



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Biochar sostenible para el almacenamiento de hidrógeno

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Javier Guitart Sánchez

DIRECTORA: Rocío Maceiras Castro

CURSO ACADÉMICO: 2025-2026

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Biochar sostenible para el almacenamiento de hidrógeno

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_deVigo

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es obtener biochar sostenible a partir de posos de café mediante carbonización hidrotermal (HTC), caracterizarlo y evaluar su capacidad para el almacenamiento de hidrógeno, así como estudiar su agotamiento tras usos sucesivos. Para ello, el biochar obtenido se sometió a distintos tratamientos de activación e impregnación química con ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc (ZnCl_2) y ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), empleando diferentes concentraciones para cada uno de ellos. Se determinaron los rendimientos del proceso de obtención y de los tratamientos aplicados, y se caracterizaron el residuo inicial, el biochar y las muestras modificadas mediante densidad, porosidad, humedad, composición elemental y análisis BET.

El comportamiento frente al hidrógeno se evaluó mediante ensayos termogravimétricos en atmósfera controlada. Por un lado, se realizaron ensayos de almacenamiento para determinar la capacidad adsorbente de las muestras. Por otro, se llevaron a cabo ensayos de agotamiento para analizar la evolución de dicha capacidad tras varios usos consecutivos.

La muestra activada con cloruro de zinc 0,5 M presentó los mejores resultados, alcanzando una capacidad de adsorción de 51,22 mg/g. Además, tras 7 ciclos sucesivos de carga y descarga, la muestra solo perdió un 15,95 % de su capacidad de almacenamiento, confirmandose como la alternativa más favorable para el almacenamiento de hidrógeno.

PALABRAS CLAVE

Carbonización hidrotermal (HTC), Biochar, Impregnación, Activación, Adsorción de hidrógeno

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi tutora, Doña Rocío Maceiras Castro, por su orientación, dedicación y apoyo constante a lo largo de la realización de este Trabajo Fin de Grado. Su ayuda, sus consejos y su disponibilidad han sido fundamentales para poder desarrollar este trabajo con rigor y confianza.

También quiero dar las gracias a mi familia, por su esfuerzo, paciencia y apoyo incondicional durante todos estos años. Su confianza en mí y su ánimo en los momentos más difíciles han sido esenciales para poder llegar hasta aquí.

A mis amigos, gracias por acompañarme durante esta etapa, por su apoyo, su comprensión y por estar siempre presentes, tanto en los buenos momentos como en los más complicados.

Por último, quiero agradecer de manera muy especial a Sara, por su cariño y su apoyo constante. Su paciencia y compañía han sido esenciales durante esta etapa.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	4
Índice de Tablas.....	6
Índice de Ecuaciones	7
1 Introducción y objetivos	8
1.1 Introducción	8
1.2 Objetivos	9
2 Estado del arte	10
2.1 El hidrógeno como vector energético	10
2.1.1 El hidrógeno en el contexto de la transición energética	10
2.1.2 Problemas asociados al almacenamiento de hidrógeno	11
2.1.2.1 Limitaciones físicas del hidrógeno	12
2.1.2.2 Desafíos tecnológicos	12
2.1.2.3 Seguridad y riesgos operativos	13
2.1.2.4 Impacto económico e infraestructural	14
2.1.3 Métodos de almacenamiento de hidrógeno	15
2.1.3.1 Hidrógeno comprimido	16
2.1.3.2 Hidrógeno líquido.....	17
2.1.3.3 Hidrógeno en estado sólido	18
2.2 Almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos	19
2.2.1 Mecanismos de almacenamiento: adsorción física y adsorción química	19
2.2.1.1 Adsorción física (fisorción)	20
2.2.1.2 Adsorción química (quimisorción).....	20
2.2.1.3 Mecanismos intermedios y enfoques híbridos	21
2.2.2 Ventajas del almacenamiento de hidrógeno por adsorción	22
2.2.2.1 Seguridad operativa y mitigación de riesgos.....	22
2.2.2.2 Eficiencia energética y cinética de carga.....	22
2.2.2.3 Reversibilidad, estabilidad y vida útil del material	23
2.2.2.4 Sostenibilidad y valoración de residuos orgánicos.....	23
2.2.2.5 Optimización de la densidad volumétrica mediante monolitos.....	23
2.2.3 Clasificación de materiales sólidos para almacenamiento de hidrógeno.....	24
2.2.3.1 Materiales carbonosos y nanoestructuras de carbono	24
2.2.3.2 Zeolitas y materiales inorgánicos porosos.....	25
2.2.3.3 Estructuras metal-orgánicas (MOF)	25
2.2.3.4 Hidruros metálicos y complejos	25

2.2.3.5 Otros materiales o compuestos emergentes.....	25
2.2.4 Requisitos de los materiales sólidos	26
2.2.4.1 Rendimiento y almacenamiento	26
2.2.4.2 Condiciones de operación y estabilidad	26
2.2.4.3 Seguridad, coste e integración en sistemas reales	27
2.3 Materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno.....	28
2.3.1 Carbones activados	28
2.3.2 Grafeno y estructuras de carbono	29
2.3.3 Comparación de materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno.....	30
2.4 Activación del biochar para almacenamiento de hidrógeno	31
2.4.1 Biochar frente a materiales carbonosos avanzados.....	31
2.4.2 Métodos de activación del biochar	32
2.4.3 Activación del biochar enfocada al desarrollo de microporosidad.....	33
2.4.4 Activación del biochar enfocada al incremento del área superficial (BET)	33
2.4.5 Consideraciones finales y potencial del biochar activado	35
3 Desarrollo del TFG.....	36
3.1 Residuo empleado	36
3.1.1 Origen y disponibilidad del residuo.....	36
3.1.2 Tratamiento previo.....	37
3.2 Preparación del biochar.....	38
3.2.1 Obtención del biochar	38
3.3 Tratamientos del biochar.....	39
3.3.1 Activación del biochar	40
3.3.2 Impregnación química del biochar	41
3.4 Caracterización de los materiales.....	41
3.4.1 Densidad aparente.....	41
3.4.2 Porosidad	42
3.4.3 Contenido en humedad	43
3.4.4 Análisis inmediato	43
3.4.5 Análisis de composición elemental	44
3.4.6 Análisis BET.....	45
3.4.7 Rendimiento.....	46
3.4.7.1 Rendimiento del proceso de carbonización hidrotermal	46
3.4.7.2 Rendimiento de la activación/impregnación	47
3.4.8 Poder calorífico superior.....	47
3.4.9 Eficiencia energética.....	47

