
- Keller, L.; Lohaus, T.; Abduly, L.; Hadler, G.; Wessling, M. Electrical swing adsorption on functionalized hollow fibers. *Chemical Engineering Journal* 2019, 371, 107–117.
- Khan, M. Y.; Khan, A.; Adewole, J. K.; Naim, M.; Basha, S. I.; Aziz, M. A. Biomass derived carboxylated carbon nanosheets blended polyetherimide membranes for enhanced CO₂/CH₄ separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2020, 75, 103156.
- Lee, T. S.; Cho, J. H.; Chi, S. H. Carbon dioxide removal using carbon monolith as electric swing adsorption to improve indoor air quality. *Building and Environment* 2015, 92, 209–221.
- Li, M.; Anand, R. K. Recent advancements in ion concentration polarization. *Analyst* 2016, 141 (12), 3496–3510.
- Liu W.J.; Jiang H.; Yu H.Q. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Reviews* 2015, 115, 12251–12285.
- Liu, Y.; Mallouk, K.; Emamipour, H.; Rood, M. J.; Liu, X.; Yan, Z. Isobutane adsorption with carrier gas recirculation at different relative humidities using activated carbon fiber cloth and electrothermal regeneration. *Chemical Engineering Journal* 2019, 360, 1011–1019.

- Mallouk, K. E.; Johnsen, D. L.; Rood, M. J. Capture and recovery of isobutane by electrothermal swing adsorption with postdesorption liquefaction. *Environmental Science & Technology* 2010, 44 (18), 7070–7075
- Masala, A.; Vitillo, J. G.; Mondino, G.; Martra, G.; Blom, R.; Grande, C. A.; Bordiga, S. Conductive ZSM-5-Based Adsorbent for CO₂ Capture: Active Phase vs Monolith. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56, 8485–8498.
- Montes, P.; González, J. A. T.; Araoz, M. E.; Iglesias, G. L.; Trujillo, R. M.; Madrid, R. E.; Avila, A. M. Renewable carbon-based materials for enhanced ion concentration polarization in sustainable separation devices. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8(4), 104001.
- Moon, S.; Shim, J. A novel process for CO₂/CH₄ gas separation on activated carbon fibers-electric swing adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 523–528.
- Nassrullah, H.; Anis, S. F.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. Energy for desalination: A state-of-the-art review. *Desalination* 2020, 491, 114569.
- National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *A Research Agenda for Transforming Separation Science*; The National Academies Press: Washington, DC, 2019.
- Place, R. N.; Blackburn, A. J.; Tennison, S. R.; Rawlinson, A. P.; Crittenden, B. D. U.S. Patent No. 6,964,695. U.S. Patent and Trademark Office: Washington, DC, 2005.
- Rajagopalan, A. K.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Do adsorbent screening metrics predict process performance? A process optimization based study for post-combustion capture of CO₂. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2016, 46, 76–85.
- Rajapaksha, A. U.; Chen, S. S.; Tsang, D. C.; Zhang, M.; Vithanage, M.; Mandal, S.; Gao, B.; Bolan, N. S.; Ok, Y. S. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 2016, 148, 276-291.
- Regufe, M. J.; Ferreira, A. F. P.; Loureiro, J. M.; Rodrigues, A.; Ribeiro, A. M. Development of hybrid materials with activated carbon and zeolite 13X for CO₂ capture from flue gases by Electric Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 12197–12211.

- Sankaranarayanan, S.; Lakshmi, D. S.; Vivekanandhan, S.; Ngamcharussrivichai, C. Biocarbons as emerging and sustainable hydrophobic/oleophilic sorbent materials for oil/water separation. *Sustainable Materials and Technologies* 2021, 28, e00268.
- Sethupathi, S.; Bashir, M. J.; Akbar, Z. A.; Mohamed, A. R. Biomass-based palm shell activated carbon and palm shell carbon molecular sieve as gas separation adsorbents. *Waste Management & Research* 2015, 33(4), 303-312.
- Shukla, S.; Benes, N. E.; Vankelecom, I.; Méricq, J. P.; Belleville, M. P.; Hengl, N.; Sanchez Marcano, J. Sweep gas membrane distillation in a membrane contactor with metallic hollow-fibers. *Journal of Membrane Science* 2015, 493, 167–178.
- Son, H. K.; Sivakumar, S.; Rood, M. J.; Kim, B. J. Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. *Journal of Hazardous Materials* 2016, 301, 27–34.
- Subramanian Balashankar, V.; Rajagopalan, A. K.; de Pauw, R.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Analysis of a Batch Adsorber Analogue for Rapid Screening of Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58, 3314–3328.
- Sun, A. C.; Kosar, W.; Zhang, Y.; Feng, X. Vacuum membrane distillation for desalination of water using hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 2014, 455, 131–142.
- Sun, M.; Wang, X.; Winter, L. R.; Zhao, Y.; Ma, W.; Hedtke, T.; Elimelech, M. Electrified membranes for water treatment applications. *ACS ES&T Engineering* 2021, 1 (4), 725–752.
- Sun, Y.; Zhao, Z.; Zhao, G.; Wang, L.; Jia, D.; Yang, Y.; Qiu, J. High performance carbonized corncob-based 3D solar vapor steam generator enhanced by environmental energy. *Carbon* 2021, 179, 337–347.
- Tan X.F.; Liu Y.G.; Gu Y.L.; Xu Y.; Zeng G.M.; Hu X.J. Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: a review. *Bioresource Technology* 2016, 212, 318–333
- Tang, X.; Zhou, L.; Xi, J.; Ouyang, J.; Liu, Z.; Chen, Z.; Adesina, A. A. Porous chitosan/biocarbon composite membrane as the electrode material for the electrosorption of uranium from aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 2021, 274, 119005.

- Tijing, L. D.; Woo, Y. C.; Shim, W. G.; He, T.; Choi, J. S.; Kim, S. H.; Shon, H. K. Superhydrophobic nanofiber membrane containing carbon nanotubes for high-performance direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 2016, 502, 158-170.
- Torres; F. G.; Troncoso, O. P.; Rodriguez, L.; De-la-Torre, G. E. Sustainable synthesis, reduction and applications of graphene obtained from renewable resources. *Sustainable Materials and Technologies* 2021, 29, e00310.
- Valappil, R. S. K.; Ghasem, N.; Al-Marzouqi, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2021, 98, 103-129.
- Varma, R. S. Biomass-derived renewable carbonaceous materials for sustainable chemical and environmental applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7(7), 6458-6470.
- Velasco-Muñoz, J. F.; Mendoza, J. M. F.; Aznar-Sánchez, J. A.; Gallego-Schmid, A. Circular economy implementation in the agricultural sector: Definition, strategies and indicators. *Resources, Conservation and Recycling* 2021, 170, 105618.
- Wang, Y.; Han, M.; Liu, L.; Yao, J.; Han, L. Beneficial CNT intermediate layer for membrane fluorination toward robust superhydrophobicity and wetting resistance in membrane distillation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020, 12(18), 20942-20954.
- Zhang, Q.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Ye, Q.; Cai, Q.; Wu, X. Improving seawater desalination efficiency by solar driven interfacial evaporation based on biochar evaporator of *Nannochloropsis oculata* residue. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, 9, 105787.
- Zhao, Q.; Wu, F.; He, Y.; Xiao, P.; Webley, P. A. Impact of operating parameters on CO₂ capture using carbon monolith by Electrical Swing Adsorption technology (ESA). *Chemical Engineering Journal* 2017, 327, 441–453.

CAPÍTULO 2

- Materiales y métodos -

Materiales y métodos

2.1. Preparación de los tubos de biocarbón

El cultivo de caña de azúcar es el más importante para la producción de azúcar común y etanol en regiones como América del Sur, países del Caribe, sureste de Estados Unidos y áreas tropicales y subtropicales de Asia. Particularmente, la provincia de Tucumán es la principal productora de caña de azúcar en el país, siendo ésta la actividad agroindustrial más importante secundada por la industria del limón. Posteriormente al trabajo de la cosecha de la caña, una fracción significativa de residuos de biomasa queda dispersa sobre el suelo. Este material incluye hojas y despunte de los tallos de la caña y se lo denomina comúnmente como residuos agrícolas de cosecha (RAC). En la presente tesis se utilizó el residuo de biomasa (RAC) como materia prima para el desarrollo de materiales carbonosos electroactivos que puedan ser utilizados como potenciales agentes de separación.

La metodología empleada en la preparación del material se basa en la patente AR116156 (Avila *et al.*, 2019). La Figura 2.1.a muestra el diagrama de flujo de las etapas principales del proceso de fabricación del material carbonoso electroactivo puesto en práctica en esta tesis. En primera instancia, los RAC de caña de azúcar fueron secados y molidos hasta obtener partículas de tamaño entre 20 y 50 mesh¹. Luego, los residuos de biomasa (Figura 2.1.b) fueron mezclados con un aglutinante (almidón de maíz en este caso) y agua destilada, para luego ser extrusados formando el material de biomasa con geometría tubular. El material tubular resultante fue sometido a un tratamiento térmico de pirólisis a 1273 K con un flujo de argón de 40 mL/min (101,3 kPa; 273 K) durante 1 h. Las dimensiones de los tubos carbonosos obtenidos fueron ~5,5 mm de diámetro exterior y ~2,5 mm de diámetro interior (Figura 2.1.c) en promedio. Los tubos se prepararon con diferentes longitudes o fueron seccionados en piezas más pequeñas de acuerdo a las necesidades de los diseños experimentales propuestos.

¹ 841 y 297 μm

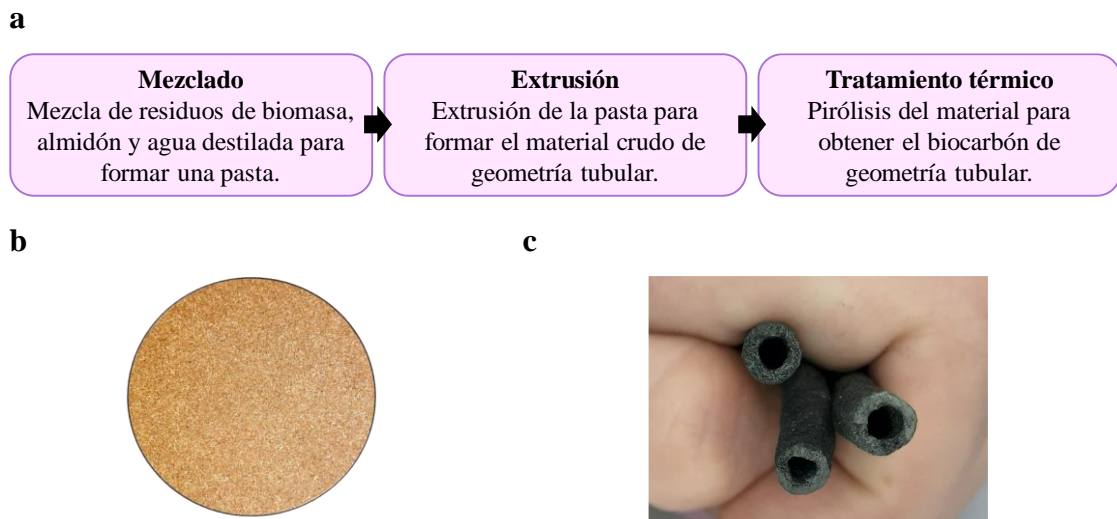


Figura 2.1. a) Diagrama de flujo de preparación del material carbonoso electroactivo. b) Polvo de residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar. c) Tubos de biocarbón desarrollados durante la presente tesis.

Figuras reproducidas y adaptadas de Aráoz *et al.* (2021) con permiso de acuerdo a *copyright*.

2.2. Caracterización SEM del material

El material carbonoso de geometría tubular fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio Zeiss Supra 55 V P (el cual se encuentra en el Centro Integral de Microscopía Electrónica CIME-CONICET-UNT). En la Figura 2.2.a se observa la imagen del área de un corte transversal del tubo de biocarbón. Una estructura de este tipo fue reportada para la pirólisis de hojas de roble llevada a cabo en condiciones similares a las de este trabajo (Li *et al.*, 2016). Los puntos blancos que se visualizan en la superficie del material (Figura 2.2.b) se pueden atribuir a los componentes inorgánicos presentes, principalmente a las partículas de sílice cristalina formadas durante el tratamiento a alta temperatura (Montes *et al.*, 2020). En la Tabla 2.1 se detalla el resultado del análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) llevado a cabo en el Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME)-CONICET-UNT). Los principales elementos componentes del material son carbón, oxígeno y silicio.

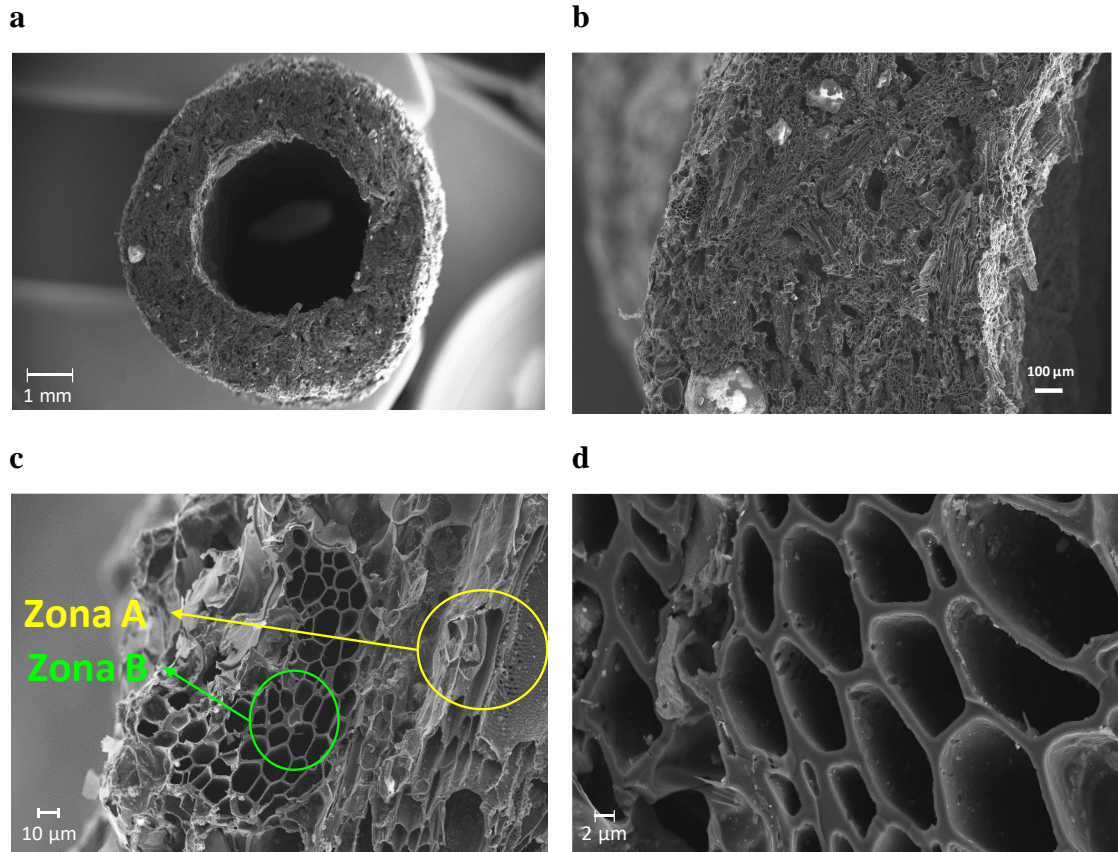


Figura 2.2. a) Área transversal del tubo de biocarbón. b – d) Imágenes amplificadas de la superficie del material tubular. “Zona A” estructura asociada al precursor de biomasa original. “Zona B” estructura asociada a la presencia del agente aglutinante. Figuras reproducidas y adaptadas de Aráoz *et al.* (2021) con permiso de acuerdo a *copyright*.

Tabla 2.1. Análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) del material carbonoso tubular.

Elemento	Tubo de biocarbón % Masa
C	73,70
O	15,34
Si	6,41
K	1,63
Ca	0,78
Al	0,77
Co	0,46
Na	0,29
Mg	0,23
P	0,21
S	0,20

En la Figura 2.2.c se puede observar una imagen ampliada de la superficie frontal del material tubular. La estructura porosa indicada como “Zona A” se atribuye a los residuos de biomasa originales (precursor) que incluyen partículas de hojas de caña de azúcar y tallos. Tal estructura es análoga a la estructura interna presentada por las hojas de la caña de azúcar (Legaz *et al.*, 2006). Sin embargo, el elemento tubular precursor se contrae entre un 40 y 50 % luego del proceso de pirólisis (Montes *et al.*, 2020). La “Zona B”, resaltada en la misma figura, se puede asociar a una nueva estructura porosa resultante de la carbonización del aglutinante. En la Figura 2.2.d se observa una ampliación de la zona B. Esta estructura es consistente con estructuras porosas reportadas previamente para la pirólisis de materiales en base a almidón de maíz (Cao *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2009).

Por lo tanto, el material carbonoso que resulta del proceso de pirólisis consiste en un entramado de las estructuras porosas asociadas al precursor de biomasa y al aglutinante. Esta cohesión en la estructura del material mejora la conductividad eléctrica a través del tubo monolítico, permitiendo el rápido calentamiento del biocarbón por efecto Joule al aplicar voltaje entre sus extremos.

2.3. Caracterización Raman

Se realizó un análisis de microscopía Raman de un fragmento del tubo de biocarbón. El equipo utilizado fue un DXR *Raman Microscope Thermo Scientific spectrometer* con un láser de longitud de onda de 780 nm ubicado en Laboratorio de Espectroscopía Raman (LERA), INQUINOA, CONICET, UNT.

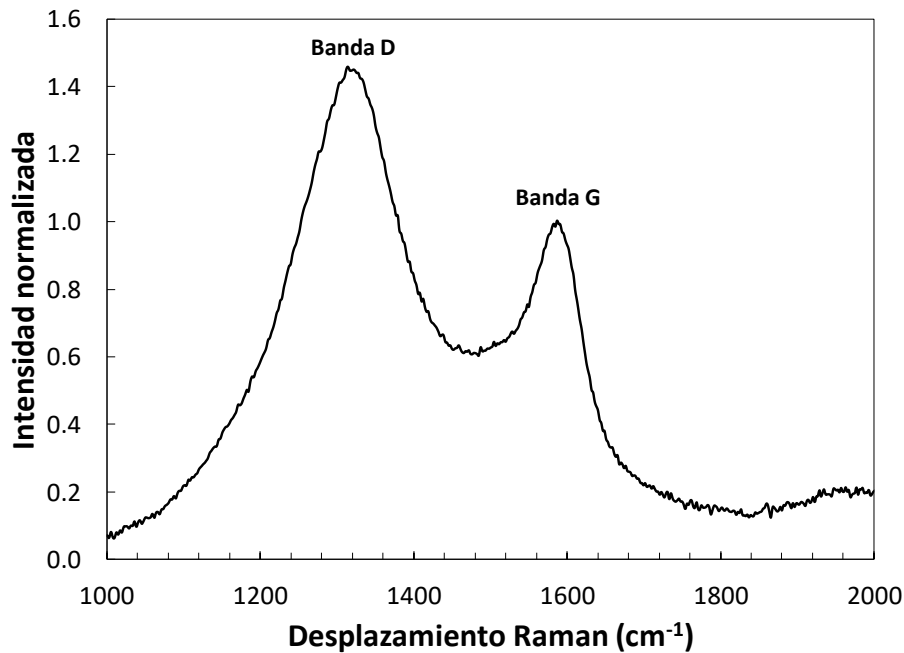


Figura 2.3. Espectro Raman de una muestra del material carbonoso de geometría tubular. Los valores de intensidad fueron normalizados respecto al valor del pico de la banda G.

Figuras reproducidas y adaptadas de Trejo *et al.* (2022) con permiso de acuerdo a *copyright*.

En la Figura 2.3 se observa el espectro Raman de la muestra del material carbonoso tubular. Las bandas obtenidas para este material son características de los materiales carbonosos provenientes de una variedad de precursores de biomasa reportados previamente (Dehkhoda *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016). La presencia de la banda D se asocia a defectos en la estructura, bordes de cristales gráficos y distorsiones, mientras que la banda G refleja la grafritización en relación a la presencia de estructuras ordenadas. De esta manera, la relación de bandas D/G brinda información sobre el orden en la estructura del material carbonoso. Mientras mayor sea la relación de bandas, mayor es la cantidad de defectos en su estructura. El material usado en esta tesis presenta una relación entre

las intensidades de la banda D ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) y la banda G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) de 1,45 (relación de banda D/G).

Este valor $R = D/G = 1,45$ se comparó con aquellos reportados para diferentes tipos de biocarbón y carbones activados derivados de otros precursores. Keown *et al.* (2007) reportó una relación de bandas D/G de 1,60 para residuos de caña de azúcar pirolizados a 1173 K, valor similar al reportado para el material carbonoso de esta tesis. Shao *et al.* (2018) reportó una relación de bandas D/G de 1,50 en carbones derivados de precursores lignocelulósicos carbonizados a 1273 K. Sin embargo, otras estructuras de precursores de biomasa presentan relaciones de banda D/G menores. En Li *et al.* (2016) se reportó una relación de 1,14 para hojas de roble pirolizadas a 1273 K. El biocarbón proveniente de aserrín y de astillas de madera activado posteriormente con KOH a 948 y 1148 K presentan relaciones de banda D/G de 1,28 y 1,00, respectivamente (Dehkhoda *et al.*, 2016).

2.4. Isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puros en el material carbonoso tubular

Las isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puros se evaluaron en un sortómetro (Micromeritics ASAP 2020) empleando muestras de tubos de biocarbón a 308 y 348 K. Para la medición, se colocó una porción del tubo de biocarbón de 0,1 g de masa en un muestrario de vidrio. Antes de cada medición, se degasificó la muestra a una temperatura de 523 K durante 2 h utilizando vacío ($\sim 3\text{ Pa}$) para remover la humedad y evitar contaminantes en la muestra. Luego se expuso el material a cantidades discretas de gas que permitieron calcular los moles del componente adsorbidos en función de los cambios de presión y volumen calibrados en los contenedores de gases. Se testeó el equilibrio de adsorción en un rango de presiones de 0,1 a 120 kPa.

2.5. Módulo experimental para la evaluación del material adsorbente

Diferentes experimentos de adsorción y desorción se llevaron a cabo utilizando un módulo experimental de acero inoxidable construido para el desarrollo de esta tesis (Figura 2.4). El mismo cuenta con tres controladores de flujo (Bronkhorst High-Tech B.V.) indicados como F-1, F-2 y F-3. F-1 regula el flujo de gas de N₂ puro, mientras que F-2 y F-3 regulan los flujos de mezcla de CO₂/N₂ y aire respectivamente. La columna

principal de cobre (C-1) contiene el material a evaluar, el cual se encuentra conectado a una fuente de corriente continua (HY300 Mastech) entre sus extremos. La temperatura alcanzada por el material se midió con una termocupla tipo K colocada en su interior. Se colocó una válvula reguladora de presión a la salida del sistema (V-1) y el manómetro correspondiente para regular la presión del sistema en caso de ser necesario. El módulo de medición también incluye un detector de conductividad térmica (Perkin-Elmer) y un detector de CO₂/O₂ infrarrojo (Quantek, Modelo 902D), D-1, para monitorear la composición del gas a la salida de la columna.

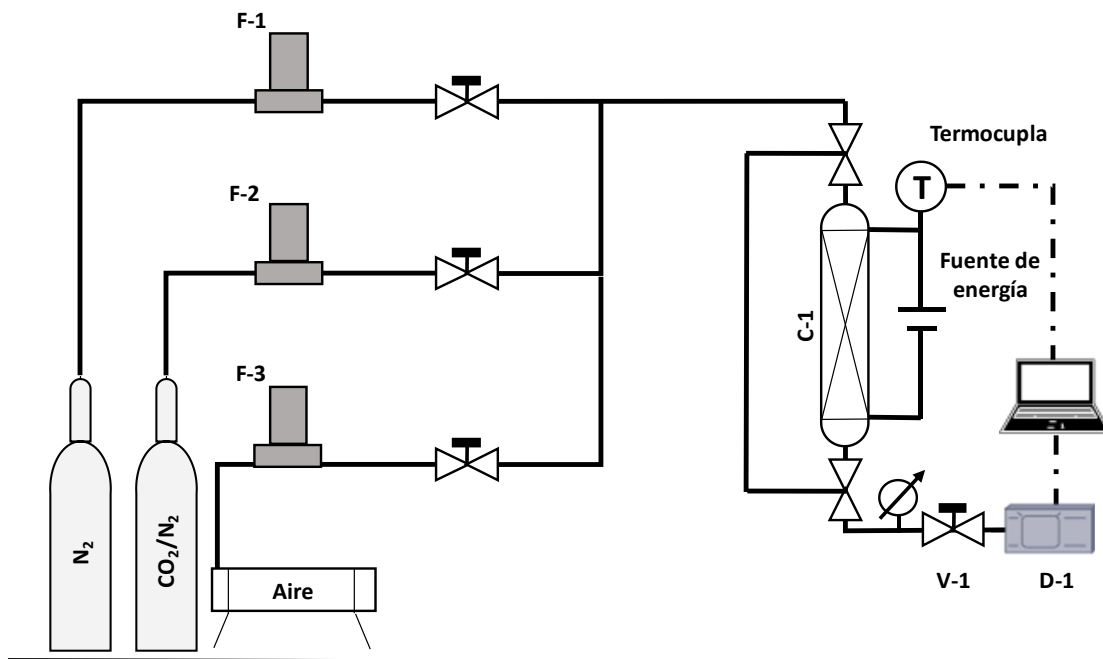


Figura 2.4. Módulo de medición del material adsorbente mediante ciclos de adsorción y desorción de CO₂.

2.6. Ciclos de adsorción y desorción de la mezcla gaseosa de CO₂/N₂ en el tubo de biocarbón

Se estudió el comportamiento del material en ciclos de adsorción de diferentes modalidades. Para ello, se llevó a cabo un ciclo de adsorción y desorción a temperatura ambiente (ciclo 1) seguido de un ciclo de adsorción y desorción por calentamiento directo (ciclo 2).

El ciclo (1) comenzó alimentando la columna con N₂ puro para estabilizar el sistema. A continuación, se dio inicio a la etapa de adsorción con la circulación de la mezcla CO₂

(14,0%)/N₂ a un caudal de 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K). Durante esta etapa, la fracción molar de CO₂ de la fase gaseosa a la salida de la columna aumentó hasta alcanzar la composición de la mezcla gaseosa de alimentación. En ese momento, el material carbonoso alcanzó el equilibrio de adsorción. Finalmente, comenzó a circular N₂ puro a un caudal de 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) con el fin de purgar el CO₂ adsorbido por el material. Un ejemplo de este ciclo de adsorción y desorción a temperatura ambiente se observa en la Figura 2.5.

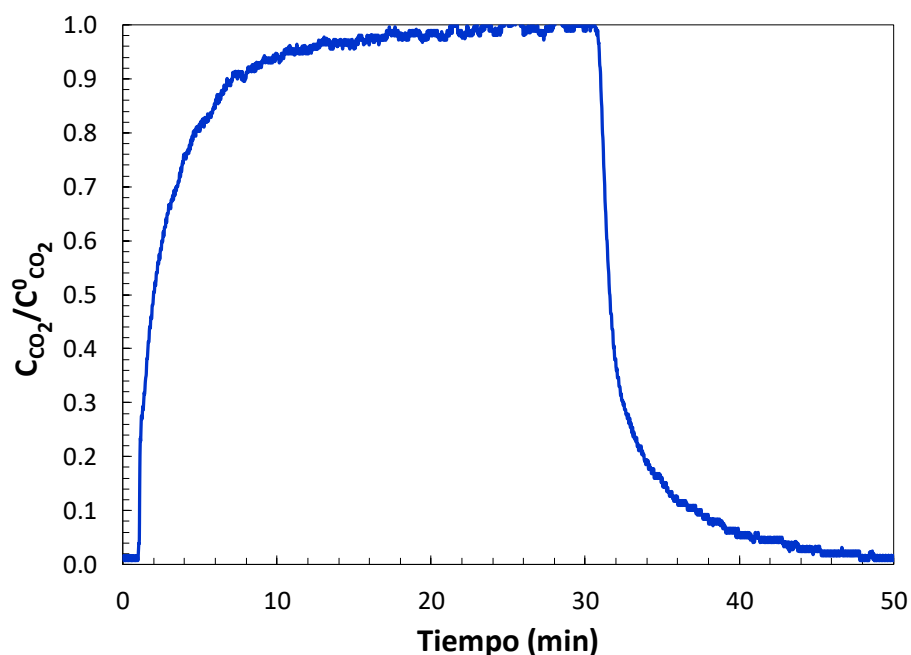


Figura 2.5. Curva de adsorción y desorción de CO₂. Gas de alimentación: 50 mL/min de CO₂ (14,0%)/N₂ (101,3 kPa; 298 K).

El segundo ciclo (2) inició con la etapa de adsorción alimentando la columna con 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) de la mezcla gaseosa de CO₂ (14,0%)/N₂ hasta alcanzar el equilibrio. Inmediatamente después, comenzó a circular nuevamente N₂ puro a un caudal de 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) mientras se aplicó simultáneamente una diferencia de potencial de 10,0 V entre los extremos del material para calentarlo por efecto Joule. Cuando el tubo de biocarbón alcanzó los 458 K, la fuente de corriente continua se apagó y el proceso de desorción continuó hasta eliminar por completo el CO₂ del sistema.

2.7. Estudio del comportamiento del tubo de biocarbón en ciclos consecutivos de adsorción y electrodesorción

Se llevaron a cabo dos tipos de ciclos consecutivos de adsorción y desorción electrotérmica; en un primer ciclo, se utilizó N₂ puro como gas de purga, mientras que para el segundo se utilizó el gas de alimentación como gas de purga. En primera instancia, el sistema se equilibró con N₂ puro (101,3 kPa; 298 K). Luego comenzó la etapa de adsorción con la circulación de la mezcla gaseosa de alimentación (CO₂ (14,0%)/N₂) por la columna. Cuando el porcentaje de CO₂ a la salida de la columna alcanzó ~11,0%, se cerró la válvula del gas de alimentación y se aplicó un voltaje de 10,0 V entre los extremos del material. Cuando el adsorbente alcanzó los 458 K se apagó la fuente de corriente continua y comenzó a circular nuevamente ya sea el N₂ puro o la mezcla gaseosa CO₂ (14,0%)/N₂ hasta que la temperatura del material llegó a 308 K, momento en el que un nuevo ciclo comenzó. Este procedimiento se repitió al menos seis veces.

2.8. Estimación de la capacidad de adsorción competitiva de CO₂ a partir de mezclas gaseosas de CO₂/N₂

Las capacidades competitivas de adsorción de CO₂ del tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X se cuantificaron en base a los datos obtenidos para el proceso de desorción y en base al método desarrollado por Wilkins *et al.* (2022). Para ello, se planteó el balance de materia de CO₂ durante la etapa de desorción (Ecuación 2.1). El gas se asume ideal y se desprecia el cambio en el flujo molar a la salida de la columna al trabajar con corrientes de CO₂ diluidas (Ecuación 2.1) (Wilkins y Rajendran, 2019).

$$\int_0^{t_{\infty}} F_{CO_2}(t) dt = [V_{column} - V_{tube} (1 - \varepsilon_b) - V_z] C_{CO_2}^0 + m_{ads} q_{CO_2}^* \quad (2.1)$$

CO₂ extraído
durante la desorción

CO₂ presente en la fase
gaseosa

CO₂ adsorbido
en el material

donde:

F_{CO_2} : flujo molar de CO₂ a la salida de la columna [mol/s].

t_{∞} : tiempo de la etapa de desorción [s].

V_{column} : volumen de la columna [cm³].

V_{tube} : volumen del material tubular [cm^3].

V_z : volumen de la zeolita sólida [cm^3], $V_z = V_p(1 - \varepsilon_p)$; V_p : volumen promedio de las partículas de zeolita ($V_p = 3,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$); ε_p : porosidad de las partículas de zeolita ($\varepsilon_p = 0,35$) (Rajagopalan *et al.*, 2016).

ε_b : porosidad del lecho [-] ($\varepsilon_b = 0,4$).

$C_{CO_2}^0$: concentración de CO_2 en la alimentación [mol/cm^3].

m_{ads} : masa del material adsorbente [kg].

$q_{CO_2}^*$: capacidad de adsorción competitiva de equilibrio de CO_2 para la mezcla gaseosa de alimentación [mol/kg].

La Ecuación 2.1 puede escribirse como:

$$F_{N_2} \int_0^{t_\infty} \frac{y_{CO_2}(t)}{1 - y_{CO_2}(t)} dt = [V_{column} - V_{tube} (1 - \varepsilon_b) - V_z] C_{CO_2}^0 + m_{ads} q_{CO_2}^* \quad (2.2)$$

donde:

F_{N_2} : el flujo molar de alimentación de N_2 [mol/s].

$y_{CO_2}(t)$: fracción molar de CO_2 a la salida de la columna [-].

Los resultados de estos cálculos se detallan en los Capítulos 4 y 5.

2.9. Ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo. Mezcla gaseosa CO_2 (1,0%)/ N_2

Se estudió el comportamiento del tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X en operaciones cíclicas alimentadas con mezclas gaseosas de baja concentración de CO_2 . Para ello, se llevaron a cabo ciclos consecutivos de adsorción y desorción electrotérmica bajo dos modalidades diferentes de purga y variando el tiempo de adsorción. Ambos ciclos comenzaron con la etapa de adsorción, donde se alimentó la columna con una mezcla gaseosa de CO_2 (1,0%)/ N_2 durante el tiempo establecido. Inmediatamente después se cerró la válvula que regula el gas de alimentación y se aplicaron 7,0 V entre los extremos del material híbrido para calentarlo hasta los 458 K. Cuando se alcanzó esta temperatura, la fuente de corriente continua se apagó y se abrió la válvula que regula el correspondiente gas de purga. Durante el primer ciclo se purgó la columna con 50 mL/min

(101,3 kPa; 298 K) de N₂ puro, mientras que para el segundo ciclo la etapa de purga se llevó a cabo con 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K) de la mezcla gaseosa de alimentación (CO₂ (1,0%)/N₂). En total, se realizaron ocho ciclos consecutivos purgando con N₂ puro y seis ciclos consecutivos purgando con mezcla gaseosa.

Los resultados de estas mediciones se detallan en la Sección 4.7 del Capítulo 4.

2.10. Adsorción y desorción electrotérmica en presencia de oxígeno y humedad en el tubo estructurado híbrido

En primer lugar, el tubo relleno con zeolita 13X se equilibró con aire en condiciones ambiente (humedad relativa 40 – 50%). Luego, el gas de alimentación (CO₂ (1,0%) en aire) comenzó a circular por la columna a un caudal de 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K) hasta alcanzar el equilibrio. En ese momento, se cerró la válvula de alimentación de la columna y se aplicó un voltaje de 7,0 V entre los extremos del material para calentar el adsorbente. Cuando la temperatura alcanzó los 458 K, la fuente de corriente continua se apagó y se abrió la válvula de alimentación del aire a un caudal de 30 mL/min (101,3 kPa; 298 K) para purgar el CO₂ presente en la columna.

Este experimento se comparó con un ciclo análogo de adsorción y desorción por calentamiento directo, pero empleando la mezcla gaseosa de CO₂ (1,0%)/N₂ circulando a 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K) como gas de alimentación durante la etapa de adsorción y 30 mL/min (101,3 kPa; 298 K) de N₂ puro como gas de purga (Sección 4.9, Capítulo 4).

2.11. Adsorción y desorción por calentamiento directo en un adsorbente multitubular

Se llevaron a cabo diferentes ciclos de adsorción y desorción utilizando como material adsorbente un arreglo multitubular de tubos de biocarbón rellenos con tierra de diatomea. Se utilizó la mezcla gaseosa de CO₂ (13,8%)/N₂ a un caudal de 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) como gas de alimentación durante la etapa de adsorción.

El primer ciclo comenzó con la estabilización de la columna con N₂ puro para evitar que algún remanente de CO₂ se encuentre presente en la misma y tener un punto de referencia al inicio del proceso. La etapa de adsorción inició con la circulación de la mezcla gaseosa de alimentación (CO₂ (13,8%)/N₂ a un caudal de 50 mL/min; 101,3 kPa; 298 K) hasta

que el sistema alcanzó el equilibrio, es decir, hasta que la composición de CO₂ en la fase gaseosa a la salida de la columna se igualó a la del gas de alimentación. Luego comenzó el proceso de desorción con la circulación de N₂ puro (50 mL/min; 101,3 kPa; 298 K) hasta que el sistema alcanzó las condiciones iniciales.

Por otro lado, se llevó a cabo un experimento de adsorción y desorción por calentamiento directo. En este caso, la etapa de adsorción se condujo de manera similar al anterior y, una vez que el material llegó a las condiciones de equilibrio de adsorción con la mezcla gaseosa de alimentación, se aplicó un voltaje de 7,0 V entre los extremos del arreglo hasta alcanzar una temperatura de 458 K mientras 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) de N₂ puro circularon por la columna para purgar el CO₂. Los resultados obtenidos se discuten en la Sección 5.4 del Capítulo 5.

Se llevó a cabo una variante del experimento anterior. En este caso, durante el calentamiento del adsorbente multitubular, se cortó la circulación del gas de purga. Una vez que se alcanzó la temperatura máxima (458 K), el gas de purga (N₂ puro a un caudal de 50 mL/min; 101,3 kPa; 298 K) circuló nuevamente. Finalmente, un experimento similar a este último se llevó a cabo monitoreando continuamente el caudal a la salida de la columna durante la etapa de desorción con un medidor de flujo Agilent G6691A ADM (Sección 5.5, Capítulo 5).

2.12. Ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo en el adsorbente multitubular

Se llevaron a cabo ciclos consecutivos de adsorción y desorción electrotrémica para estudiar el comportamiento cíclico del adsorbente multitubular. En primer lugar, el sistema se estabilizó con N₂ puro para evitar la presencia de CO₂ en el inicio de la medición. Luego comenzó la etapa de adsorción donde la mezcla gaseosa de CO₂ (13,8%)/N₂ a un caudal de 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) circuló por la columna. Una vez que la fracción molar a la salida de la columna alcanzó ~10,0% de CO₂, se cerró la válvula de alimentación. A continuación, se aplicaron 7,0 V entre los extremos del material hasta que alcanzó una temperatura de 458 K. En ese momento, se apagó la fuente de corriente continua y se abrió la válvula de alimentación del gas de purga (50 mL/min de N₂ puro; 101,3 kPa; 298 K) para eliminar el CO₂ del sistema y enfriar la columna. Este

procedimiento se repitió para cada uno de los cuatro ciclos llevados a cabo. Estos resultados se discuten en la Sección 5.6 del Capítulo 5.

2.13. Referencias

- Aráoz, M. E.; Marcial, A. F.; Trejo González, J. A.; Avila, A. M. Renewable and electroactive biomass-derived tubes for CO₂ capture in agroindustrial processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9(23), 7759-7768.
- Avila, A.M., Iglesias, G.L, Trejo Gonzalez, J.A. Método de preparación de elementos tubulares de biocarbón a partir de residuos agrícolas de cosecha (RAC), Elemento tubular de biocarbón obtenido por dicho método, membrana autotérmica que lo comprende y método de destilación por membranas autotérmicas / AR116156A1 - CONICET/UNT / R722 PAIS: ARG, ARP20190100902A, Prioridad 05/04/2019. Concedida por 20 años /Vigente: 31/01/2023.
- Cao, J.; Zhu, C.; Aoki, Y.; Habazaki, H. Starch-derived hierarchical porous carbon with controlled porosity for high performance supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, 6, 7292–7303.
- Dehkhoda, A. M.; Ellis, N.; Gyenge, E. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl₂ solutions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, 224, 217–228.
- Djatkov, D.; Martinov, M.; Kaltschmitt, M. Influencing parameters on mechanical–physical properties of pellet fuel made from corn harvest residues. *Biomass and bioenergy* 2018, 119, 418-428.
- Keown, D. M.; Li, X.; Hayashi, J. I.; Li, C. Z. Characterization of the structural features of char from the pyrolysis of cane trash using Fourier Transform– Raman spectroscopy. *Energy Fuels* 2007, 21 (3), 1816–1821.
- Legaz M.E.; Millanes A.M.; Fontaniella B.; Piñon D.; De Armas R.; Rodríguez C.W.; Solas M.T.; Vicente C. Ultrastructural alterations of sugarcane leaves caused by common sugarcane pathogens Belg, *Journal of Botany* 2006, 139, 79–91.
- Li, H.; Shen, F.; Luo, W.; Dai, J.; Han, X.; Chen, Y.; Yao, Y.; Zhu, H.; Fu, K.; Hitz, E.; Hu, L. Carbonized-leaf membrane with anisotropic surfaces for sodium-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8, 2204–2210.