3.5 Análisis termogravimétrico	48
3.5.1 Adsorción de H ₂ en un ciclo	49
3.5.2 Ensayo de estabilidad cíclica	50
4 Resultados y discusión	52
4.1 Datos obtenidos.....	52
4.1.1 Producción de biochar	52
4.1.2 Rendimiento del biochar modificado.....	53
4.1.3 Densidad aparente, densidad real y porosidad.....	54
4.1.4 Análisis BET.....	56
4.1.4.1 Comparación residuo inicial con biochar	57
4.1.4.2 Tratamientos de activación.....	58
4.1.4.3 Tratamientos de impregnación	60
4.1.4.4 Tabla resumen BET.....	63
4.1.5 Análisis inmediato	63
4.1.6 Análisis de composición elemental, poder calorífico y eficiencia energética	65
4.2 Análisis termogravimétrico	66
4.2.1 Comparación residuo inicial con biochar	66
4.2.2 Comparación de HCl	68
4.2.3 Comparación de H ₂ C ₂ O ₄	69
4.2.4 Comparación de KOH	70
4.2.5 Comparación de ZnCl ₂	72
4.2.6 Comparación global de la capacidad adsorbida de hidrógeno.....	73
4.2.7 Ensayo de estabilidad cíclica	74
5 Conclusiones y líneas futuras	77
5.1 Conclusiones	77
5.2 Líneas futuras	78
6 Bibliografía.....	79
Anexo I: Implicaciones Sociales, Económicas y Ambientales	87
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	88
Anexo III: Declaración de uso de inteligencia artificial.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquema conceptual del hidrógeno como vector energético desde la producción hasta el uso final. (Figura generada con Google Gemini).....	11
Figura 2-2: Tanque criogénico de hidrógeno líquido empleado en aplicaciones aeroespaciales, ejemplo de los requisitos tecnológicos asociados al almacenamiento en condiciones extremas. Fuente: [NASA/Michael DeMocker].....	13
Figura 2-3: Instalación industrial asociada al almacenamiento y manejo de hidrógeno, representativa de la infraestructura técnica y de las inversiones necesarias para el desarrollo de esta cadena de valor energética. Fuente: [Wikimedia Commons]	14
Figura 2-4: Comparación de los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno. (Figura generada con ChatGPT).....	15
Figura 2-5: Estación de repostaje de hidrógeno comprimido para aplicaciones de transporte. Fuente: [Wikimedia Commons].....	16
Figura 2-6: Depósito criogénico de hidrógeno líquido con sistemas de aislamiento térmico para la reducción del fenómeno de boil-off. Fuente: [Wikimedia Commons].	18
Figura 2-7: Comparación esquemática de los mecanismos de adsorción física y adsorción química del hidrógeno en materiales sólidos. (Figura generada con ChatGPT).....	19
Figura 2-8: Biochar obtenido a partir de biomasa leñosa, ejemplo de material carbonoso con potencial para la valorización de residuos orgánicos en aplicaciones de adsorción. Fuente: [Wikimedia Commons].....	23
Figura 2-9: Esquema general de clasificación de materiales sólidos para almacenamiento de hidrógeno.	24
Figura 2-10: Esquema de la porosidad jerárquica en carbones activados y su papel en el almacenamiento y transporte de hidrógeno. (Figura generada con ChatGPT)	28
Figura 2-11: Representación esquemática de las principales nanoestructuras de carbono estudiadas para el almacenamiento de hidrógeno. (Figura generada con ChatGPT)	30
Figura 2-12: Esquema del proceso de activación del biochar para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno.....	32
Figura 2-13: Comparación del área superficial BET y del volumen de microporos en biochar activados mediante distintos métodos.....	34
Figura 3-1: Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención, modificación y caracterización del biochar.....	36
Figura 3-2: Posos de café.	37
Figura 3-3: Comparación antes y después del proceso de molienda con mortero.	37
Figura 3-4: Reactor HTC.....	38
Figura 3-5: Reactor HTC en estufa de marca Memmert a 200 °C.	38
Figura 3-6: Proceso de secado de biochar a 105 °C durante 24 horas.....	39
Figura 3-7: Biochar obtenido tras carbonización hidrotermal.....	39
Figura 3-8: Esquema general del procedimiento de activación del biochar.....	40
Figura 3-9: Esquema general del procedimiento de impregnación química del biochar.	41
Figura 3-10: Picnómetro 25 mL.	42