- Liu, G.; Li, J.; Qiao, G.; Xu, S.; Wang, H.; Lu, T. Hierarchical macroporous carbon processed with ethylene glycol and starch as double porogens. *Materials Letters* 2010, 64, 2696–2699.
- Montes, P.; González, J. A. T.; Aráoz, M. E.; Iglesias, G. L.; Trujillo, R. M.; Madrid, E. R.; Avila, A. M. Renewable carbon-based materials for enhanced ion concentration polarization in sustainable separation devices. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8, No. 104001.
- Rajagopalan, A. K.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Do adsorbent screening metrics predict process performance? A process optimisation based study for post-combustion capture of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2016, 46, 76-85.
- Trejo González, J. A.; Araoz, M. E.; Herrera, J. P.; Avila, A. M. Scalable and renewable electromembrane contactors for freshwater recovery through membrane distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 61(16), 5493-5501.
- Wilkins, N. S.; Sawada, J. A.; Rajendran, A. Quantitative microscale dynamic column breakthrough apparatus for measurement of unary and binary adsorption equilibria on milligram quantities of adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2022, 61(20), 7032-7051.
- Wilkins, N. S.; Rajendran, A. Measurement of competitive CO₂ and N₂ adsorption on Zeolite 13X for post-combustion CO₂ capture. *Adsorption* 2019, 25(2), 115-133.
- Zhao, S.; Wang, C.-Y.; Chen, M.-M.; Sun, J. H. Mechanism for the preparation of carbon spheres from potato starch treated by NH₄Cl. *Carbon* 2009, 47, 331–333.

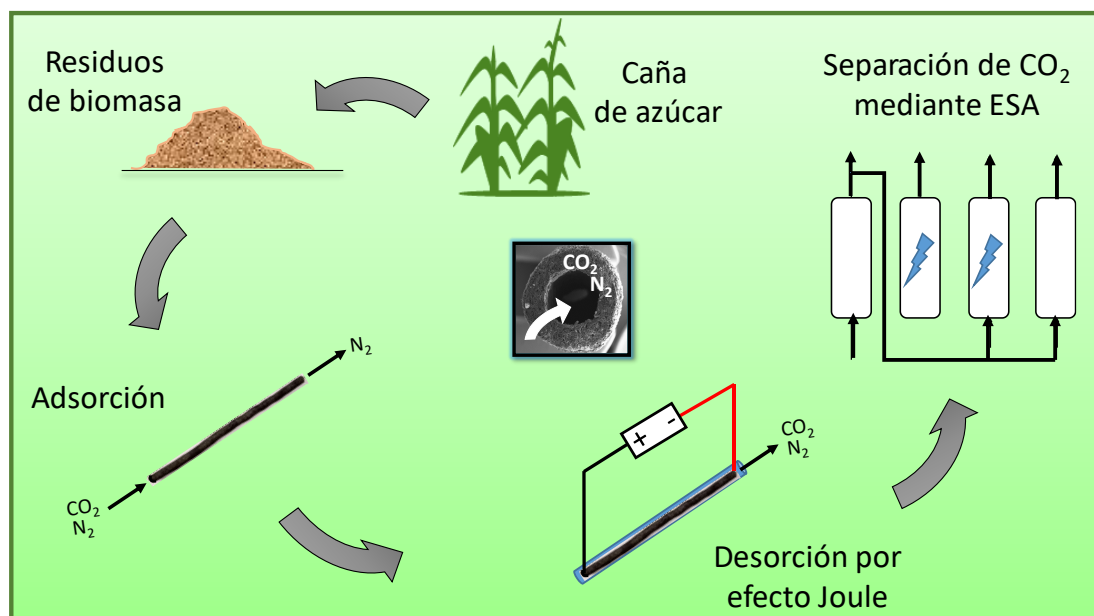
CAPÍTULO 3

- **Tubos electroactivos: captura de CO₂ en procesos agroindustriales -**

Resumen

El uso de materia prima renovable aporta al fortalecimiento de una economía circular para el desarrollo de nuevos materiales tecnológicos. En este sentido, los carbones renovables derivados de biomasa pueden ser utilizados como agentes de separación para la captura de CO₂. En este capítulo, se demostró que tubos de biocarbón manufacturados con RAC cuentan con propiedades eléctrotérmicas que permiten su calentamiento mediante efecto Joule al aplicar una diferencia de potencial entre sus extremos. La temperatura de estos tubos puede controlarse mediante la manipulación del voltaje aplicado. Esto resulta beneficioso para su uso en procesos de captura de CO₂ mediante ciclos de adsorción y desorción por calentamiento directo. Además, la geometría tubular de estos materiales permite su combinación con otros adsorbentes de mayor selectividad al CO₂ para la formación de adsorbentes estructurados híbridos. Finalmente, se estudió el comportamiento del material en ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo para evaluar su operación en procesos cíclicos.

Resumen gráfico*



* Figura reproducida de Araoz *et al.* (2021) con permiso, de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Una versión de este capítulo fue publicada en la revista ACS Sustainable Chem. Eng. (Araoz, M. E.; Marcial, A. F.; Trejo Gonzalez, J. A.; Avila, A. M. Renewable and electroactive biomass-derived tubes for CO₂ capture in agroindustrial processes. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2021, 9(23), 7759-7768.). Se reproduce con permiso de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Tubos electroactivos: captura de CO₂ en procesos agroindustriales

3.1. Introducción

Una variedad de procesos agroindustriales requiere la separación, captura y transformación de CO₂ ya sea para evitar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera o para maximizar el aprovechamiento energético de las corrientes gaseosas (Dimitriou *et al.*, 2015; Smith *et al.*, 2019). Por ejemplo, la purificación de biogás crudo para la obtención de biometano necesita separar CO₂ de CH₄ (Walker *et al.*, 2018). Además, los efluentes gaseosos provenientes de las calderas que suministran la energía requerida en los procesos agroindustriales, presentan fracciones molares de CO₂ entre ~12 y ~15 % en base seca (Siegelman *et al.*, 2019).

El desarrollo de la economía circular y la agricultura intensiva requiere no solo de la captura del CO₂ sino también la utilización del mismo en otros procesos. En consecuencia, son necesarias tecnologías y materiales de bajo costo para la separación de CO₂ de las corrientes gaseosas presentes en el sector agroindustrial para su correspondiente reutilización.

Los métodos más utilizados para la separación de CO₂ son las tecnologías de absorción y adsorción. Las tecnologías de absorción, además de consumir significativamente energía, generan corrosión de materiales y contaminación, por lo que los procesos de adsorción resultan más amigables con el medioambiente (Cormos, 2016; Wang *et al.*, 2022). La separación de CO₂ por medio de la adsorción requiere de materiales con afinidad selectiva al CO₂ respecto a otros gases como el N₂, CH₄ y O₂, entre otros. Como consecuencia, existe una demanda creciente en torno al desarrollo de materiales sustentables y de bajo costo para aplicaciones relacionadas a la captura de CO₂ en una variedad de procesos agroindustriales. Particularmente, los ciclos de adsorción a diferentes temperaturas mediante calentamiento electrotérmico (denominados internacionalmente como ciclos ESA, *Electric Swing Adsorption*) representan una alternativa de interés para la separación de CO₂. Este proceso tiene como ventaja comparativa el calentamiento directo del material adsorbente por efecto Joule. Esta característica particular permite una desorción rápida de CO₂, un método simple de regeneración del material y un control fácil y directo

de la temperatura del lecho adsorbente durante el proceso (Ribeiro *et al.*, 2013; Ribeiro *et al.*, 2014).

Los materiales carbonosos son de sumo interés en los avances de investigación para su aplicación en ciclos de adsorción y desorción por calentamiento directo gracias a sus propiedades como conductores eléctricos y a su disponibilidad (Avila y Aráoz, 2023). Para estos procesos se prefieren materiales de tipo estructurados, como ser monolitos (Zhao *et al.*, 2017) y fibras (Moon y Shim, 2006), frente a materiales particulados ya que presentan conductividades eléctricas más altas y permiten un calentamiento más homogéneo. Al mismo tiempo, los materiales carbonosos pueden activarse mediante diferentes tratamientos como la activación con vapor, CO₂ o KOH para aumentar su capacidad de adsorción de CO₂ (Azargohar y Dalai, 2008; Li *et al.*, 2016). Además, estos materiales pueden combinarse con adsorbentes de alta selectividad. Masala *et al.* (2017) reportaron un material conductor híbrido desarrollado mediante la combinación de materiales carbonosos con zeolita para mejorar el proceso de captura en términos de la adsorción de CO₂ y de la selectividad CO₂/N₂. Regufe *et al.* (2020) prepararon pellets combinando diferentes relaciones de masa de un carbón activado comercial (coque de petróleo activado con KOH) con zeolita 13X para ser utilizados en ciclos de adsorción y desorción por calentamiento directo. Zhao *et al.* (2017) utilizaron un monolito de carbón activado sintético (CAST© Carbon) para estudiar los parámetros de los procesos de adsorción y desorción con calentamiento. Moon y Shim (2006) estudiaron la separación de la mezcla gaseosa de CO₂/CH₄ mediante adsorción y desorción por calentamiento directo utilizando fibras de carbón activado comercial. Keller *et al.* (2019) combinaron nanotubos de carbón con partículas de zeolita dispersas en las fibras para ser usados en procesos de adsorción y desorción por calentamiento directo. En general, la mayor parte de los materiales a base de carbón utilizados para este fin provienen de precursores no renovables. Por lo tanto, resulta oportuno el desarrollo de materiales adsorbentes derivados de biomasa que puedan formar parte de los procesos de descarbonización en el sector agroindustrial. De esta manera, los residuos de biomasa son una fuente importante de materia prima renovable que permiten el desarrollo de nuevos adsorbentes a base de carbón para su aplicación como agentes de separación en estos procesos.

Uno de los objetivos de este estudio es el desarrollo de un material carbonoso electroactivo renovable de geometría tubular a partir de RAC. Estos materiales pueden trabajar como agentes de separación para ser usados en procesos de adsorción y desorción

por calentamiento directo aprovechando su conductividad eléctrica. Se llevaron a cabo procesos de adsorción y desorción a diferentes temperaturas controladas mediante la manipulación del voltaje aplicado. Además, se estudiaron los adsorbentes desarrollados para su aplicación en procesos de adsorción y desorción por vacío, adsorción y desorción mediante calentamiento directo y una combinación de ambos para la captura de CO₂.

3.2. Material carbonoso tubular electroactivo

Se preparó un tubo de biocarbón derivado de RAC (Figura 3.1.a) de 70 mm de longitud siguiendo el método de preparación descrito en la Sección 2.1 del Capítulo 2. Se diseñó un sistema de contacto eléctrico entre sus extremos, para lo cual se utilizó una fuente de corriente continua (HY300 Mastech) y se colocó en el interior una termocupla tipo K. Finalmente, el material tubular se colocó en una columna de 100 mm de largo y 17 mm de diámetro externo como se observa en la Figura 3.1.b.

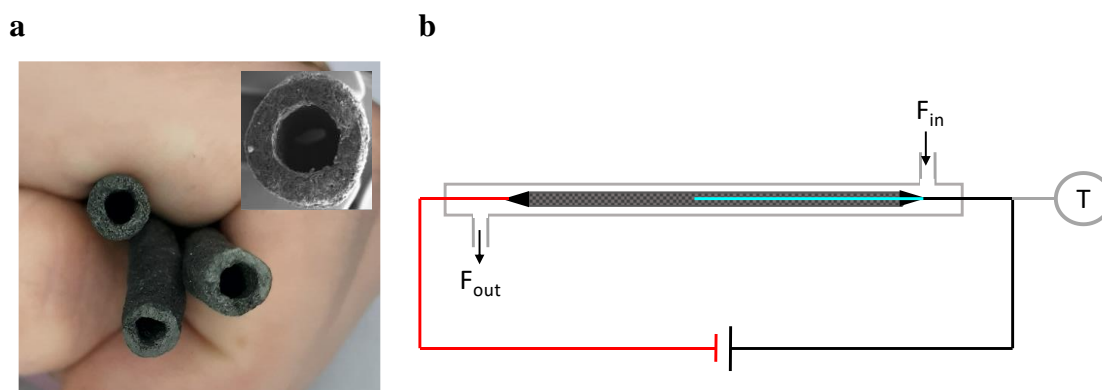


Figura 3.1. a) Tubo de biocarbón derivado de residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar. b) Columna ubicada en el módulo de medición con el material tubular conectado a una fuente de corriente continua.

Figuras reproducidas de Aráoz *et al.* (2021) de acuerdo a las políticas de *copyright*.

3.3. Evaluación del efecto Joule

Se llevó a cabo el estudio del efecto Joule en el tubo de biocarbón. Para ello, se aplicaron valores crecientes de potenciales eléctricos entre los contactos de los extremos del tubo, lo cual provocó su calentamiento de manera directa mientras N₂ puro circulaba a 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) por la columna de la Figura 3.1.b. Al mismo tiempo, se midió continuamente la temperatura alcanzada por el material tubular con la termocupla tipo K,

conectada a un dispositivo de adquisición de datos para la correspondiente extracción de los resultados.

La Figura 3.2.a muestra la respuesta de la temperatura y la resistencia eléctrica del material ante los cambios en el voltaje aplicado entre sus extremos. Como se puede observar, a medida que aumenta el voltaje aplicado, la temperatura del tubo de biocarbón se incrementa de manera no lineal. Además, es posible controlar la temperatura del adsorbente mediante la manipulación del voltaje aplicado (Figura 3.2.b). La Figura 3.2.a muestra que la resistencia eléctrica del material disminuye a medida que aumenta el voltaje debido al incremento en la corriente que circula (aumento de potencia). Este comportamiento es similar a lo reportado previamente para materiales carbonosos conductores (Moon y Shim, 2006; Azargohar y Dalai, 2008). El material logró alcanzar temperaturas superiores a 523 K en pocos segundos al aplicar un voltaje de 10,0 V. Además, su conductividad eléctrica varía en un rango de ~60 a ~200 S/m a 298 K (Sección A.1, Anexo A), encontrándose dentro de los valores reportados para otros biocarbones derivados de precursores celulósicos (Ying *et al.*, 2018). La temperatura alcanzada por el material depende no sólo del voltaje aplicado sino también de la longitud del tubo como se demuestra en la Figura A1 del Anexo A.

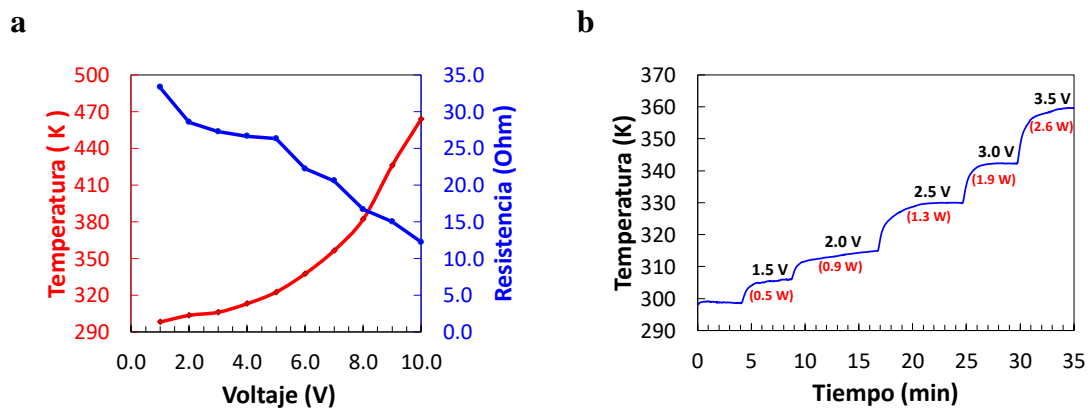


Figura 3.2. a) Variación de la temperatura y de la resistencia eléctrica del material tubular en función del voltaje aplicado entre los extremos del mismo. b) Temperatura alcanzada por el material a lo largo de tiempo.

Estos tubos de biocarbón presentan una estructura monolítica que permite una continuidad en la fase sólida que genera un calentamiento homogéneo durante la electrificación (Ribeiro *et al.*, 2014; Rezaei y Webley, 2010).

3.4. Isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puros en el material carbonoso tubular

Se evaluaron las isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puros en muestras de tubos de biocarbón a 308 y 348 K mediante un método volumétrico de medición llevado a cabo en un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 (Sección 2.4, Capítulo 2).

La Figura 3.3 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puros en el tubo de biocarbón a 308 y 348 K. A partir de los resultados obtenidos fue posible encontrar los parámetros del modelo de Langmuir para los componentes puros, los cuales se indican en la Tabla A4 del Anexo A. De acuerdo a lo observado en la Figura 3.3, se demostró que el material tubular es capaz de adsorber CO₂ y presenta afinidad al CO₂ respecto al N₂ aún sin atravesar un proceso de activación más allá de la pirólisis.

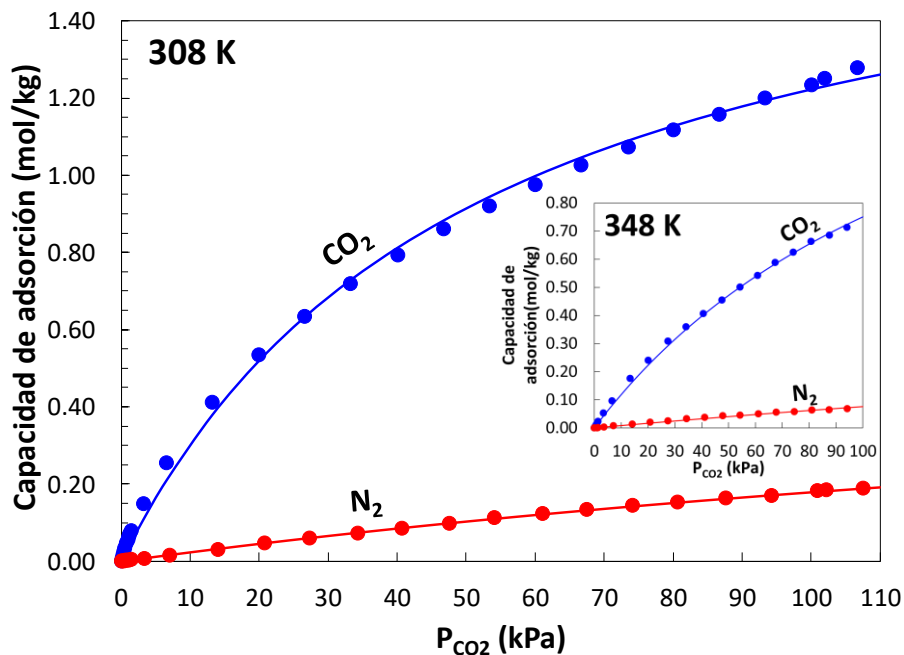


Figura 3.3. Isotermas de adsorción de CO₂ y N₂ puro en el material carbonoso tubular a 308 y 348 K.

Además, las capacidades de adsorción de CO₂ en los tubos son mayores en comparación a las obtenidas para el material sin aglutinante como se observa en la Figura 3.4. Esto se debe a que, como se observa en las imágenes SEM (Figura 2.2, Capítulo 2), la adición del almidón como agente aglutinante genera regiones con una nueva estructura porosa en el interior del material que permite retener una mayor cantidad de CO₂ adsorbido.

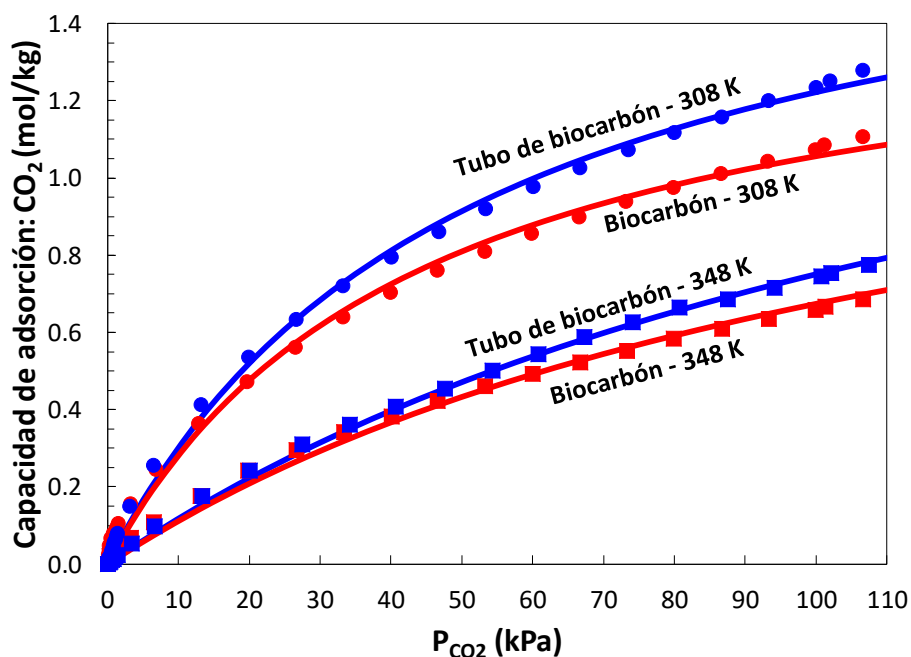


Figura 3.4. Isoterma de adsorción de CO₂ puro para el tubo de biocarbón comparada con la isoterma de adsorción del biocarbón sin aglutinante a 308 y 348 K.

3.5. Adsorción y desorción por calentamiento directo de la mezcla gaseosa de CO₂/N₂

Los tubos de carbón se evaluaron en el módulo experimental desarrollado en el laboratorio siguiendo la composición de CO₂ con el detector de conductividad térmica (Sección 2.5, Capítulo 2), mediante ciclos consecutivos de adsorción y desorción con la mezcla gaseosa de CO₂ (14,0%)/N₂ como alimentación (Sección 2.6, Capítulo 2). La Figura 3.5.a muestra el perfil resultante de estos ciclos; adsorción y desorción a temperatura ambiente seguido de un ciclo de adsorción y desorción por calentamiento directo. En la Figura 3.5.b se lleva a cabo una comparación directa de los perfiles de desorción en un mismo gráfico. Como se puede observar, durante la etapa de desorción asistida con calentamiento por efecto Joule, la señal del detector de CO₂ mostró un pico en la composición de CO₂ en comparación con la etapa de desorción sin calentamiento. Esta rápida desorción se asocia al proceso de calentamiento del material adsorbente por efecto Joule.

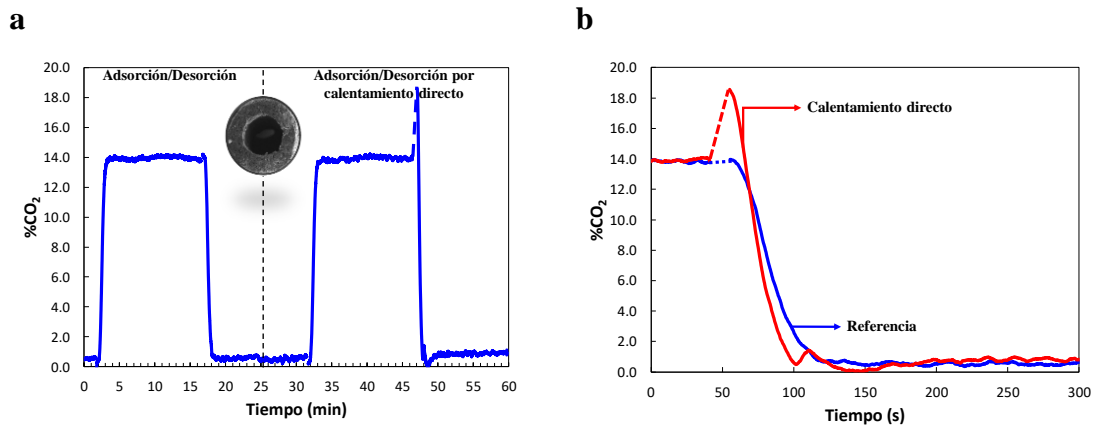


Figura 3.5. a) Comparación de ciclos de adsorción/desorción a temperatura ambiente (referencia) y ciclos de adsorción/desorción por calentamiento directo. Adsorbente: tubo de biocarbón; caudal del gas de alimentación: 30 mL/min (298 K; 101,3 kPa). **b)** Comparación del proceso de desorción por calentamiento directo (rojo) con el proceso de desorción de referencia a temperatura ambiente (azul).

El calentamiento directo del material por efecto Joule y la rápida desorción del CO₂ adsorbido demuestran la importancia de estos materiales adsorbentes estructurados como agentes de separación sustentables para la captura de CO₂. Asimismo, la geometría tubular brinda la versatilidad suficiente para poder ser modificados o funcionalizados con relativa facilidad para mejorar su capacidad de adsorción de CO₂. A modo de ejemplo, los tubos de biocarbón pueden recibir tratamientos de activación con CO₂, vapor de agua o N₂ (García-Diez *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2013) para incrementar su microporosidad, y así mejorar su capacidad de captura de CO₂. También pueden combinarse con zeolitas, *metal organic frameworks* (MOFs) o metales para incrementar su capacidad y/o afinidad al CO₂.

Teniendo en cuenta estas alternativas, los tubos desarrollados en esta tesis se rellenaron con esferas de zeolita 13X, un material de alta capacidad de adsorción de CO₂ y selectividad (Rajagopalan *et al.*, 2016), para generar un nuevo adsorbente estructurado híbrido con propiedades eléctricas. Las isothermas de adsorción de CO₂ y N₂ y otras propiedades fisicoquímicas de la zeolita 13X utilizadas en este trabajo se pueden encontrar en Wilkins y Rajendran (2019). Con este material híbrido, se llevó a cabo la misma secuencia de procesos consecutivos de adsorción/desorción a temperatura ambiente y adsorción/desorción por calentamiento directo empleando la misma mezcla

gaseosa de alimentación y siguiendo la medición con el detector infrarrojo de CO₂/O₂ (Sección 2.5, Capítulo 2). En la Figura 3.6.a se puede observar que, durante el proceso de desorción por calentamiento directo, la fracción molar de CO₂ alcanzada es superior a la del tubo de biocarbón solo. De manera similar al tubo de biocarbón sin relleno, el material híbrido alcanzó ~453 K en ~26 s al aplicar un voltaje de 10,0 V entre sus extremos. La Figura 3.6.b muestra la composición de la fase gaseosa a lo largo del tiempo para los dos procesos de desorción (con y sin calentamiento directo durante esta etapa). Durante la etapa de desorción a temperatura ambiente, el CO₂ continuó eluyendo del sistema por más de 300 s. Por el contrario, durante el proceso de desorción mientras se aplicó voltaje, la fracción molar de CO₂ disminuyó rápidamente a los pocos segundos de alcanzar el pico máximo, volviéndose cero luego de ~120 s. Es decir, se aceleró el proceso de desorción gracias al calentamiento directo del adsorbente, alcanzándose una rápida remoción del CO₂ de la columna. En el Anexo A se muestran pruebas experimentales adicionales donde se puede observar un pico más alto en la fracción molar de CO₂ al disminuir el caudal de gas de purga y al cerrar el gas de purga durante la etapa de calentamiento del material.

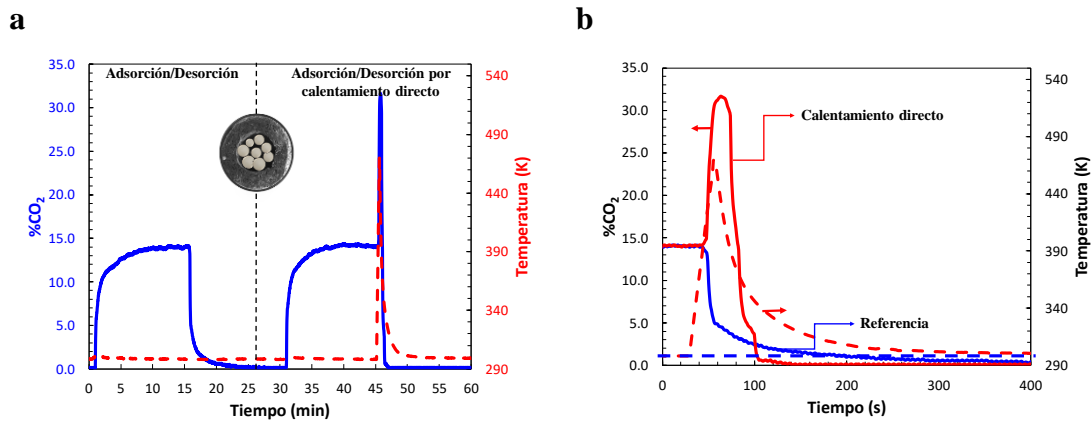


Figura 3.6. a) Comparación de ciclos de adsorción/desorción a temperatura ambiente (referencia) y ciclos de adsorción/desorción por calentamiento directo. Adsorbente: tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X; caudal del gas de alimentación: 50 mL/min (298 K; 101,3 kPa). **b)** Comparación del proceso de desorción por calentamiento directo (rojo) con el proceso de desorción de referencia (azul).

3.6. Control de la temperatura del material tubular mediante el voltaje aplicado

Los tubos de biocarbón pueden actuar como adsorbentes y a modo de camisas calefactoras del lecho de relleno, siendo posible controlar la temperatura del tubo simplemente manipulando el voltaje aplicado. La Figura 3.7 muestra los perfiles de adsorción y desorción del tubo electroactivo relleno con zeolita 13X a diferentes temperaturas (360, 408 y 470 K). Se incluye también el perfil correspondiente a 298 K como referencia. Antes de cada experimento, se regeneró el sistema mediante la circulación de N₂ puro durante 1 h aplicando un voltaje de 7,0 V. La temperatura del adsorbente se mantuvo constante durante todo el experimento mediante el control del voltaje aplicado entre los extremos del tubo. Como se esperaba, los procesos de adsorción y desorción se aceleraron al incrementar la temperatura. Esta posibilidad de control de la temperatura ofrece ventajas en términos operativos de los ciclos de adsorción. Incrementando la temperatura del material mediante el calentamiento directo es posible que un ciclo en operación pueda alcanzar las condiciones óptimas en términos de los objetivos de pureza y recuperación esperados. Esto es solo un ejemplo de las ventajas que posee este material electroactivo desde el punto de vista de la intensificación de procesos (Bielenberg y Palou-Rivera, 2019).

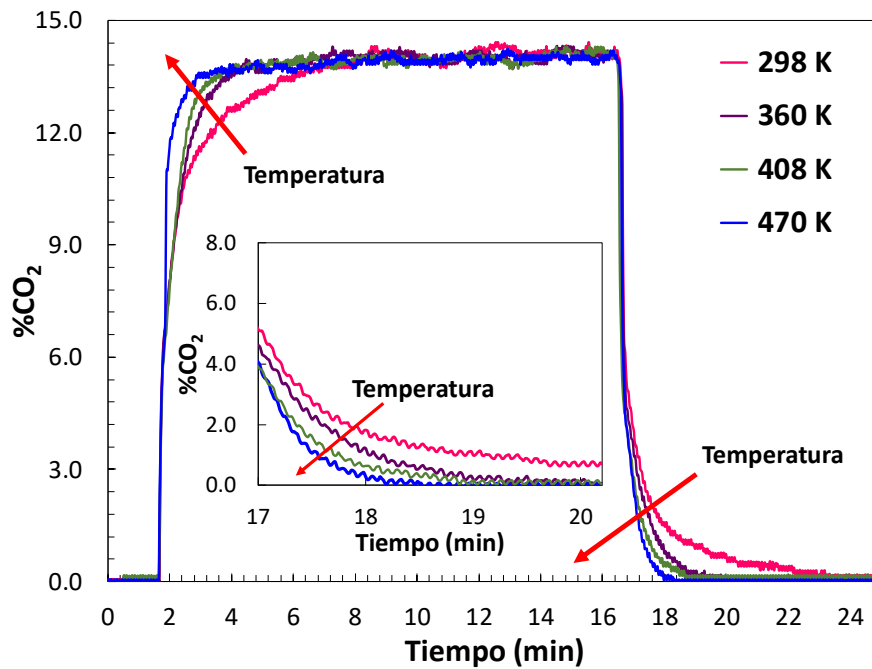


Figura 3.7. Perfiles de adsorción y desorción del material carbonoso tubular relleno con zeolita 13X a 298, 360, 408 y 470 K mediante la aplicación de 0,0; 4,0; 5,6 y 6,9 V, respectivamente.

3.7. Comportamiento del material tubular renovable en operaciones cíclicas

Los tubos de biocarbón son de interés en el sector agroindustrial para la captura de CO_2 de corrientes gaseosas por medio de ciclos de adsorción y desorción al vacío (conocidos por sus siglas en inglés como ciclos VSA, *Vacuum Swing Adsorption*), los cuales se llevan a cabo en dos o más columnas empacadas con el material adsorbente. Un ciclo VSA para el tubo de biocarbón incluye cuatro etapas como se observa en la Figura 3.8: adsorción (P_α), despresurización ($P_\alpha \rightarrow P_\beta$), evacuación o extracción ($P_\beta \rightarrow P_\gamma$) y presurización con producto liviano ($P_\gamma \rightarrow P_\delta = P_\alpha$). Cada presión (P_i) corresponde a la presión que alcanza el sistema una vez finalizada cada etapa. Durante este ciclo, el gas de alimentación se separa en dos corrientes, extracto y refinado, a través de pasos consecutivos donde la presión cambia convenientemente para este propósito.

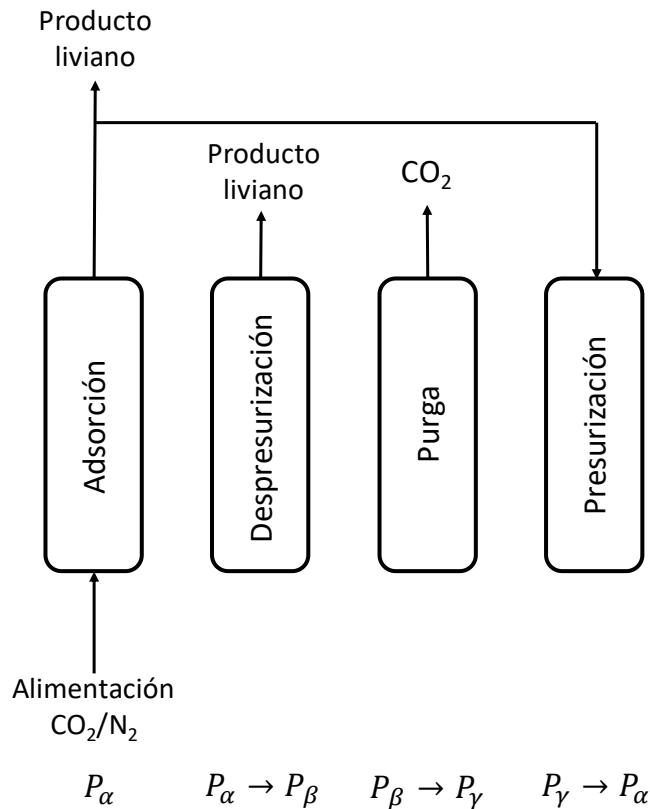


Figura 3.8. Ciclo *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) de cuatro etapas con presurización con producto liviano.

En la Figura 3.9 se observa un esquema que permite visualizar el ciclo VSA (Figura 3.8) sobre las curvas de equilibrio de adsorción para la mezcla gaseosa de CO₂ (14,0%)/N₂ utilizando el material tubular. Esta aproximación se basa en el modelo simplificado de un sistema tipo batch reportado por Subramanian Balanshakar *et al.* (2019). El ciclo VSA comienza con la etapa de adsorción del CO₂ presente en el gas de alimentación, la cual se lleva a cabo a presión atmosférica ($P_\alpha = P_\delta$). Esta etapa de adsorción se puede esquematizar con la línea trazada entre los puntos δ y α de la Figura 3.9 y finaliza cuando el adsorbente alcanza el equilibrio con la mezcla gaseosa de alimentación. A continuación, la válvula de gas de alimentación se cierra y se conecta un sistema de vacío a la columna para iniciar el proceso de despresurización ($\alpha \rightarrow \beta$). Una vez que el sistema llega a la presión intermedia (P_β), comienza la etapa de evacuación o extracción donde se extrae una corriente enriquecida en CO₂ ($\beta \rightarrow \gamma$). Esta etapa finaliza cuando se alcanza la presión mínima (P_γ). Para completar el ciclo, el sistema se presuriza ($\gamma \rightarrow \delta$) con el producto liviano (N₂) hasta que la columna se encuentre en las condiciones ambiente (P_δ).

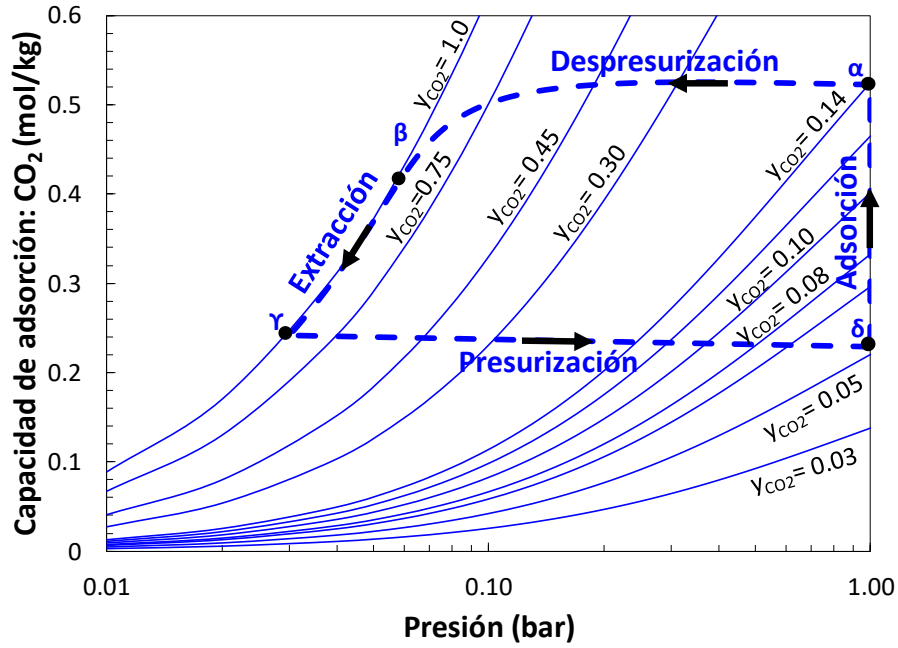


Figura 3.9. Ciclo VSA a través de las isothermas de equilibrio para el material tubular de biocarbón a diferentes fracciones molares de CO₂ en la fase gaseosa (y_{CO_2}).

Para determinar los moles de CO₂ y N₂ presentes en cada una de las etapas del ciclo VSA, se plantearon los balances de materia correspondientes y se resolvieron empleando el software Octave-8.3 (Anexo A, Sección A.7). A partir de los mismos fue posible estimar un indicador de desempeño (*PI*) del material para compararlo con aquel reportado para la zeolita 13X. La Ecuación 3.1 expresa la definición de *PI*, el cual es un equivalente a la recuperación de CO₂ estimada, para una fase enriquecida de 100% de CO₂ ($y_{CO_2} = 1,0$).

$$PI = \langle Re \rangle_{Pu=100\%} = \frac{N_{CO_2, total}^{\beta} - N_{CO_2, total}^{\gamma}}{N_{feed} y_{CO_2}^{feed}} \times 100 \quad (3.1)$$

donde:

$N_{CO_2, total}^{\beta}$: moles totales de CO₂ en β (Figura 3.9).

$N_{CO_2, total}^{\gamma}$: moles totales de CO₂ en γ (Figura 3.9).

N_{feed} : moles totales alimentados al ciclo.

$y_{CO_2}^{feed}$: fracción molar de CO₂ en la alimentación.

En la Tabla 3.1 se detalla el resultado de *PI* estimado para el tubo de biocarbón, el cual se compara con el reportado para la zeolita 13X (Subramanian Balashankar *et al.*, 2019). Este valor de *PI* obtenido para el material tubular desarrollado durante esta tesis se corresponde con valores obtenidos previamente para otros carbones activados (Subramanian Balashankar *et al.*, 2019; Durán Vera *et al.*, 2020; Shen *et al.*, 2011). Aun así, estos materiales carbonosos son lo suficientemente flexibles y versátiles para mejorar su desempeño mediante procesos de activación, la adición de agentes aglutinantes o la combinación con materiales de alta capacidad y selectividad como las zeolitas o los MOFs.

En la Figura 3.10 se observa que el desempeño del material mejora al rellenarlo con materiales de alta selectividad como la zeolita 13X. Las etapas de despresurización y extracción, ($\delta \rightarrow \alpha$) y ($\beta \rightarrow \gamma$) respectivamente, son más largas para el material híbrido compuesto por biocarbón y zeolita 13X en comparación con el material tubular base de biocarbón. Esta diferencia refleja una mejora en la recuperación de CO₂ esperada. El valor de *PI* para el material tubular relleno con zeolita incrementó a ~44 % (Tabla 3.1). La comparación de los valores de *PI* permite predecir cual material adsorbente tendrá mejor rendimiento en términos de la pureza y la recuperación de CO₂ esperados en un ciclo VSA. El valor de *PI* para el tubo relleno de zeolita 13X anticipa un desempeño superior en este ciclo respecto al material carbonoso base. Los cálculos pertinentes a los datos de equilibrio se detallan en el Anexo A.

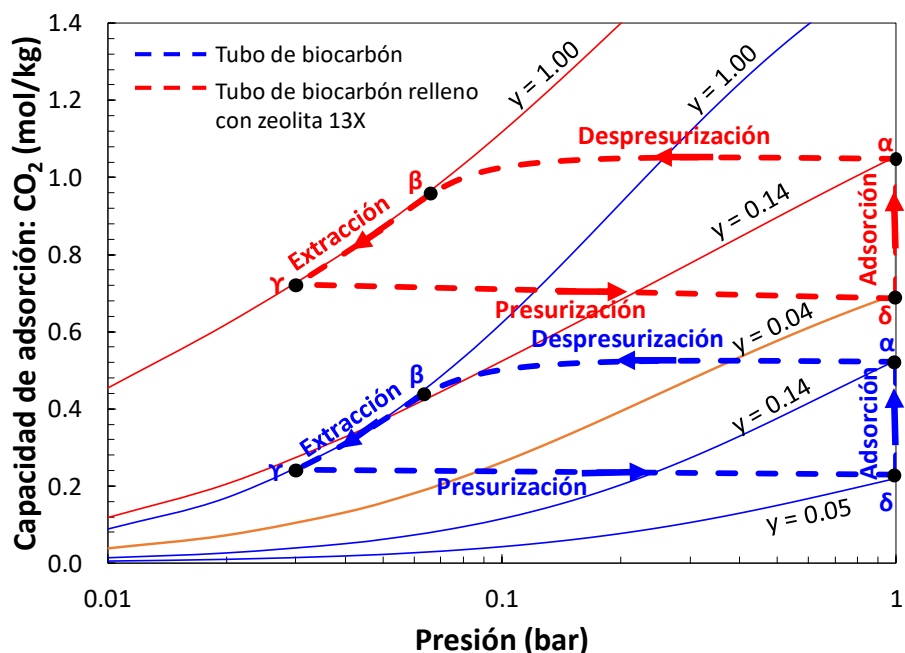


Figura 3.10. Comparación del ciclo VSA del material tubular de biocarbón (azul) con el material tubular relleno con zeolita 13X (rojo).

Tabla 3.1. Indicador de desempeño (*PI*) del material carbonoso renovable en el ciclo VSA definido en la Ecuación 3.1.

Material	PI (Ec. 3.1) [%]
Tubo de biocarbón	32,9
Tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X	44,0
Zeolita 13X	79,3

3.8. Análisis del ciclo de adsorción y desorción por calentamiento directo

Otra ventaja importante de este material renovable electroactivo es su aplicación en ciclos de adsorción y desorción a alta temperatura por calentamiento directo (conocidos como ESA, *Electric Swing Adsorption*). Las cuatro etapas básicas de un ciclo ESA se observan en la Figura 3.11, el cual incluye una etapa de adsorción a temperatura ambiente ($T_\alpha = T_\beta$), el calentamiento directo del material adsorbente ($T_\beta \rightarrow T_\gamma$), una etapa de purga a alta temperatura ($T_\gamma = T_\delta$), y el enfriamiento del sistema ($T_\delta \rightarrow T_\alpha$). Cada temperatura (T_i) corresponde a la temperatura alcanzada por el sistema luego de finalizar cada etapa..

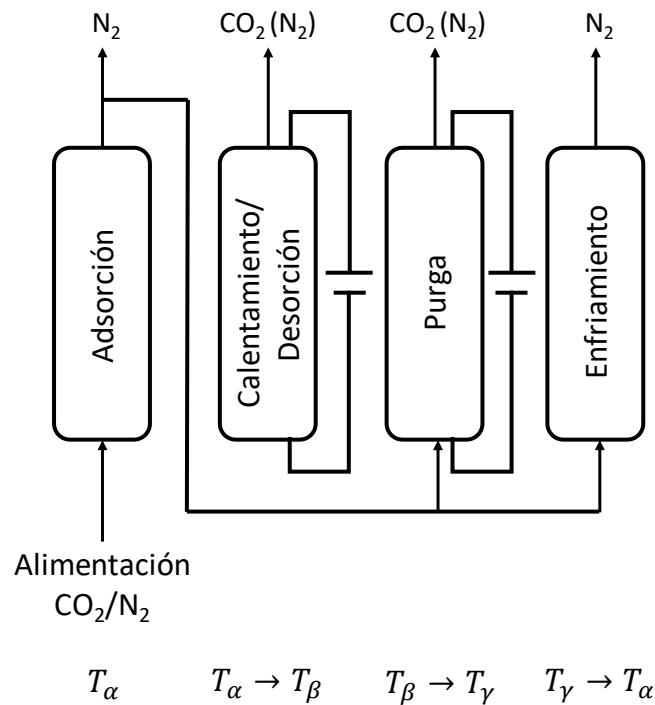


Figura 3.11. Ciclo *Electric Swing Adsorption* (ESA) de cuatro pasos.

La Figura 3.12 muestra estas mismas etapas sobre las curvas de equilibrio de adsorción del tubo de biocarbón para una mezcla gaseosa de CO₂ (14,0%)/N₂ como gas de alimentación. Los puntos de equilibrio en función de la temperatura fueron representados por las correspondientes isobaras para diferentes fracciones molares de la fase gaseosa (Figura 3.12). La etapa de adsorción ($\alpha \rightarrow \beta$) se lleva a cabo a temperatura constante ($T_\alpha = T_\beta$) y la capacidad de adsorción de CO₂ del material aumenta hasta alcanzar la máxima capacidad de adsorción de equilibrio asociada a la composición del gas de alimentación (CO₂ (14,0%)/N₂). Durante la etapa de calentamiento directo ($\beta \rightarrow \gamma$), el CO₂ se desorbe y se libera una fase enriquecida en CO₂ en la columna mientras la temperatura del material aumenta ($T_\beta \rightarrow T_\gamma$). A continuación comienza la etapa de purga en la que el CO₂ remanente de la fase enriquecida se extrae del sistema a alta temperatura ($\gamma \rightarrow \delta$). Como esta etapa se lleva a cabo con N₂ puro, se diluye la fase gaseosa obtenida de la etapa anterior lo cual resulta en una menor fracción molar a la salida del sistema. Durante la etapa final ($\delta \rightarrow \alpha$), el material adsorbente se enfría ($T_\delta \rightarrow T_\alpha$) con flujo de N₂ puro. Estas etapas se pueden modificar en función de las características de cada proceso y de los requerimientos en términos de pureza y recuperación de CO₂ (Joss *et al.*, 2017). El detalle de los cálculos de las curvas de equilibrio se muestra en el Anexo A.

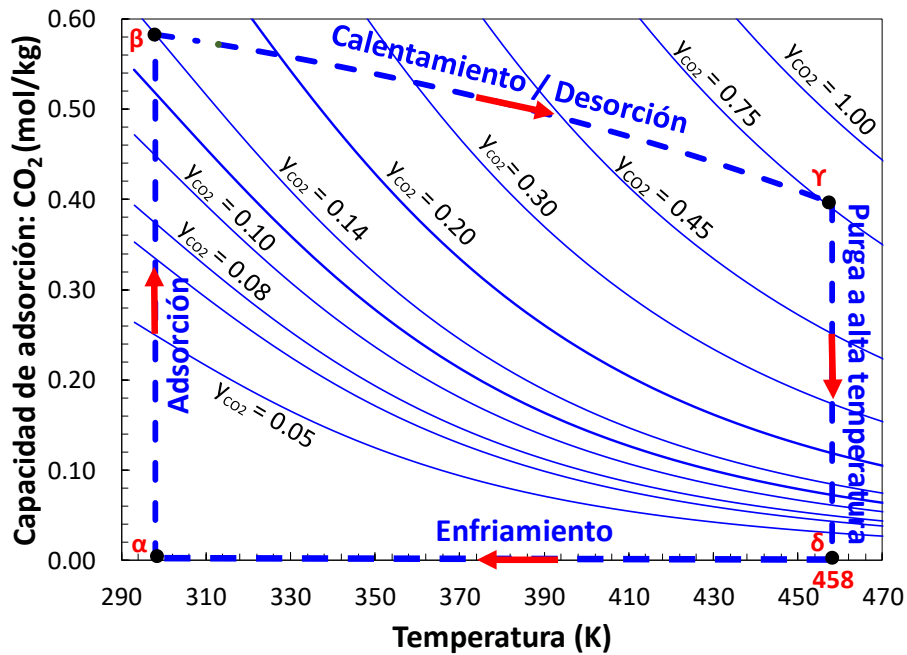


Figura 3.12. Representación gráfica del ciclo ESA (*Electric Swing Adsorption*).

Por otro lado, se espera que los tubos de biocarbón sean capaces de operar de manera cíclica a través de procesos de adsorción y desorción por calentamiento directo (Sección 2.7, Capítulo 2). Las Figuras 3.13.a y 3.13.b muestran las dinámicas de la temperatura en el material tubular relleno con zeolita 13X y las correspondientes fracciones molares de CO_2 en la fase gaseosa a la salida de la columna durante estos ciclos ESA consecutivos. La Figura 3.13.a corresponde al ciclo ESA con N_2 puro como gas de purga. Como se puede observar en los perfiles, el material es capaz de regenerarse por completo purgando con N_2 en menos de 1,5 min. Este tipo de ciclo permite alcanzar una mayor recuperación de CO_2 a expensas de una menor pureza en la corriente de producto al diluirse la fase enriquecida con el N_2 del gas de purga. En la Figura 3.13.b se observan los resultados al utilizar la mezcla gaseosa de alimentación CO_2 (14,0%)/ N_2 como gas de purga. En este caso, se obtiene mayor pureza en la fase enriquecida de CO_2 , pero menor recuperación de CO_2 debido a las pérdidas de CO_2 en el ciclo como indica el remanente de ~12% de CO_2 en la fase gaseosa al final del proceso de purga. Es posible diseñar ciclos ESA más específicos teniendo en cuenta corrientes adecuadas de purga, tiempos de cada etapa y voltajes óptimos en base a los requerimientos de los procesos de separación de CO_2 presentes en la agroindustria. La consistencia y reproducibilidad de las dinámicas de los resultados revelan la robustez de los materiales de biocarbón para las operaciones cíclicas.

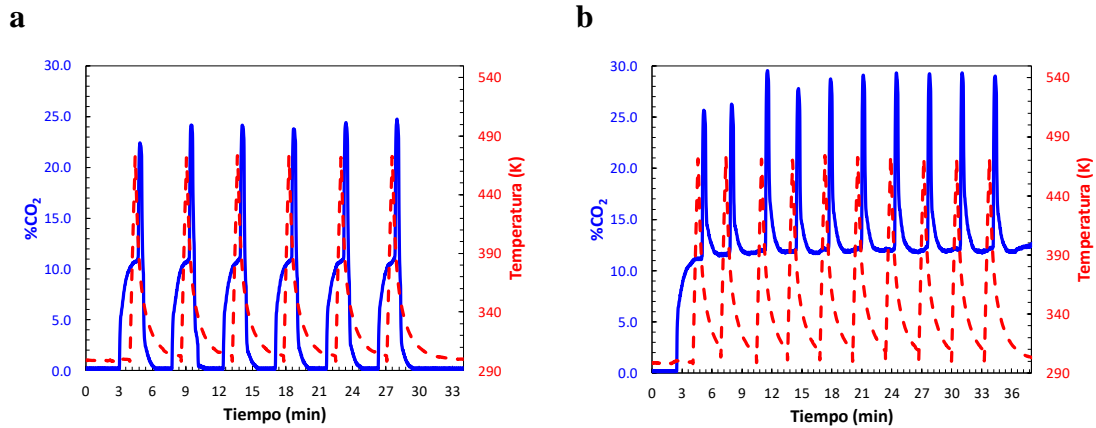


Figura 3.13. a) Dinámicas de la fracción molar de CO_2 en la fase gaseosa (azul) y de la temperatura (rojo) en un ciclo ESA con N_2 como gas de purga. **b)** Dinámicas de la fracción molar de CO_2 en la fase gaseosa (azul) y de la temperatura (rojo) en un ciclo ESA con mezcla gaseosa de CO_2/N_2 como gas de purga.

3.9. Ciclos híbridos (VSA + ESA)

Con el objetivo de lograr una mejora en el desempeño de estos materiales adsorbentes, es posible plantear como alternativa una operación híbrida que combine de manera adecuada los ciclos VSA y ESA. En este ciclo híbrido (Figura 3.14), conocido por sus siglas en inglés como VESA (*Vacuum Electric Swing Adsorption*), la etapa de adsorción se lleva a cabo en condiciones ambiente (Zhao *et al.*, 2019), siendo la etapa de desorción la única diferencia entre los ciclos VESA y VSA. En este ciclo combinado, el CO_2 se remueve mediante vacío y calentamiento directo del material adsorbente de manera simultánea. Como el material tubular puede alcanzar altas temperaturas en un corto tiempo, una mayor cantidad de CO_2 puede recuperarse durante el proceso de purga (Zhao *et al.*, 2019). La Figura 3.14 muestra un esquema cualitativo de la comparación de ambos ciclos, VSA y VESA. Se espera una mayor recuperación de CO_2 en el ciclo VESA dado que el CO_2 extraído en el proceso híbrido es mayor al extraído en el ciclo VSA.

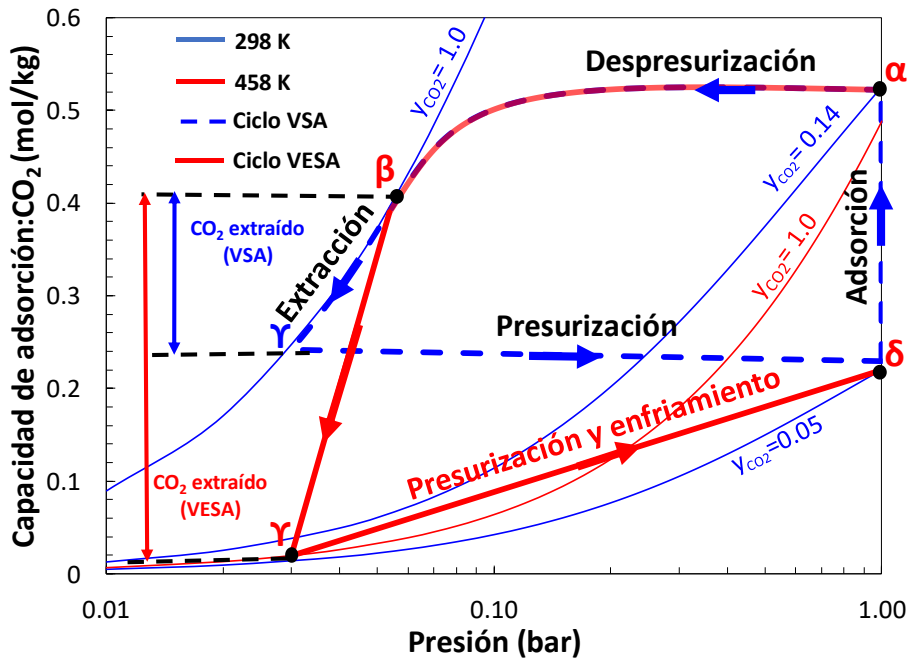


Figura 3.14. Ciclo híbrido VESA combinando los ciclos VSA y ESA para el material tubular de biocarbón.

En base a este análisis, el material renovable tubular resulta atractivo para el diseño de ciclos ESA en procesos de separación de CO_2 en instalaciones agroindustriales. Ya sea con alguna activación específica o rellenos con adsorbentes altamente selectivos, los tubos de biocarbón permiten el diseño de ciclos ESA compactos, de corto tiempo y de alta productividad. Entre las aplicaciones particulares se incluyen, entre otras, la captura de CO_2 de efluentes gaseosos de la agroindustria o el enriquecimiento de CO_2 en ambientes de invernaderos en agricultura intensiva.

Por otro lado, aun cuando la zeolita 13X presenta un valor mayor de PI (Tabla 3.1) en ciclos VSA, no es posible su utilización como material único en ciclos ESA o VESA al no conducir corriente eléctrica. De esta manera, las propiedades electroactivas de los tubos de biocarbón generan una alternativa para mejorar los ciclos VSA, operándose como ciclos VESA con el fin de incrementar la recuperación de CO_2 . La sinergia en términos de transferencia de masa y calor que se obtiene mediante una combinación adecuada del material de relleno seleccionado y el calentamiento directo resulta una ventaja para la intensificación de procesos en la agroindustria.

3.10. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se desarrollaron materiales carbonosos electroactivos y renovables derivados de biomasa residual en geometría tubular. Estos tubos de carbón son agentes de separación adecuados para su aplicación en procesos de captura de CO₂, particularmente en instalaciones agroindustriales y en la agricultura intensiva. Estos materiales presentan conductividad eléctrica y pueden ser calentados fácilmente a través del efecto Joule, alcanzando temperaturas superiores a 473 K en segundos. Además, se demostró que es posible controlar la temperatura del material mediante la simple manipulación del voltaje aplicado entre sus extremos.

Es posible combinar los tubos carbonosos derivados de biomasa con adsorbentes de alta selectividad para generar nuevos materiales estructurados híbridos. Estos materiales demostraron ser robustos y versátiles para su aplicación en ciclos comunes de adsorción, como ser ciclos VSA, ESA y ciclos híbridos. Los resultados obtenidos en ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo resultan adecuados en término de las dinámicas de la temperatura y de la composición de CO₂ en la fase gaseosa. De esta manera, se demuestra la posibilidad de integrar estos tubos de biocarbón derivados de residuos de biomasa en ciclos ESA para la captura de CO₂.

3.11. Referencias

- Ahern, E. P.; Deane, P.; Persson, T.; Gallachóir, B. Ó.; Murphy, J. D. A perspective on the potential role of renewable gas in a smart energy island system. *Renewable energy* 2015, 78, 648-656.
- Araoz, M. E.; Marcial, A. F.; Trejo González, J. A.; Avila, A. M. Renewable and electroactive biomass-derived tubes for CO₂ capture in agroindustrial processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9(23), 7759-7768.
- Avila, A. M.; Araoz, M. E. Merging Renewable Carbon-Based Materials and Emerging Separation Concepts to Attain Relevant Purification Applications in a Circular Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2023, 62(12), 4793-4799.
- Azargohar, R.; Dalai, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 110, 413-421.

- Bielenberg, J.; Palou-Rivera, I. The rapid manufacturing institute—reenergizing us efforts in process intensification and modular chemical processing. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2019, 49–54.
- Cormos, C. C. Evaluation of reactive absorption and adsorption systems for post-combustion CO₂ capture applied to iron and steel industry. *Applied Thermal Engineering* 2016, 105, 56-64.
- Dimitriou, I.; García-Gutiérrez, P.; Elder, R. H.; Cuéllar-Franca, R. M.; Azapagic, A.; Allen, R. W. Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis. *Energy & Environmental Science* 2015, 8, 1775–1789.
- Durán Vera, I.; Rubiera, F.; Pevida, C. Vacuum swing CO₂ adsorption cycles in Waste-to-Energy plants. *Chemical Engineering Journal* 2020, 382, No. 122841.
- García-Díez, E.; Castro-Muniz, A.; Paredes, J. I.; Maroto-Valer, M. M.; Suarez-García, F.; García, Susana. CO₂ capture by novel hierarchical activated ordered microporous carbons derived from low value coal tar products. *Microporous and Mesoporous Materials* 2021, 318, No. 110986.
- Joss, L.; Gazzani, M.; Mazzotti, M. Rational design of temperature swing adsorption cycles for post-combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Science* 2017, 158, 381–394.
- Kar, S.; Goeppert, A.; Prakash, G. S. Integrated CO₂ capture and conversion to formate and methanol: connecting two threads. *Accounts of chemical research* 2019, 52(10), 2892-2903.
- Keller, L.; Lohaus, T.; Abduly, L.; Hadler, G.; Wessling, M. Electrical swing adsorption on functionalized hollow fibers. *Chemical Engineering Journal* 2019, 371, 107–117.
- Li, Y.; Ruan, G.; Jalilov, A. S.; Tarkunde, Y. R.; Fei, H.; Tour, J. M. Biochar as a renewable source for high-performance CO₂ sorbent. *Carbon* 2016, 107, 344–351.
- Masala, A.; Vitillo, J. G.; Mondino, G.; Martra, G.; Blom, R.; Grande, C. A.; Bordiga, S. Conductive ZSM-5-Based Adsorbent for CO₂ Capture: Active Phase vs Monolith. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56, 8485–8498.
- Moon, S.; Shim, J. A novel process for CO₂/CH₄ gas separation on activated carbon fibers-electric swing adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 523–528.

- Rajagopalan, A. K.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Do adsorbent screening metrics predict process performance? A process optimisation based study for post-combustion capture of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2016, 46, 76-85.
- Regufe, M. J.; Ferreira, A. F. P.; Loureiro, J. M.; Rodrigues, A.; Ribeiro, A. M. Development of hybrid materials with activated carbón and zeolite 13X for CO₂ capture from flue gases by Electric Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 12197–12211.
- Rezaei, F.; Webley, P. Structured adsorbents in gas separation processes. *Separation and Purification Technology* 2010, 70, 243–256.
- Ribeiro, R. P. P. L., Grande, C. A., Rodrigues, A. E. Activated carbon honeycomb monolith–Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption. *Chemical Engineering Science* 2013, 104, 304-318.
- Ribeiro, R. P. P. L.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Electric Swing Adsorption for Gas Separation and Purification: A Review. *Sep. Sci. Technol.* 2014, 49, 1985–2002.
- Shen, C.; Yu, J.; Li, P.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Capture of CO₂ from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads. *Adsorption* 2011, 17, 179–188.
- Siegelman, R. L.; Milner, P. J.; Kim, E. J.; Weston, S. C.; Long, J. R. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. *Energy & Environmental Science* 2019, 12(7), 2161-2173.
- Smith, L. G.; Kirk, G. J. D.; Jones, P. J.; Williams, A. G. The greenhouse gas impacts of converting food production in England and Wales to organic methods. *Nature Communications* 2019, 10, No. 4641.
- Subramanian Balashankar, V.; Rajagopalan, A. K.; de Pauw, R.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Analysis of a Batch Adsorber Analogue for Rapid Screening of Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58, 3314–3328.
- Walker, S.; Sun, D.; Kidon, D.; Siddiqui, A.; Kuner, A.; Fowler, M.; Simakov, D. Upgrading biogas produced at dairy farms into renewable natural gas by methanation. *International Journal of Energy Research* 2018, 42, 1714–1728.
- Wang, A.; Lv, J.; Wang, J.; Shi, K. CO₂ enrichment in greenhouse production: Towards a sustainable approach. *Frontiers in Plant Science* 2022, 13, 1029901.

- Wilkins, N. S.; Rajendran, A. Measurement of competitive CO₂ and N₂ adsorption on Zeolite 13X for post-combustion CO₂ capture. *Adsorption* 2019, 25, 115–133.
- Ying, S.; Chamseddine, G.; Philippe, G.; Didier, C.; Davide, B. Biocarbons from microfibrillated cellulose/lignosulfonate precursors: A study of electrical conductivity development during slow pyrolysis. *Carbon* 2018, 129, 357–366.
- Zhao, Q.; Wu, F.; Men, Y.; Fang, X.; Zhao, J.; Xiao, P.; Webley, P. A.; Grande, C. A. CO₂ capture using a novel hybrid monolith (HZSM5/activated carbon) as adsorbent by combined vacuum and electric swing adsorption (VESA). *Chemical Engineering Journal* 2019, 358, 707–717.
- Zhao, W.; Fierro, V.; Fernandez-Huerta, N.; Izquierdo, M. T.; Celzard, A. Hydrogen uptake of high surface area-activated carbons doped with nitrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 10453–10460.

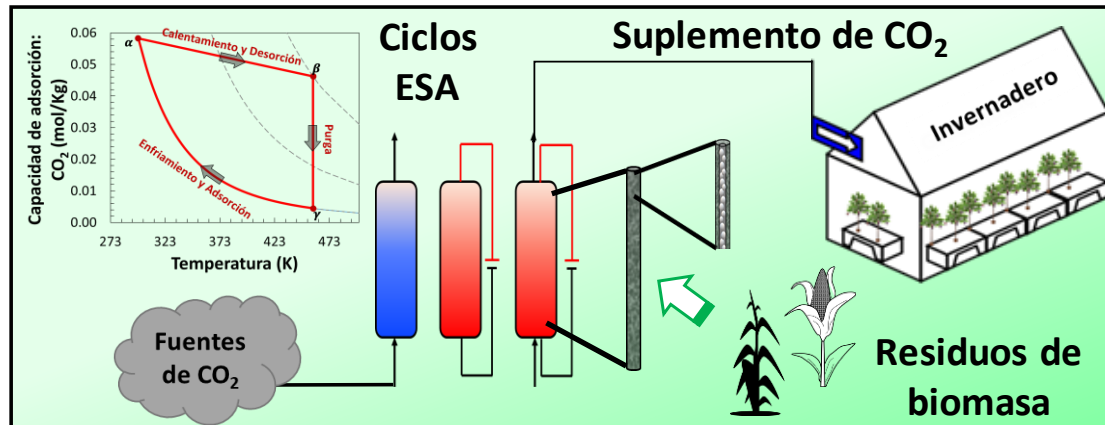
CAPÍTULO 4

- **Tubos electroactivos: enriquecimiento y control de CO₂ en invernaderos -**

Resumen

En el presente capítulo, los tubos de biocarbón rellenos con zeolita 13X fueron estudiados como adsorbentes estructurados híbridos para el enriquecimiento en CO₂ de la atmósfera interior de invernaderos y cámaras de crecimiento mediante ciclos de adsorción y desorción por calentamiento directo (ciclos ESA). Se demostró la captura de CO₂ a partir de corrientes gaseosas diluidas en CO₂ con fracciones molares del 1,0%. A través del calentamiento directo del material electrotérmico durante la etapa de desorción, una fase gaseosa enriquecida en CO₂ se libera para poder llevar a cabo el correspondiente suplemento de CO₂ en el invernadero. Se realizó el diseño conceptual del ciclo ESA teniendo en cuenta las isobaras de equilibrio de adsorción estimadas para estas bajas concentraciones de CO₂. Se demostró que la presencia de aire en condiciones ambiente no afecta la estructura del material a altas temperaturas. Sin embargo, hubo una declinación del 30% en la fase enriquecida en CO₂. Finalmente, estos materiales demostraron repetibilidad y estabilidad para lograr un suplemento efectivo de CO₂ en la atmósfera de invernaderos.

Resumen gráfico*



*Figura reproducida de Araoz *et al.* (2024) con permiso, de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Una versión de este capítulo fue publicado en la revista J Environ Chem Eng ELSEVIER (Araoz, M. E., Madrid, R. E., Avila, A. M. (2024). Enriching and controlling the CO₂ concentration level in indoor farming through electroactive 13X-filled biocarbon tubular elements. Journal of Environmental Chemical Engineering, 112502). Se reproduce con permiso de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Tubos electroactivos: enriquecimiento y control de CO₂ en invernaderos

4.1. Introducción

El sector agroindustrial requiere tanto de la captura del CO₂ presente en las diferentes corrientes gaseosas de sus procesos como de un sistema adecuado que permita su correspondiente reutilización. En este sentido, una alternativa de interés consiste en el enriquecimiento en CO₂ en ambientes de invernaderos, donde una atmósfera controlada promueve el crecimiento de las plantas y la producción de alimentos de alta calidad (Nasrollahi *et al.*, 2021).

Las plantas requieren CO₂ para llevar a cabo el proceso de fotosíntesis donde producen carbohidratos en presencia de luz. Por este motivo, durante las horas del día, la concentración de CO₂ en la atmósfera de invernaderos decrece desde 400 – 500 ppm (en condiciones ambiente) hasta 150 – 200 ppm (Tang *et al.*, 2022). Este decrecimiento en la concentración de CO₂ originó el estudio de la adición de CO₂ en las atmósferas de invernaderos. Dichos estudios concluyen que, un suplemento de CO₂ adecuado que nivele su concentración en el ambiente interno de invernaderos, mejora el rendimiento de las plantas. Por ejemplo, según Pan *et al.* (2019), un suplemento controlado de CO₂ y luz mejoró el rendimiento de los cultivos y la calidad del fruto en la producción de tomate. Se reportó también la mejora tanto en el proceso de la fotosíntesis como en el crecimiento de la espinaca luego de la exposición a largo plazo a concentraciones elevadas de CO₂ en la atmósfera (800 ppm) (Nomura *et al.*, 2021). Se demostró también que es posible mejorar el crecimiento de plantas como petunia, geranio, pensamiento y la mayoría de las especies dicotiledóneas, monitoreando concentraciones de CO₂ entre 700 y 1800 ppm (Poudel y Dunn, 2017). Esta información refleja una demanda de nuevas tecnologías que permitan el suplemento efectivo de CO₂ en atmósferas de invernaderos.

Entre los diferentes métodos reportados para incrementar la concentración de CO₂ en atmósferas de invernaderos se puede mencionar el uso de tanques de CO₂ comprimido y generadores de CO₂ (Poudel y Dunn, 2017). Sin embargo, este tipo de sistemas implican altos costos para su implementación y posterior operación. La quema de combustibles fósiles llevada a cabo en los generadores de CO₂ puede ser inefectiva debido a la posible combustión incompleta de las especies reaccionantes. Estas corrientes gaseosas

requieren, como mínimo, un acondicionamiento adecuado del gas para su correspondiente adición en las atmósferas de invernaderos y cámaras de crecimiento. Por otro lado, el uso de composts de residuos de cultivos y estiércol de animal para el control de los niveles de CO₂ presentan desventajas asociadas al espacio necesario en los invernaderos para su implementación y al control de CO₂ que requieren (Tang *et al.*, 2022). Bao *et al.* (2018, 2023) reportaron un ciclo de adsorción por cambios de temperatura (conocido internacionalmente como *Temperature Swing Adsorption*, TSA) para la captura de CO₂ del aire y su inyección directa al invernadero. Estos ciclos de adsorción ofrecen la ventaja de minimizar las impurezas de las corrientes gaseosas en comparación a otras tecnologías (Shah *et al.*, 2021).

Entre las fuentes de CO₂ presentes en la agroindustria se pueden mencionar los gases de post-combustión provenientes de la quema de combustibles fósiles, los cuales presentan concentraciones entre ~12 y ~15% en base seca (Siegelman *et al.*, 2019) o las plantas de ciclos combinados de gas natural que generan efluentes gaseosos con fracciones molares de CO₂ de ~4 % (Thiruvengkatachari *et al.*, 2009). Por otro lado, el aire atmosférico si bien se presenta como una fuente alternativa y natural de CO₂, se enfrenta a las dificultades de muy bajas concentraciones de CO₂ (entre 400 y 500 ppm) y a la presencia de humedad (Goepfert *et al.*, 2012). Las moléculas de agua interfieren en la adsorción de CO₂, particularmente en adsorbentes hidrofílicos como las zeolitas (Stuckert y Yang, 2011). Bao *et al.* (2023) reportaron el uso de zeolita 13X para la captura de CO₂ del aire mediante ciclos TSA para el suplemento de CO₂ en atmósferas de invernaderos. Rodríguez-Mozqueda *et al.* (2019) desarrollaron un monolito de carbón activado recubierto con K₂CO₃ y Na₂CO₃ para ser utilizado en ciclos TSA para la captura directa de CO₂ del aire. También se sintetizaron fibras monolíticas funcionalizadas derivadas de acetato de celulosa y sílice que pueden ser usadas en la captura directa de CO₂ del aire (Sujan *et al.*, 2019). Tang *et al.* (2022) reportaron un dispositivo de adsorción rotatorio comparando adsorbentes como carbón activado, zeolita 13X y MOF para la captura directa de CO₂ del aire mediante ciclos TSA y su suplemento en atmósferas de invernaderos. En estos casos la presencia de humedad en el aire fue la causa de una reducción en la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales adsorbentes.

Particularmente, los ciclos de adsorción y desorción por calentamiento directo (internacionalmente conocidos como ciclos ESA; *Electric Swing Adsorption*) resultan convenientes para la captura y liberación de CO₂ en atmósferas de invernaderos. Estos

ciclos resultan beneficiosos en términos del acondicionamiento de gas y la estrategia de control del nivel de CO₂. En este sentido, los ciclos ESA permiten la captura y purificación del CO₂, una rápida liberación de una fase enriquecida en CO₂ en pequeñas dosis y un control efectivo de la operación mediante la etapa de desorción electrotérmica (Ribeiro *et al.*, 2014). Además, estos ciclos son lo suficientemente versátiles para la integración de módulos de purificación como ser la eliminación de la humedad y la remoción de compuestos orgánicos volátiles y SO₂ (Emamipour *et al.*, 2007; Hashisho *et al.*, 2008). Los materiales empleados en este tipo de ciclos necesitan ser conductores de electricidad, por lo que los materiales carbonosos desarrollados durante esta tesis resultan de interés gracias a sus propiedades electrotérmicas asociadas al efecto Joule. Al combinarse con otros adsorbentes de mayor capacidad y selectividad como zeolitas o MOFs se transforman en materiales adsorbentes híbridos. Como se demostró en el Capítulo 3, el uso de estos carbones renovables genera una rápida liberación del CO₂ adsorbido y un fácil control operativo del ciclo, por lo que pueden ser utilizados para aplicaciones de enriquecimiento de CO₂.

En este capítulo, estos tubos de biocarbón híbridos se investigaron para su aplicación en ciclos ESA para el enriquecimiento de la atmósfera de invernaderos, según el esquema de la Figura 4.1. Se estudió su calentamiento por efecto Joule y se llevaron a cabo ciclos de adsorción y desorción electrotérmica para evaluar el adsorbente en operaciones cíclicas. Se estimaron las capacidades de adsorción de mezclas de CO₂/N₂ (1,0 y 4,0%) para contribuir al diseño conceptual del ciclo ESA. Los parámetros del ciclo como ser masa de adsorbente, número de ciclos y tiempos de ciclos se estimaron para cubrir la demanda de CO₂ por m³ de invernadero. Finalmente, el material carbonoso tubular relleno con zeolita 13X se estudió en presencia de aire en condiciones ambiente (40 – 50% de humedad relativa).

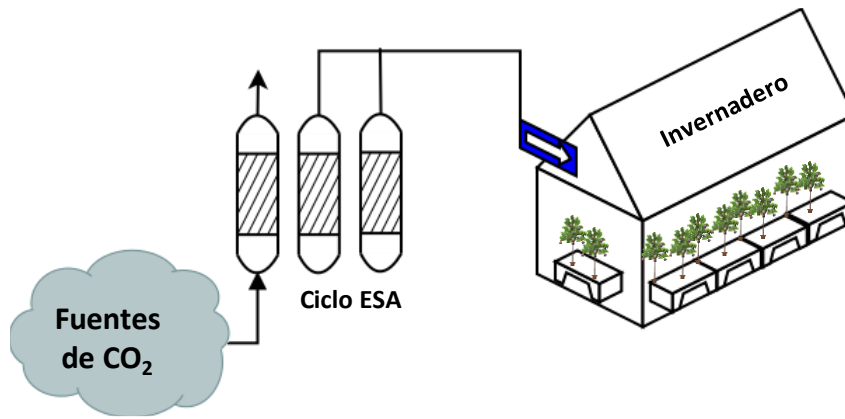


Figura 4.1. Esquema del proceso ESA acoplado a las instalaciones de invernaderos.

4.2. Tubo de biocarbón híbrido

Un tubo de biocarbón de 48 mm de largo (~5,5 mm de diámetro externo y ~2,5 mm de diámetro interno) se rellenó con zeolita 13X (Z10-02ND, Zeochem) con una relación de masa de 10/90 zeolita/biocarbón para obtener el adsorbente electrotrémico híbrido (Figura 4.2.a). Este material híbrido se conectó a una fuente de corriente continua (HY300 Mastech) entre sus extremos y una termocupla tipo K se insertó en el interior del mismo. El tubo se colocó en una columna (100 mm de largo y 17 mm de diámetro externo) como se observa en la Figura 4.2.b, la cual se instaló en el módulo experimental detallado en la Sección 2.5 del Capítulo 2 (Figura 2.4).

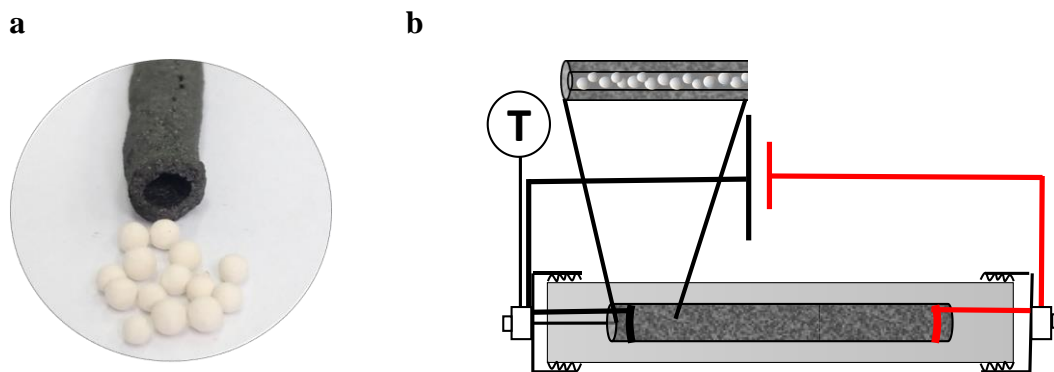


Figura 4.2. a) Tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X. b) Esquema de la columna rellena con el material adsorbente híbrido junto con la termocupla colocada en su interior y conectado eléctricamente a la fuente de corriente continua.

Figuras reproducidas de Araoz *et al.* (2024) con permiso de acuerdo a *copyright*.

4.3. Calentamiento por efecto Joule del material adsorbente híbrido

El estudio del calentamiento Joule del material híbrido se llevó a cabo de manera análoga a lo detallado en la Sección 3.3 del Capítulo 3. Se aplicaron diferentes voltajes entre sus extremos y se midió la temperatura alcanzada mientras 50 mL/min de N₂ puro (101,3 kPa; 298 K) circulaban por la columna. La Figura 4.3.a muestra la respuesta de la temperatura del material frente a intervalos crecientes del potencial eléctrico aplicado. Como se puede observar, la temperatura aumenta de manera no lineal, lo cual es consistente con el decrecimiento de la resistencia eléctrica del material carbonoso (Moon y Shim, 2006, An *et al.*, 2011) y con el comportamiento demostrado por el tubo de biocarbón sin relleno (Sección 3.3, Capítulo 3). En la Figura 4.3.b también se observa que la temperatura del adsorbente alcanza un valor constante para cada voltaje aplicado. Estas dos características del material tubular híbrido, es decir, el calentamiento *in situ* y el control directo de la temperatura, resultan beneficiosas en términos del diseño del ciclo ESA para esta aplicación.

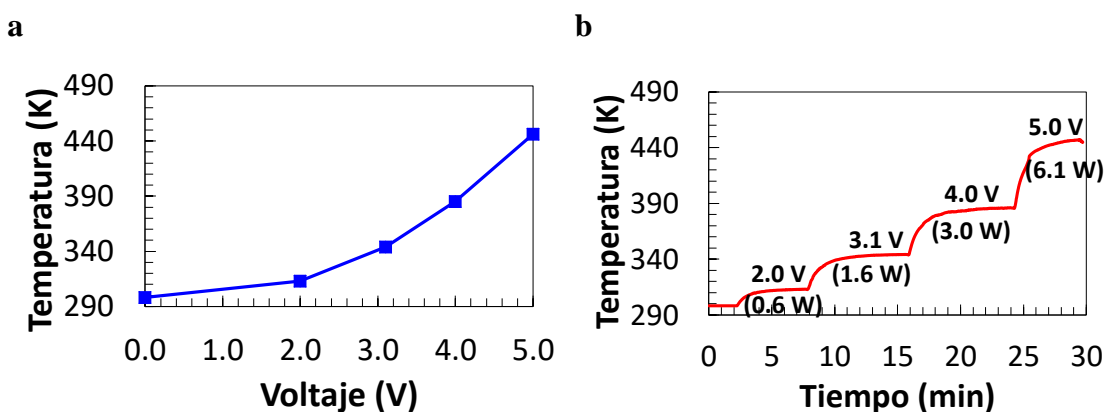


Figura 4.3. a) Temperatura alcanzada por el material al incrementar el voltaje aplicado entre los extremos del material. b) Dinámica de la respuesta de la temperatura del material monolítico híbrido para cada voltaje aplicado.