Figura 3-11: Analizador de humedad Radwag PMC.	43
Figura 3-12: Horno de mufla compacto LE 14 / 11. Nabertherm. Controlador B150.	44
Figura 3-13: Analizador elemental CHNS modelo Flash Smart de Thermo Scientific [86].	45
Figura 3-14: Analizador de adsorción de gases ASAP 2020 (Micromeritics) empleado en la determinación de propiedades texturales mediante el método BET [88].	46
Figura 3-15: Analizador termogravimétrico LabSys Evo 1600 (Setaram) empleado en los ensayos de almacenamiento de hidrógeno.	48
Figura 3-16: Sistema de suministro y control de gases empleado durante los ensayos termogravimétricos.	49
Figura 3-17: (A) Rampa térmica utilizada en el ensayo termogravimétrico. (B) Ejemplo de curva gravimétrica registrada durante un ciclo de adsorción de H ₂	49
Figura 3-18: (A) Rampa térmica utilizada en el ensayo termogravimétrico. (B) Ejemplo de curva gravimétrica registrada durante un ciclo de adsorción de H ₂	51
Figura 4-1: Clasificación de isothermas de adsorción (A) y tipos de ciclos de histéresis (B) según la IUPAC, aplicados a la caracterización textural de materiales carbonosos [97].	56
Figura 4-2: Comparación entre el residuo inicial y el biochar: (A) Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ ; (B) Distribución de tamaño de poro.	57
Figura 4-3: Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras activadas con distintos agentes químicos: (A) HCl, (B) H ₂ C ₂ O ₄ , (C) KOH y (D) ZnCl ₂ , comparadas con el biochar inicial.	58
Figura 4-4: Distribución de tamaño de poro de las muestras sometidas a tratamientos de activación: (A) HCl, (B) H ₂ C ₂ O ₄ , (C) KOH y (D) ZnCl ₂ , comparadas con el biochar sin tratar.	60
Figura 4-5: Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras impregnadas con distintos agentes químicos: (A) HCl, (B) H ₂ C ₂ O ₄ , (C) KOH y (D) ZnCl ₂ , comparadas con el biochar inicial.	61
Figura 4-6: Distribución de tamaño de poro de las muestras sometidas a tratamientos de impregnación: (A) HCl, (B) H ₂ C ₂ O ₄ , (C) KOH y (D) ZnCl ₂ , comparadas con el biochar sin tratar.	62
Figura 4-7: Comparación de las curvas TG de adsorción de H ₂ para posos de café y biochar de referencia: A) ensayo completo; B) etapa de exposición a H ₂ tras eliminar el tramo inicial de acondicionamiento.	67
Figura 4-8: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H ₂ para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con HCl, junto con posos de café y biochar de referencia.	68
Figura 4-9: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H ₂ para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con H ₂ C ₂ O ₄ , junto con posos de café y biochar de referencia.	69
Figura 4-10: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H ₂ para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con KOH, junto con posos de café y biochar de referencia.	70
Figura 4-11: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H ₂ para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con ZnCl ₂ , junto con posos de café y biochar sin tratamiento.	72
Figura 4-12: Evolución de la capacidad adsorbida, Q (mg/g), durante el ensayo de agotamiento para las muestras activadas con ZnCl ₂ 0,5 M y KOH 2 M.	75
Figura 4-13: Superposición de los ciclos obtenidos durante el ensayo de agotamiento, representados como capacidad adsorbida Q (mg/g) en función del tiempo, para (A) la muestra activada con ZnCl ₂ 0,5 M y (B) la muestra activada con KOH 2 M.	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Requisitos técnicos de los materiales sólidos para el almacenamiento de hidrógeno. ...	27
Tabla 2-2: Comparación de materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno.....	31
Tabla 3-1: Agentes activantes, concentraciones y programa térmico aplicado en la activación del biochar.....	40
Tabla 3-2: Condiciones de impregnación del biochar: agente, concentración, volumen de disolución y agitación.	41
Tabla 3-3: Programa térmico aplicado durante los ensayos termogravimétricos.....	49
Tabla 3-4: Programa térmico de un ciclo aplicado en el ensayo de estabilidad cíclica (agotamiento).	51
Tabla 4-1: Condiciones de operación y resultados de masa, humedad y rendimiento en cada ensayo de carbonización hidrotermal.....	52
Tabla 4-2: Rendimiento másico de las muestras tras los tratamientos de modificación del biochar.	54
Tabla 4-3: Densidad real, densidad aparente y porosidad de las muestras analizadas.	55
Tabla 4-4: Parámetros texturales obtenidos a partir del análisis BET para las distintas muestras estudiadas.	63
Tabla 4-5: Resultados del análisis inmediato de las muestras analizadas.	64
Tabla 4-6: Análisis de composición elemental, poder calorífico y eficiencia energética.	65
Tabla 4-7: Parámetros característicos extraídos de las curvas TG durante la exposición a H ₂ (posos de café y biochar de referencia).	67
Tabla 4-8: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H ₂ para tratamientos con HCl.	68
Tabla 4-9: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H ₂ para tratamientos con H ₂ C ₂ O ₄	70
Tabla 4-10: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H ₂ para tratamientos con KOH.	71
Tabla 4-11: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H ₂ para tratamientos con ZnCl ₂	72
Tabla 4-12: Comparación de la capacidad adsorbida de H ₂ (Q _{max} y Q _{final}) obtenida a partir de los ensayos termogravimétricos para las distintas muestras estudiadas.	74
Tabla 4-13: Parámetros del ensayo de agotamiento (7 ciclos) para las muestras activadas con ZnCl ₂ 0,5 M y KOH 2 M.....	76

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 3-1	42
Ecuación 3-2	43
Ecuación 3-3	43
Ecuación 3-4	47
Ecuación 3-5	47
Ecuación 3-6	47
Ecuación 3-7	48
Ecuación 3-8	50
Ecuación 3-9	51
Ecuación 3-10	51

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La situación energética actual está compuesta por una combinación de factores económicos, medioambientales y tecnológicos que han mostrado las limitaciones del modelo basado en combustibles fósiles. El crecimiento constante del consumo energético a escala mundial, junto con la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, ha intensificado la búsqueda de alternativas que permitan avanzar hacia un sistema energético más sostenible. En este contexto, la transición hacia fuentes de energía limpias y renovables se ha convertido en una prioridad tanto a nivel institucional como industrial, planteando nuevos retos relacionados con la gestión, el almacenamiento y la estabilidad del suministro energético [1].

Uno de los principales obstáculos en relación con el uso de energías renovables es su carácter intermitente, lo que hace necesario el desarrollo de tecnologías capaces de almacenar energía de forma eficiente y segura. Dentro de este marco, el hidrógeno ha adquirido una relevancia creciente como vector energético, debido a su alto contenido energético por unidad de masa y a la ausencia de emisiones contaminantes en su uso final. Sin embargo, a pesar de su potencial, el uso del hidrógeno se enfrenta a importantes limitaciones, siendo el almacenamiento uno de los aspectos más críticos [2].

El hidrógeno presenta una baja densidad volumétrica en condiciones ambientales, lo que obliga a recurrir a métodos de almacenamiento que implican altas presiones, temperaturas extremadamente bajas o sistemas químicos complejos. Este tipo de soluciones suelen tener un elevado coste, además de suponer un alto riesgo para los operarios. Por este motivo, en los últimos años se ha incrementado el interés por distintos métodos de almacenamiento que supongan un avance en la seguridad, la eficiencia y la manipulación del hidrógeno para distintos usos [3].

En el sector naval y de defensa, estas cuestiones adquieren una relevancia particular. La Armada, al igual que otras fuerzas navales, se enfrenta al reto de reducir el uso de combustibles fósiles sin comprometer la autonomía, la seguridad ni la operatividad de sus unidades. La posible incorporación de sistemas energéticos basados en hidrógeno podría contribuir a mejorar la eficiencia energética de plataformas navales, reducir las emisiones contaminantes y disminuir la huella logística asociada al suministro de combustible, aspectos de especial interés en misiones de larga duración o en entornos operativos exigentes [4].

Una de las líneas de investigación en almacenamiento de hidrógeno se centra en el empleo de materiales sólidos porosos, capaces de adsorber el gas en su estructura interna. Dentro de esta categoría, el biochar se plantea como una alternativa al carbón activado convencional, con la ventaja adicional de poder obtenerse a partir de residuos orgánicos, lo que permite valorizar subproductos y contribuir a modelos de economía circular. La obtención de biochar puede llevarse a cabo mediante distintos

procesos termoquímicos, que determinan su estructura porosa y, en consecuencia, sus posibles aplicaciones [5].

En una época marcada por el elevado gasto energético y la necesidad de minimizar los impactos ambientales, el desarrollo de soluciones innovadoras para el almacenamiento de hidrógeno se presenta como un aspecto clave. En este sentido, el biochar ha despertado un gran interés debido a la posibilidad de su producción con materiales sostenibles y a sus propiedades fisicoquímicas, que podrían resultar favorables para su aplicación en sistemas de almacenamiento de hidrógeno [6]. Estas características, junto con su origen renovable, lo convierten en un material potencialmente adecuado para su estudio dentro del desarrollo de nuevos materiales adsorbentes.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo consiste en producir biochar sostenible a partir de posos de café mediante carbonización hidrotermal (HTC) y evaluar el efecto de distintos tratamientos de activación e impregnación química sobre su estructura y propiedades fisicoquímicas, con el fin de analizar su potencial como material adsorbente para el almacenamiento de hidrógeno.

Para lograr este objetivo, se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Obtener biochar por HTC bajo condiciones controladas y cuantificar el rendimiento del proceso.
- Aplicar tratamientos de modificación del biochar mediante diferentes activaciones e impregnaciones químicas y determinar el rendimiento másico tras cada tratamiento.
- Caracterizar el residuo inicial, el biochar y las muestras modificadas mediante técnicas adecuadas para el análisis de sus propiedades físicas, químicas y texturales.
- Analizar comparativamente la influencia de los tratamientos sobre la estructura del material.
- Evaluar el comportamiento de las distintas muestras frente a la adsorción de hidrógeno mediante ensayos termogravimétricos en atmósfera controlada.
- Estudiar el comportamiento de las dos muestras que presentaron mejores resultados de adsorción de hidrógeno en ensayos sucesivos, con el fin de evaluar el posible agotamiento del adsorbente y la evolución de su capacidad de almacenamiento.

2 ESTADO DEL ARTE

En el presente estado del arte se analiza el papel del hidrógeno como vector energético en el contexto de la transición hacia sistemas energéticos más sostenibles y descarbonizados. En primer lugar, se examina su relevancia dentro de las estrategias energéticas actuales, así como su contribución potencial a la integración de fuentes renovables y a la reducción de emisiones en sectores de difícil electrificación.

A continuación, se abordan de manera detallada los principales desafíos asociados al almacenamiento del hidrógeno, considerando tanto sus limitaciones físicas intrínsecas como los retos tecnológicos, de seguridad, económicos e infraestructurales que condicionan su implantación a gran escala. En este marco, se revisan los métodos de almacenamiento más representativos, incluyendo el hidrógeno comprimido, el hidrógeno licuado y, de forma especial, el almacenamiento en estado sólido.

El trabajo se centra posteriormente en el almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos, con especial énfasis en los mecanismos de sorción, particularmente la adsorción física, y en las ventajas que esta ofrece en términos de seguridad, reversibilidad y eficiencia energética frente a otras alternativas. Se analizan las principales familias de materiales estudiadas, destacando el papel de los materiales carbonosos por su elevada superficie específica, versatilidad estructural y viabilidad tecnológica.

Finalmente, se profundiza en el biochar como material carbonoso de especial interés, atendiendo a su origen sostenible, su potencial de valorización de residuos y su capacidad para ser optimizado mediante procesos de activación física y química. Se estudian las estrategias de activación orientadas al desarrollo de microporosidad y al incremento del área superficial, destacando el biochar activado como una alternativa prometedora para el almacenamiento de hidrógeno que combina rendimiento técnico, sostenibilidad ambiental y viabilidad económica.