4.4. Adsorción y desorción por calentamiento directo

Se llevó a cabo un conjunto de experimentos de adsorción y desorción por calentamiento directo con una mezcla de CO₂ (1,0%)/N₂ siguiendo un procedimiento similar al descrito en la Sección 2.6 (Capítulo 2) para el tubo de biocarbón donde se empleó la mezcla de

CO₂ (14,0%)/N₂ como gas de alimentación. Luego de estabilizarse el sistema con N₂ puro, comenzó a circular la mezcla de CO₂ (1,0%)/N₂ durante 10 min a un caudal de 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K). La válvula de alimentación se cerró y el material adsorbente se calentó mediante la aplicación de 7,0 V entre sus extremos. Cuando la temperatura alcanzó los 458 K, se cortó la circulación de corriente eléctrica y se hizo circular N₂ puro a través de la columna para purgar el CO₂ liberado. Este procedimiento se repitió para diferentes caudales de desorción (10, 30 y 50 mL/min; 101,3 kPa; 298 K) con el objetivo de seleccionar un caudal de purga adecuado para el enriquecimiento de CO₂ en invernaderos. Como se puede observar en la Figura 4.4, con un caudal de purga de 50 mL/min se consiguió el pico más alto en la fracción molar de CO₂ a la salida de la columna y una remoción de CO₂ más rápida en comparación a los otros caudales.

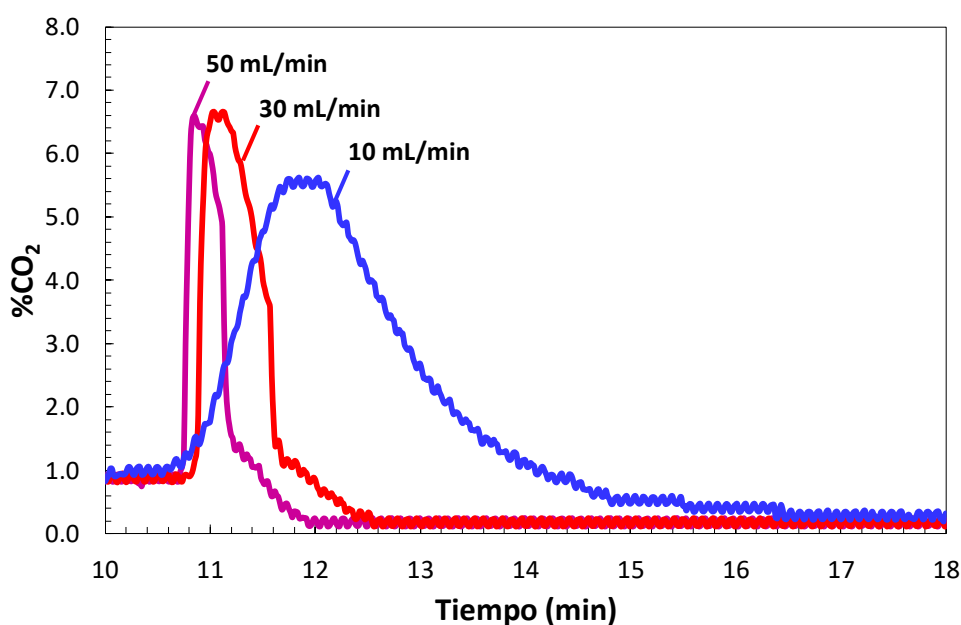


Figura 4.4. Experimentos de desorción por calentamiento directo a diferentes caudales de purga de N₂ (10, 30 y 50 mL/min; 101,3 kPa; 298 K).

4.5. Estimación de la capacidad de adsorción de CO₂

La evaluación de la capacidad competitiva de adsorción de CO₂ del material híbrido en el equilibrio para la mezcla gaseosa de CO₂/N₂ es importante en términos del diseño del ciclo y su desempeño durante los ciclos de adsorción. Para ello, se llevaron a cabo ciclos de adsorción y desorción a temperatura constante (entre 298 y 423 K) con mezclas gaseosas de 1,0 y 4,0 % de CO₂ en N₂. Las capacidades de adsorción de CO₂ se

cuantificaron en base a los datos obtenidos para el proceso de desorción y de acuerdo al método descrito por Wilkins *et al.* (2022) detallado en la Sección 2.8 del Capítulo 2. Este método permite una evaluación *in situ* de las capacidades de adsorción de CO₂ en competencia con el N₂ presente en la mezcla gaseosa. Además, se estudia el comportamiento del material estructurado en la columna tal como opera en los ciclos de adsorción.

En la Figura 4.5.a se muestran los perfiles de desorción obtenidos para la fracción molar de la mezcla gaseosa a la salida de la columna durante el proceso de desorción a diferentes temperaturas (298, 333, 373 y 423 K) al equilibrar el material con la mezcla de CO₂ (4,0%)/N₂ durante el proceso de adsorción. De igual manera que el tubo de biocarbón sin relleno en la Sección 3.6 (Capítulo 3), se puede observar que el proceso de desorción se aceleró a mayores temperaturas. Cabe destacar que el perfil de desorción a 423 K no difiere significativamente respecto al perfil de 373 K (Figura 4.5.a), lo que sugiere que las capacidades de adsorción de CO₂ estimadas a temperaturas superiores a 373 K son demasiado bajas para estas concentraciones de CO₂ tan diluidas, no pudiéndose cuantificar adecuadamente. La Tabla 4.1 muestra las capacidades de adsorción de CO₂ estimadas para las mezclas gaseosas de CO₂ (4,0%)/N₂ y CO₂ (1,0%)/N₂. De manera análoga se obtuvieron los perfiles de desorción para el adsorbente híbrido en equilibrio con la mezcla gaseosa de alimentación del 1,0% de CO₂ en N₂ (Anexo B).

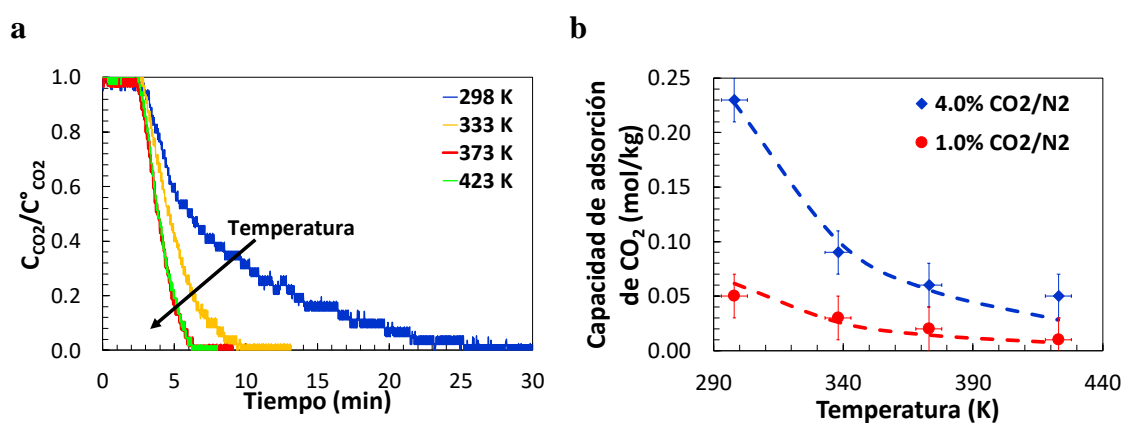


Figura 4.5. **a)** Perfiles de desorción a 298, 333, 373 y 423 K. El material adsorbente híbrido se encontraba en equilibrio de adsorción con la mezcla de alimentación CO₂ (4,0 %)/N₂. **b)** Isobaras de adsorción experimentales: CO₂ (1,0 %)/N₂ (rojo) y CO₂ (4,0 %)/N₂ (azul). Capacidades de adsorción de CO₂ experimentales: ● CO₂ (1,0 %)/N₂; ◆ CO₂ (4,0 %)/N₂.

Tabla 4.1. Capacidades de equilibrio de adsorción de CO₂ del material tubular híbrido.
Error de medición: ±0,01 mol/kg; ±2 K.

T K	$q_{CO_2}^*$ mol/kg	
	1,0% CO ₂	4,0% CO ₂
298	0,05	0,23
333	0,03	0,09
373	0,02	0,06
423	0,01	0,05

En la Figura 4.5.b se observan las capacidades de equilibrio de adsorción estimadas de manera experimental para cada temperatura y fracción molar de CO₂. Estas capacidades fueron modeladas según el modelo extendido de Langmuir (curvas en líneas de trazo en Figura 4.5.b) definido mediante las Ecuaciones 4.3 y 4.4. Referirse al Anexo B para detalles de los parámetros del modelo.

$$q_{CO_2}^* = \frac{q_{sbCO_2} b_{CO_2} P_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} P_{CO_2} + b_{N_2} P_{N_2}} \quad (4.3)$$

$$b_i = b_i^0 e^{-\frac{\Delta U_i}{RT}} \quad (4.4)$$

4.6. Ciclo ESA

La Figura 4.6 muestra el esquema de un ciclo ESA tomando como gas de alimentación la mezcla gaseosa de CO₂ (1,0%)/N₂ y N₂ puro como gas de purga. El mismo consiste en cuatro etapas: adsorción, calentamiento y desorción, purga y enfriamiento. Este ciclo es análogo al representado en la Sección 3.8 del Capítulo 3.

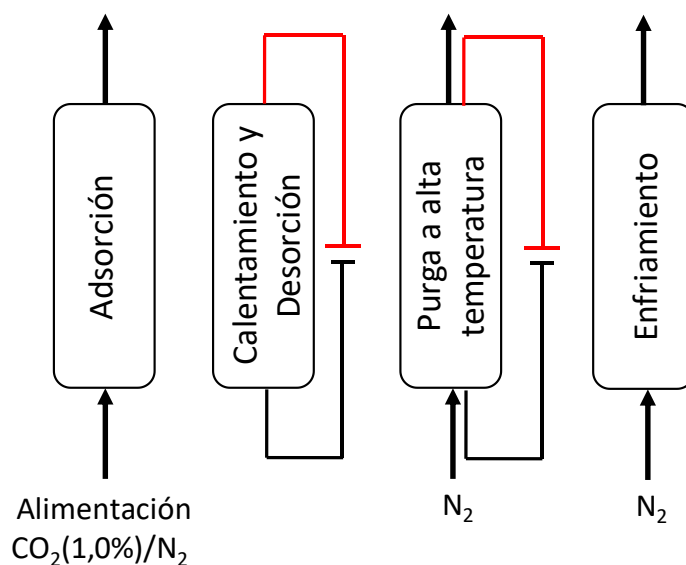


Figura 4.6. Esquema del ciclo *Electric Swing Adsorption* (ESA) con N_2 puro como gas de purga.

Teniendo en cuenta las capacidades de adsorción de CO_2 estimadas y las curvas de las isobaras de equilibrio de adsorción, fue posible esquematizar las etapas del ciclo como se muestra en la Figura 4.7. En esta gráfica se pueden observar las isobaras de equilibrio de adsorción parametrizadas con diferentes fracciones molares de CO_2 en función de la temperatura. Sobre estas isobaras se representan las diferentes etapas del ciclo ESA teniendo en cuenta el modelo simplificado tipo batch reportado por Subramanian Balashankar *et al.* (2019). Se incluyen además en el gráfico los datos experimentales de equilibrio de adsorción evaluados de acuerdo a lo descrito en la Sección 4.5.

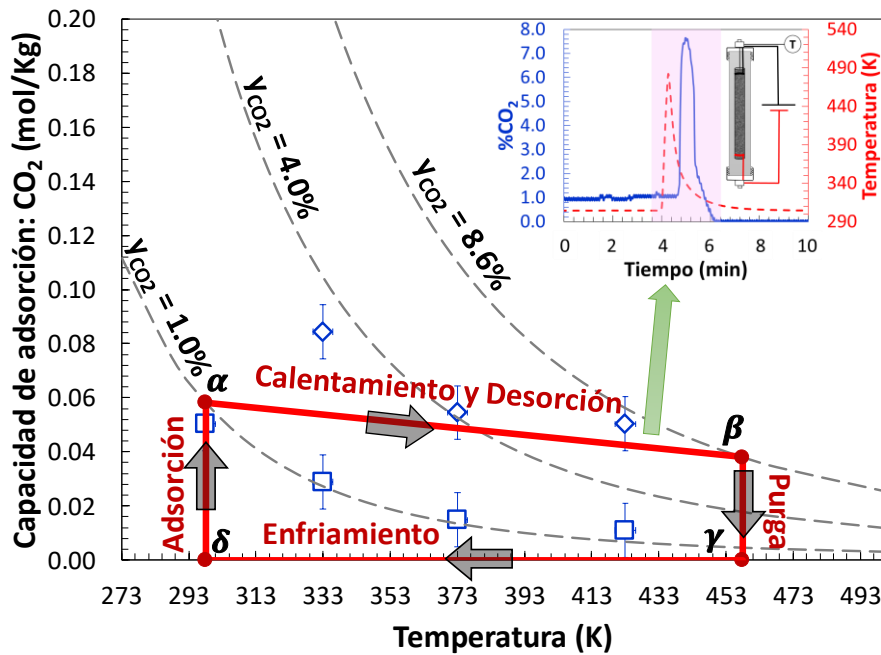


Figura 4.7. Representación gráfica del ciclo ESA con N_2 puro como gas de purga. Los puntos azules son las capacidades de adsorción de CO_2 experimentales. \square : mezcla gaseosa CO_2 (1,0%)/ N_2 . \diamond : mezcla gaseosa CO_2 (4,0%)/ N_2 .

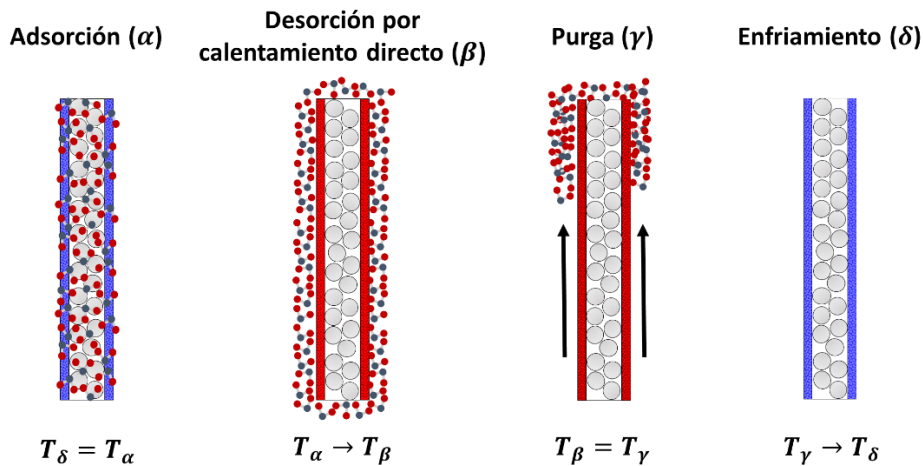


Figura 4.8. Ilustración de cada etapa del ciclo ESA: adsorción, calentamiento y desorción, purga y enfriamiento.

Este ciclo se explica de la siguiente manera: inicialmente, el adsorbente se encuentra en equilibrio con N_2 puro, por lo que la cantidad de CO_2 adsorbido en el material es nula. Este estado del material se representa con el punto (δ) en la Figura 4.7. Seguidamente la mezcla de alimentación comienza a circular por la columna para llevar a cabo la

adsorción; primera etapa del ciclo ($\delta \rightarrow \alpha$). El material adsorbe el CO_2 hasta alcanzar el equilibrio de adsorción entre el material y el gas de alimentación, el cual se representa con el punto (α) (Figura 4.8, primera figura lado izquierdo, $T_\delta = T_\alpha$). Este estado se ubica sobre la isobara correspondiente a la composición del gas de alimentación ($y_{\text{CO}_2} = 1,0\%$) a temperatura ambiente. La capacidad de adsorción de CO_2 incrementa entonces desde $q_{\text{CO}_2}^* = 0$ en el punto δ hasta $q_{\text{CO}_2}^* = \sim 0,06 \text{ mol/kg}$ en el punto α . A continuación, se cierra la válvula del gas de alimentación y se aplica voltaje entre los extremos del adsorbente para calentarlo de manera directa hasta alcanzar los 458 K ($\alpha \rightarrow \beta$). Durante esta etapa de calentamiento, el CO_2 adsorbido se libera y la fase gaseosa se enriquece en CO_2 de 1,0% a 8,6% de CO_2 (Figura 4.8, segunda figura $T_\alpha \rightarrow T_\beta$). Esta fase enriquecida se purga con N_2 puro a 458 K ($\beta \rightarrow \gamma$), siendo esta etapa la que alimenta el invernadero para enriquecer su atmósfera en CO_2 (Figura 4.8, tercera figura $T_\beta = T_\gamma$). Finalmente, el material se enfría hasta 298 K con N_2 puro ($\gamma \rightarrow \delta$, Figura 4.8, cuarta figura $T_\gamma \rightarrow T_\delta$). Detalles del cálculo de la fase enriquecida de CO_2 se encuentran en el Anexo B.

El ciclo ESA donde el N_2 puro se emplea como gas de purga (Figuras 4.6, 4.7 y 4.8), permite demostrar el concepto de su aplicación en el enriquecimiento de la atmósfera de invernaderos. Sin embargo, una alternativa más efectiva a utilizar en la práctica es un ciclo donde la mezcla de alimentación es directamente el gas de purga. Este tipo de ciclo se muestra en las Figuras 4.9.a y 4.9.b, donde la mezcla gaseosa de alimentación de CO_2 (1,0%)/ N_2 se utiliza como gas de purga en reemplazo del N_2 puro. La diferencia respecto al ciclo anterior son las etapas de purga y enfriamiento. Como se observa en la Figura 4.9 (etapa de enfriamiento y adsorción), en este nuevo caso existe una única etapa de enfriamiento y adsorción llevadas a cabo de manera simultánea ($\gamma \rightarrow \alpha$). Durante la misma, el material adsorbe el CO_2 proveniente del gas de alimentación mientras se enfría ($T_\gamma \rightarrow T_\alpha$) hasta alcanzar el equilibrio (α) en condiciones ambiente ($T = 298 \text{ K}$).

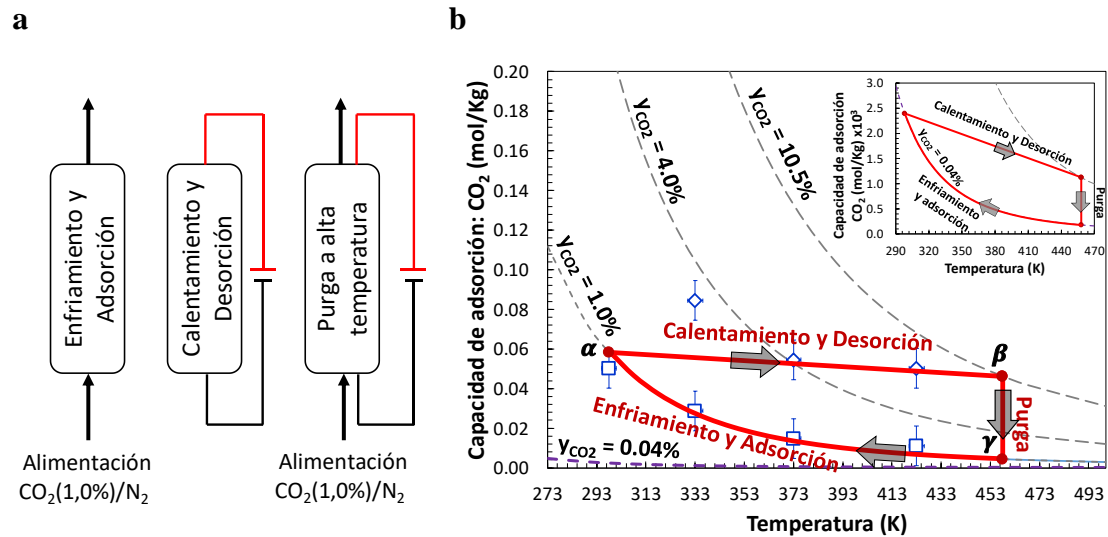


Figura 4.9. a) Esquema del ciclo ESA con gas de alimentación como gas de purga. b) Representación gráfica del ciclo ESA purgando con gas de alimentación. Los puntos azules son las capacidades de adsorción de CO₂ experimentales. □: mezcla gaseosa CO₂ (1,0%)/N₂. ◇: mezcla gaseosa CO₂ (4,0%)/N₂.

Por otro lado, se consideró el uso de aire en condiciones ambiente como una fuente potencial de bajo contenido de CO₂ para este propósito (Sujan *et al.*, 2019). Para ello, se graficó un ciclo análogo empleando aire en condiciones ambiente como gas de alimentación (Figura 4.9.b). En la parte superior de la Figura 4.9,b se puede observar una aproximación de las isobaras de equilibrio de adsorción de CO₂ para este adsorbente estructurado híbrido y las etapas análogas del ciclo ESA para un nivel de concentración de CO₂ de 400 ppm ($y_{CO_2} = 0,04\%$) en el aire. Cabe destacar que no se llevaron a cabo estudios experimentales bajo estas condiciones. Se trata de una predicción teórica que permite representar el diseño del ciclo ESA análogamente a lo indicado aquí, pero extrapolado a la captura directa de CO₂ del aire.

4.7. Ciclos ESA consecutivos

Se llevaron a cabo ciclos consecutivos de adsorción y desorción electrotrémica para estudiar el comportamiento cíclico del material. La metodología del experimento se describe en la Sección 2.9 del Capítulo 2.

La Figura 4.10.a muestra el resultado de los ciclos ESA consecutivos empleando N₂ puro como gas de purga, mientras que en la Figura 4.10.b se observan los ciclos consecutivos utilizando la mezcla gaseosa de alimentación como gas de purga.

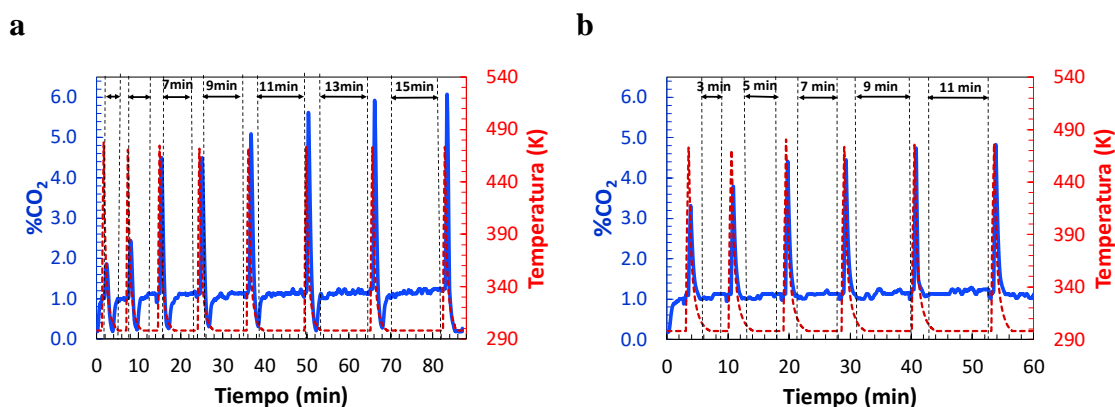


Figura 4.10. Ciclos *Electric Swing Adsorption* (ESA) consecutivos. **a)** CO₂ purgado con N₂ puro. **b)** CO₂ purgado con gas de alimentación.

Como se puede observar, los picos consecutivos de temperatura generados por el calentamiento directo del material mediante el efecto Joule son similares en ambos experimentos. Además, en ambos casos (Figura 4.10.a y 4.10.b), la variación del tiempo de adsorción modificó la magnitud de los picos de la fracción molar de CO₂ de la fase enriquecida durante la etapa de desorción por calentamiento directo. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de adsorción, el material se aproximó a las condiciones de equilibrio, obteniéndose como resultado picos de fracción molar de CO₂ de igual magnitud al final del experimento. A modo de ejemplo, luego de un tiempo de adsorción cercano a 13 min, se volvió despreciable el efecto en la magnitud del pico de la fracción molar de CO₂ purgando con N₂ puro (4.10.a), y se observa un comportamiento similar luego de un tiempo de adsorción superior a 9 min al purgar con el gas de alimentación de CO₂ (1,0%)/N₂.

Las etapas de desorción por calentamiento directo de ambos experimentos se corresponden con aquellas mostradas en las Figuras 4.7 y 4.9.b donde fue posible obtener una fase enriquecida de CO₂. En el caso de la purga con N₂ puro (Figura 4.10.a), la concentración de CO₂ decrece durante la desorción hasta volverse nula una vez que termina la etapa, lo cual corresponde a las etapas ($\beta \rightarrow \gamma$) y ($\gamma \rightarrow \alpha$) de la Figura 4.7. Mientras tanto, la fracción molar de CO₂ retomó al valor correspondiente a la mezcla

gaseosa de alimentación ($\text{CO}_2 = 1,0\%$) durante la etapa de adsorción al purgar con la misma mezcla, correspondiéndose con las etapas ($\beta \rightarrow \gamma$) y ($\gamma \rightarrow \alpha$) de la Figura 4.9.b.

Los valores óptimos de caudales de gas de purga, tiempos de adsorción y voltajes aplicados se pueden seleccionar en base a una optimización del esquema del ciclo enfocada en los requerimientos específicos de las atmósferas de invernaderos.

4.8. Estrategia para el suplemento de CO_2

Teniendo en cuenta el consumo de las plantas (de metabolismo C_3) durante el proceso de fotosíntesis, el nivel de concentración de CO_2 en invernaderos decrece normalmente de ~ 550 ppm a ~ 150 ppm entre las 6:00 AM y las 10:00 AM. Luego se mantiene constante a este valor de concentración hasta las 6:00 PM (línea roja, Figura 4.11). Por otro lado, se demostró que un incremento en el promedio del nivel de CO_2 a valores cercanos a 1000 ppm genera una respuesta positiva en el crecimiento de los cultivos (Poudel y Dunn, 2017). De esta manera, en la presente tesis se propone una estrategia para lograr un suplemento de CO_2 efectivo en la atmósfera de un invernadero mediante ciclos ESA consecutivos siguiendo el esquema mostrado en la Figura 4.1.

En la Figura 4.11 se puede observar una aproximación del comportamiento típico (línea roja) de la velocidad de decrecimiento de CO_2 durante las horas de luz según lo reportado por Wang *et al.* (2022). En función al decrecimiento planteado, se estima que se consumen ~ 100 ppm de CO_2 por hora, siendo necesario el suplemento de CO_2 y una concentración controlada para mantener de manera efectiva los niveles requeridos de CO_2 para la mejora de la productividad de los cultivos en invernaderos.

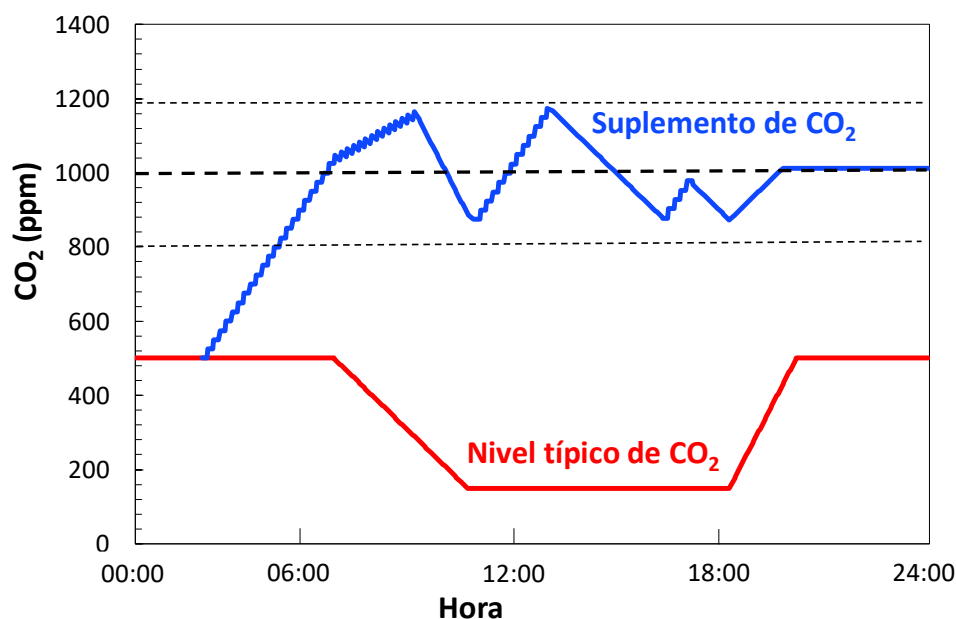


Figura 4.11. Concentración de CO₂ estimada en el invernadero luego del suplemento de CO₂ con ciclos ESA (*Electric Swing Adsorption*) en tubos híbridos electroactivos.

En este sentido, existen diferentes estrategias posibles, las cuales requieren de una configuración adecuada de los procesos cíclicos. A modo de simplificar el cálculo, en el presente trabajo se propone un suplemento constante de CO₂ para mantener el nivel de concentración de CO₂ oscilando alrededor de 1000 ppm durante las horas de luz solar.

Teniendo en cuenta la velocidad de decrecimiento de CO₂ (~1,7 ppm/min) durante las horas tempranas del día, se propuso un suplemento adicional de CO₂ de ~35% respecto a la velocidad de decrecimiento (~2,3 ppm/min). De esta manera sería posible neutralizar la caída y enriquecer el ambiente del invernadero en valores cercanos a 1000 ppm. El nivel estimado de CO₂ resultante de esta adición se observa en la Figura 4.11 (línea azul). En este caso, el ciclo ESA comienza a operar durante la madrugada, liberando el CO₂ durante las etapas de calentamiento y purga (Figura 4.9.b), lo que provoca un aumento continuo de la concentración del CO₂ presente en el invernadero. Al tratarse de un proceso cíclico, el incremento del nivel de CO₂ se lleva a cabo de manera intermitente, por lo que se observa el aumento escalonado de la concentración de CO₂ (línea azul, Figura 4.11). Una vez que se alcanza aproximadamente 1200 ppm, el suplemento de CO₂ se interrumpe, ocasionando una disminución en la concentración de CO₂ en el invernadero debido al consumo de las plantas. Cuando el nivel de CO₂ se acerca a valores próximos a 800 ppm, el ciclo ESA comienza a operar nuevamente, liberando CO₂. Este procedimiento se repite

de manera tal que la concentración de CO₂ oscile en un rango entre 800 y 1200 ppm durante las horas de luz solar. Otros esquemas de suplemento se pueden definir en base a las demandas específicas de los invernaderos en términos del control del nivel de CO₂, aumento de velocidades y límites inferiores y superiores.

La Tabla 4.2 muestra la capacidad de suplemento de CO₂ (ψ_{CO_2}), la masa de adsorbente (m_{ads}^{MIN}) y el tiempo de ciclo (t_{ciclo}) para el ciclo ESA propuesto. Se estableció un tiempo total del ciclo ESA de 11 min de acuerdo a la Figura 4.10.b, el cual incluye las etapas de adsorción, calentamiento directo y desorción. Por otro lado, la variación de la fracción molar de CO₂ a la salida de la columna durante el proceso de desorción por calentamiento directo permitió estimar la cantidad de moles de CO₂ desorbidos por ciclo ($1,0 \times 10^{-4}$ moles). De acuerdo a la masa de adsorbente presente en la columna, esto significó una capacidad de suplemento de CO₂ de 0,23 mol/kg de adsorbente. Para lograr un nivel de concentración de CO₂ de 1000 ppm en 1 m³ de invernadero, se requiere de un suplemento promedio de 1×10^{-3} moles de CO₂ por ciclo, lo que resulta en una masa mínima de adsorbente de $4,3 \times 10^{-3}$ kg/(ciclo.m³) de acuerdo a la capacidad de suplemento calculada para el material. Por lo tanto, se necesitan 52 ciclos por día para un suplemento adecuado de CO₂ en 1 m³ de invernadero. Valores de concentraciones de CO₂ más específicas pueden lograrse mediante una optimización adecuada del ciclo teniendo en cuenta las diferentes variables operativas. En el Anexo B se presenta el detalle del cálculo de los parámetros estimados en la Tabla 4.2 y una estimación del requerimiento energético.

Tabla 4.2. Desempeño del adsorbente híbrido en el ciclo ESA para el enriquecimiento de CO₂ en 1 m³ de invernadero.

Moles de CO ₂ liberados	Capacidad de suplemento de CO ₂	Masa de adsorbente	Tiempo de ciclo	Número de ciclos por día
$(\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt)$	ψ_{CO_2}	m_{ads}^{MIN}	t_{ciclo}	N_{ciclo}
moles x10 ⁴	$\frac{mol}{kg}$	$\frac{kg}{ciclo m^3} \times 10^3$	min	$\frac{ciclos}{día}$
1,0	0,23	4,3	11	52

4.9. Comportamiento del material en presencia de aire en condiciones ambiente

En general, la mayoría de las corrientes gaseosas de CO₂ disponibles en el sector agroindustrial contienen en su composición fracciones de oxígeno y de vapor de agua. Por un lado, la presencia de oxígeno podría ser causa de una reacción de combustión del material carbonoso durante el calentamiento. Mientras tanto, la humedad suele afectar la capacidad de adsorción de CO₂ debido a la competencia del vapor agua con el CO₂ durante el proceso de adsorción. Por esta razón, se llevó a cabo un experimento de adsorción y desorción por calentamiento directo con una mezcla gaseosa de alimentación que contiene aire en condiciones ambiente. La composición de la mezcla gaseosa fue de CO₂ (1,0%)/O₂ (19,0%)/N₂ (80,0%) y se usó flujo de aire como gas de purga. Este resultado fue comparado con un experimento análogo de adsorción y desorción por calentamiento directo, pero empleando la mezcla gaseosa de CO₂ (1,0%)/N₂ (sin aire) como gas de alimentación y N₂ puro como gas de purga. En la sección 2.10 del Capítulo 2 se describe la metodología empleada para este experimento.

Los picos de temperatura obtenidos en ambos experimentos no difieren de manera significativa entre ellos (Figuras 4.12.a y 4.12.b). Sin embargo, el pico de la fracción molar de CO₂ disminuyó ante la presencia del aire. En la Figura 4.12.c se observan los perfiles de desorción de CO₂ para ambos experimentos de manera comparativa. El pico de CO₂ en presencia de aire fue 30% menor que el correspondiente a la mezcla de CO₂/N₂. Este comportamiento se debe a que la zeolita 13X es un material hidrofílico que adsorbe el agua presente en el aire. Por lo tanto, la capacidad de adsorción de CO₂ se reduce en presencia del vapor de agua, afectando la cantidad liberada de CO₂ durante la desorción electrotérmica (Chiang y Juang, 2017; Kolle *et al.*, 2021).

La Figura 4.12.c también incluye la dinámica de la fracción molar de O₂ que eluye de la columna durante el experimento de adsorción y desorción por calentamiento directo con la mezcla de CO₂/aire. Se puede observar una concentración de O₂ menor que la atmosférica debido a la presencia de CO₂ en el gas de alimentación. Durante la etapa de calentamiento, la concentración de O₂ disminuyó, debido al aumento repentino de la fracción molar del CO₂ liberado. Una vez que el aire purgó el CO₂ adsorbido por el material, la concentración de O₂ alcanzó las condiciones ambientales. El adsorbente no mostró ningún signo de deterioro luego del proceso de desorción por calentamiento

directo en presencia de aire, demostrándose su capacidad de trabajo en presencia de aire para enriquecer el ambiente de invernaderos.

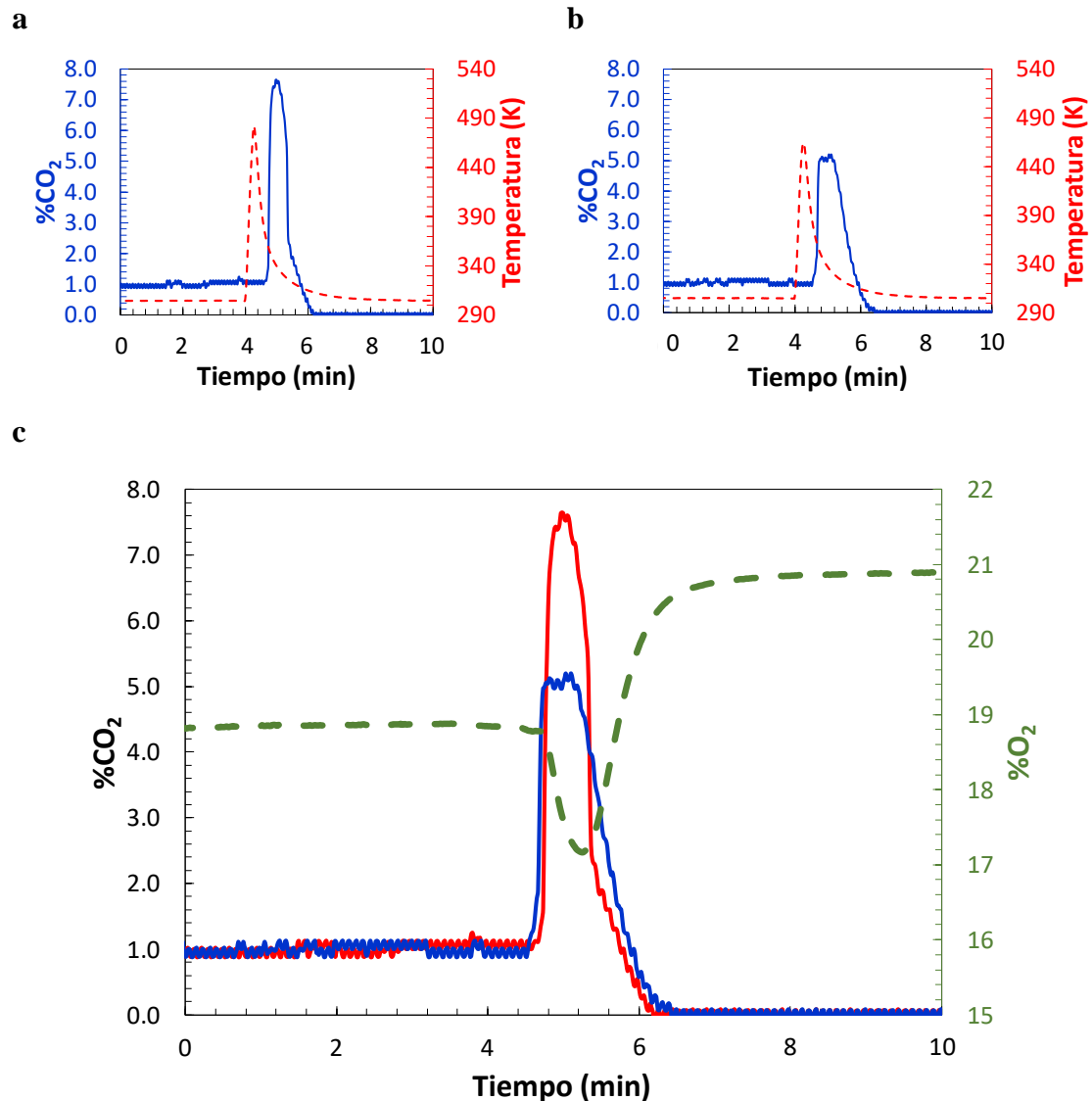


Figura 4.13. Experimentos de adsorción y desorción por calentamiento directo. **a)** Gas de alimentación: CO₂ (1,0%) en N₂, 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K); gas de purga: N₂ puro, 30 mL/min (101,3 kPa; 298 K). **b)** Gas de alimentación: CO₂ (1,0%) en aire, 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K); gas de purga: aire, 30 mL/min (101,3 kPa; 298 K). **c)** Comparación de los perfiles de desorción de CO₂ mediante calentamiento directo en presencia de N₂ puro (línea roja) y en presencia de aire (línea azul). La línea punteada verde representa el perfil correspondiente a la fracción molar de O₂ durante el proceso de desorción por calentamiento directo en presencia de aire.