2.1 El hidrógeno como vector energético

2.1.1 *El hidrógeno en el contexto de la transición energética*

La transición energética surge como un proceso necesario para responder a los desafíos ambientales, sociales y económicos que plantea el modelo energético principal de hoy en día basado en combustibles fósiles. Este modelo ha sido durante décadas un pilar fundamental para el crecimiento económico, pero también ha generado un incremento sostenido de emisiones de gases de efecto invernadero y una fuerte dependencia de recursos no renovables, factores que contribuyen de manera significativa al cambio climático y a la inestabilidad de los mercados energéticos [7]. En este contexto, la transición energética se entiende como un cambio estructural hacia sistemas energéticos más sostenibles, eficientes y descarbonizados, que permitan cumplir los objetivos climáticos establecidos en acuerdos internacionales como el Acuerdo de París y los marcos estratégicos nacionales e internacionales para la mitigación del cambio climático.

El hidrógeno se sitúa como elemento fundamental para esta transformación debido a su carácter versátil, es decir un medio para almacenar, transportar y liberar energía producida a partir de otras fuentes. A diferencia de las fuentes primarias como el sol, viento o combustibles fósiles, el hidrógeno no es una fuente de energía en sí mismo, sino un portador de energía [8]. Esta característica lo convierte en un elemento clave para facilitar la integración de energías renovables en los sistemas energéticos modernos y para avanzar en la descarbonización de los sectores con mayor tasa de contaminación [9]. Este papel del hidrógeno como vector energético se resume de forma esquemática en la Figura 2-1, donde se representa su función como elemento intermedio entre las fuentes primarias de energía, su almacenamiento y los distintos usos finales de la energía.

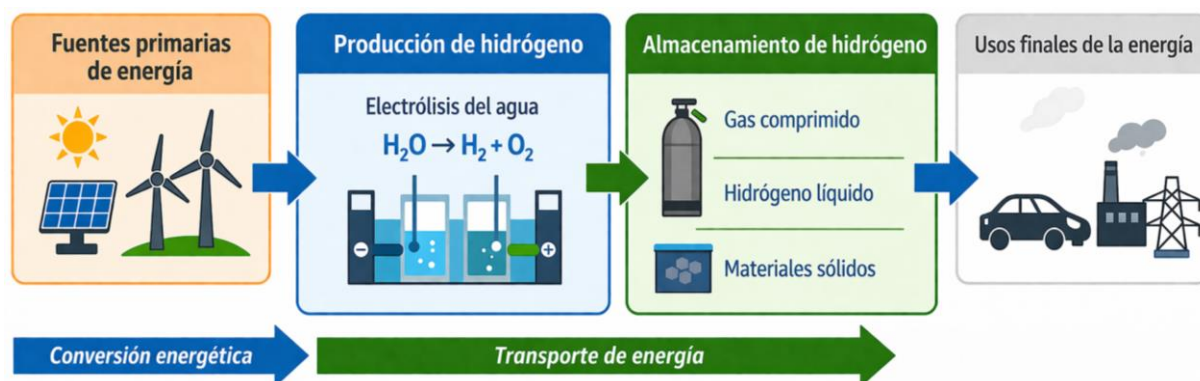


Figura 2-1: Esquema conceptual del hidrógeno como vector energético desde la producción hasta el uso final.
(Figura generada con Google Gemini)

Una de las principales ventajas del hidrógeno como vector energético es su capacidad de almacenar grandes cantidades de energía por periodos prolongados, lo que resulta fundamental para compensar la intermitencia de fuentes renovables como la energía solar o eólica. Esta característica lo convierte en una solución complementaria a las baterías para el almacenamiento energético a largo plazo, permitiendo desplazar el uso de combustibles fósiles en momentos en que la generación renovable es insuficiente para cubrir la demanda. Adicionalmente, el hidrógeno puede ser transformado nuevamente en electricidad mediante pilas de combustible o utilizado directamente como combustible en aplicaciones industriales o de transporte, generando únicamente agua como residuo en su uso final [10].

España, así como la Unión Europea en su conjunto, ha identificado al hidrógeno renovable como uno de los principales vectores estratégicos de la transición energética. La Comisión Europea establece metas ambiciosas para aumentar la producción y el uso de hidrógeno renovable, con el objetivo de cubrir una gran parte de la demanda energética total para 2050 y contribuir a la protección del medio ambiente [11]. Este enfoque se puede ver reflejado en las políticas nacionales, que impulsados por PERTE ERHA (Proyecto Estratégico para la Recuperación y Transformación de las Energías Renovables, Hidrógeno Renovable y Almacenamiento) y la Estrategia del Hidrógeno buscan convertir a España en un líder europeo mediante el desarrollo de una industria nacional basada en energías renovables, con objetivos ambiciosos para 2030 [12].

2.1.2 Problemas asociados al almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno constituye un elemento clave para permitir su integración en el sistema energético y su uso a gran escala, especialmente en combinación con fuentes de energía renovables, sin embargo, enfrenta desafíos significativos que limitan su desarrollo y despliegue masivo. Estudios recientes señalan que, aunque el hidrógeno posee una alta densidad energética por unidad de masa, su baja densidad volumétrica en condiciones ambientales plantea dificultades para su almacenamiento compacto y eficiente, lo que obliga al empleo de tecnologías que requieren consumos energéticos adicionales o condiciones extremas de presión y temperatura [13]. Asimismo, la complejidad técnica de los sistemas de almacenamiento actuales, junto con las preocupaciones relacionadas con la

seguridad, la necesidad de infraestructuras especializadas y los elevados costes asociados, constituyen importantes barreras que complican su uso comercial en distintos sectores de aplicación [14].