4.10. Conclusiones del capítulo

En este capítulo, se estudiaron adsorbentes híbridos a base de biocarbón y zeolita 13X para ser utilizados en ciclos ESA para el enriquecimiento de CO₂ en invernaderos. Estos materiales permiten combinar las propiedades electrotérmicas del material carbonoso con la alta capacidad y selectividad de la zeolita 13X para la captura de CO₂, siendo posible controlar su temperatura mediante la manipulación del voltaje aplicado. El material híbrido demostró excelentes dinámicas tanto para la temperatura como para la fracción molar de la fase gaseosa en operaciones cíclicas consecutivas aun empleando gases de alimentación con baja composición de CO₂. La estimación de las capacidades de adsorción de CO₂ contribuyó al diseño conceptual de un ciclo ESA que permitió el desarrollo de una estrategia para el enriquecimiento de CO₂ en atmósferas internas de invernaderos. Para este sistema se estimó una capacidad de suplemento de CO₂ de 0,23 mol/kg. La masa mínima de adsorbente requerida fue de $4,3 \times 10^{-3}$ kg/(ciclo.m³) y se estimaron 52 ciclos por día para lograr un suplemento efectivo de CO₂ en 1 m³ de invernadero. Además, el calentamiento rápido del material permite obtener una fase enriquecida de CO₂ y tiempos de ciclo relativamente cortos, siendo estables en presencia de aire y sin mostrar deterioro luego de ciclos consecutivos. Los adsorbentes híbridos demostraron ser materiales versátiles y robustos para el reciclo de CO₂ en atmósferas interiores de invernaderos.

4.11. Referencias

- An, H.; Feng, B.; Su, S. CO₂ capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011, 5(1), 16-25.
- Araoz, M. E.; Marcial, A. F.; Trejo Gonzalez, J. A.; Avila, A. M. Renewable and electroactive biomass-derived tubes for CO₂ capture in agroindustrial processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal* 2021, 9(23), 7759-7768.
- Bao, J.; Lu, W. H.; Zhao, J.; Bi, X. T. Greenhouses for CO₂ sequestration from atmosphere. *Carbon Resources Conversion* 2018, 1(2), 183-190.
- Bao J.; Zhao J.; Bi X.T. CO₂ Adsorption and desorption for CO₂ enrichment at low-concentrations using zeolite 13X. *Chemie Ingenieur Technik* 2023, 95(1-2) 143–150

- Chiang, Y. C.; Juang, R. S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2017, 71, 214-234.
- Dion L.M.; Lefsrud M.; Orsat V. Review of CO₂ recovery methods from the exhaust gas of biomass heating systems for safe enrichment in greenhouses. *Biomass and bioenergy* 2011, 35 (8) 3422–3432.
- Emamipour H.; Hashisho Z.; Cevallos D.; Rood M.J.; Thurston D.L.; Hay, Kim K.J.; Sullivan P.D. Steady-state and dynamic desorption of organic vapor from activated carbon with electrothermal swing adsorption. *Environmental Science & Technology* 2007, 41 (14) 5063–5069.
- Goepfert, A.; Czaun, M.; Prakash, G. S.; Olah, G. A. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. *Energy & Environmental Science* 2012, 5(7), 7833-7853.
- Hashisho Z.; Emamipour H.; Rood M.J.; Hay K.J.; Kim B.J.; Thurston D. Concomitant adsorption and desorption of organic vapor in dry and humid air streams using microwave and direct electrothermal swing adsorption. *Environmental Science & Technology* 2008, 42 (24) 9317–9322.
- Kolle, J. M.; Fayaz, M.; Sayari, A. Understanding the effect of water on CO₂ adsorption. *Chemical Reviews* 2021, 121(13), 7280-7345.
- Moon, S. H.; Shim, J. W. A novel process for CO₂/CH₄ gas separation on activated carbon fibers—electric swing adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298(2), 523-528.
- Nasrollahi, H.; Ahmadi, F.; Ebadollahi, M.; Nobar, S. N.; Amidpour, M. The greenhouse technology in different climate conditions: A comprehensive energy-saving analysis. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2021, 47, 101455.
- Nomura, K.; Yasutake, D.; Kaneko, T.; Takada, A.; Okayasu, T.; Ozaki, Y.; Mori M.; Kitano, M. Long-term compound interest effect of CO₂ enrichment on the carbon balance and growth of a leafy vegetable canopy. *Scientia Horticulturae* 2021, 283, 110060.
- Pan, T.; Ding, J.; Qin, G.; Wang, Y.; Xi, L.; Yang, J.; Li J.; Zhang J.; Zou, Z. Interaction of supplementary light and CO₂ enrichment improves growth,

- photosynthesis, yield, and quality of tomato in autumn through spring greenhouse production. *Horticultural Science* 2019, 54(2), 246-252.
- Poudel, M.; Dunn, B. Greenhouse carbon dioxide supplementation. Oklahoma Cooperative Extension Service 2017.
 - Ribeiro, R. P. P. L.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Electric swing adsorption for gas separation and purification: a review. *Separation Science and Technology* 2014, 49(13), 1985-2002.
 - Rodríguez-Mosqueda, R.; Rutgers, J.; Bramer, E. A.; Brem, G. Low temperature water vapor pressure swing for the regeneration of adsorbents for CO₂ enrichment in greenhouses via direct air capture. *Journal of CO₂ Utilization* 2019, 29, 65-73.
 - Shah, G.; Ahmad, E.; Pant, K. K.; Vijay, V. K. Comprehending the contemporary state of art in biogas enrichment and CO₂ capture technologies via swing adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46(9), 6588-6612.
 - Siegelman, R. L.; Milner, P. J.; Kim, E. J.; Weston, S. C.; Long, J. R. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. *Energy & Environmental Science* 2019, 12(7), 2161-2173.
 - Stuckert, N. R.; Yang, R. T. CO₂ capture from the atmosphere and simultaneous concentration using zeolites and amine-grafted SBA-15. *Environmental Science & Technology* 2011, 45(23), 10257-10264.
 - Subramanian Balashankar, V.; Rajagopalan, A. K.; De Pauw, R.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Analysis of a batch adsorber analogue for rapid screening of adsorbents for postcombustion CO₂ capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58(8), 3314-3328.
 - Sujan, A. R.; Pang, S. H.; Zhu, G.; Jones, C. W.; Lively, R. P. Direct CO₂ capture from air using poly (ethylenimine)-loaded polymer/silica fiber sorbents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7(5), 5264-5273.
 - Tang, C.; Gao, X.; Shao, Y.; Wang, L.; Liu, K.; Gao, R.; Che, D. Investigation on the rotary regenerative adsorption wheel in a new strategy for CO₂ enrichment in greenhouse. *Applied Thermal Engineering* 2022, 205, 118043.
 - Thiruvenkatachari, R.; Su, S.; An, H.; Yu, X. X. Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science* 2009, 35(5), 438-455.

- Wang, A.; Lv, J.; Wang, J.; Shi, K. CO₂ enrichment in greenhouse production: Towards a sustainable approach. *Frontiers in Plant Science* 2022, 13, 1029901.
- Wilkins, N. S.; Sawada, J. A.; Rajendran, A. Quantitative Microscale Dynamic Column Breakthrough Apparatus for Measurement of Unary and Binary Adsorption Equilibria on Milligram Quantities of Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2022, 61(20), 7032-7051.

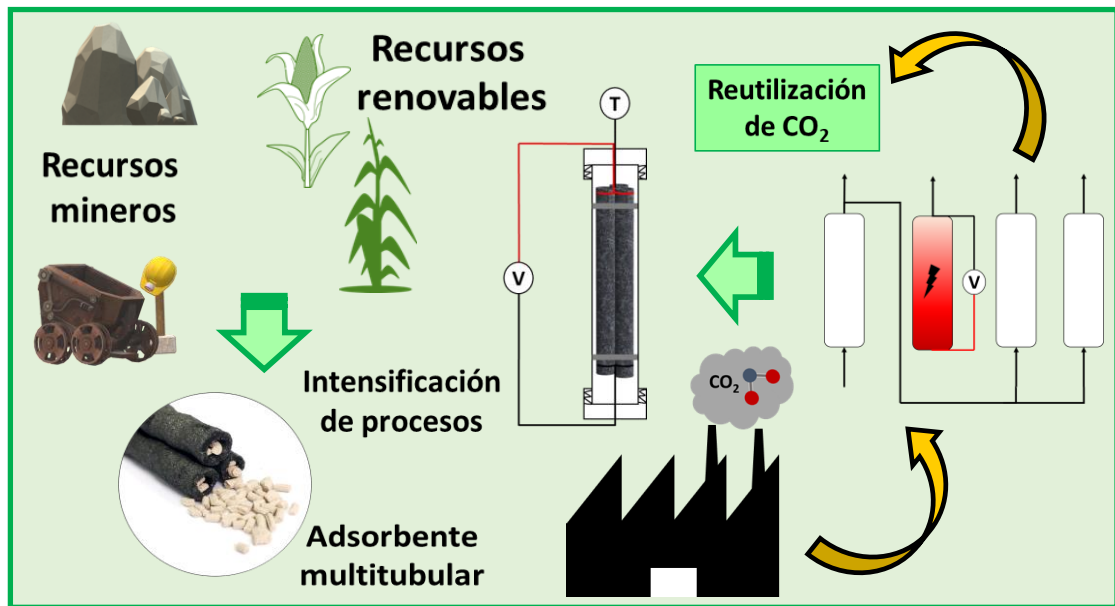
CAPÍTULO 5

- **Tubos electroactivos: hacia el escalado mediante el uso de materiales con disponibilidad local -**

Resumen

Los tubos de biocarbón se rellenaron con pellets de tierra de diatomeas formando un adsorbente estructurado multitubular para el estudio de su aplicación en ciclos ESA para la separación de CO₂. Fue posible calentar el adsorbente multitubular mediante la aplicación de voltaje entre sus extremos y controlar su temperatura manipulando dicho voltaje. Se demostró consistencia y repetibilidad en las dinámicas de la fracción molar de CO₂ y de temperatura al llevar a cabo ciclos ESA consecutivos. Además, para el diseño conceptual del ciclo ESA se estimaron las capacidades de adsorción del material multitubular para un conjunto de mezclas gaseosas de diferente fracción molar de CO₂ ($\leq 10\%$ CO₂). Finalmente, se estudió la captura de CO₂ en presencia de aire en condiciones ambiente. Se demostró un desempeño adecuado sin alteración de su estructura en presencia de oxígeno y de humedad. Este adsorbente multitubular es una ventaja para un posterior escalamiento del proceso como así también en la intensificación de procesos en la agroindustria.

Resumen gráfico*



* Figura reproducida de Araoz *et al.* (2024) con permiso, de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Una versión de este capítulo fue publicado en la revista Sustainable Mater Technol ELSEVIER (Araoz, M. E., Madrid, R. E., Avila, A. M. (2024). Electroactive tube arrays of diatomaceous silica-filled biocarbon for CO₂ separation through electric swing adsorption. Sustainable Materials and Technologies, e00995). Se reproduce con permiso de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Tubos electroactivos: hacia el escalado mediante el uso de materiales con disponibilidad local

5.1. Introducción

En los Capítulos 2 y 3, los tubos de biocarbón demostraron su capacidad de separación de CO₂ en ciclos de adsorción (VSA; mediante cambios en la presión y ESA; por cambios en la temperatura) y la posibilidad de combinarse con otros materiales adsorbentes. Al mismo tiempo, la geometría de estos materiales carbonosos presenta como ventaja adicional la posibilidad de conformar adsorbentes estructurados, ya sea tipo sistemas multitubulares o monolitos. Este tipo de configuración impacta de manera significativa en el escalamiento del proceso a futuro. En primer lugar, mejora la velocidad de calentamiento durante la aplicación del voltaje al encontrarse los tubos en contacto entre sí. Además, permite incorporar una mayor cantidad de material en un espacio más reducido dentro de la columna, lo cual generaría unidades de adsorción más compactas. De esta manera, el adsorbente multitubular se encuentra en sintonía con los lineamientos de la intensificación de procesos (Pahija *et al.*, 2022).

En término de costos, se prefiere rellenar los tubos con materiales adsorbentes de alta disponibilidad local. En este sentido, un material de interés es la tierra de diatomeas, la cual se compone principalmente por sílice (Li *et al.*, 2019). La producción mundial anual de este material es mayor a 2 millones de toneladas (Johanis *et al.*, 2022) y superior a 90.000 toneladas en Argentina. Dentro de la región del noroeste argentino existen minas y amplios yacimientos que posibilitan su extracción. Los usos más comunes de la tierra de diatomea son como agente filtrante en la industria alimenticia, en el tratamiento de aguas, como aditivo en cementos y como insecticida no tóxico en la agricultura. Por otro lado, se presenta como alternativa su combinación con los tubos de biocarbón como material adsorbente de bajo costo para la separación de CO₂ gracias a su resistencia térmica, robustez y capacidad de adsorción de CO₂ de interés (Pornaroonthama *et al.*, 2015).

Con miras en el escalado de los ciclos ESA para la captura de CO₂, en este capítulo se llevó a cabo el estudio del comportamiento del material adsorbente en una estructura multitubular. Se utilizaron pellets de tierra de diatomea como rellenos de los tubos de biocarbón al ser un material adsorbente de bajo costo y alta disponibilidad. Este

adsorbente multitubular es una configuración novedosa que resulta adecuada en términos de costos y circularidad. La combinación de la selectividad y capacidad de adsorción de CO₂ de la tierra de diatomea genera una sinergia en la transferencia de materia y energía. Además, se incluyen los beneficios de una rápida liberación de CO₂, un control directo de las variables de operación del ciclo y excelentes perspectivas para el escalamiento asociadas al material carbonoso tubular.

En resumen, en este capítulo se evaluaron las características electrotérmicas del adsorbente híbrido multitubular y su desempeño en ciclos consecutivos de adsorción y desorción de CO₂. Se llevó a cabo también el diseño conceptual del ciclo ESA, para lo cual se estimaron las capacidades competitivas de adsorción de CO₂ a partir de mezclas gaseosas de CO₂/N₂ a diferentes composiciones y temperaturas. Finalmente, se llevó a cabo un proceso de adsorción y desorción por calentamiento directo en presencia de aire para evaluar el comportamiento del adsorbente multitubular en presencia de oxígeno y vapor de agua.

5.2. Preparación del material

Se preparó un adsorbente multitubular (1,94 g) constituido por 3 tubos de biocarbón rellenos con los pellets de tierra de diatomea (Figura 5.1.a). Este adsorbente estructurado se conectó a la fuente de corriente continua y se lo colocó en una columna de 120 mm de longitud y 22 mm de diámetro interno (Figura 5.1.b).

Los pellets se elaboraron mediante la mezcla de 10 g de tierra de diatomea comercial (ComposTuc) con 5 g de agua destilada para formar una pasta, la cual fue extrusada mediante una jeringa. Los pellets se fabricaron con una longitud de 2 a 3 mm y ~0,5 mm de diámetro y se colocaron en el interior del tubo de biocarbón con una relación de masa de ~25/75 pellets/biocarbón en cada uno.

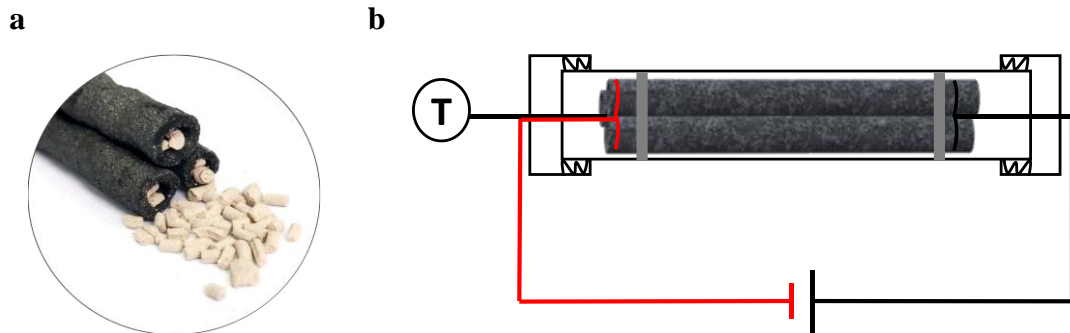


Figura 5.1. a) Tubos de biocarbón rellenos con pellets de tierra de diatomea. b) Material adsorbente estructurado multitubular colocado en la columna de evaluación. Figuras reproducidas de Araoz *et al.* (2024), con permiso de acuerdo a copyright.

5.3. Estudio del efecto Joule en el adsorbente multitubular

Se estudió el comportamiento del material estructurado multitubular al aplicar voltaje en sus extremos con un procedimiento similar descrito para el tubo de biocarbón sin relleno (Sección 3.3, Capítulo 3).

El resultado es un comportamiento análogo al del tubo de biocarbón individual como se puede observar en las Figuras 5.2.a y 5.2.b. Al incrementar el voltaje aplicado entre los extremos del adsorbente multitubular, la temperatura aumenta de manera no lineal (Figura 5.2.a). Además, a cada voltaje aplicado fue posible alcanzar una temperatura constante a lo largo del tiempo (Figura 5.2.b), lo cual demuestra el control de la temperatura del adsorbente estructurado mediante la manipulación de la diferencia de potencial aplicada.

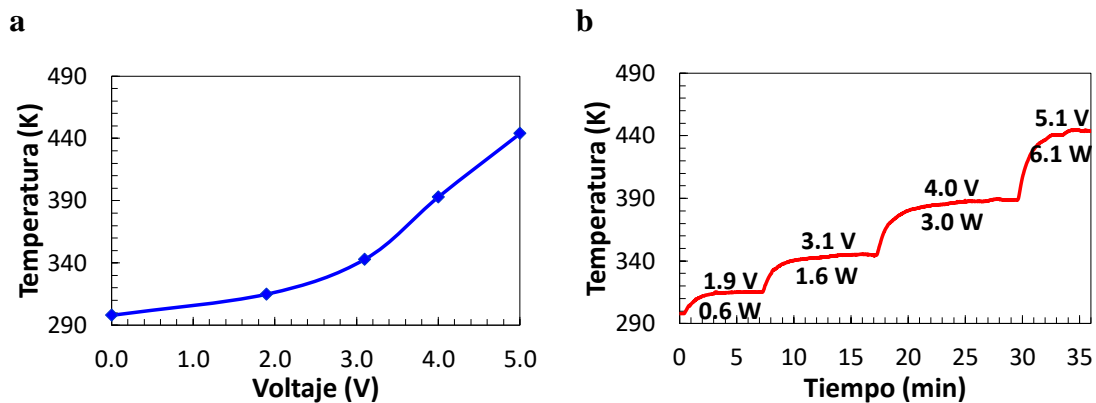


Figura 5.2. a) Temperatura alcanzada por el adsorbente multitubular al incrementar el voltaje aplicado entre sus extremos. b) Respuesta dinámica de la temperatura a intervalos crecientes de voltaje aplicado (señal de tipo escalón).

5.4. Adsorción y desorción por calentamiento directo

En la Figura 5.3.a se muestra el resultado del proceso de adsorción y desorción a temperatura ambiente para la mezcla gaseosa de alimentación de CO₂ (13,8%)/N₂. En este caso, el proceso de desorción necesitó de aproximadamente 16 min para lograr la regeneración completa del material al purgar con N₂ puro.

Por otro lado, el calentar el adsorbente multitubular de manera directa durante el proceso de desorción mediante la aplicación de voltaje (Figura 5.3.b), resultó en una rápida liberación del CO₂ adsorbido y en un pico en la fracción molar de CO₂ a la salida de la columna, obteniéndose una fase enriquecida en CO₂. De esta manera, se acortó el tiempo de desorción pasando de ~16 min (Figura 5.3.a) a ~4 min (Figura 5.3.b).

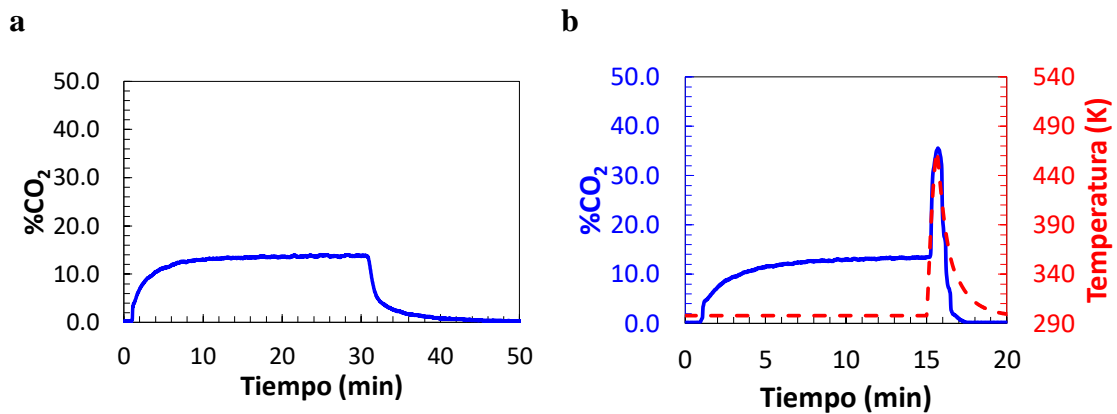


Figura 5.3. a) Proceso de adsorción y desorción de CO₂ a temperatura ambiente. **b)** Proceso de adsorción y desorción por calentamiento directo con circulación de gas de purga durante el calentamiento del material.

Por otro lado, fue posible alcanzar una fase enriquecida de CO₂ más concentrada (~45,0% de CO₂) al evitar temporalmente el gas de purga durante el proceso de calentamiento directo (Figura 5.4).

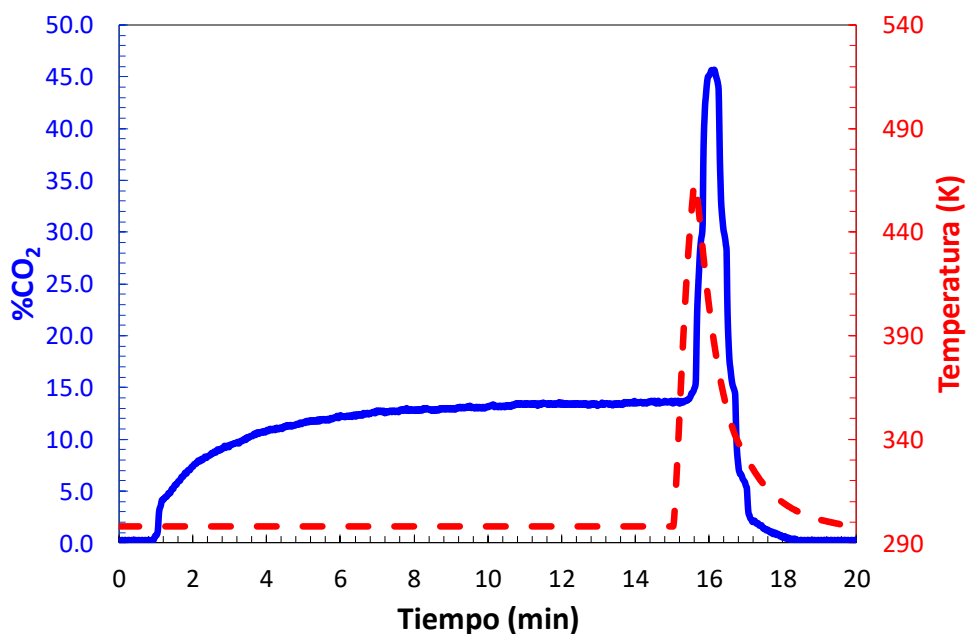


Figura 5.4. Proceso de adsorción y desorción por calentamiento directo sin circulación de gas de purga durante el calentamiento del material.

Estos resultados destacan la posibilidad de lograr un enriquecimiento significativo en la fase gaseosa mediante el uso de mayor cantidad de material en un sistema más compacto de tubos de biocarbón debido a la reducción de volumen de la fase gas (“volumen muerto”) en la columna. Además, será factible lograr una mejora en el proceso de calentamiento durante la etapa de electrificación. Estos son requerimientos importantes en el escalado del proceso.

5.5. Desorción por calentamiento directo con monitoreo del caudal a la salida de la columna

Se llevó a cabo un estudio de la etapa de desorción mediante el monitoreo del caudal a la salida de la columna empleando la metodología descrita en la Sección 2.11 (Capítulo 2). En la Figura 5.5 se puede observar el rápido incremento de la temperatura debido al calentamiento directo del material y el pico en la fracción molar de CO₂ correspondiente a la etapa de purga del ciclo ESA.

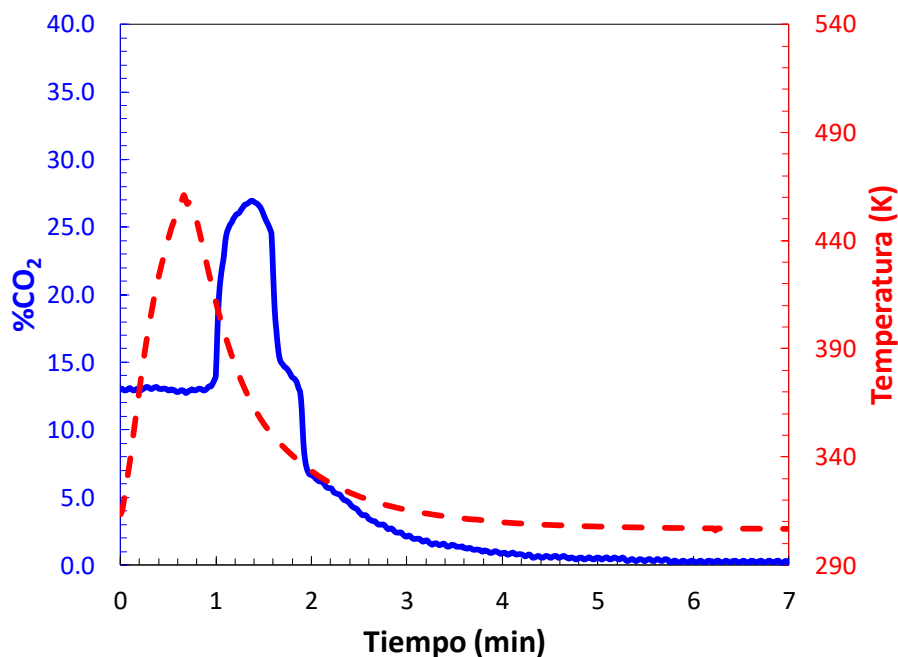


Figura 5.5. Desorción mediante calentamiento directo con monitoreo del caudal a la salida de la columna.

Al mismo tiempo, durante la etapa de calentamiento se observa una reducción en el caudal a la salida de la columna debido al cierre de la válvula del gas de alimentación (Figura 5.6.a). Gráficas complementarias de este experimento se muestran en la Sección C.1 del Anexo C. En la Figura C.1.a (Anexo C) se puede observar que inmediatamente luego de alcanzar la temperatura máxima, se apagó la fuente de corriente continua y se abrió la válvula del gas de purga. Esto generó un aumento progresivo del caudal hasta alcanzar el caudal de alimentación establecido. La Figura C.1.b (Anexo C) muestra el caudal total del gas en comparación con la fracción molar de CO₂ durante las etapas de calentamiento y desorción. El caudal total del gas se incrementó levemente mientras se observó el pico en la fracción molar de CO₂ para luego alcanzar el valor de equilibrio másico y térmico.

La Figura 5.6.b muestra el caudal molar individual del CO₂ a la salida de la columna estimado en términos de los perfiles de las Figuras 5.5 y 5.6.a, el cual representa la cantidad de CO₂ total obtenida a partir de la etapa de desorción. Este análisis resalta la complejidad en la forma que intervienen las diferentes variables asociadas a este ciclo ESA.

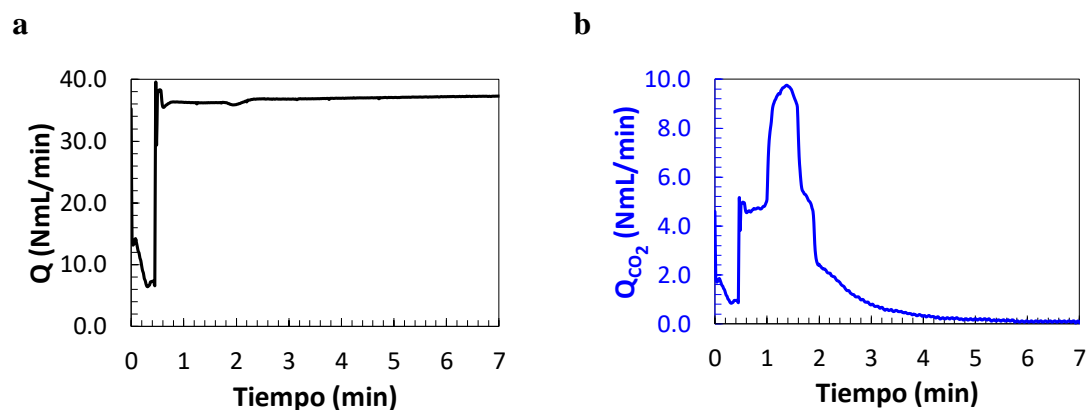


Figura 5.6. a) Evolución del caudal total durante la etapa de desorción mediante calentamiento directo. b) Evolución del flujo molar individual de CO_2 a la salida de la columna durante la etapa de desorción mediante calentamiento directo.

5.6. Ciclos consecutivos de adsorción y desorción por calentamiento directo

En la Figura 5.7 se observan los perfiles de la fracción molar de CO_2 y de la temperatura del material adsorbente estructurado a lo largo del tiempo durante los ciclos ESA consecutivos. La metodología empleada se describe en la Sección 2.12 del Capítulo 2.

El adsorbente multitubular se comporta de manera similar al tubo individual en procesos cíclicos consecutivos, demostrando reproducibilidad y consistencia en términos de la fracción molar de CO_2 y de la temperatura en cada ciclo. Se consiguió una rápida liberación del CO_2 en cada ciclo, alcanzando picos de concentración de CO_2 en la fase gaseosa superiores al 26%. Se puede observar que la concentración alcanzada en estos casos es inferior a las demostradas en los ciclos anteriores de este capítulo. Esto se debe a que la etapa de adsorción se llevó a cabo hasta que la concentración de CO_2 a la salida de la columna fue de $\sim 10,0\%$, es decir, el material no consiguió alcanzar el equilibrio de adsorción.

El adsorbente multitubular fue capaz de regenerarse completamente luego de 2,5 min gracias al calentamiento directo del mismo. Es posible optimizar el ciclo para maximizar la pureza y la recuperación logradas mediante una adecuada toma de decisión de las

variables que intervienen en el mismo, las cuales pueden incluir voltaje aplicado, máxima temperatura alcanzada, caudales de alimentación y purga y tiempos de ciclos.

Los detalles de la estimación del requerimiento energético del ciclo para la etapa de electrificación se encuentran en el Anexo C.

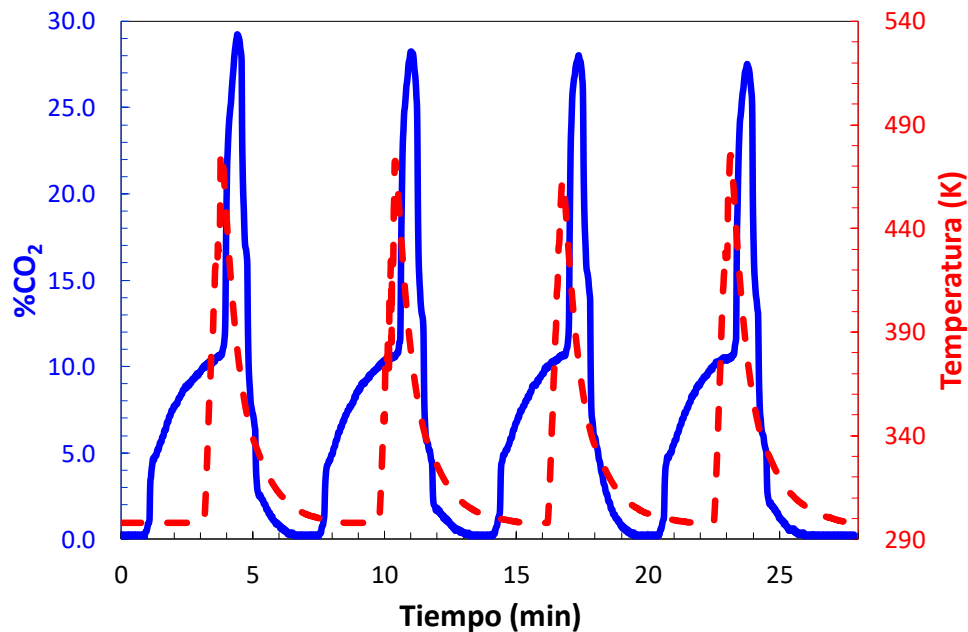


Figura 5.7. Ciclos ESA consecutivos en el adsorbente multitubular con N_2 puro como gas de purga.

5.7. Diseño conceptual del ciclo ESA

El diseño conceptual del ciclo ESA requiere de los datos del equilibrio del material adsorbente y del esquema de separación. A partir de los datos experimentales del equilibrio de adsorción es posible obtener una mayor certeza respecto a las capacidades de adsorción y los valores de temperatura puestos en juego en un proceso de separación particular. De igual manera, es importante definir el esquema de separación que permite determinar las etapas o caminos asociados a los cambios de temperatura y fracciones molares en la fase gaseosa del componente de interés.

5.7.1. Estimación de las capacidades de adsorción para el adsorbente multitubular

La estimación de la capacidad de adsorción de CO_2 se realizó en base al método descrito en la Sección 2.8 del Capítulo 2. Para ello, se emplearon mezclas gaseosas de CO_2/N_2 de tres composiciones diferentes (4,0; 7,0 y 10,0% CO_2 en N_2), en un rango de temperaturas de 297 a 423 K. Los perfiles de desorción de CO_2 para las diferentes mezclas gaseosas se observan en las Figuras 5.8.a, 5.8.b y 5.8.c. Como era de esperarse, a mayor temperatura, la capacidad de adsorción de CO_2 disminuye lo cual es consistente con las dinámicas de las fracciones molares de CO_2 .

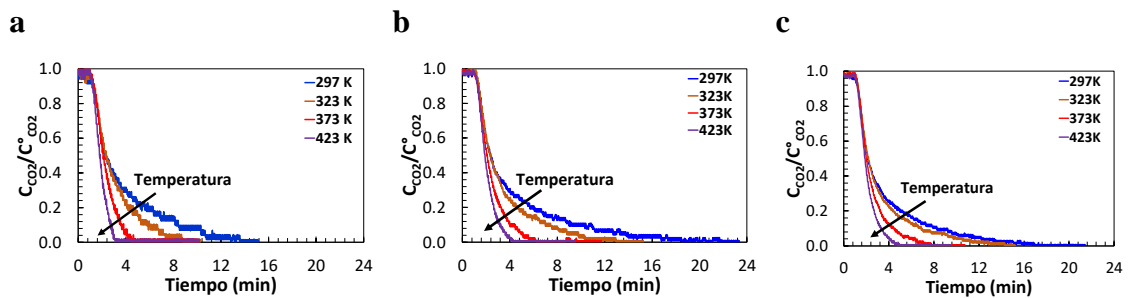


Figura 5.8. Perfiles de desorción de CO_2 a 297, 323, 373 y 423 K para el material adsorbente en equilibrio con las mezclas gaseosas: **a)** CO_2 (4,0%)/ N_2 **b)** CO_2 (7,0%)/ N_2 **c)** CO_2 (10,0%)/ N_2 .

La Figura 5.9 muestra el conjunto de datos del equilibrio de adsorción ajustados al modelo extendido de adsorción de Langmuir. Estos datos de equilibrio contribuyen a la configuración del ciclo ESA y al análisis de su operación. Los parámetros del modelo se muestran en la Sección C.3 del Anexo C.

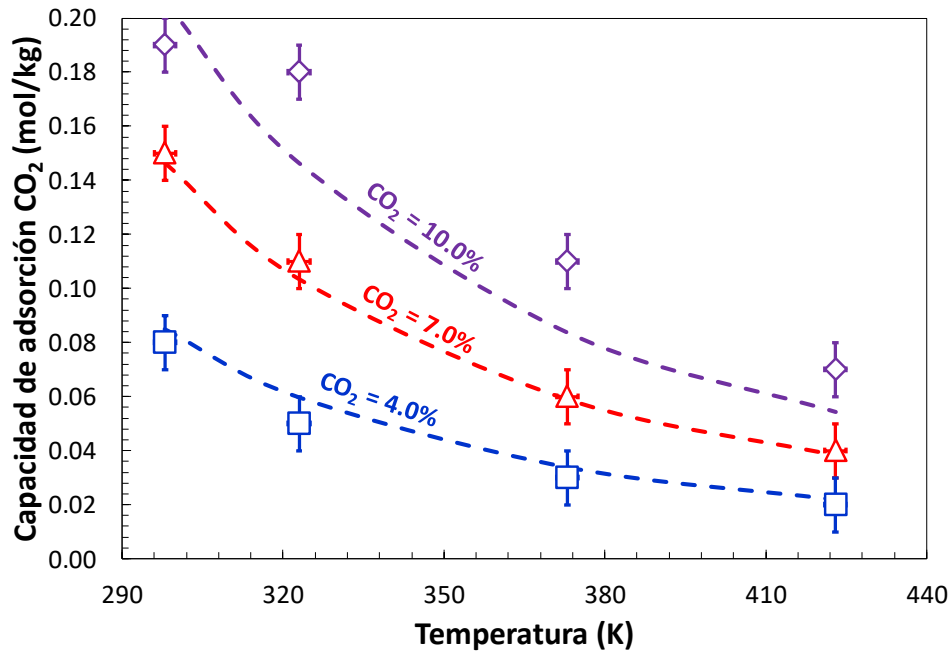


Figura 5.9. Isobaras de adsorción experimentales: CO₂ (4,0%)/N₂ (azul), CO₂ (7,0%)/N₂ (roja), CO₂ (10,0%)/N₂ (morada); las líneas de punto representan los datos ajustados al modelo extendido de adsorción de Langmuir. Capacidades competitivas de adsorción experimentales: □ CO₂ (4,0%)/N₂; ▲ CO₂ (7,0%)/N₂; ◇ CO₂ (10,0%)/N₂.

5.7.2. Esquema del ciclo ESA

Para el esquema del ciclo se tuvo en cuenta el modelo simplificado tipo batch reportado por Subramanian Balashankar *et al.* (2019) particularizado en este caso para un ciclo ESA. A modo de ejemplo se consideró la mezcla gaseosa de CO₂ (4,0%)/N₂ como gas de alimentación para la etapa de adsorción. En las Figuras 5.10.a, 5.10.b y 5.10.c se puede observar la configuración del ciclo, el esquema conceptual sobre las isobaras del equilibrio de adsorción y las ilustraciones de cada etapa respectivamente.

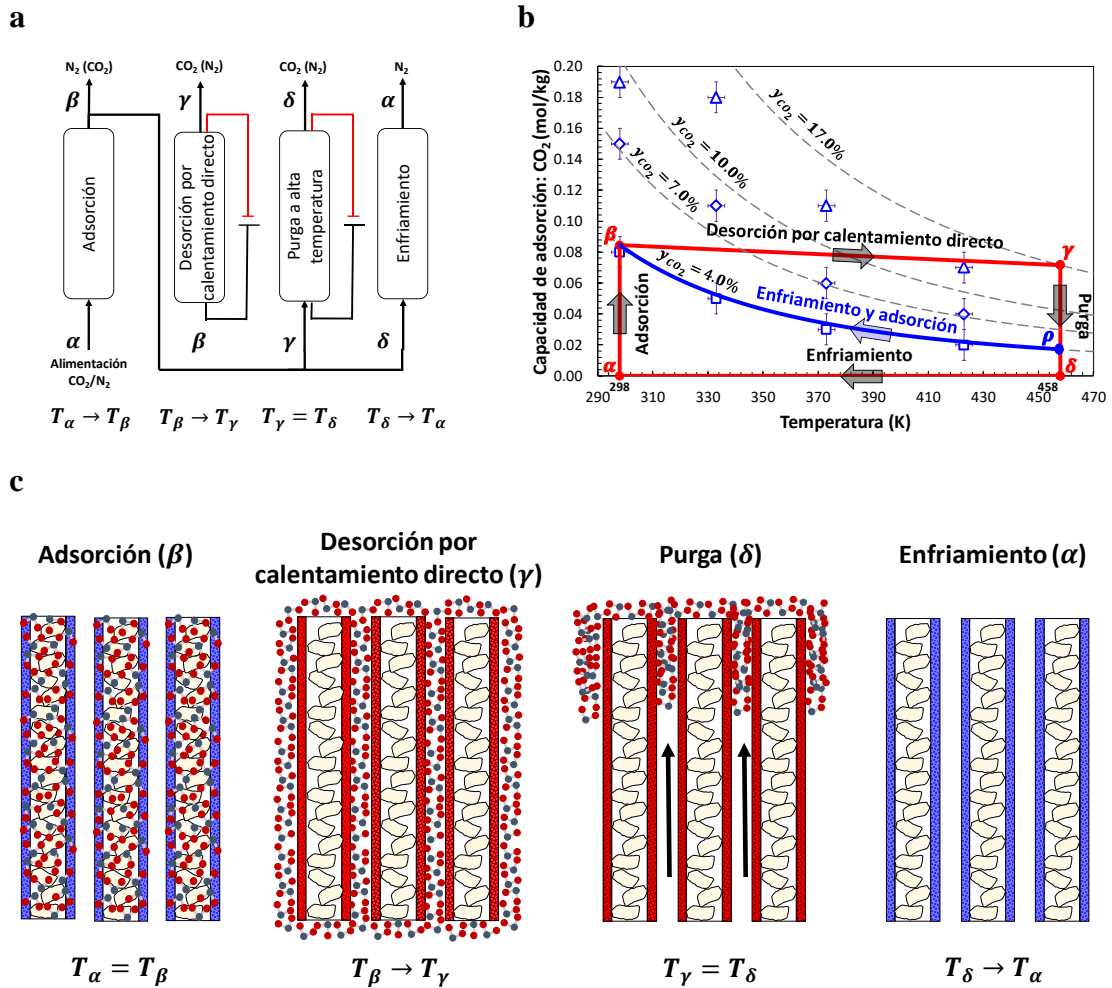


Figura 5.10. a) Esquema de las cuatro etapas del ciclo ESA. b) Representación gráfica del ciclo ESA para la mezcla gaseosa de alimentación de CO_2 (4,0%)/ N_2 . Capacidades de adsorción de CO_2 experimentales del adsorbente híbrido multitubular: \square CO_2 (4,0%)/ N_2 , \diamond CO_2 (7,0%)/ N_2 , Δ CO_2 (10,0%)/ N_2 . c) Ilustración de cada etapa del ciclo de adsorción en el adsorbente multitubular: adsorción, desorción por calentamiento directo, purga y enfriamiento.

Estos esquemas se explican de manera análoga al ciclo descrito en la Sección 4.6 del Capítulo 4. En primer lugar, el adsorbente multitubular se estabiliza con N_2 puro, es decir, no hay presencia de CO_2 adsorbido en condiciones ambiente. Este estado corresponde al punto α de la Figura 5.10.b, siendo nula la capacidad de adsorción de CO_2 . Luego, comienza a circular la mezcla gaseosa de alimentación durante la etapa de adsorción ($\alpha \rightarrow \beta$). El material adsorbente estructurado adsorbe el CO_2 hasta alcanzar las condiciones de equilibrio, el cual se representa con el punto β de la Figura 5.10.b y en la primera ilustración partiendo de la izquierda de la Figura 5.10.c. Esta etapa se desarrolla a

temperatura aproximadamente constante ($T_\alpha = T_\beta$) y la capacidad de adsorción de CO_2 incrementa desde $q_{\text{CO}_2}^* = 0$ (punto α) hasta $q_{\text{CO}_2}^* = 0,084$ (punto β). Es decir, corresponde a la intersección de la recta vertical de $T_\beta = 298 \text{ K}$ con la isobara de adsorción correspondiente a la mezcla gaseosa de alimentación (CO_2 (4,0%)/ N_2). A continuación, el adsorbente multitubular se calienta mediante la aplicación de voltaje entre sus extremos hasta alcanzar los $T_\gamma = 458 \text{ K}$ (Figuras 5.10.a, 5.10.b y 5.10.c, $T_\beta \rightarrow T_\gamma$). De esta manera se libera el CO_2 , enriqueciendo la fase gaseosa de 4,0% a 17,0%, como se observa en las Figuras 5.10.b y 5.10.c (segunda ilustración partiendo de la izquierda). A continuación, se purga el CO_2 con N_2 puro a alta temperatura hasta eliminarlo por completo de la columna (Figuras 5.10.b y 5.10.c, $T_\gamma = T_\delta$). Finalmente, el sistema se enfría con el gas de purga ($T_\delta \rightarrow T_\alpha$) hasta alcanzar las condiciones ambiente. Es decir, el adsorbente multitubular retoma las condiciones iniciales, regenerándose por completo como se observa en las Figuras 5.10.b y 5.10.c (última ilustración partiendo de la izquierda). Referirse al Anexo C para detalles del cálculo de la fracción molar de la fase enriquecida de CO_2 .

La Figura 5.10.b muestra además un camino alternativo de enfriamiento y desorción (azul) para el ciclo ESA donde la purga se lleva a cabo con la mezcla gaseosa de alimentación ($\rho \rightarrow \beta$). En este caso, luego de la etapa de purga a alta temperatura, la capacidad de adsorción de CO_2 del adsorbente multitubular se iguala al valor correspondiente a la isobara de adsorción de la mezcla gaseosa de alimentación (4,0% CO_2/N_2) a la temperatura de la etapa de purga. Finalmente, el material adsorbente estructurado continúa por dicha isobara mientras se enfría y adsorbe el CO_2 presente en la alimentación hasta culminar la etapa de adsorción y enfriamiento en el punto β .

5.8. Comportamiento del adsorbente multitubular en presencia de aire

De igual manera que en el Capítulo 4, se llevó a cabo un estudio del comportamiento del adsorbente multitubular en presencia de aire en condiciones ambiente. Para ello, se realizaron procesos de adsorción y desorción por calentamiento directo para el gas de alimentación de CO_2 (4,0%)/ N_2 y se lo comparó con el mismo proceso llevado a cabo con un gas de alimentación de fracción molar de CO_2 equivalente, pero en una mezcla conteniendo aire (40 – 50% de humedad relativa).

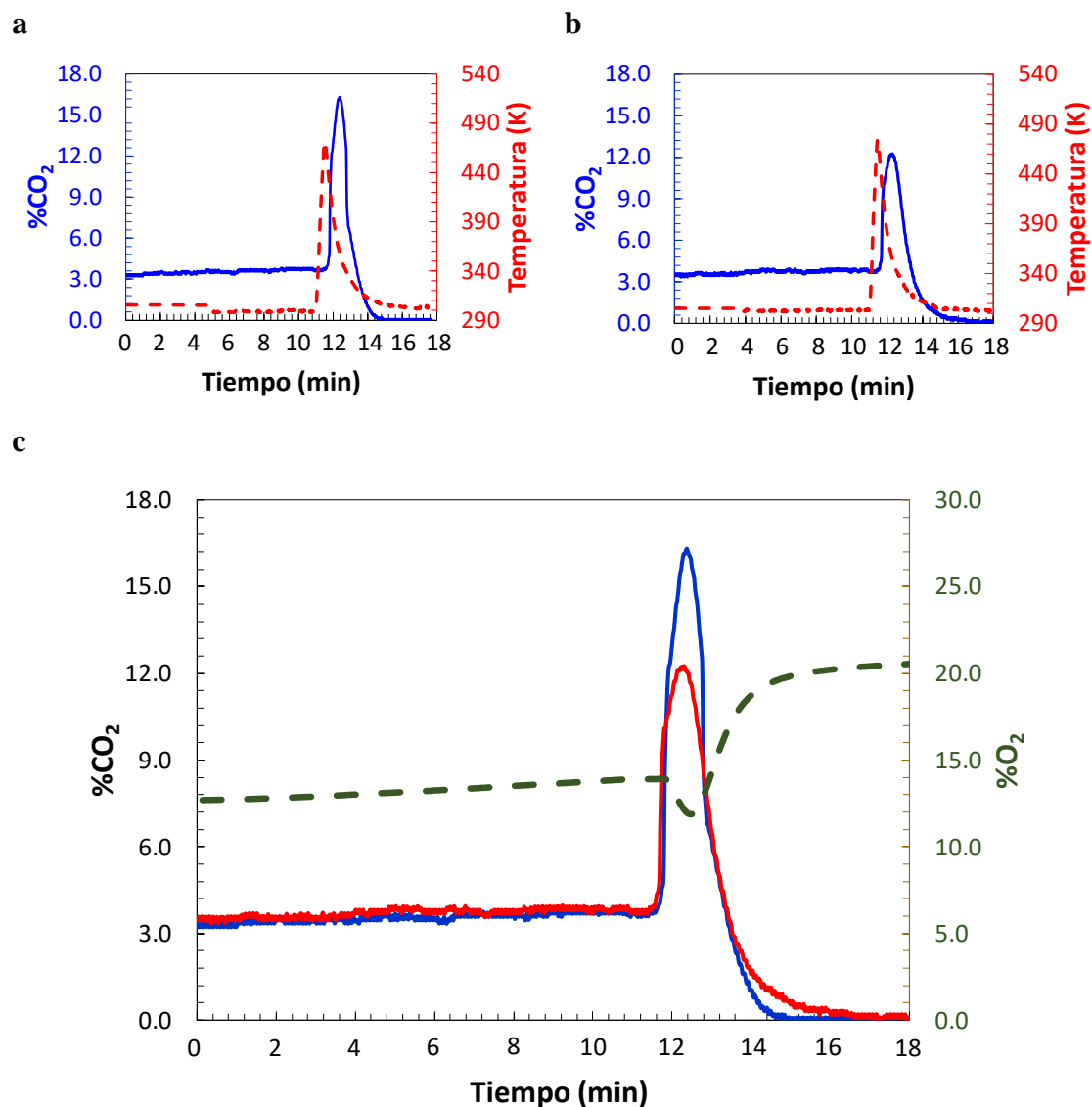


Figura 5.11. Adsorción y desorción por calentamiento directo de CO₂. **a)** Gas de alimentación: CO₂ (4,0%) en N₂, 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K). Gas de purga: N₂ puro, 30 mL/min (101,3 kPa; 298 K). **b)** Gas de alimentación: CO₂ (4,0%) en aire, 100 mL/min (101,3 kPa; 298 K). Gas de purga: aire, 30 mL/min (101,3 kPa; 298 K). **c)** Comparación de los perfiles de la fracción molar de CO₂ durante la etapa de desorción por calentamiento directo en presencia de N₂ puro (línea azul) y en presencia de aire (línea roja). La línea de puntos verde corresponde al perfil de la fracción molar de O₂ durante el experimento de desorción con calentamiento directo en presencia de aire.

La Figura 5.11.a muestra el resultado del proceso de desorción por calentamiento directo para la mezcla gaseosa de alimentación de CO₂ (4,0%)/N₂, mientras que en la Figura 5.11.b se observa el resultado del experimento análogo utilizando la misma fracción

molar de CO₂ en aire. Se demuestra un comportamiento análogo al presentado por el tubo estructurado híbrido relleno con zeolita 13X (Sección 4.9, Capítulo 4).

Los picos de temperatura de ambos experimentos son similares, es decir, el calentamiento no se ve afectado por la presencia del aire. Sin embargo, se observa una reducción de ~20% en el pico de la fracción molar de CO₂ al usar la mezcla gaseosa con aire en su contenido. En general, la presencia de vapor de agua reduce la capacidad de adsorción de CO₂ del material de relleno debido a la adsorción competitiva del agua respecto al CO₂ (Kolle *et al.*, 2021). Esta disminución en la capacidad de adsorción de CO₂ puede explicar la reducción del pico de la fracción molar de CO₂ en la fase gaseosa a la salida de la columna. Como se mencionó anteriormente, los adsorbentes carbonosos son materiales hidrofóbicos, por lo que la presencia de vapor de agua no afecta de manera significativa a su capacidad de adsorción (Chiang y Juang, 2017).

La Figura 5.11.c incluye la fracción molar de O₂ detectada a la salida de la columna durante el experimento en presencia de aire. Durante el proceso de adsorción, se observa un ligero aumento de la fracción molar de O₂ debido a la adsorción del CO₂ en el lecho. En esta etapa de adsorción, la composición del O₂ se mantuvo por debajo de la correspondiente a la del aire atmosférico. Esto se explica por la presencia de CO₂ en el gas de alimentación. Por otro lado, durante la etapa de desorción, la fracción molar de O₂ se redujo debido a la rápida liberación del CO₂. Una vez finalizada esta etapa de purga con aire ambiente, la composición de O₂ retornó a su valor correspondiente en el aire (en condiciones ambiente). Luego de este proceso, no se observaron signos de combustión en el material carbonoso asociados a la presencia de aire durante la etapa del calentamiento directo. Por lo tanto, este material adsorbente estructurado multitubular es adecuado para su aplicación en procesos de separación y reciclado de CO₂ mediante ciclos ESA en condiciones reales, empleando corrientes con presencia de aire.

5.9. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudió el comportamiento de un adsorbente multitubular de material estructurado híbrido en ciclos ESA. Este tipo de configuración es una ventaja para el escalamiento e intensificación de procesos. Además, se utilizaron como adsorbentes para el relleno del tubo pellets de tierra de diatomea, un material de alta disponibilidad local y de bajo costo.

Al igual que en los Capítulos 3 y 4, se estudió el calentamiento del material adsorbente y su desempeño en ciclos ESA. El proceso de desorción se aceleró al calentar el material durante la etapa de desorción, reduciendo la misma de 16 min (en condiciones ambiente) a 4 min. Más aún, la fracción molar de CO₂ en la fase enriquecida alcanzó valores alrededor del 45% alimentando la columna con una mezcla gaseosa de CO₂ (13,8%)/N₂. Se llevó a cabo además un ciclo de adsorción y desorción electrotérmica en presencia de oxígeno y vapor de agua. Este adsorbente multitubular demostró un comportamiento similar al presentado por el tubo de biocarbón sin relleno como por el material estructurado híbrido individual (tubo relleno con zeolita 13X), aun en presencia de aire en condiciones ambiente.

Estos materiales empleados de relativo bajo costo y derivados de recursos de alta disponibilidad resultan adsorbentes adecuados para el diseño de unidades modulares compactas para la separación y el reciclado de CO₂ en instalaciones agroindustriales. Este trabajo abre la puerta a la prueba con otros materiales adsorbentes renovables como relleno de los tubos para su posterior escalamiento a procesos industriales.

5.10. Referencias

- Chiang, Y. C.; Juang, R. S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2017, 71, 214-234.
- Johanis, P.; Dalponte, M.; Juárez, P.; Giacosa, R. Recursos Minerales Industriales, Rocas de Aplicación y Gemas de la Provincia de Río Negro. 2022
- Kolle, J. M.; Fayaz, M.; Sayari, A. Understanding the effect of water on CO₂ adsorption. *Chemical Reviews* 2021, 121(13), 7280-7345.
- Li, J.; Zhang, W.; Li, C.; Monteiro, P. J. Green concrete containing diatomaceous earth and limestone: Workability, mechanical properties, and life-cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 2019, 223, 662-679.
- Pahija, E.; Golshan, S.; Blais, B.; Boffito, D. C. Perspectives on the process intensification of CO₂ capture and utilization. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 2022, 176, 108958.
- Pornaroonthama, P.; Thouchprasitchai, N.; Pongstabodee, S. CO₂ adsorption on diatomaceous earth modified with cetyltrimethylammonium bromide and

functionalized with tetraethylenepentamine: Optimization and kinetics. *Journal of Environmental Management* 2015, 157, 194-204.

- Subramanian Balashankar, V.; Rajagopalan, A. K.; De Pauw, R.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Analysis of a batch adsorber analogue for rapid screening of adsorbents for postcombustion CO₂ capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58(8), 3314-3328.

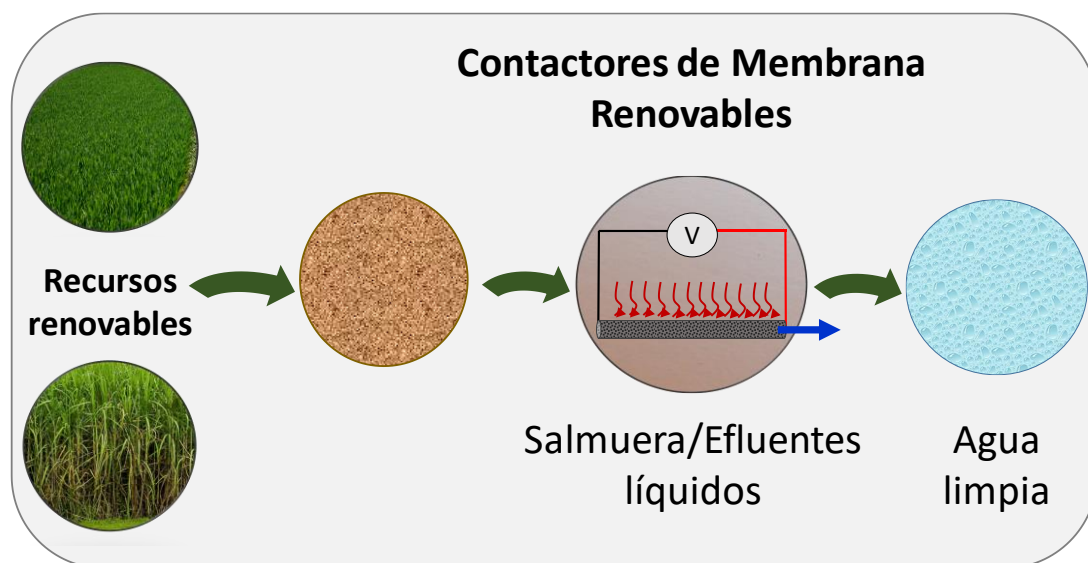
CAPÍTULO 6

- Membranas electroactivas para la
desalinización de agua -

Resumen

En este capítulo se demostró que el material carbonoso tubular puede funcionar como contactor de membrana para la recuperación de agua dulce a partir de salmueras y soluciones salinas moderadas. Las propiedades electrotérmicas del material permiten su aplicación en procesos de destilación por membrana empleando como alimentación soluciones salinas de ~10 y ~100 g/L de NaCl. La producción de agua limpia fue entre ~2,0 y ~7,0 kg/m² h, alcanzando un rechazo de sal superior al 99,4% en procesos discontinuos. Se evaluaron las conductividades térmicas de los tubos, resultando en valores menores que otras membranas comerciales. Además, se llevó a cabo un proceso continuo de destilación por membrana empleando como alimentación agua de pozo, donde se alcanzó una producción de agua de 3,8 kg/m² h con un rechazo de sal de ~95,0%. Los tubos de biocarbón son tolerantes a aguas salinas corrosivas. En base a la geometría, presentan ventajas para el escalado y su aplicación en el tratamiento de aguas con alto contenido salino.

Resumen gráfico*



* Figura reproducida de Trejo *et al.*, 2022 con permiso de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Una versión de este capítulo fue publicada en la revista Ind. Eng. Chem. Res. ACS (Trejo González, J. A.; Araoz, M. E.; Herrera, J. P.; Avila, A. M. Scalable and renewable electromembrane contactors for freshwater recovery through membrane distillation. Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 5493–5501.). Se reproduce con permiso de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Membranas electroactivas para la desalinización de agua

6.1. Introducción

La recuperación de agua limpia es una necesidad actual a nivel global. En este sentido, se requiere el tratamiento de aguas provenientes de enormes piletas de efluentes líquidos, conocidas como lagunas de estabilización de aguas residuales. Estos reservorios de aguas contienen especies químicas contaminantes en un amplio rango de concentraciones. Por ejemplo, se encuentran contaminantes asociados a los procesos de extracción de hidrocarburos (Shaffer *et al.*, 2013) y minerales (Santoro *et al.*, 2021) como así también aparecen aguas residuales provenientes de la agricultura con altos contenidos de compuestos orgánicos y/o pesticidas, entre otros (Tran *et al.*, 2016). Por otro lado, los desarrollos económicos estratégicos como la extracción de gas y petróleo o las operaciones mineras requieren tratar enormes volúmenes de agua. Por ejemplo, la extracción de litio de salmueras requiere la evaporación de cantidades significativas de agua para concentrar la solución (Liu *et al.*, 2019). Es necesario entonces un nuevo enfoque productivo que permita la recuperación de agua mediante procesos que estén en sintonía con los lineamientos de un desarrollo económico sostenible a fin de reducir los volúmenes de aguas residuales como así también el consumo de agua.

La ósmosis inversa es la tecnología convencional utilizada para este propósito, la cual cuenta con amplia disponibilidad comercial. Sin embargo, esta tecnología no es recomendable desde el punto de vista económico para aguas que presentan sólidos disueltos por encima de ~45 g/L (Fritzmann *et al.*, 2007). Este proceso requiere de pretratamientos que garanticen un buen desempeño y vida útil de las membranas poliméricas. Además, el reemplazo de los elementos filtrantes es costoso. Una alternativa para la recuperación de agua limpia de soluciones con alta concentración de solutos se presenta en los procesos de destilación térmica (Duong *et al.*, 2018). Sin embargo, esta opción presenta valores altos en requerimiento energético e inversión de capital.

El desarrollo de procesos de destilación por membrana es una alternativa conveniente para el tratamiento de una enorme variedad de corrientes líquidas. En este tipo de procesos un componente significativo en el consumo total de energía es el calentamiento de la solución de alimentación (Ahmed *et al.*, 2020). Por lo tanto, el esfuerzo actual de investigación se enfoca en la exploración de diferentes técnicas de calentamiento. De esta

manera, el uso de los tubos de biocarbón como membranas electroactivas se presenta como una alternativa de interés para esta aplicación.

6.2. Proceso de destilación por membrana mediante calentamiento directo

En la Figura 6.1 se observa un esquema del proceso de destilación por membrana mediante calentamiento directo. Este proceso reúne las ventajas de la destilación térmica, de los procesos de separación por membrana y el calentamiento directo de la membrana por efecto Joule. Se trata de una separación térmica en la que una membrana porosa hidrofóbica separa vapor de agua proveniente de la corriente de alimentación. El calentamiento directo de la membrana por efecto Joule (asociado al voltaje aplicado) permite la vaporización y permeación del agua a través de la membrana. Mientras tanto, los sólidos disueltos quedan retenidos en la solución. Al mismo tiempo, un fluido de arrastre (aire) que se encuentra a una temperatura menor circula por el interior de la membrana y recolecta el vapor generado para ser finalmente transportado a un condensador. La fuerza impulsora de este proceso es el gradiente de presiones de vapor existente a ambos lados de la membrana que permite el transporte de vapor de agua a través de los poros de la membrana (Ashoor *et al.*, 2016).

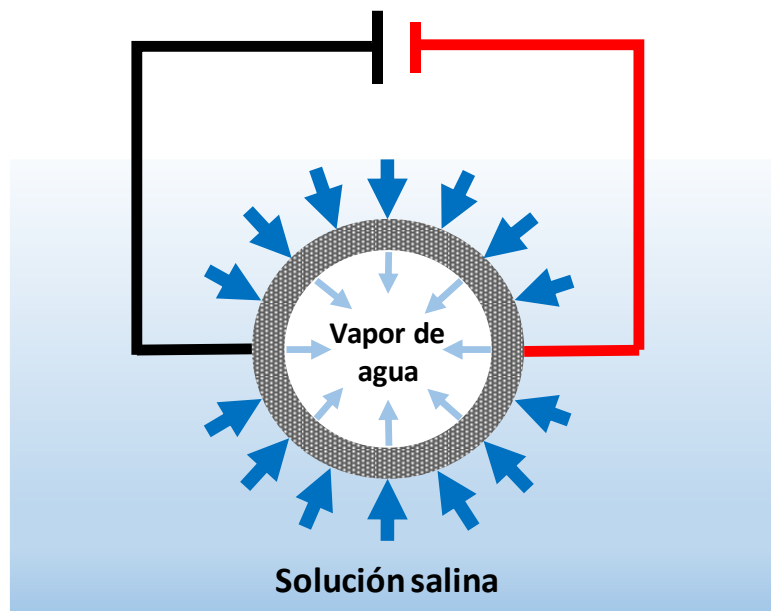


Figura 6.1. Esquema del proceso de destilación por membrana por calentamiento directo.

En general, las membranas poliméricas son utilizadas para la destilación por membrana, presentando una producción de agua entre 20 y 50 kg/m² h (Deshmukh *et al.* 2018; Vanneste *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2015). En los últimos años se ha avanzado en la investigación de membranas conductoras de electricidad que permitan el calentamiento directo de las membranas (Sun *et al.*, 2021; Zhu y Jassby, 2019). El calentamiento “*in-situ*” del fluido se lleva a cabo por medio del contactor de membrana, el cual funciona como un resistor de calentamiento. En general, la mayoría de los avances presentados en el área de desarrollo de materiales para este proceso incluyen membranas derivadas de polímeros que contienen capas conductoras de electricidad o rellenos con materiales carbonosos, como ser nanotubos de carbón, grafeno o fibras de carbón (Dudchenko *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2022; Subrahmanya *et al.*, 2023).

Particularmente, los materiales carbonosos derivados de biomasa pueden ser utilizados como materia prima para el desarrollo de nuevos agentes de separación para el tratamiento de agua, la separación de gases y muchas otras aplicaciones (Araoz *et al.*, 2021; Montes *et al.*, 2020). El uso de residuos de biomasa para la generación de agentes de separación para el tratamiento de agua fue investigado de manera intensiva en las últimas décadas al tratarse de materiales de bajo costo. Aun así, a excepción de algunos ejemplos, no existen artículos en bibliografía sobre algún prototipo viable o demostración en campo que permita validar el uso de estos materiales derivados de biomasa. Una solución innovadora recae en la integración de tales materiales en conceptos de separación emergentes como la destilación por membrana mediante calentamiento directo. De esta manera, es posible contribuir a la creación de soluciones sustentables, escalables y versátiles para los desafíos que enfrentan los sectores industriales en términos del manejo de aguas residuales.

En este capítulo, los materiales tubulares de biocarbón se utilizaron como contactores de membrana para procesos de destilación por membrana mediante calentamiento directo. Las propiedades de conductividad eléctrica y térmica que presentan permiten su utilización en este tipo de procesos. El calentamiento de todo el volumen del material mediante el efecto Joule hace posible su máximo aprovechamiento en términos del área disponible para la transferencia de calor.

6.3. Evaluación de la conductividad térmica de los contactores de membrana y su comparación con otros materiales

El transporte de calor en los procesos de destilación por membrana por calentamiento directo se lleva a cabo por conducción y convección. La conducción de calor se asocia al calentamiento directo de la membrana por efecto Joule, mientras que el transporte de calor por convección permite el paso del vapor a través de los poros de la membrana hidrofóbica. De esta manera, la conductividad térmica de la membrana está asociada a la eficiencia térmica del proceso, debido al transporte conductivo del calor. Por lo tanto, si el material presenta una conductividad térmica relativamente baja, la mayor contribución a la transferencia de calor será por efecto de la convección (Deshmukh *et al.*, 2018).

Se determinaron las conductividades térmicas de los materiales carbonosos derivados de biomasa utilizando un dispositivo KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, Decagon Device, con un sensor TR-1, específico para muestras porosas y granulares. Se analizaron las diferentes muestras utilizadas en esta tesis en sus diferentes estados de agregación, en condiciones ambientales: polvo de biomasa (RAC), biomasa luego de atravesar el proceso de extrusión para formar el elemento de geometría tubular y los tubos de biocarbón.

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de conductividad térmica y las respectivas densidades aparentes de los elementos tubulares de biocarbón y de los precursores de biomasa (polvo de RAC y biomasa luego del proceso de extrusión). La conductividad térmica promedio medida en el material carbonoso tubular fue $0,091 \text{ W}/(\text{m K})$. La conductividad térmica del precursor de biomasa en forma de polvo fue $0,082 \text{ W}/(\text{m K})$, mientras que el valor medido en el material a base de biomasa extrusado antes de la pirolisis fue de $0,117 \text{ W}/(\text{m K})$. El conjunto de mediciones para estos tres materiales se incluye en el Anexo D.

Los valores de conductividad térmica (κ) presentados en la Tabla 6.1 siguen una dependencia lineal de la conductividad térmica respecto a la porosidad (ε) o a la densidad aparente (ρ_m) del material de acuerdo a las siguientes expresiones (Khayet *et al.*, 2011; Vanneste *et al.*, 2018):

$$\kappa_m = \kappa_a \varepsilon + \kappa_p (1 - \varepsilon) \quad (6.1)$$

$$\kappa_m = \frac{\kappa_p - \kappa_a}{\rho_p} \rho_b + \kappa_a \quad (6.2)$$

Donde: κ_m es la conductividad térmica promedio del material ($W/(m K)$), κ_a es la conductividad térmica del aire ($\kappa_a = 0,025 (W/m K)$) (Jana *et al.*, 2015), κ_p es la conductividad térmica de la fase sólida del polvo de biomasa ($W/m K$), y ε es la porosidad del material; ($\varepsilon = 1 - \rho_b/\rho_p$) siendo ρ_b la densidad aparente del material (kg/m^3) y ρ_p la densidad de la fase sólida del polvo de biomasa (kg/m^3).

Tabla 6.1. Conductividades térmicas y densidades aparentes de los materiales que intervienen en la formación de los tubos de biocarbón.

Material	T K	ρ_b kg/m^3	κ $\frac{W}{m K}$	κ_m $\frac{W}{m K}$
Polvo de biomasa	303,9	342	0,082	0,082
Tubo de biomasa	300,5	605	0,117	0,125
Tubo de biocarbón	298,7	388	0,091	0,089

La Figura 6.2 muestra los valores obtenidos de conductividad térmica en los diferentes materiales como función de sus respectivas densidades aparentes. A partir de los mismos, se llevó a cabo una regresión lineal de estos datos experimentales (sombreados en amarillo en la Figura 6.2) donde la recta resultante se representa mediante la Ecuación 6.2 que relaciona ambas propiedades (densidad aparente y conductividad térmica). Los valores de conductividad térmica estimados según la función lineal se observan en la Tabla 6.1 (κ_m). Además, en la misma figura se puede observar como a medida que el material se vuelve más poroso (menos denso), su conductividad térmica se aproxima a la del aire.

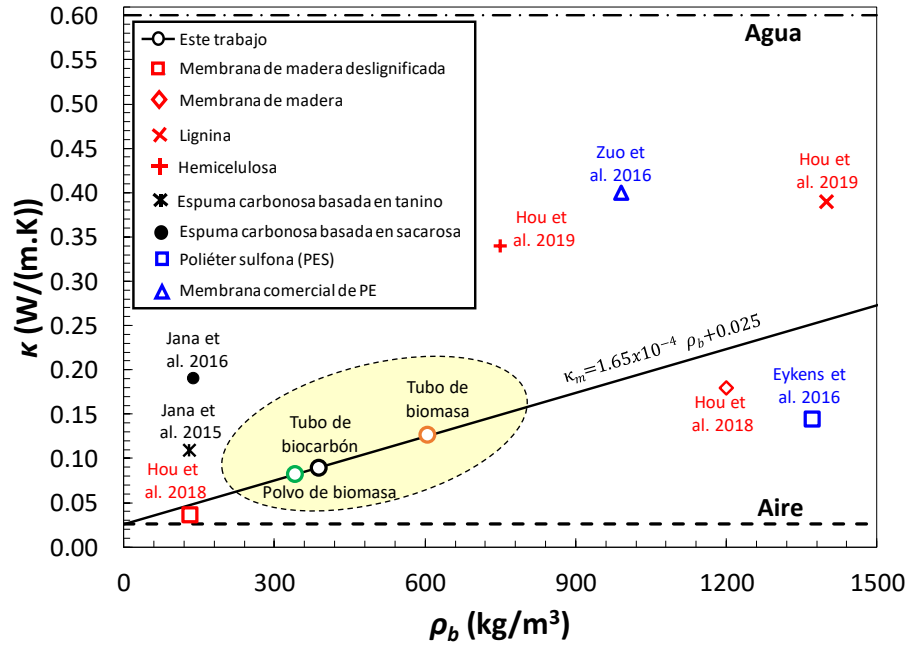


Figura 6.2. Conductividades térmicas de los tubos de biocarbón y materiales asociados en función de sus densidades aparentes. Se incluyen a modo de referencia las conductividades térmicas del agua y del aire.

Para poder comparar el material desarrollado en la presente tesis, se graficaron en el mismo plano las conductividades térmicas de otros materiales. El precursor de biomasa en forma de polvo presenta una conductividad térmica de $0,082 \text{ W/(m K)}$ a 299 K , mientras que la hemicelulosa (presente en el polvo de biomasa) posee una conductividad térmica de $0,34 \text{ W/(m K)}$ (Hou *et al.*, 2019), es decir, cuatro veces mayor. La conductividad térmica relativamente baja de la biomasa en forma de polvo se puede atribuir entonces a su baja densidad aparente ($\rho_b = 320 \text{ kg/m}^3$), ya que el aire presente en los espacios vacíos del material genera un efecto reductor. Se puede observar además que la conductividad térmica aumenta desde $0,082$ hasta $0,117 \text{ W/(m K)}$ para el material tubular de biomasa luego de la extrusión por efecto de la cohesión de la biomasa que se asocia al agregado de agua ($\kappa_w = 0,60 \text{ W/(m K)}$) y aglutinante utilizados para formar la pasta de material crudo (Araoz *et al.*, 2021).

Luego del proceso de pirólisis del material extrusado, el tubo de biocarbón presenta una conductividad térmica de $0,089 \text{ W/m K}$ (Tabla 6.1, Figura 6.2). Este valor es menor que el asociado a la madera natural. Hou *et al.* (2019), por ejemplo, reportaron una conductividad térmica de $0,18 \text{ W/m K}$ a 298 K para la madera natural derivada del tilo

($\rho_b = 1200 \text{ kg/m}^3$). Sin embargo, este valor se redujo a $0,037 \text{ W/(m K)}$ luego de un tratamiento químico de la madera natural para la remoción de la lignina y la hemicelulosa, donde además su densidad aparente disminuyó a $\rho_b = 130 \text{ kg/m}^3$, como se observa en la Figura 6.2. Cabe resaltar que este valor de conductividad térmica se aproxima a la línea recta representada en la Ecuación 6.2.

Los tubos de biocarbón presentan una conductividad térmica menor a la del agua y más baja que aquellas reportadas para algunas membranas poliméricas. La conductividad térmica de la mayoría de las membranas comerciales varía en un rango de $0,1$ a $0,5 \text{ W/(m K)}$ (Ravi *et al.*, 2020) y sus densidades son superiores a 700 kg/m^3 . Como se observa en la Figura 6.2, los materiales poliméricos como el polietersulfona (con densidad de 1370 kg/m^3) tienen una conductividad térmica de $0,145 \text{ W/(m K)}$ (Eykens *et al.*, 2016). Las membranas comerciales de polietileno con una densidad aparente de 990 kg/m^3 presentan una conductividad térmica de $0,40 \text{ W/(m K)}$ (Zuo *et al.*, 2016), mientras que existen otras membranas poliméricas que presentan densidades superiores a 1500 kg/m^3 (no aparecen en la Figura 6.2) como politetrafluoroetileno ($\kappa = 0,25 - 0,27 \text{ W/(m K)}$, $\rho = 2160 \text{ kg/m}^3$) o fluoruro de polivinilideno ($\kappa = 0,17 - 0,19 \text{ W/(m K)}$, $\rho = 1780 \text{ kg/m}^3$) (Eykens *et al.*, 2016). La conductividad térmica de los tubos de biocarbón es aún menor que otros materiales carbonosos, como ser los compuestos carbonosos derivados de tanina ($\kappa = 0,11 \text{ W/(m K)}$, $\rho = 130 \text{ kg/m}^3$) (Jana *et al.*, 2015) o sacarosa ($\kappa = 0,19 \text{ W/(m K)}$, $\rho = 140 \text{ kg/m}^3$) (Jana *et al.*, 2016).

6.4. Efecto Joule en tubos de biocarbón

6.4.1. Tubo de biocarbón seco

El calentamiento por efecto Joule se estudió en un tubo de biocarbón a alta temperatura donde se colocó una gota de salmuera en su superficie. Para ello, el material fue calentado de manera directa mediante la aplicación de $7,0 \text{ V}$ entre sus extremos con una fuente de corriente alterna mientras una corriente de aire con un caudal de $\sim 1,0 \text{ L/min}$ ($P = 101,3 \text{ kPa}$; $T = 298 \text{ K}$) recorría el interior del mismo. En estas condiciones, el tubo alcanzó una temperatura de $\sim 383 \text{ K}$.

Debido al calentamiento del material por el efecto Joule, fue posible lograr una rápida evaporación del agua líquida presente en la gota de salmuera. En la Figura 6.3 se observa la secuencia a lo largo del tiempo del proceso de vaporización de la gota de salmuera

colocada en la parte lateral externa del tubo de biocarbón, el cual se encuentra a alta temperatura (~ 383 K). Aun siendo una prueba cualitativa, se trata de una demostración visual efectiva de la capacidad de vaporización y el transporte simultáneo de agua limpia desde la parte externa de la superficie del tubo hacia el interior del mismo.

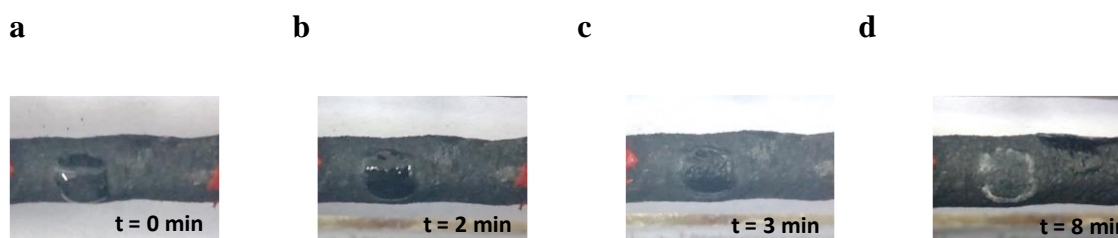


Figura 6.3. Secuencia de la vaporización de agua de una gota de salmuera en la superficie externa del tubo de biocarbón debido al calentamiento por efecto Joule (Voltaje aplicado: 7,0 V; largo del tubo: 36 mm).

En la Figura 6.3.a se observa la gota de salmuera en el instante en el que se colocó en la superficie del material. A partir de ese momento, el volumen de líquido comenzó a reducirse debido a la vaporización del agua en los canales porosos del tubo. El vapor generado ingresa radialmente hacia el lado del permeado (interior del elemento tubular) y es arrastrado por la corriente de aire que circula (Figura 6.3.b) Esta corriente de arrastre reduce la presión en el lado del permeado debido a su alta velocidad y evita que se produzca una contra-difusión del aire. En la Figura 6.3.c se observa una reducción del volumen de líquido, pero todavía se observa humedad en la zona. Además, comenzó a aparecer una pequeña fracción de NaCl en los bordes exteriores de la zona. Finalmente, la Figura 6.3.d muestra el anillo formado luego de la cristalización del NaCl, demostrándose la retención del soluto en la superficie luego de unos pocos minutos.

Si se repite este procedimiento de manera continua, se genera una capa de NaCl cristalizado que se extiende y cubre toda la superficie del material tubular (Figura D1, Anexo D). La sal acumulada en la superficie del tubo afectará la velocidad de evaporación del agua, por lo que es necesario implementar procedimientos para su remoción. Por ejemplo, raspado de la superficie del material o enjuague con chorros de agua (Liu *et al.*, 2021).

6.4.2. Tubo de biocarbón impregnado con agua

Para el estudio del efecto Joule en tubos impregnados con agua, se pesó el tubo de biocarbón en una balanza analítica. A continuación, el tubo se sumergió en agua destilada por 3 s y se escurrió para eliminar el exceso de agua. Este procedimiento se repitió hasta que el material tubular alcanzó una masa constante. De esta manera, el tubo se cargó con la misma cantidad de agua en la estructura porosa en cada uno de los experimentos ($0,32 \pm 0,02$ g). Se colocó en la parte central del interior del tubo de biocarbón una termocupla tipo K y el mismo se situó en un contenedor cerrado para evitar flujos convectivos de aire en las cercanías del material durante la medición. Para llevar a cabo la medición, se aplicaron diferentes voltajes entre los extremos del material, en un rango de 4,0 a 7,0 V, y se registraron los valores de peso del material y temperatura alcanzada en intervalos de tiempo de 1 min. La medición finalizó cuando el tubo alcanzó su masa inicial. De esta manera, se llevó a cabo un estudio cuantitativo del efecto Joule en tubos de biocarbón en contacto con el solvente de trabajo, en este caso, agua.

La Figura 6.4 muestra la reducción de la fracción másica de agua a lo largo del tiempo debido a la vaporización producida en el material tubular y la evolución de la temperatura alcanzada por el material tubular en forma de barras, medida cada 1 min. El calor generado en el tubo de biocarbón debido al efecto Joule se divide en dos fracciones; la energía interna necesaria para incrementar la temperatura del material y el calor latente requerido para evaporar el agua contenida en el tubo. Es así como, una vez que la mayor parte del agua se convirtió en vapor y el tubo de biocarbón se secó, el calor se utilizó completamente para incrementar la energía interna del tubo, resultando en un aumento brusco de su temperatura.

Este experimento se llevó a cabo aplicando tres voltajes diferentes. Como se puede observar en la Figura 6.4.a, la carga de agua en el material se removió por completo luego de 5 min al aplicar un voltaje de 4,0 V, lo mismo sucedió luego de 3 min aplicando un voltaje de 5,0 V (Figura 6.4.b) y solamente luego de 2 min aplicando 7,0 V entre sus extremos (Figura 6.4.c). Bajo esta última condición, el interior del tubo alcanzó más de 670 K sin demostrar deterioro, aun siendo expuesto al aire.