2.1.2.1 Limitaciones físicas del hidrógeno

El hidrógeno posee una serie de propiedades físicas intrínsecas que condicionan de manera decisiva su almacenamiento y explican por qué esta acción constituye uno de los principales retos para su implantación como vector energético. Una gran cantidad de estudios científicos coinciden en señalar que, a pesar de su elevado contenido energético por unidad de masa, las características físicas del hidrógeno dificultan su almacenamiento eficiente y seguro frente a otros combustibles convencionales [14, 15]. Estas limitaciones han sido analizadas tanto en el ámbito científico internacional como en estudios técnicos desarrollados en el ámbito nacional [16].

Una de las principales limitaciones físicas del hidrógeno es su baja densidad energética volumétrica en condiciones ambientales. En estado gaseoso y a presión atmosférica, el hidrógeno presenta una densidad extremadamente baja, lo que implica que son necesarios grandes volúmenes para almacenar cantidades significativas de energía [17]. Aunque el hidrógeno presenta una elevada densidad energética por unidad de masa, su muy baja densidad energética por unidad de volumen implica que requiere volúmenes con gran capacidad de almacenamiento, lo que limita su uso en aplicaciones donde el espacio disponible es reducido, como el transporte por carretera, la movilidad marítima o los sistemas de almacenamiento integrados en entornos urbanos [18].

Este problema se puede ver reflejado comparando el hidrógeno con combustibles fósiles. Algunos combustibles líquidos como la gasolina concentran una elevada cantidad de energía en volúmenes reducidos, haciendo viable su transporte y almacenamiento. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso requiere de volúmenes mucho mayores para proporcionar la misma cantidad de energía útil. Esta característica hace inviable su almacenamiento directo sin modificar previamente sus condiciones físicas y convirtiéndose en una de las principales desventajas del hidrógeno frente a otros vectores energéticos [17].

Por otro lado, como consecuencia de su baja densidad energética volumétrica, el almacenamiento del hidrógeno requiere de condiciones físicas no convencionales para aumentar su concentración energética. Para ello se requiere de un aumento significativo de presión o temperatura. Estos procesos afectan directamente en la complejidad técnica y un consumo energético adicional, reduciendo la eficiencia global del ciclo energético y afectando a su competitividad frente a otros vectores energéticos [19].

Otra limitación física relevante del hidrógeno es su elevada difusividad, debido al reducido tamaño de su molécula, debido a que es el elemento más liviano y pequeño. Esta propiedad dificulta su almacenamiento durante largos periodos de tiempo y aumenta el riesgo de fugas, lo que obliga a adoptar criterios de diseño más estrictos en las instalaciones de almacenamiento. Por otro lado, la elevada difusividad está relacionada con el fenómeno de la fragilización de materiales, mediante el cual el hidrógeno puede degradar con el paso del tiempo las propiedades mecánicas de determinados metales y aleaciones, condicionando la selección de materiales y el diseño de componentes sometidos a presión [20].

2.1.2.2 Desafíos tecnológicos

Las limitaciones físicas del hidrógeno explicadas en el apartado 2.1.2.1 suponen además una serie de retos tecnológicos que afectan en el diseño y forma de operar de los sistemas de almacenamiento. El hidrógeno a diferencia de otros vectores energéticos necesita unas soluciones tecnológicas muy específicas para poder ser almacenado con seguridad. Esto incrementa la complejidad de los sistemas y condiciona el uso de este a gran escala [21].

Uno de los principales desafíos tecnológicos es la necesidad de operar bajo condiciones extremas de presión o temperatura con el objetivo de obtener las densidades energéticas adecuadas. Para alcanzar los

niveles de presión y temperatura es necesario el uso de equipos especializados apoyados por sistemas de control específicos y unos materiales muy avanzados [22]. También el diseño de los recipientes debe cumplir una larga lista de criterios de resistencia mecánica, estanqueidad y durabilidad, suponiendo una limitación entre los diferentes materiales. Estas exigencias de diseño y operación requieren el empleo de recipientes e instalaciones altamente especializados, como se muestra en la Figura 2-2.



Figura 2-2: Tanque criogénico de hidrógeno líquido empleado en aplicaciones aeroespaciales, ejemplo de los requisitos tecnológicos asociados al almacenamiento en condiciones extremas. Fuente: [NASA/Michael DeMocker]

Por otro lado, el desarrollo tecnológico de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno es desigual. Mientras algunos sistemas ya se encuentran desarrollados y funcionando de forma correcta, otros se encuentran en fases experimentales o de pruebas. Esto imposibilita la estandarización de sistemas y procesos, además de construir una barrera adicional para su despliegue comercial.

Por último, la integración de los sistemas de almacenamiento en infraestructuras ya existentes supone una dificultad extra. Generalmente, las instalaciones diseñadas para almacenar otros vectores energéticos requieren de modificaciones significativas en términos de materiales y diseño para poder ser capaces de almacenar hidrógeno, incrementando aún más el nivel de exigencia de la transición [23].

2.1.2.3 Seguridad y riesgos operativos

La seguridad es un aspecto crítico en el uso del hidrógeno como vector energético, concretamente en su almacenamiento y en su manipulación. A pesar de que el hidrógeno no es un elemento tóxico y su combustión no genera emisiones contaminantes, algunas de sus propiedades tanto físicas como químicas generan una serie de peligros que deben ser tratados de forma adecuada [24].

Entre los principales riesgos operativos destaca su alta inflamabilidad y su amplio rango de inflamabilidad en aire, superando con creces a otros combustibles convencionales. A este riesgo se añade la baja energía mínima de ignición lo que podría hacer que una fuente de energía reducida provoque su combustión. Por esta razón, esta característica puede ser fatal en ciertos sectores como el marítimo o el automotriz, exigiendo estrictos controles en distintos puntos de la instalación.

Otro riesgo que puede afectar de forma negativa a los sistemas de almacenamiento es la detección de fugas. Este riesgo se puede llegar a convertir en un problema grave ya que el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro e invisible, por tanto, una fuga podría pasar desapercibida con facilidad. Por este motivo, las instalaciones que trabajan con hidrógeno deben tener incorporados sensores de detección de hidrógeno, sistemas de ventilación adecuados y protocolos de seguridad diseñados específicamente para este gas [25].