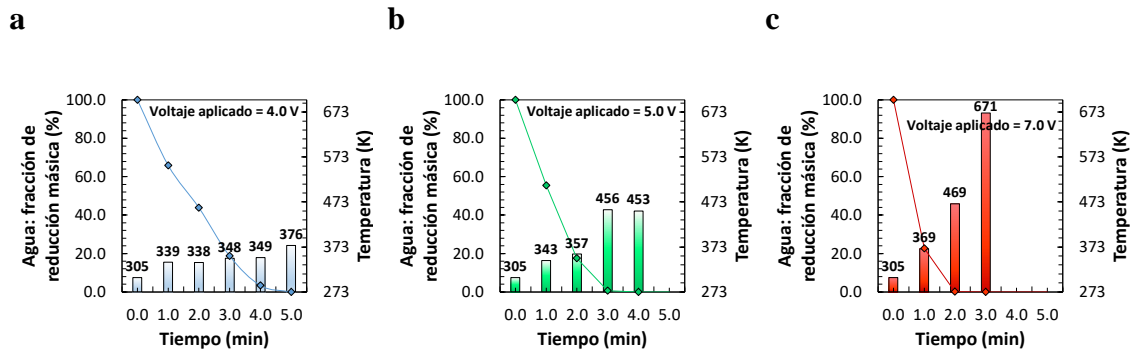


Figura 6.4. Reducción de la fracción másica de agua respecto a la masa de agua inicial en el material tubular debido a la vaporización asociada al calentamiento directo por efecto Joule al aplicar una diferencia de voltaje entre los extremos del material. **a)** 4,0 V. **b)** 5,0 V. **c)** 7,0 V. Las barras representan la temperatura del material medida en el interior del mismo.

6.5. Proceso discontinuo de destilación por electromembrana

En la Figura 6.5 se observa un esquema del proceso discontinuo de destilación por membrana con calentamiento directo con arrastre de vapor. El tubo de biocarbón se sumerge en una solución salina a alta temperatura (363 – 373 K) y se calienta por efecto Joule al aplicar una diferencia de voltaje entre sus extremos. Mientras tanto, se hace circular aire por el interior del material tubular y arrastra el vapor de agua generado en los poros del mismo, el cual se condensa posteriormente para recuperar agua de baja conductividad.

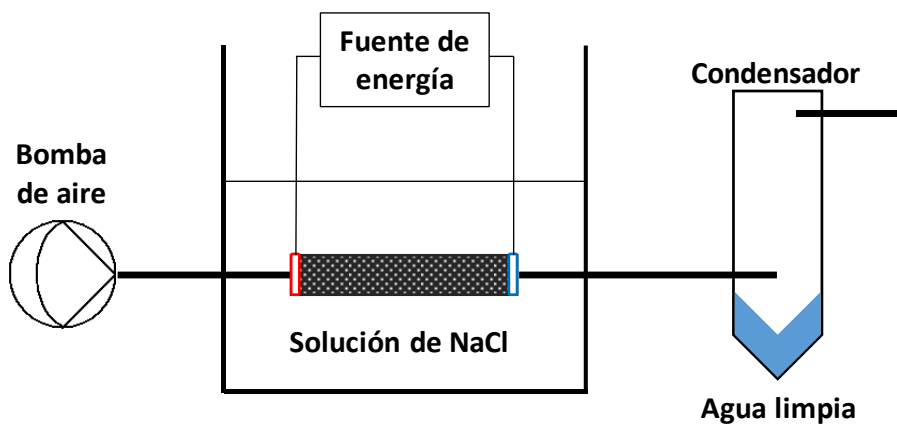


Figura 6.5. Módulo de medición para el proceso discontinuo de destilación por membrana.

Se utilizaron soluciones de NaCl al 1,0 y 10,0% m/m (~10 y 100 g/L respectivamente) con el objetivo de estudiar el comportamiento del sistema en condiciones de concentraciones salinas moderadas y altas. El tubo de biocarbón se sumergió directamente en la solución salina (100 mm de profundidad) y se aplicaron 7,0 V de potencial eléctrico entre sus extremos. Se utilizaron dos fuentes diferentes: una fuente de corriente continua HY300 Mastech y una fuente de corriente alterna fabricada en el laboratorio (700 – 3200 Hz, 0 – 9 V) acorde a la necesidad del experimento. Durante toda la medición, la solución de NaCl se mantuvo a ~363 K por medio de resistencias de calentamiento externas. Una bomba de diafragma permitió la circulación de un flujo de aire (~1,0 L/min) en condiciones ambiente por el interior del material tubular. El aire permitió el arrastre del vapor generado durante la destilación por membrana que luego se condensó a la salida del sistema. Para cuantificar el rechazo de sal alcanzado (Ecuación 6.3), se midieron las conductividades de la solución de alimentación al inicio del proceso y la del agua permeada al finalizar la medición (obtenida en el condensador) con un conductímetro Lutron Electronic CD-4318SD. Además, se midieron los volúmenes de agua condensada para determinar la producción alcanzada por el sistema y la permeabilidad correspondiente.

$$\% \text{Rechazo} = \frac{C_{\text{alimentación}} - C_{\text{condensado}}}{C_{\text{alimentación}}} \times 100 \quad (6.3)$$

donde: $C_{\text{alimentación}}$ es la conductividad de la solución de alimentación (mS/cm) y $C_{\text{condensado}}$ la conductividad del condensado (mS/cm)

En la Tabla 6.2 se destacan algunos de los resultados del proceso discontinuo de destilación por membrana por calentamiento directo, los cuales fueron seleccionados en base a los mejores desempeños obtenidos en términos de producción de agua limpia. La lista completa de resultados se incluye en el Anexo D. Como se puede observar, el rechazo de sal medido en términos de la conductividad fue superior al 99,4% en todos los casos, siendo consistentes con resultados previos obtenidos para otros materiales de membrana (Agbaje *et al.*, 2018; Floros *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2019). La producción de agua limpia obtenida con los contactores de membrana tubulares se encuentra en un rango de 2,0 a 7,0 $kg/(m^2 h)$, obteniéndose la mayor producción con la solución de NaCl de alimentación menos concentrada (~10 g/L). Empleando la solución de NaCl de ~100 g/L como alimentación, la producción de agua se encuentra en un rango de 1,8 a 4,3 $kg/(m^2 h)$. Esta disminución de la producción puede explicarse por la reducción en la

caída de presión de vapor del lado de la alimentación al incrementar la concentración de sal, lo que origina una disminución de la fuerza impulsora para la permeación. Otro factor que puede contribuir a la reducción de la producción de agua limpia en la solución de NaCl más concentrada es la mayor cantidad de NaCl que puede cristalizar y recubrir la superficie de la membrana.

Tabla 6.2. Producción de agua limpia y rechazo de soluto de la membrana tubular de biocarbón.

Solución de alimentación	Producción de agua $\frac{kg}{m^2h}$	Conductividad		Rechazo %	Permeabilidad $x10^{-9} \frac{mol}{m.Pa.s}$
		Alimentación	Permeado		
NaCl 10 g/L	6,8	12,0	0,068	99,4	2,1
NaCl 100 g/L	4,3	99,4	0,500	99,5	1,0
NaCl 100 g/L ^(*)	3,7	90,4	0,325	99,6	0,9

(*) Corriente alterna.

Por otro lado, los experimentos llevados a cabo utilizando corriente alterna permitieron mejorar la operación del proceso e incrementar la durabilidad de los materiales empleados al evitarse la electrólisis del agua y los efectos de las cargas en la superficie. Aun así, estos logros operativos del proceso no se reflejaron en la producción de agua al compararse con los experimentos llevados a cabo con la fuente de corriente continua. Sin embargo, estudios basados en espectroscopía de impedancia eléctrica más específicos pueden contribuir para encontrar las mejores condiciones de operación asociadas al voltaje aplicado y a la frecuencia de la corriente alterna con el objetivo de maximizar la producción de agua limpia.

La geometría, espesor y condiciones de operación de estas membranas tubulares de biocarbón desarrolladas y analizadas en la presente tesis difieren de otras membranas

utilizadas para procesos de destilación por membrana, lo que hace imposible su comparación directa. Sin embargo, es razonable su comparación con otras membranas electroactivas en término de su capacidad de producción de agua limpia. Por ejemplo, Dudchenko *et al.* (2017) reportaron una producción de agua entre 3,0 y 8,0 $kg/m^2 h$ para una membrana a base de nanotubos de carbón calentada por efecto Joule empleando una solución de NaCl de concentración $\sim 100 g/L$. Shukla *et al.* (2015) reportaron un proceso de destilación por membrana con arrastre de vapor utilizando fibras huecas de metal con una producción moderada de agua (menor a 0,11 $kg/m^2 h$) para experimentos realizados con agua pura en un rango de temperaturas entre 298 y 313 K.

Tabla 6.3. Permeabilidad de diferentes contactores de membrana para la destilación por membrana.

Membrana	Espesor μm	Concentración de NaCl g/L	Permeabilidad $\times 10^{-9} \frac{mol}{m s Pa}$	Referencia
Madera natural	540	1,0	1,1	Hou <i>et al.</i> , 2019
Madera deslignificada	502	1,0	8,0	Hou <i>et al.</i> , 2019
Carbón recubierto con PTFE	105	35	0,17	Dumée <i>et al.</i> , 2011
Propileno (PP)	160	35	5,6	Dudchenko <i>et al.</i> , 2017
Tubos de biocarbón	1500	10 – 100	0,9 – 2,1	Este trabajo

Además, es posible comparar los correspondientes valores de permeabilidad ya que dependen del espesor de la membrana. Como se observa en las Tablas 6.2 y 6.3, los tubos de biocarbón presentan permeabilidades de $\sim 1,0 \times 10^{-9} mol/(m Pa s)$ para la solución de NaCl de $\sim 100 g/L$ y de $\sim 2,0 \times 10^{-9} mol/m Pa s$ para la solución de NaCl de $\sim 10 g/L$. Hou *et al.* (2019) reportó permeabilidades de $\sim 1,1 \times 10^{-9} mol/(m Pa s)$ en membranas de madera natural y de $\sim 8,0 \times 10^{-9} mol/(m Pa s)$ en membranas a base de madera delignificada para soluciones de NaCl con concentraciones menores a 1,0 g/L . Dumée *et*

al. (2011) reportó una membrana de nanotubos de carbón recubiertos con PTFE con permeabilidad de $1,7 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m Pa s})$ con una solución de alimentación de 35 g/L de NaCl. Además, las membranas de propileno presentan permeabilidades del mismo orden de magnitud que las membranas de madera natural ($10^{-9} \text{ mol}/(\text{m Pa s})$) para soluciones de NaCl con concentración de 35 g/L (Dudchenko *et al.*, 2017). Teniendo en cuenta que los tubos de biocarbón tienen un mayor espesor que otros materiales empleados en la destilación por membrana, resultan ser candidatos apropiados para la recuperación de agua limpia al existir la posibilidad de una reducción en su espesor durante el desarrollo de estrategias de escalamiento.

Por otro lado, resulta interesante comparar estos valores de producción de agua con aquellos reportados en trabajos recientes asociados a evaporadores solares que utilizan contactores a base de carbón. Los mismos presentan valores de velocidad de producción de agua entre ~ 1 y $2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$, los cuales son mayores que la evaporación natural del agua de alrededor de $0,3\text{-}0,4 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ (Fang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021). Algunos trabajos reportan velocidades de evaporación que alcanzan los $2,7 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ en soluciones salinas (Sun *et al.*, 2021). Los evaporadores solares poseen contactores de carbón derivado de precursores de biomasa similares a los tubos de biocarbón presentados en este trabajo, siendo importante la fracción de luz que absorben en comparación con la reflexión. Por lo tanto, una ventaja adicional para estos tubos de carbón electroactivos es la posibilidad de utilizarlos como contactores en evaporadores solares para una operación diaria continua. Durante las horas del día, los tubos pueden operar mediante la radiación directa del sol, mientras que durante las horas nocturnas pueden calentarse de manera directa por efecto Joule como se mostró en el presente trabajo.

A partir de estos experimentos de destilación por membrana mediante calentamiento directo se puede concluir que es posible el uso de los tubos de biocarbón como membranas electroactivas para la recuperación de agua limpia a partir de salmueras. Las permeabilidades obtenidas para estos tubos de biocarbón resultan relevantes considerando la alta concentración de soluto en la solución de alimentación, de hasta $\sim 100 \text{ g/L}$ de NaCl. Además, la energía requerida para el calentamiento directo podría obtenerse de fuentes renovables como celdas solares u otras, o bien, la radiación solar puede ser directamente absorbida por los tubos generando un calentamiento solar y ayudando a reducir el consumo general de energía. Por otro lado, puede existir una relación de

compromiso entre la energía aplicada y la cantidad de agua residual a tratar; una gran carga de energía frente a una cantidad baja de salmuera generará altas cantidades de sal cristalizada en la superficie del tubo, lo que reducirá la producción de agua fresca. Por el contrario, una alta carga de salmuera en comparación con un potencial de calentamiento limitado afectará la capacidad de vaporización de agua en los poros del material. Por lo tanto, mediante una operación continua sería posible maximizar la producción de agua limpia mediante diferentes enfoques de optimización de procesos. Se pueden incluir, por ejemplo, modificaciones estratégicas de las variables de decisión asociadas a la transferencia de materia acoplada al balance de energía, que involucren tanto a la fase fluida como al contactor de membrana electroactivo.

Debido a que el voltaje aplicado entre los extremos del material durante todas las mediciones fue de 7,0 V, se espera que la producción de agua mejore al trabajar a voltajes más altos. Además, teniendo en cuenta el enfoque de diseño de una operación continua, es posible regenerar la superficie del material mediante el raspado o el lavado de la sal cristalizada con el fin de restaurar la producción de agua inicial. La geometría tubular y su proceso de manufactura hacen de estos elementos tubulares materiales adecuados para los diferentes niveles de escalamiento en una variedad de aplicaciones relacionadas a la destilación por membrana con calentamiento directo.

6.6. Proceso continuo de destilación por electromembrana con monitoreo de conductividad y temperatura

En general, los procesos continuos en comparación con aquellos discontinuos permiten una mayor producción a gran escala y un mejor control de las variables involucradas en el proceso. En este sentido, la geometría tubular de las membranas desarrolladas en esta tesis habilita la circulación continua de la solución salina ya sea por el interior o por el exterior de las mismas. De esta manera, se desarrolló un módulo experimental (Figura 6.6) que permitió el estudio de este proceso continuo de destilación por membrana con monitoreo de conductividad y temperatura. Para ello, se utilizó como alimentación una solución de 0,1 mM de KCl, la cual fue colocada en un tanque de ~15 L (Figura 6.6). Una bomba peristáltica permitió la circulación de la solución a través del sistema y por el interior del tubo de biocarbón, a un caudal de 1,6 mL/min. La membrana se conectó a la fuente de corriente alterna fabricada en el laboratorio. La temperatura del material se midió utilizando la termocupla tipo K, cuyos valores se recolectaron en un dispositivo de

adquisición de datos. La conductividad de la solución a la salida del sistema se monitoreó de manera continua (conductímetro Lutron Electronic CD-4318SD). Una corriente de aire a un caudal volumétrico de $\sim 1,0$ L/min ($P = 101,3$ kPa; $T = 298$ K) circuló por el exterior del material de manera transversal. En este caso, el lado del permeado se encontraba abierto sin la carcasa, es decir, el aire de arrastre del lado del permeado circuló sin restricciones. Durante el calentamiento directo de la membrana, se aplicó un voltaje de $7,0$ V entre los extremos del material mientras que la corriente varió en un rango de $1,20$ a $1,35$ A. La frecuencia de la fuente de corriente alterna se mantuvo constante en ~ 3000 Hz.

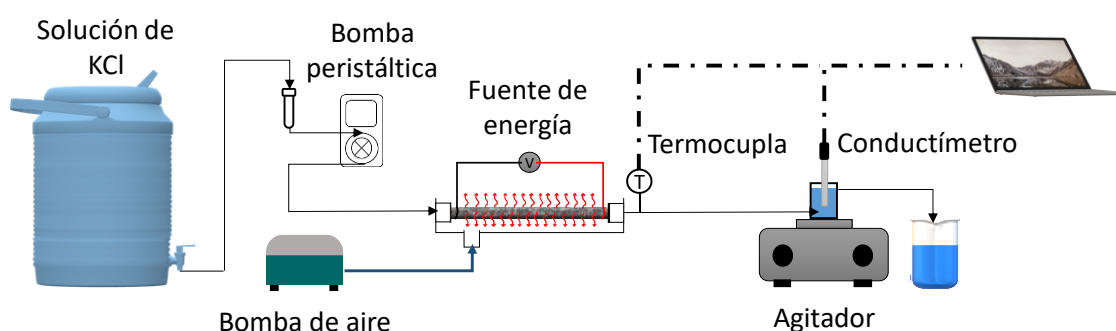


Figura 6.6. Módulo experimental para el proceso continuo de destilación por membrana mediante calentamiento directo con control de temperatura.

Llevar a cabo el proceso de destilación por membrana de manera continua evitó el calentamiento externo de la solución de alimentación ya que la misma circuló por el interior del tubo de biocarbón. Es decir, se redujo la relación volumen de fluido/área de contacto en comparación al proceso discontinuo. Además, este tipo de sistema mejoró el control de la temperatura del material al no encontrarse sumergida la membrana en la solución. La Figura 6.7 muestra los resultados obtenidos durante el proceso continuo de destilación por membrana con control de temperatura para una solución $\sim 0,1$ mM de KCl. Como puede observarse, la conductividad de la solución a la salida del sistema de medición aumenta cuando se aplica una diferencia de potencial entre los extremos del material. Esto significa que efectivamente el calentamiento directo de la membrana carbonosa permite la evaporación del agua que circula en las cercanías de su superficie. Además, se verifica que la temperatura del material tubular se mantiene aproximadamente constante al aplicar el voltaje. Una vez que se apaga la fuente de corriente alterna, el sistema alcanza nuevamente las condiciones iniciales de conductividad y temperatura.

Se demuestra entonces la posibilidad de llevar a cabo un proceso de destilación por membrana de manera continua. El balance de masa de soluto durante el experimento demuestra resultados alentadores en términos de producción de agua, con perspectiva de alcanzar valores alrededor de $20 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ debido a que el vapor fluye sin la restricción originada por el módulo.

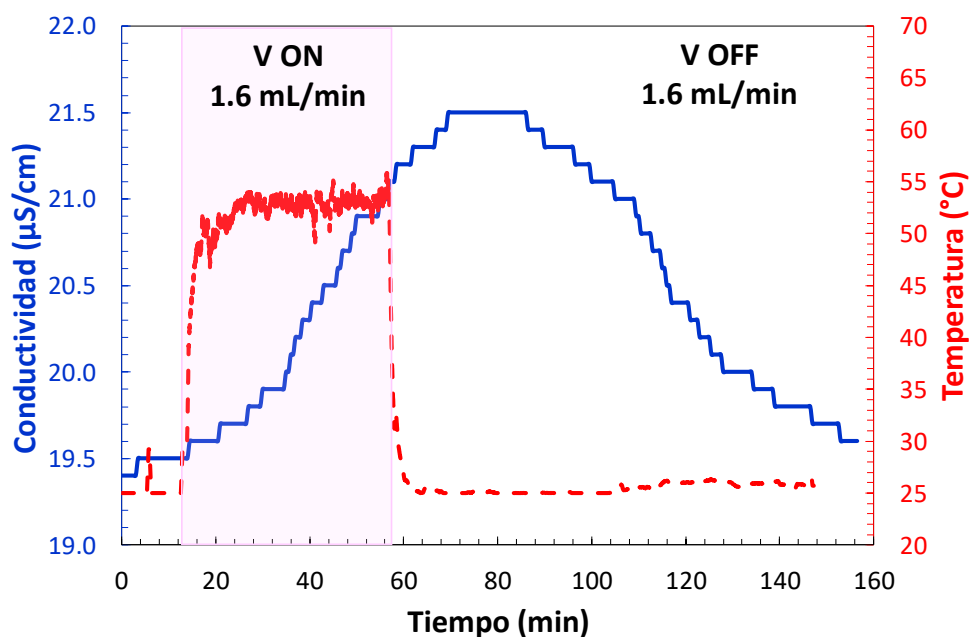


Figura 6.7. Dinámicas de la conductividad y la temperatura durante el proceso continuo de destilación por membrana mediante calentamiento directo para una solución de 0,1 mM de KCl.

6.7. Recuperación de agua limpia a partir de agua de pozo

Se realizaron procesos continuos de destilación por membrana para la remoción de la dureza presente en aguas de pozo. Para ello, se modificó el módulo experimental descrito en la sección anterior (Sección 6.6, Figura 6.6) como se observa en la Figura 6.8. El mismo consiste en el mismo tanque que contiene el agua a tratar, la bomba peristáltica para la circulación del agua por el interior de la membrana a un caudal de 1,7 mL/min y la fuente de corriente alterna elaborada en el laboratorio. Los extremos de la membrana se conectaron a la fuente de corriente alterna y se colocó el conductímetro a la salida del sistema para monitorear la conductividad de la solución a lo largo del tiempo. Además,

un flujo de aire (en condiciones ambiente) circuló de manera transversal a la membrana para arrastrar el vapor generado durante el proceso, para finalmente condensarse mediante un baño de hielo. Se midió la conductividad del agua de alimentación (antes de comenzar el experimento) y del agua proveniente del condensador (al final del experimento) con el conductímetro. Además, se estimó la producción de agua a partir del volumen de agua recolectado en el condensador luego de cortar el voltaje aplicado. En este caso, la alimentación consistió en agua de pozo ($810 \mu S/cm$).

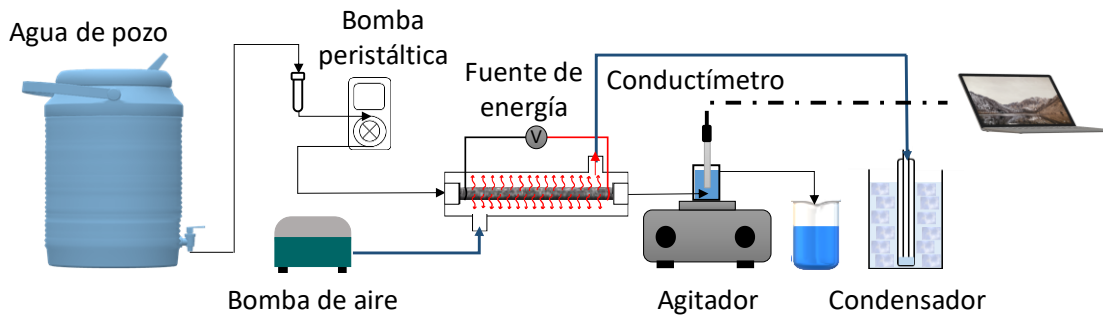


Figura 6.8. Módulo experimental para el proceso continuo de destilación por membrana mediante calentamiento directo de agua de pozo.

El volumen de agua recogido en el condensador permitió calcular la producción de agua limpia y el rechazo de sólidos (Ecuación 6.3). Los resultados se pueden observar en la Tabla 6.4. Luego de atravesar el proceso continuo de destilación por membrana, la conductividad del agua decreció de 810 a $41 \mu S/cm$, lo que se traduce en un rechazo de sólidos de $94,9 \%$. La producción alcanzó un valor de $3,8 kg/(m^2 h)$, el cual se encuentra en el orden de magnitud de otros contactores de membrana utilizados para la desalinización mediante destilación por membrana por calentamiento directo (Dudchenko *et al.*, 2017; Shukla *et al.*, 2015).

Tabla 6.4. Producción de agua limpia y rechazo de sal mediante el proceso continuo de destilación por membrana a partir de agua de pozo.

Alimentación	Producción	Conductividad		Rechazo de soluto
	$\frac{kg}{m^2h}$	$\frac{\mu S}{cm}$		%
		Alimentación	Permeado	
Agua dura	3,8	810	41	94,9

De esta manera, se demostró que este proceso continuo de destilación por membrana permite reducir efectivamente la salinidad presente en aguas duras empleando la membrana electroactiva derivada de residuos de biomasa. Una de las principales ventajas de este tipo de procesos frente al discontinuo es evitar el precalentamiento de la solución de alimentación. También es posible aumentar la producción mediante la modificación del sistema de recolección de agua con el fin de evitar las pérdidas de vapor originadas por la condensación de agua durante su transporte al condensador. Además, es factible optimizar el proceso y el diseño de la membrana para mejorar el rechazo de sal. Disminuir el caudal de alimentación incrementaría el tiempo de residencia de la solución durante su paso por la membrana, lo cual permitiría mejorar el calentamiento y aumentar la temperatura de la solución (reducir la relación volumen de solución/área de contacto). Por otro lado, es posible recircular el agua de salida del sistema con el fin de lograr un sistema de destilación por membrana de paso múltiple.

6.8. Conclusiones del capítulo

Los tubos de carbón obtenidos a partir de residuos de biomasa pueden ser utilizados como contactores de membrana electroactivos para la recuperación de agua limpia a partir de salmuera. Los mismos presentan valores de conductividad eléctrica en el orden de ~100 a ~350 S/cm, lo cual permite la vaporización de agua mediante efecto Joule y la simultánea permeación del vapor hacia el interior de la membrana mediante un gas de arrastre. Además, el material carbonoso tubular presenta una conductividad térmica de 0,091 W/(m K), la cual favorece la eficiencia térmica del proceso de destilación por

membrana. Por otro lado, aunque el proceso no se encuentra optimizado en relación a su operatividad, la producción de agua fresca alcanzó valores cercanos a $\sim 7,0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ y rechazos de soluto superiores a 99,4 % para el proceso discontinuo, los cuales son comparables a otras membranas electroactivas.

Se demostró la posibilidad de utilizar estos contactores de biocarbón en procesos continuos de destilación por membrana, evitando el calentamiento externo de la alimentación y facilitando el control de la temperatura del material. Al llevar a cabo el este proceso continuo empleando agua de pozo como alimentación, se logró una producción de agua de $3,8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ y un rechazo de sal $\sim 95\%$. Posteriores optimizaciones en el diseño del material y del proceso permitirán incrementar la producción de agua limpia.

Finalmente, estos tubos electroactivos de biocarbón pueden ser utilizados como agentes de separación en la recuperación de agua limpia de una amplia variedad de corrientes residuales con diferentes concentraciones de sólidos disueltos en base a su geometría y simplicidad de escalamiento.

6.9. Referencias

- Agbaje, T. A.; Al-Gharabli, S.; Mavukkandy, M. O.; Kujawa, J.; Arafat, H. A. PVDF/magnetite blend membranes for enhanced flux and salt rejection in membrane distillation. *Desalination* 2018, 436, 69–80.
- Ahmed, F. E.; Lalia, B. S.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. Alternative heating techniques in membrane distillation: A review. *Desalination* 2020, 496, 114713.
- Ahmed, F. E.; Lalia, B. S.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. Enhanced performance of direct contact membrane distillation via selected electrothermal heating of membrane surface. *Journal of membrane science* 2020, 610, 118224.
- Araoz, M. E.; Marcial, A. F.; Trejo Gonzalez, J. A.; Avila, A. M. Renewable and Electroactive Biomass-Derived Tubes for CO₂ Capture in Agroindustrial Processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9 (23), 7759–7768.
- Ashoor, B. B.; Mansour, S.; Giwa, A.; Dufour, V.; Hasan, S. W. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review. *Desalination* 2016, 398, 222-246.

- Christie, K. S.; Horseman, T.; Lin, S. Energy efficiency of membrane distillation: Simplified analysis, heat recovery, and the use of waste-heat. *Environment International* 2020, 138, 105588.
- Deshmukh, A.; Boo, C.; Karanikola, V.; Lin, S.; Straub, A. P.; Tong, T.; Warsinger, D. M.; Elimelech, M. Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges. *Energy & Environmental Science* 2018, 11 (5), 1177–1196.
- Dudchenko, A. V.; Chen, C.; Cardenas, A.; Rolf, J.; Jassby, D. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes. *Nature Nanotechnology* 2017, 12, 557–563.
- Dumée, L.; Campbell, J. L.; Sears, K.; Schütz, J.; Finn, N.; Duke, M.; Gray, S. The impact of hydrophobic coating on the performance of carbon nanotube bucky-paper membranes in membrane distillation. *Desalination* 2011, 283, 64–67.
- Duong, H. C.; Álvarez, I. R.; Nguyen, T. V.; Nghiem, L. D. Membrane distillation to regenerate different liquid desiccant solutions for air conditioning. *Desalination* 2018, 443, 137–142.
- Eykens, L.; De Sitter, K.; Dotremont, C.; Pinoy, L.; Van der Bruggen, B. How to optimize the membrane properties for membrane distillation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55 (35), 9333–9343.
- Fang, Q.; Li, T.; Lin, H.; Jiang, R.; Liu, F. Highly efficient solar steam generation from activated carbon fiber cloth with matching water supply and durable fouling resistance. *ACS Applied Energy Materials* 2019, 2 (6), 4354–4361.
- Floros, I. N.; Kouvelos, E. P.; Pilatos, G. I.; Hadjigeorgiou, E. P.; Gotzias, A. D.; Favvas, E. P.; Sapalidis, A. A. Enhancement of Flux Performance in PTFE Membranes for Direct Contact Membrane Distillation. *Polymers* 2020, 12 (2), 345.
- Fritzmann, C.; Löwenberg, J.; Wintgens, T.; Melin, T. State of the art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 2007, 216, 1–76.
- Hou, D.; Li, T.; Chen, X.; He, S.; Dai, J.; Mofid, S. A.; et al. Hydrophobic nanostructured wood membrane for thermally efficient distillation. *Science Advances* 2019, 5, eaaw3203.
- Jana, P.; Fierro, V.; Celzard, A. Sucrose-based carbon foams with enhanced thermal conductivity. *Industrial Crops and Products* 2016, 89, 498–506.

- Jana, P.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Thermal conductivity improvement of composite carbon foams based on tannin-based disordered carbon matrix and graphite fillers. *Materials & Design* 2015, 83, 635–643.
- Khayet, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2011, 164, 56–88.
- Li, K.; Liu, H.; Zhang, Y.; Hou, D.; Zhang, Y.; Wang, J. Electrothermal hollow fiber membrane for convenient heat management in Joule vacuum membrane distillation. *Chemical Engineering Journal* 2022, 443, 136521.
- Li, Z.; Liu, Y.; Yan, J.; Wang, K.; Xie, B.; Hu, Y.; Kang, W.; Cheng, B. Electrospun polyvinylidene fluoride/fluorinated acrylate copolymer tree-like nanofiber membrane with high flux and salt rejection ratio for direct contact membrane distillation. *Desalination* 2019, 466, 68–76.
- Liu, G.; Chen, T.; Xu, J.; Yao, G.; Xie, J.; Cheng, Y.; Miao, Z.; Wang, K. Salt-Rejecting Solar Interfacial Evaporation. *Cell Reports Physical Science* 2021, 2 (1), 100310.
- Montes, P.; Trejo González, J. A.; Aráoz, M. E.; Iglesias, G. L.; Trujillo, R. M.; Madrid, E. R.; Avila, A. M. Renewable carbon-based materials for enhanced ion concentration polarization in sustainable separation devices. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8, 104001.
- Ravi, J.; Othman, M. H. D.; Matsuura, T.; Ro'il Bilad, M.; Elbadawy, T.H.; Aziz, F.; Ismail, A.F.; Rahman, M. A.; Jaafar, J. Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review. *Desalination* 2020, 490, 114530.
- Santoro, S.; Estay, H.; Avci, A. H.; Pugliese, L.; Ruby-Figueroa, R.; Garcia, A.; Aquino, M.; Nasirov, S.; Straface, S.; Curcio, E. Membrane technology for a sustainable copper mining industry: The Chilean paradigm. *Cleaner Engineering and Technology* 2021, 2, 100091.
- Shaffer, D. L.; Arias Chavez, L. H.; Ben-Sasson, M.; Romero-Vargas Castrillón, S.; Yip, N. Y.; Elimelech, M. Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: drivers, technologies, and future directions. *Environmental Science & Technology* 2013, 47 (17), 9569–9583.
- Shukla, S.; Benes, N. E.; Vankelecom, I.; Méricq, J. P.; Belleville, M. P.; Hengl, N.; Sanchez Marcano, J. Sweep gas membrane distillation in a membrane contactor with metallic hollow-fibers. *Journal of Membrane Science* 2015, 493, 167–178.

- Subrahmanya, T. M.; Widakdo, J.; Austria, H. F. M.; Hung, W. S.; Kurkuri, M. D.; Wang, C. F.; Lai, J. Y. Flow-through in-situ evaporation membrane enabled self-heated membrane distillation for efficient desalination of hypersaline water. *Chemical Engineering Journal* 2023, 452, 139170.
- Sun, M.; Wang, X.; Winter, L. R.; Zhao, Y.; Ma, W.; Hedtke, T.; Elimelech, M. Electrified membranes for water treatment applications. *ACS ES&T Engineering Journal* 2021, 1 (4), 725–752.^a
- Sun, Y.; Zhao, Z.; Zhao, G.; Wang, L.; Jia, D.; Yang, Y.; Liu, X.; Wang, X.; Qiu, J. High performance carbonized corncob-based 3D solar vapor steam generator enhanced by environmental energy. *Carbon* 2021, 179, 337–347.^b
- Tang, L., Iddya, A., Zhu, X., Dudchenko, A. V., Duan, W., Turchi, C., Vanneste J., Cath T. Y. Jassby, D. Enhanced flux and electrochemical cleaning of silicate scaling on carbon nanotube-coated membrane distillation membranes treating geothermal brines. *ACS applied materials & interfaces* 2017, 9(44), 38594-38605.
- Tran, Q. K.; Schwabe, K. A.; Jassby, D. Wastewater reuse for agriculture: Development of a regional water reuse decision-support model (RWRM) for cost-effective irrigation sources. *Environmental Science & Technology* 2016, 50 (17), 9390–9399.
- Trejo González, J. A.; Araoz, M. E.; Herrera, J. P.; Avila, A. M. Scalable and renewable electromembrane contactors for freshwater recovery through membrane distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2022, 61, 5493–5501.
- Vanneste, J.; Bush, J. A.; Hickenbottom, K. L.; Marks, C. A.; Jassby, D.; Turchi, C. S.; Cath, T. Y. Novel thermal efficiency-based model for determination of thermal conductivity of membrane distillation membranes. *Journal of Membrane Science* 2018, 548, 298–308.
- Wang, P.; Chung, T. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *Journal of Membrane Science* 2015, 474, 39–56.
- Zhang, Q.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Ye, Q.; Cai, Q.; Wu, X. Improving seawater desalination efficiency by solar driven interfacial evaporation based on biochar evaporator of *Nannochloropsis oculata* residue. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9, 105787.

- Zhu, X.; Jassby, D. Electroactive membranes for water treatment: Enhanced treatment functionalities, energy considerations, and future challenges. *Accounts of Chemical Research Journal* 2019, 52 (5), 1177–1186.
- Zuo, J.; Bonyadi, S.; Chung, T. S. Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 2016, 497, 239–247.

CAPÍTULO 7

- Conclusiones y proyecciones -

Resumen gráfico*



* Figura reproducida de Avila y Araoz (2023) con permiso, de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Parte de este capítulo fue publicada en la revista Ind. Eng. Chem. Res. ACS (Avila, A. M., Araoz, M. E. Merging Renewable Carbon-Based Materials and Emerging Separation Concepts to Attain Relevant Purification Applications in a Circular Economy. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(12), 4793-4799). Se reproduce con permiso de acuerdo a las políticas de *copyright*.

Conclusiones y proyecciones

7.1. Conclusiones

En la presente tesis se prepararon y desarrollaron materiales adsorbentes carbonosos de geometría tubular derivados de recursos renovables como son los residuos de biomasa. En particular, se empleó como materia prima residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar. Estos tubos de biocarbón tienen como característica distintiva sus propiedades eléctricas. Se estudió su aplicación en conceptos de separación emergentes en fluidos gaseosos y líquidos.

Se demostró que estos materiales pueden integrar diferentes ciclos de adsorción, como son los ciclos VSA (*Vacuum Swing Adsorption*), ESA (*Electric Swing Adsorption*) o VESA (*Vacuum-Electric Swing Adsorption*) en procesos de separación de CO₂, debido a su capacidad de adsorción de CO₂ y al calentamiento directo por efecto Joule. Las propiedades electrotérmicas de los tubos fueron utilizadas para acelerar la etapa de desorción para la separación del CO₂. Esto resulta de interés para la eficiencia en términos de la transferencia de calor y la desorción de las especies químicas a recuperar. Se demostró el funcionamiento y dinámica de los ciclos ESA en base al monitoreo continuo de la composición y la temperatura. Se demostró que los tubos de biocarbón pueden combinarse con adsorbentes específicos de alta selectividad al incorporarse como relleno en su interior generando así nuevos adsorbentes estructurados híbridos.

Se estudió también la posibilidad de reutilizar el CO₂ en otros procesos, como ser el enriquecimiento de la atmósfera interior de invernaderos y cámaras de crecimiento. Los ciclos ESA demostraron dinámicas adecuadas de composición y temperatura para el suplemento de CO₂ alimentando el sistema con mezclas gaseosas de baja concentración de CO₂ provenientes de la agroindustria. Se alcanzaron temperaturas lo suficientemente altas para lograr ciclos ESA con tiempos relativamente cortos. Se llevó a cabo el diseño conceptual de un proceso para el enriquecimiento y control de CO₂ presente en atmósferas interiores de invernaderos mediante ciclos ESA. El ciclo ESA propuesto en este trabajo consiste en una alternativa lo suficientemente versátil y flexible para adaptarse a las diferentes condiciones de mezclas gaseosas de alimentación. Al mismo tiempo, su aplicación ofrece las ventajas de: (i) permitir el almacenamiento del CO₂ y su correspondiente liberación a medida que sea requerido, (ii) purificar la corriente gaseosa original debido a la selectividad del adsorbente respecto al CO₂, y (iii) facilitar el control

operativo del dispositivo mediante el uso de herramientas electrónicas de control. Este resultado es de sumo interés en el camino hacia una economía circular, la cual requiere de la interdisciplinariedad en el desarrollo de aplicaciones que permitan la recirculación de materiales, componentes y/o desechos en otros procesos.

La geometría del material posibilita además la conformación de adsorbentes estructurados multitubulares que resultan beneficiosos para su escalamiento al permitir la generación de dispositivos de separación compactos. Se destaca también la posibilidad de utilizar recursos minerales de origen biológico disponibles a nivel local como agentes de separación. Los tubos de biocarbón demostraron estabilidad y resistencia en ciclos ESA en presencia de oxígeno y humedad.

Por otro lado, se demostró que los tubos electrotérmicos de biocarbón permiten el calentamiento de una fase fluida líquida *in situ*, lo cual posibilita una rápida evaporación de agua en procesos de destilación por membrana. Estos tubos pueden emplearse para el tratamiento de corrientes líquidas de alta concentración salina, habilitando el desarrollo de contactores de membrana de bajo costo. Más aun, su geometría hace factible su aplicación en procesos de destilación por membrana continuos. Específicamente en el proceso continuo de destilación por membrana con efecto Joule se evita el precalentamiento de la solución de alimentación. Además, el sistema continuo permite alcanzar mayor producción de agua limpia y facilita la operación del proceso.

Los tubos de biocarbón estudiados en esta tesis demostraron ser materiales lo suficientemente flexibles y versátiles para su aplicación en conceptos de separación emergentes con requerimientos de purificación específicos. Sus propiedades eléctricas permiten su aplicación en procesos de separación electrotérmicos y en nuevos procesos basados en electromembranas.

7.2. Proyecciones

El avance en la circularidad en la economía requiere de nuevas aplicaciones en procesos de separación. El empleo de materiales de bajo costo, como los carbones derivados de biomasa, permite cubrir las necesidades específicas que se presentan en la purificación de agua y corrientes gaseosas. En base a una materia prima de alta disponibilidad a nivel local, los tubos electroactivos fabricados representan una oportunidad para numerosas aplicaciones tecnológicas en procesos de separación y reacción. Estos materiales

carbonosos ofrecen métodos de preparación directa con costos reducidos y mínimo impacto ambiental.

Se espera que la transición hacia materiales más sustentables se acelere en los próximos años. Consecuentemente, es factible una expansión en el uso del biocarbón en conjunto con el desarrollo de procesos de separación novedosos y sustentables. Este material posee un potencial económico en crecimiento como material tecnológico en las regiones agroindustriales más productivas alrededor del mundo. Sus aplicaciones pueden expandirse aún más con funcionalizaciones y postratamientos adecuados de la mano del diseño de procesos. Por ejemplo, es posible ampliar las aplicaciones de los materiales carbonosos electroactivos como así también de los ciclos ESA en la purificación de biogás y la separación de compuestos volátiles o vapores orgánicos. Es factible, además, el desarrollo de un nuevo campo de investigación asociado a procesos novedosos de separación en base a electromembranas de bajo costo con fácil escalamiento.

Se abre la puerta, entonces, al uso del biocarbón como material tecnológico que va más allá del uso común en la industria como “carbón activado”. De esta manera es posible la creación de un nuevo mercado que implique el diseño y la manufactura de materiales renovables a base de biocarbón con el aporte de la ingeniería y la ciencia de los materiales que requieran sus diferentes aplicaciones.

ANEXO A

A.1. Estudio del efecto Joule en tubos de biocarbón

En la Figura A1 se observa la temperatura alcanzada por tres tubos de biocarbón de diferente longitud al incrementar el voltaje aplicado entre sus extremos.

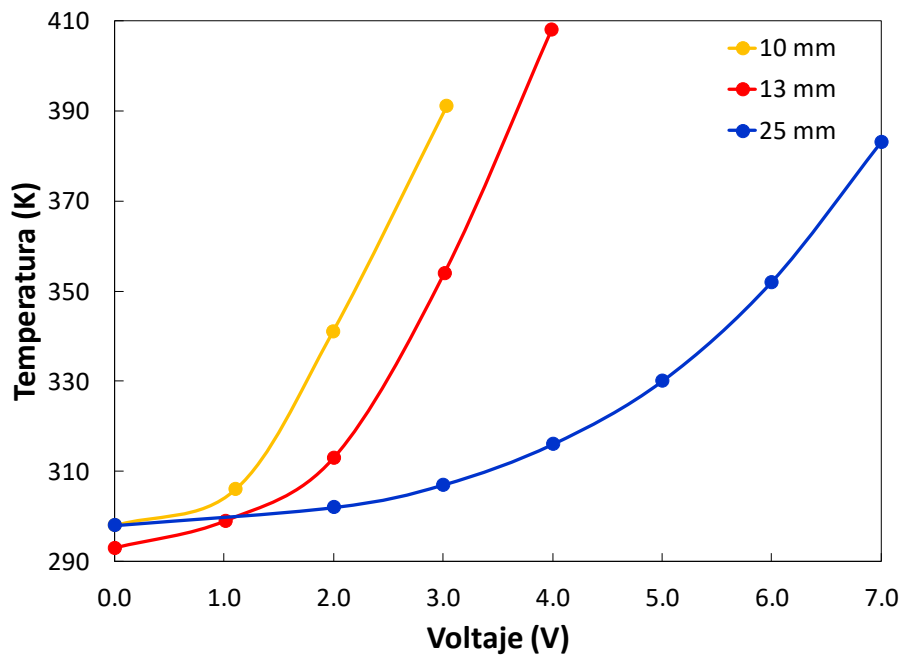


Figura A1. Temperatura alcanzada por tubos de biocarbón de diferente longitud al incrementar el voltaje aplicado.

Las Tablas A1, A2 y A3 muestran la conductividad eléctrica evaluada en los tubos de biocarbón de diferentes longitudes: 10, 13 y 25 mm.

Tabla A1. Voltaje aplicado, temperatura y conductividad eléctrica evaluada en el tubo de biocarbón de 10 mm.

Voltaje	Temperatura	Conductividad
V	K	$\frac{S}{m}$
0,0	298	64,9
1,1	306	90,6
2,0	341	187,9
3,0	391	207,7

Tabla A2. Voltaje aplicado, temperatura y conductividad eléctrica evaluada en el tubo de biocarbón de 13 mm.

Voltaje	Temperatura	Conductividad
V	K	$\frac{S}{m}$
0,0	293	139,9
1,0	299	271,5
2,0	313	225,2
3,0	354	234,3
4,0	408	255,3

Tabla A3. Voltaje aplicado, temperatura y conductividad eléctrica evaluada en el tubo de biocarbón de 25 mm.

Voltaje	Temperatura	Conductividad
V	K	$\frac{S}{m}$
0,0	298	66,3
2,0	302	145,9
3,0	307	168,0
4,0	316	179,0
5,0	330	212,2
6,0	352	269,7
7.0	383	342.9

El coeficiente de temperatura (α) se obtuvo mediante la expresión $\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = \alpha (T - T_0)$, la cual se graficó como $\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha T_0 + \alpha T$. Donde R es la resistencia, T la temperatura, R_0 es la resistencia a la temperatura de referencia T_0 y α el coeficiente de temperatura. La Figura A2 muestra la regresión lineal para un tubo de biocarbón de 38 mm, donde la pendiente representa el valor del coeficiente de temperatura ($\alpha = -3,1 \times 10^{-3} K^{-1}$).

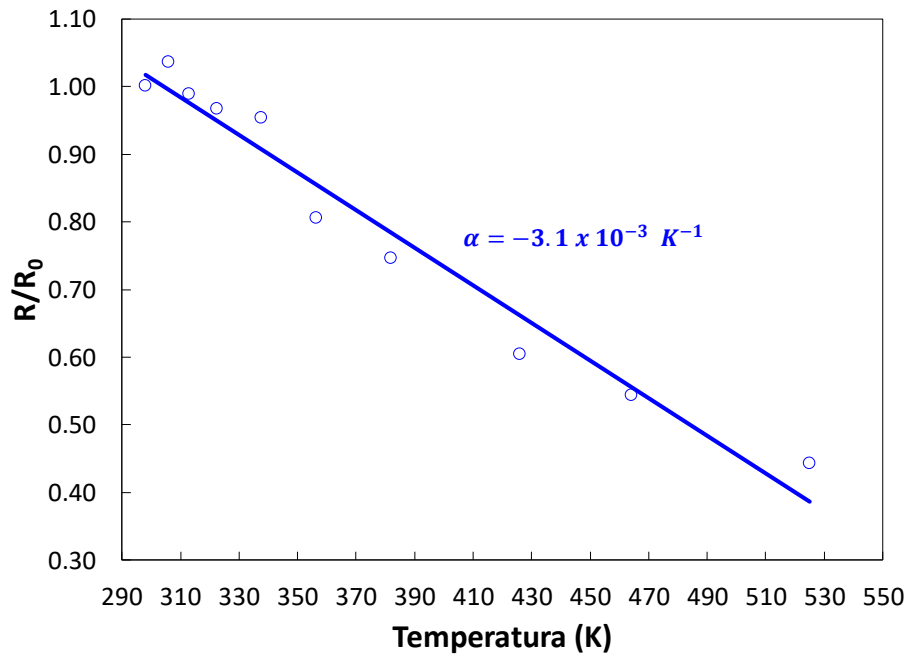


Figura A2. Coeficiente de temperatura para el tubo de biocarbón de 38 mm de longitud.

A.2. Parámetros de las isothermas de adsorción del CO₂ y N₂ puro en el tubo de biocarbón

Se encontraron los valores de los parámetros de las isothermas de adsorción correspondientes al modelo de Langmuir (Ecuación A.1) para componentes puros a partir de las capacidades de adsorción de CO₂ y N₂ puros medidas (Sección 3.4). La Tabla A4 muestra los parámetros del modelo para las isothermas de CO₂ y N₂ en el tubo de biocarbón a 308 y 348 K.

$$q_i^* = q_{sb,i} \frac{b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (\text{A.1})$$

Tabla A4. Parámetros del modelo para las isotermas de CO₂ y N₂ en el tubo de biocarbón a 308 y 348 K.

Temperatura	Componente	q_{sb}	$b_i \cdot 10^{-2}$
K		mol/kg	$1/kPa$
308	CO ₂	1,86	1,92
	N ₂	0,54	0,48
348	CO ₂	1,64	0,82
	N ₂	0,25	0,42

A.3. Adsorción y desorción con calentamiento directo: efecto del caudal

La Figura A4 muestra de manera conjunta los experimentos consecutivos de adsorción/desorción a temperatura ambiente y adsorción/desorción por calentamiento directo para dos caudales diferentes: 30 y 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) tanto para el gas de alimentación como para el gas de purga. Se puede observar un pico más alto en la fracción molar de CO₂ durante la etapa de desorción por calentamiento directo trabajando a un caudal menor de alimentación y purga.

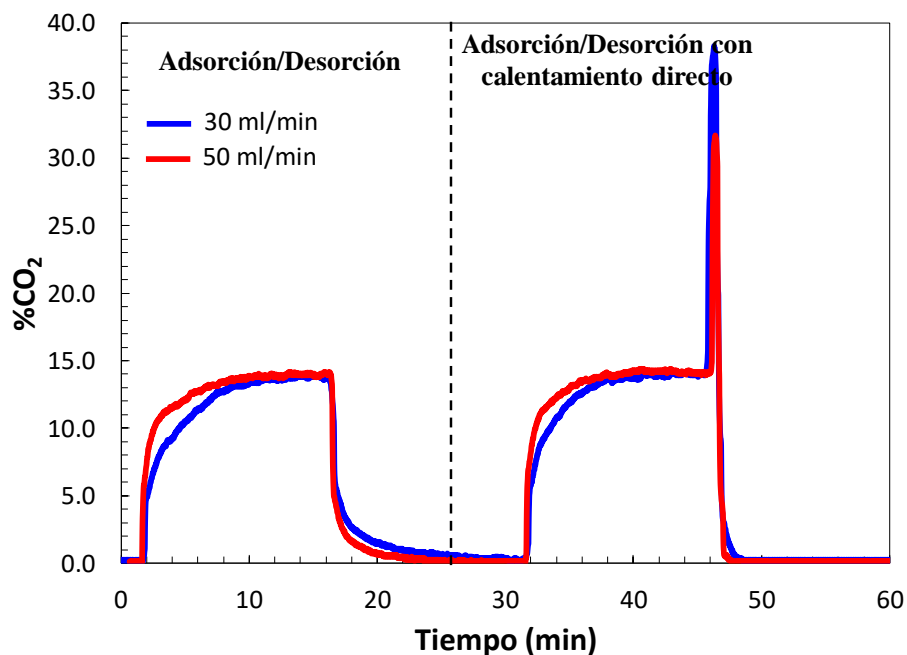


Figura A4. Ciclos de adsorción a diferentes caudales de gas: 30 y 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K). Material adsorbente: tubos de biocarbón rellenos con zeolita 13X,.

A.4. Adsorción y desorción con calentamiento directo: efecto del gas de purga durante el calentamiento

La Figura A5 muestra un ciclo de adsorción y desorción con calentamiento directo donde la válvula que regula el gas de purga se cierra durante el calentamiento del adsorbente. Una vez que el material alcanza la temperatura máxima (458 K), comienza a circular un caudal de 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K) de N₂ puro para purgar la columna. Se puede observar un pico mayor en la fracción molar de CO₂ en la fase gaseosa al compararse con el ciclo análogo donde circula el gas de purga durante el calentamiento y desorción del CO₂.

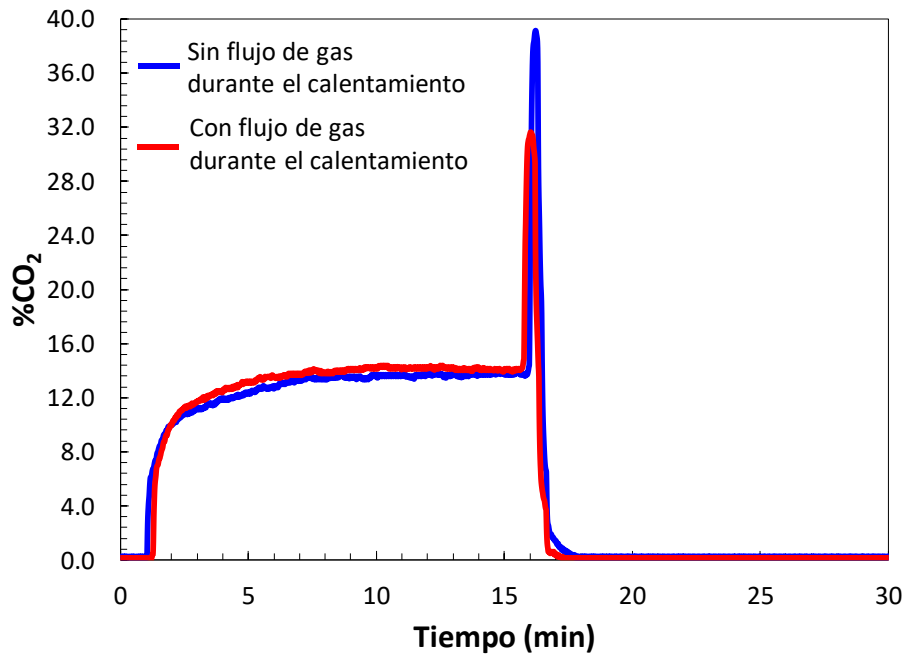


Figura A5. Ciclos consecutivos de adsorción/desorción con calentamiento directo comparando el efecto de eliminar el caudal de purga durante el calentamiento del material adsorbente. Caudal de alimentación: 50 mL/min (101,3 kPa; 298 K). Adsorbente: tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X.

A.5. Estimación de los parámetros de las isothermas de adsorción para la mezcla gaseosa de CO₂/N₂

La capacidad de equilibrio de adsorción para la mezcla gaseosa se describió mediante el modelo extendido de Langmuir (Ecuaciones A.2 y A.3).

$$q_i^* = q_{sb,i} \frac{b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i} \quad (\text{A.2})$$

$$b_i = b_i^0 e^{-\frac{\Delta U_i}{RT}} \quad (\text{A.3})$$

La Tabla A5 muestra los parámetros del modelo obtenidos mediante una regresión no lineal del conjunto de capacidades de adsorción de CO₂ y N₂ puros medidos a diferentes temperaturas (Sección 3.4).

Tabla A5. Parámetros del modelo extendido de Langmuir para el tubo de biocarbón,

Componente	q_{sb} <i>mol/kg</i>	ΔU_i <i>kJ/mol</i>	$b_i^0, 10^{-5}$ <i>1/kPa</i>
CO ₂	1,84	20,70	1,55
N ₂	0,67	20,36	0,33

Los datos de equilibrio para el tubo de biocarbón relleno con zeolita 13X se estimaron individualmente para cada material teniendo en cuenta la proporción de masa correspondiente (80% tubo de biocarbón, 20% zeolita 13X). Los parámetros del equilibrio de la zeolita 13X (Zeochem) se obtuvieron de Wilkins y Rajendran (2019).

A.6. Cálculo de las isobaras de adsorción para la mezcla gaseosa de CO₂/N₂

Las isobaras de adsorción de la Figura 3.7.a se estimaron mediante las Ecuaciones A.2 y A.3 junto a los parámetros de la Tabla A5 para un rango de temperaturas entre 293 y 473 K. La presión total del sistema fue 101,3 kPa,

A.7. Balances de masa para el ciclo VSA

El cálculo se realizó en base al modelo reportado por Balashankar *et al.* (2019) donde se asumen condiciones isotérmicas para todo el proceso.

A.7.1. Despresurización y extracción: esta etapa se dividió en 1000 intervalos ($j = 1, 2, \dots, n$). Las Ecuaciones A.4 y A.5 representan el balance diferencial de moles totales y el balance diferencial de moles de CO₂ en la etapa de despresurización expresado en mol/m³_{lecho}.

$$dN = \langle N_{out} \rangle_j = dq_{total}^* \rho(1 - \varepsilon_b) + \frac{V \varepsilon_t}{RT} dP \quad (A.4)$$

$$dN_{CO_2} = \langle y_{CO_2} N_{out} \rangle_j = dq_{CO_2}^* \rho(1 - \varepsilon_b) + \frac{V \varepsilon_t}{RT} d(y_{CO_2} P) \quad (A.5)$$

donde: $\langle N_{out} \rangle_j$: moles totales por m^3 de lecho que eluyen de la columna durante el intervalo j ; ρ : densidad del material adsorbente; ε_b : porosidad del lecho; V : volumen de la columna; ε_t : porosidad total del lecho; R : constante universal de los gases; T : temperatura; P : presión; y_{CO_2} : fracción molar de CO_2 en el intervalo j .

A.7.2. *Presurización*: las Ecuaciones A.6 y A.7 representan los balances molares total y de CO_2 respectivamente para esta etapa. Mediante la resolución de este sistema de ecuaciones, fue posible calcular los moles requeridos para presurizar la columna hasta alcanzar la presión atmosférica (N_{press}) y la fracción de CO_2 resultante ($y_{CO_2}^\delta$).

$$N_{press} = N_{total}^\delta - N_{total}^\gamma \quad (A.6)$$

$$y_{CO_2}^\delta N_{press} = N_{CO_2}^\delta - N_{CO_2}^\gamma \quad (A.7)$$

donde N_i son los moles totales de la especie i por m^3 de lecho (Ecuación A.8).

$$N_i = q_i^* \rho (1 - \varepsilon_b) + y_i \frac{P V \varepsilon_t}{R T} \quad (A.8)$$

A.7.3. *Adsorción*: las Ecuaciones A.9 y A.10 representan los balances molares total y de CO_2 para la etapa de adsorción. A partir de estas dos ecuaciones, es posible determinar los moles totales que se alimentaron en el ciclo (N_{feed}) y los moles totales de la corriente de producto liviano (N_{out}).

$$N_{feed} - N_{out} = N_{total}^\alpha - N_{total}^\delta \quad (A.9)$$

$$y_{CO_2}^0 N_{feed} - y_{CO_2}^\delta N_{out} = N_{CO_2}^\alpha - N_{CO_2}^\delta \quad (A.10)$$

donde $y_{CO_2}^0$ es la composición de CO_2 en la corriente de alimentación.

A.8. Balances de masa para el ciclo ESA

A.8.1. *Calentamiento y desorción*: la etapa de calentamiento y desorción se dividió en 32 intervalos ($j = 1, 2, \dots, n$). Las Ecuaciones A.11 y A.12 representan los balances diferenciales total y del componente respectivamente,

$$dN = \langle N_{out} \rangle_j = dq_{total}^* \rho (1 - \varepsilon_b) + \frac{V \varepsilon_t P}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (A.11)$$

$$dN_{CO_2} = \langle y_{CO_2} N_{out} \rangle_j = dq_{CO_2}^* \rho (1 - \varepsilon_b) + \frac{V \varepsilon_t P}{R} d\left(\frac{y_{CO_2}}{T}\right) \quad (A.12)$$

A.9. Referencias

- Wilkins, N. S.; Rajendran, A. Measurement of competitive CO₂ and N₂ adsorption on Zeolite 13X for post-combustion CO₂ capture. *Adsorption* 2019, 25(2), 115-133.
- Subramanian Balashankar, V.; Rajagopalan, A. K.; De Pauw, R.; Avila, A. M.; Rajendran, A. Analysis of a batch adsorber analogue for rapid screening of adsorbents for postcombustion CO₂ capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58(8), 3314-3328.

ANEXO B

B.1. Parámetros de las isothermas de adsorción del modelo extendido de Langmuir

El modelo extendido de Langmuir descrito en la Sección 4.5 del Capítulo 4 es:

$$q_{CO_2}^* = 2,2 \frac{mol}{kg} \frac{b_{CO_2} P_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} P_{CO_2} + b_{N_2} P_{N_2}} \quad (B.1)$$

$$b_{CO_2} = 1,7 \cdot 10^{-5} \frac{1}{kPa} e^{-\frac{18,4 \frac{kJ}{mol}}{RT}} \quad (B.2)$$

$$b_N = 1,2 \cdot 10^{-5} \frac{1}{kPa} e^{-\frac{5,4 \frac{kJ}{mol}}{RT}} \quad (B.3)$$

donde: $q_{CO_2}^*$ es la capacidad de adsorción de equilibrio de CO_2 estimada (mol/kg); b_i la constante de equilibrio del componente i (1/kPa); P_i la presión parcial del componente i (kPa).

B.2. Perfil de desorción de CO_2

La Figura B.1 muestra la concentración de CO_2 en la corriente a la salida de la columna durante el proceso de desorción para la mezcla gaseosa de alimentación de CO_2 (1,0%)/ N_2 a 298, 333, 373 y 473 K.

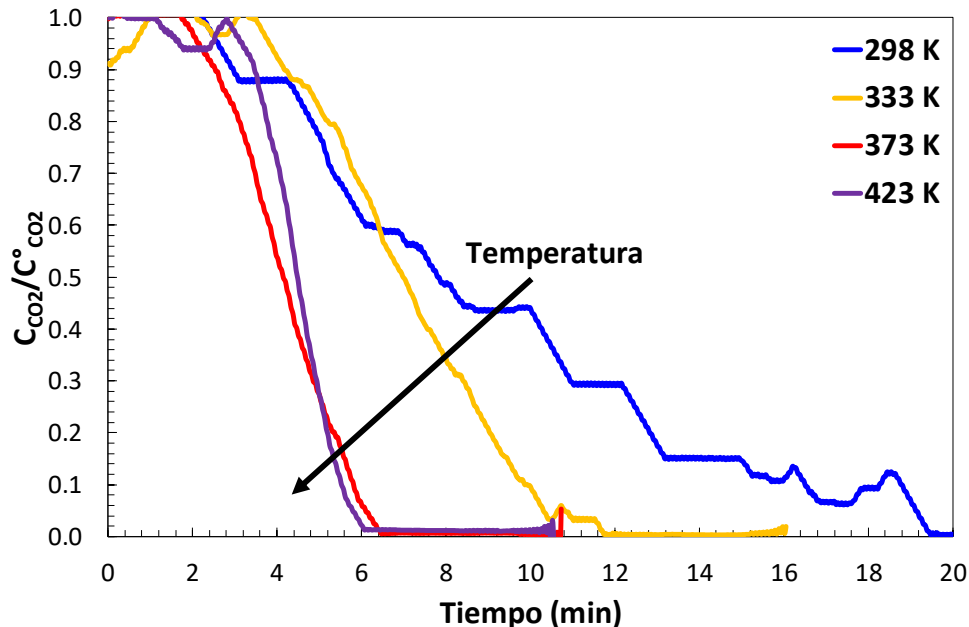


Figura B.1. Perfiles de desorción de CO_2 a 298, 333, 373 y 423 K. Material adsorbente inicialmente en equilibrio con la mezcla gaseosa de CO_2 (1,0%)/ N_2 .

B.3. Cálculo de la fracción molar de CO₂ en la fase gaseosa enriquecida

La fracción molar de CO₂ de la fase enriquecida se calculó en base al balance de materia de la etapa de desorción ($\beta \rightarrow \gamma$). Se asumió gas ideal y debido a la baja concentración de CO₂ en la corriente de alimentación, se asumió además que el flujo molar total a la salida de la columna fue constante.

$$\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt = F_{N_2}^{in} \int_0^t \frac{y_{CO_2}^{out}}{1 - y_{CO_2}^{out}} dt \quad (B.4)$$

donde: $F_{CO_2}^{out}$ es el flujo molar de CO₂ a la salida de la columna (mol/h); $F_{N_2}^{in}$ el flujo molar de alimentación de N₂ puro a la columna (mol/h); $y_{CO_2}^{out}$ la fracción molar de CO₂ a la salida de la columna (-).

Moles totales en la fase gaseosa:

$$Moles_{Tot} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (B.5)$$

donde: $Moles_{Tot}$ son los moles totales en la fase gaseosa (mol); P la presión total del sistema (Pa); V el volumen vacío de la columna (m³); R la constante de gas ideal (Pa m³/mol K); T la temperatura del sistema (K).

Fracción molar de CO₂ de la fase enriquecida:

$$y_{CO_2} = \frac{\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt}{Moles_{Tot}} \quad (B.6)$$

B.4. Evaluación del material híbrido en el ciclo ESA para el enriquecimiento de CO₂ en la atmósfera de un invernadero (detalles del cálculo de la Tabla 4.2)

El suplemento de 2,3 ppm/min de CO₂ significa que cada ciclo debe liberar 23,5 ppm de CO₂ por cada m³ de invernadero y el tiempo total de ciclo propuesto fue de 11 min (el cual incluye las etapas de adsorción y desorción) según lo mostrado en la Figura 4.6. Es decir, esto representa una demanda promedio de CO₂ de 1×10^{-3} moles de CO₂ por m³ de invernadero (Ecuación B.4) en cada ciclo ($N_{CO_2}^{enriched}$).

$$N_{CO_2}^{enriched} = \frac{P \cdot y_{CO_2} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{at} \cdot 25,3 \times 10^{-6} \frac{L_{CO_2}}{L_{GH}} \cdot 1 m_{GH}^3 / 10^{-3} L_{GH}}{0,082 \frac{\text{at} \cdot L}{\text{mol} \cdot K} \cdot 298 K} = 0,001 \frac{\text{moles}_{CO_2}}{\text{cycle} \cdot m_{GH}^3} \quad (\text{B.7})$$

donde GH: es el volumen de invernadero.

A partir de los moles de CO₂ liberados ($\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt$) durante las etapas de desorción y purga empleando el material adsorbente ($m_{ads} = 0,43 g$) estimados en base a la Ecuación B.4, se define además una capacidad de liberación de CO₂, la cual se estima por kg de adsorbente:

$$\psi_{CO_2} = \frac{\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt}{m_{ads}} \quad (\text{B.8})$$

donde: ψ_{CO_2} es la capacidad de suplemento de CO₂ (mol/kg); m_{ads} la masa de adsorbente (kg).

Esta capacidad se logra por ciclo, por lo que se requieren una serie de ciclos ESA consecutivos para mantener una fase enriquecida de CO₂ en la atmósfera de invernaderos. Finalmente, se evaluó la masa mínima de adsorbente (m_{ads}^{MIN}) necesaria para proveer a 1 m³ de invernadero de una concentración adecuada de CO₂:

$$m_{ads}^{MIN} = \frac{N_{CO_2}^{enriched}}{\psi_{CO_2}} \quad (\text{B.9})$$

B.5. Requerimiento energético del ciclo ESA

La energía que requerida por el ciclo ESA se puede estimar de la siguiente manera:

$$E_{in} = V^2 \int_0^t \frac{1}{R} dt \quad (\text{B.10})$$

Donde: V es el voltaje aplicado entre los extremos del material (V); R la resistencia del tubo adsorbente (Ω); t el tiempo de duración de la etapa de calentamiento (s).

La temperatura del material aumentó rápidamente durante los ~20 s de duración de la etapa de calentamiento. Al mismo tiempo, la resistencia del material se redujo. La resistencia del material tubular fue modelada en función de la variación de la temperatura según se observa en las Figuras 4.3.a y 4.3.b. Este resultado se combinó con el perfil de temperatura (temperatura en función del tiempo) obtenido durante la etapa de

calentamiento. La energía requerida resultó de $E_{in} = 174 \text{ J}$ aplicando un voltaje de 7,0 V durante 20 s. El requerimiento energético por masa de adsorbente (E_{total}) fue de $4,1 \times 10^5 \text{ J/kg}_{ads}$ (Ecuación B.11)

$$E_{total} = \frac{E_{in}}{m_{ads}} \quad (\text{B.11})$$

Donde: m_{ads} es la masa del adsorbente híbrido en el interior de la columna (kg).

Finalmente, la energía requerida por el ciclo ESA para el caso del suplemento de CO_2 en un invernadero de 1000 m^3 (E , Ecuación B.12) fue estimada considerando los parámetros calculados en la Tabla 4.2 (Sección 4.8, Capítulo 4): la masa mínima de adsorbente utilizada en cada ciclo (m_{ads}^{MIN}) y el número de ciclos por día (N_{ciclo}):

$$E = E_{total} \cdot m_{ads}^{MIN} \cdot 1000 \text{ m}^3 \cdot N_{ciclo} \quad (\text{B.12})$$

La energía consumida en el ciclo ESA por día en un invernadero de 1000 m^3 fue de $\sim 25 \text{ kWh/día}$, lo cual es equivalente al consumo energético diario de una bomba de agua de 1,5 HP.

ANEXO C

C.1. Estimación del requerimiento energético del ciclo ESA durante la etapa de electrificación

Debido a las características del adsorbente multitubular, la resistencia del material disminuye a medida que su temperatura aumenta. En la Tabla C1 se observan los valores estimados de la resistencia del adsorbente multitubular a cada escalón de temperatura. Estas resistencias se calcularon en base a la corriente que circuló por el material adsorbente estructurado cuando se aplican intervalos crecientes de voltaje aplicado. El cálculo se llevó a cabo de manera análoga a lo detallado en el Anexo B (Ecuación B.10), empleando el perfil del pico de temperatura obtenido durante la etapa de calentamiento. Teniendo en cuenta la masa del adsorbente multitubular, la energía específica resultó de $\sim 4,5 \times 10^5$ J/kg de adsorbente.

Tabla C1. Resistencia eléctrica del adsorbente multitubular a cada escalón de temperatura.

Voltaje [V]	Corriente eléctrica [A]	Resistencia eléctrica [Ohm]	Temperatura [K]
1,9	0,6	3,2	315
3,1	1,1	2,9	345
4,0	2,0	2,0	389
5,1	3,4	1,5	444

C.2. Medición del caudal volumétrico total a la salida de la columna durante la desorción electrotérmica

La Figura C.1.a muestra la variación de la temperatura y del caudal volumétrico a la salida de la columna durante la etapa de desorción por calentamiento directo para la mezcla gaseosa de alimentación de CO₂ (13,8%)/N₂, mientras que en la Figura C.1.b se observan los perfiles de la variación del caudal volumétrico total y de la fracción molar de CO₂ a la salida de la columna durante la misma etapa.

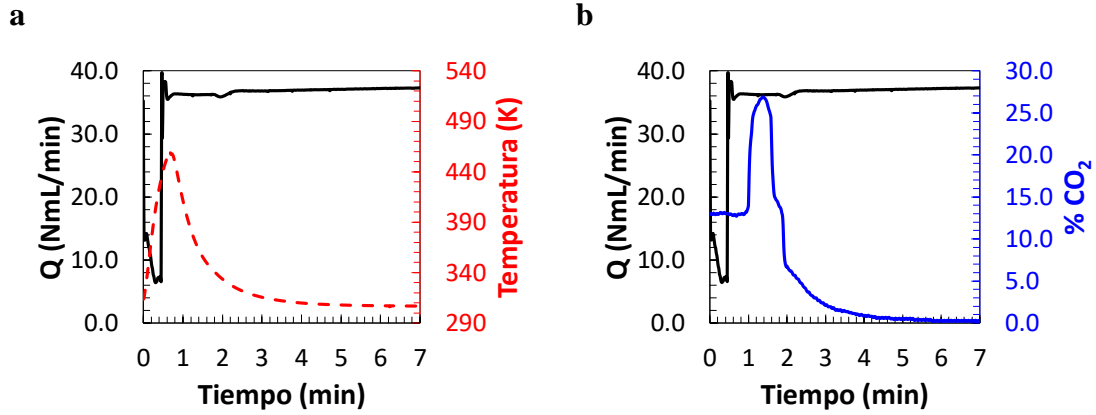


Figura C.1. Desorción por calentamiento directo. **a)** Perfiles de temperatura y caudal volumétrico a la salida de la columna. **b)** Perfiles de la fracción molar de CO₂ y del caudal volumétrico a la salida de la columna.

C.3. Parámetros de las isotermas de adsorción del modelo extendido de Langmuir

El modelo extendido de Langmuir descrito en la Sección 5.7.1 del Capítulo 5 es:

$$q_{CO_2}^* = 4,5 \frac{mol}{Kg} \frac{b_{CO_2} P_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} P_{CO_2} + b_{N_2} P_{N_2}} \quad (C.1)$$

$$b_{CO_2} = 4,5 \cdot 10^{-5} \frac{1}{kPa} e^{-\frac{11,6 \frac{kJ}{mol}}{RT}} \quad (C.2)$$

$$b_{N_2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{1}{kPa} e^{-\frac{7,4 \frac{kJ}{mol}}{RT}} \quad (C.3)$$

Donde: $q_{CO_2}^*$ es la capacidad de adsorción de equilibrio de CO₂ estimada (mol/kg); b_i la constante de equilibrio del componente i (1/kPa); P_i la presión parcial del componente i (kPa).

C.4. Cálculo de la fracción molar de CO₂ en la fase gaseosa enriquecida

La fracción molar de CO₂ de la fase enriquecida se calculó en base al balance de materia de la etapa de desorción ($\beta \rightarrow \gamma$). Se asumió gas ideal y debido a la baja concentración de CO₂ en la corriente de alimentación, se asumió además que el flujo molar total a la salida de la columna fue constante.

$$\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt = F_{N_2}^{in} \int_0^t \frac{y_{CO_2}^{out}}{1 - y_{CO_2}^{out}} dt \quad (C.4)$$

donde: $F_{CO_2}^{out}$ es el flujo molar de CO₂ a la salida de la columna (mol/h); $F_{N_2}^{in}$ el flujo molar de alimentación de N₂ puro a la columna (mol/h); $y_{CO_2}^{out}$ la fracción molar de CO₂ a la salida de la columna (-).

Moles totales en la fase gaseosa:

$$Moles_{Tot} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (C.5)$$

donde: $Moles_{Tot}$ son los moles totales en la fase gaseosa (mol); P la presión total del sistema (Pa); V el volumen vacío de la columna (m³); R la constante de gas ideal (Pa m³/mol K); T la temperatura del sistema (K).

Fracción molar de CO₂ de la fase enriquecida:

$$y_{CO_2} = \frac{\int_0^t F_{CO_2}^{out} dt}{Moles_{Tot}} \quad (6)$$

ANEXO D

D.1. Conductividades térmicas evaluadas en los materiales derivados de biomasa

Las conductividades térmicas evaluadas para la biomasa en polvo, el material tubular de biomasa y el elemento tubular de biocarbón se muestran en las Tablas D1, D2 y D3 respectivamente.

Tabla D1. Conductividad térmica evaluada en el polvo de biomasa.

Test #	Temperatura K	Conductividad térmica $\frac{W}{m K}$
1	304,6	0,084
2	305,5	0,084
3	303,0	0,080
4	302,7	0,080
5	303,3	0,081

Tabla D2. Conductividad térmica evaluada en tubo de biomasa luego de la extrusión.

Test #	Temperatura K	Conductividad térmica $\frac{W}{m K}$
1	300,8	0,120
2	299,9	0,108
3	301,1	0,129
4	299,8	0,110
5	300,7	0,117

Tabla D3. Conductividad térmica evaluada en el contactor de membrana de biocarbón.

Test #	Temperatura K	Conductividad térmica $\frac{W}{m K}$
1	298,0	0,090
2	298,2	0,089
3	298,6	0,089
4	299,0	0,091
5	299,3	0,094

D.2. NaCl cristalizado sobre el tubo de biocarbón impregnado con agua

La Figura D1 muestra la capa de NaCl cristalizado que se extiende por la superficie del tubo de biocarbón como se mencionó en la Sección 6.4.1.



Figura D1. a) Capa de NaCl cristalizado extendida sobre la superficie del tubo de biocarbón luego de 10 min de operación. b) + 5 min. c) + 5 min.

D.3. Experimentos de destilación por membrana

La Tabla D4 muestra el conjunto de resultados obtenidos en los experimentos de destilación por membrana para el tubo de biocarbón.

Tabla D4. Producción de agua limpia y rechazo de sal en los contactores de membrana de biocarbón.

Alimentación	Producción $\frac{kg}{m^2h}$	Conductividad $\frac{mS}{cm}$	Rechazo %	Permeabilidad $x10^{-9} \frac{mol}{m.Pa.s}$	
	Alimentación	Permeado			
NaCl 10g/L	6,8	12,0	0,068	99,4	2,1
NaCl 100g/L	3,2	102,8	0,167	99,8	0,7
NaCl 100g/L	1,8	102,3	0,460	99,6	0,4
NaCl 100g/L	4,3	99,4	0,500	99,5	1,0
NaCl 100g/L(*)	1,8	92,7	0,186	99,8	0,4
NaCl 100g/L(*)	1,9	89,0	0,161	99,8	0,4
NaCl 100g/L(*)	3,7	90,4	0,325	99,6	0,9

(*) Fuente de corriente alterna

Trabajos publicados en relación a esta tesis

Artículos publicados en revistas internacionales con revisión de pares

1. **Araoz, M. E.**; Madrid, R. E.; Avila, A. M. (2024). Electroactive tube arrays of diatomaceous silica-filled biocarbon for CO₂ separation through electric swing adsorption. *Sustainable Materials and Technologies*, e00995. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00995>
2. **Araoz, M. E.**; Madrid, R. E.; Avila, A. M. (2024). Enriching and controlling the CO₂ concentration level in indoor farming through electroactive 13X-filled biocarbon tubular elements. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (3), 112502. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112502>
3. Avila, A. M.; **Araoz, M. E.** (2023). Merging renewable carbon-based materials and emerging separation concepts to attain relevant purification applications in a circular economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(12), 4793-4799. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04517>
4. Trejo González, J. A.; **Araoz M. E.**; Herrera J. P.; Avila, A. M. (2022) Scalable and Renewable Electromembrane Contactors for Freshwater Recovery through Membrane Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (16), 5493-5501. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c05003>
5. **Aráoz, M. E.**; Marcial, A. F.; Trejo González, J. A.; Avila, A. M. (2021) Renewable and electroactive biomass-derived tubes for CO₂ capture in agro-industrial processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (23), 7759-7768. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00547>

Trabajos publicados en colaboración

Artículos publicados en revistas internacionales con revisión de pares

1. Montes, P.; Trejo González, J. A.; **Aráoz, M. E.**; Iglesias, G. L.; Trujillo, R. M.; Madrid, R. E.; Avila, A. M. (2020). Renewable carbon-based materials for enhanced ion concentration polarization in sustainable separation devices. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (4), 104001. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104001>

Publicaciones nacionales

1. Marcial, Adrián F.; **Aráoz, M. E.**; Avila, Adolfo M. “Separación CO₂/N₂: evaluación de materiales adsorbentes y diseño conceptual del ciclo de adsorción”. *Revista Investigaciones en Facultades de Ingeniería del NOA* (2020). Revista N°6. Pág. 597. ISSN: 1853-6662

Trabajos presentados en congresos y jornadas científicas

1. **Aráoz, M. E.**; Marcial, A. F.; Trejo González, J. A.; Avila, A. M. “Renewable and thermoelectric biocarbon tubes for CO₂ capture in adsorption cycles” 11th World Congress of Chemical Engineering. Buenos Aires. Junio 2023.
2. **Aráoz, M. E.**; Trejo González, J. A.; Heerera, J. P.; Avila, A. M. “Freshwater recovery through electroactive biocarbon membrane contactors” 11th World Congress of Chemical Engineering. Buenos Aires. Junio 2023.
3. **Aráoz, M. E.**; Marcial, A. F.; Trejo González, J. A.; Avila, A. M. “Tubos electroactivos de carbón renovable para la captura de CO₂ en ciclos de adsorción/desorción” XXII Congreso de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Argentina. San Miguel de Tucumán. 2021. Póster.
4. **Aráoz, M. E.**; Marcial, A. F.; Trejo González, J. A.; Avila, A. M. “Tubos electroactivos de carbón renovable para la captura de CO₂ en ciclos de adsorción/desorción” XXII Congreso de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Argentina. San Miguel de Tucumán. 2021. Póster.
5. **Aráoz, M. E.**; Marcial, A. F.; Avila, A. M. “Materiales carbonosos renovables para la captura de CO₂ y desorción por calentamiento directo por efecto Joule”. XXVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM. Chile 2020. Presentación oral.
6. **Aráoz, María E.**; Marcial, Adrián F.; Avila, Adolfo M. Desarrollo y evaluación de materiales carbonosos derivados de biomasa como agentes de separación para la captura de CO₂. XXVII Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM. Brasil. Sao Carlos. 2019. Póster. Trabajo premiado.
7. **Aráoz, María E.**; Marcial, Adrián F.; Avila, Adolfo M. Determinación de la capacidad de adsorción de CO₂ de materiales carbonosos derivados de residuos agrícolas de cosecha (RAC) de caña de azúcar. Argentina. San Miguel de Tucumán. 2019. Libro. Resumen. Jornada. XIV Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA.
8. Marcial, Adrián F.; **Aráoz, María E.**; Avila, Adolfo M. Caracterización de agentes de separación a partir de residuos agrícolas de cosecha (RAC): evaluación de la capacidad de adsorción de CO₂ por desorción en lecho fijo. Argentina. San Miguel de Tucumán. 2019. Libro resumen. Congreso. XXI Congreso Argentino De Fisicoquímica Y Química Inorgánica. Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica.
9. **Aráoz, María E.**; Marcial, Adrián F.; Avila, Adolfo M. Evaluación de agentes de separación a partir de residuos agrícolas de cosecha (RAC) para la captura de CO₂. Argentina. San Miguel de Tucumán. 2019. Encuentro. Encuentro Científico de Investigadores de la FaCET. Universidad Nacional de Tucumán. Póster premiado.