Asimismo, una fuga de hidrógeno en un espacio confinado o parcialmente cerrado puede tener consecuencias negativas. Debido a la baja densidad del hidrógeno se desplazaría rápidamente hacia las zonas más elevadas, pudiendo llegar a generar atmósferas inflamables si no se dispone de una ventilación adecuada [24].

Desde el punto de vista estructural, existen ciertos riesgos operativos debido a la interacción del hidrógeno con los distintos materiales del sistema de almacenamiento y conducción como tanques o tuberías. El hidrógeno provoca una fragilización en ciertos metales y aleaciones produciendo una degradación progresiva y aumentando la posibilidad de fallo estructural en los componentes sometidos a mayores presiones. Esta propiedad del hidrógeno obliga a realizar inspecciones de forma rutinaria, mantenimientos y una cuidadosa selección de los materiales a utilizar a nivel estructural [26].

Finalmente, la gestión de la seguridad en sistemas que trabajen con hidrógeno requiere de una combinación de diseño seguro, normativa específica, procedimientos operativos adecuados y un personal altamente cualificado. Diferentes organismos internacionales y entidades técnicas coinciden en la importancia del desarrollo de marcos normativos claros y la estandarización de criterios de seguridad, con el objetivo de poder llevar a cabo una integración segura del hidrógeno a gran escala [27].

2.1.2.4 Impacto económico e infraestructural

El desarrollo del hidrógeno como vector energético no solo se enfrenta a desafíos técnicos y de seguridad, sino que también requiere inversiones costosas y modificaciones de infraestructuras con el objetivo de viabilizar los sistemas energéticos futuros. Su implantación exige un importante gasto económico en infraestructuras específicas, la adaptación de los modelos de negocio energéticos y el establecimiento de normativa adecuada para regular los costes y beneficios pertenecientes a esta nueva cadena de valor energética [28].

Desde el punto de vista económico, la transición hacia una infraestructura basada en hidrógeno supone una serie de grandes inversiones en campos como la producción, el transporte y el almacenamiento. Estudios recientes muestran que la infraestructura requiere plantas de electrólisis de agua, electrolizadores, redes de transporte y sistemas de almacenamiento, presentando una enorme barrera económica para la mayoría de los países. Por otro lado, la inversión también incluye la integración de sistemas de control, eficiencia energética y digitalización de los cuadros de mando, siendo mecanismos indispensables para garantizar un uso seguro y eficiente en sistemas dependientes del hidrógeno [29]. Esta necesidad de infraestructuras específicas puede observarse en instalaciones industriales como la mostrada en la Figura 2-3.



Figura 2-3: Instalación industrial asociada al almacenamiento y manejo de hidrógeno, representativa de la infraestructura técnica y de las inversiones necesarias para el desarrollo de esta cadena de valor energética. Fuente: [Wikimedia Commons]

En términos socioeconómicos, tener que desarrollar nuevas estructuras para favorecer el uso del hidrógeno puede generar impactos positivos significativos, así como la creación de nuevos puestos de trabajo. De este modo, la consolidación de una economía del hidrógeno puede favorecer la movilización de inversiones públicas y privadas, contribuyendo al crecimiento económico nacional y a la aparición de nuevas oportunidades industriales en las regiones pioneras [30, 31].

No obstante, la expansión de la infraestructura también plantea retos complejos. La adaptación de infraestructuras energéticas ya existentes, como redes de gas o instalaciones industriales tradicionales, para su uso con hidrógeno puede suponer grandes costes adicionales y una elevada dificultad a nivel técnico. Además, la falta de marcos regulatorios adecuados puede constituir una limitación para la entrada de capital privado, ralentizando el desarrollo de proyectos a gran escala [32].

Por tanto, el impacto económico e infraestructural del hidrógeno se caracteriza por la necesidad de inversiones sostenidas, así como por la creación de condiciones de mercado y marcos regulatorios que apoyen su desarrollo. Todos estos factores deben tenerse en cuenta con el fin de que el hidrógeno contribuya de manera eficiente a la transición energética hacia sistemas más sostenibles y descarbonizados.

2.1.3 Métodos de almacenamiento de hidrógeno

Como consecuencia de las limitaciones descritas en el apartado 2.1.2, se han desarrollado distintas estrategias con el fin de aumentar la densidad energética volumétrica del hidrógeno y viabilizar su integración en aplicaciones reales a escala industrial, energética y de transporte. Dado que el hidrógeno presenta una densidad muy baja en condiciones ambientales, su almacenamiento eficiente constituye uno de los principales desafíos para su implantación generalizada como vector energético. Por este motivo, en las últimas décadas se han investigado numerosos métodos orientados a mejorar las condiciones de almacenamiento, transporte y uso final, tratando de alcanzar un equilibrio adecuado entre capacidad, seguridad, coste y eficiencia del sistema.

Actualmente, los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno se basan en la modificación de su estado físico o en su interacción con distintos materiales. Cada una de estas alternativas presenta ventajas e inconvenientes específicos en términos de eficiencia energética, coste de operación, complejidad tecnológica, requisitos de infraestructura y condiciones de seguridad. En este sentido, la elección del método más adecuado depende en gran medida de la aplicación final, de la escala de almacenamiento requerida y de las condiciones de operación del sistema en el que vaya a emplearse.

En este apartado se describen los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno empleados y estudiados actualmente, resumidos de forma esquemática en la Figura 2-4: el almacenamiento en forma de hidrógeno comprimido, el hidrógeno licuado y el almacenamiento en estado sólido a partir del uso de materiales capaces de retener hidrógeno, siendo esta última una de las líneas de investigación más prometedoras.



Figura 2-4: Comparación de los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno. (Figura generada con ChatGPT)

2.1.3.1 Hidrógeno comprimido

El almacenamiento de hidrógeno comprimido es uno de los métodos más estudiados y utilizados en la actualidad para la gestión del hidrógeno como vector energético, debido a su alta madurez tecnológica y a la simplicidad de los sistemas que se emplean. Este método consiste en almacenar hidrógeno en estado gaseoso a presiones muy elevadas, normalmente en rangos comprendidos entre 200 y 700 bar, con el principal objetivo de aumentar su densidad energética volumétrica y reducir el volumen requerido para su almacenamiento. Diversos estudios coinciden en señalar que las presiones más comunes son 350 bar para aplicaciones industriales y 700 bar para aplicaciones de transporte, como en vehículos eléctricos de pila de combustible [15]. Un ejemplo representativo de la aplicación real de este tipo de almacenamiento se muestra en la Figura 2-5, donde se observa una estación de repostaje de hidrógeno diseñada para el suministro de hidrógeno comprimido en aplicaciones de movilidad.



Figura 2-5: Estación de repostaje de hidrógeno comprimido para aplicaciones de transporte. Fuente: [Wikimedia Commons].

El diseño de los sistemas destinados para almacenar hidrógeno comprimido requiere de tanques o recipientes capaces de soportar elevadas tensiones mecánicas producidas por la alta presión, asegurar la estanqueidad de los sistemas y cumplir exigentes requisitos de seguridad. Los primeros sistemas de este tipo estaban formados por tanques compuestos principalmente de acero, suponiendo un incremento significativo del peso del sistema. Con el paso del tiempo y tras numerosas investigaciones se comenzó a utilizar materiales compuestos, como polímeros reforzados con fibras de carbono o de vidrio, que ofrecen una reducción considerable de peso manteniendo elevados niveles de resistencia y seguridad. Este tipo de infraestructuras, como la mostrada en la Figura 2-5, permite tiempos de repostaje reducidos y una elevada fiabilidad operativa, aspectos clave para su implantación en el sector del transporte [33].

Desde el punto de vista energético, el proceso de compresión del hidrógeno representa uno de los principales inconvenientes de este modo de almacenamiento. La acción de comprimir el gas hasta presiones tan elevadas genera un consumo energético adicional que puede representar entre un 10 % y 15 % de la energía contenida en el hidrógeno almacenado, dependiendo de los compresores y la operación a realizar. Dicho consumo energético reduce la eficiencia global del sistema. Como consecuencia, la optimización energética de procesos de almacenamiento de hidrógeno comprimido y el desarrollo de tecnologías más eficientes se encuentran entre las líneas de investigación activas de los expertos [34].

Entre las principales ventajas del almacenamiento de hidrógeno comprimido destaca su elevada fiabilidad y la ausencia de cambios de fase durante procesos de carga y descarga. Esta característica

permite una respuesta rápida del sistema y facilita su integración en aplicaciones donde se requieren tiempos de repostaje reducidos. Además, se trata de una tecnología con un nivel razonable de estandarización, con normativa y protocolos de seguridad definidos a nivel internacional, lo que facilita su uso comercial a corto plazo.

No obstante, este método también presenta limitaciones importantes. Aunque mediante la compresión se consiga un aumento de la densidad volumétrica, los valores alcanzados continúan siendo significativamente inferiores a los de los combustibles líquidos convencionales. Esta limitación restringe su uso en escenarios donde el espacio disponible es reducido. Además, la necesidad de operar a altas presiones supone mayores costes asociados al diseño, fabricación y mantenimiento de los diferentes sistemas. Estas desventajas han motivado el desarrollo y la investigación de métodos alternativos de almacenamiento, principalmente orientados a potenciar el hidrógeno como vector energético a largo plazo [15].

2.1.3.2 Hidrógeno líquido

El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido, conocido como almacenamiento criogénico, constituye una de las soluciones tecnológicamente más avanzadas para afrontar el problema de la baja densidad energética volumétrica del hidrógeno en aplicaciones de transporte sostenible [35]. Aunque este combustible presenta la mayor densidad energética por unidad de masa entre los combustibles conocidos, su escasa densidad en condiciones normales de presión y temperatura dificulta enormemente su almacenamiento eficiente [36].

Para licuar el hidrógeno, es necesario enfriar el gas hasta temperaturas extremadamente bajas, alcanzando su punto de ebullición a presión atmosférica en torno a 20,39 K. En estas condiciones, el hidrógeno líquido presenta una densidad volumétrica de aproximadamente 0,072 kg/L, lo que supone una mejora significativa frente al almacenamiento como gas comprimido. Incluso a presiones muy elevadas, del orden de 700 bar y a temperatura ambiente, la densidad del hidrógeno apenas alcanza los 0,03928 kg/L. Esto pone de manifiesto que la licuefacción permite prácticamente duplicar la cantidad de hidrógeno almacenado en un mismo volumen.

No obstante, el uso de hidrógeno líquido plantea importantes desafíos técnicos y termodinámicos. Según su diagrama de fases, esta sustancia solo puede mantenerse en estado líquido dentro de una región muy reducida, próxima a su punto triple y a su temperatura crítica, situada en 33,18 K. Esta cercanía implica que cualquier ganancia térmica, por pequeña que sea, puede provocar la vaporización inmediata del combustible, dificultando su manejo en aplicaciones móviles [37].

Para minimizar este efecto, los depósitos criogénicos requieren sistemas de aislamiento térmico extremadamente eficientes, basados en tanques de doble pared con vacío intermedio y múltiples capas de aislamiento. Como consecuencia, estos sistemas resultan voluminosos, pesados y considerablemente más costosos que los depósitos convencionales. Además, aparece el fenómeno conocido como *boil-off*, o evaporación progresiva del hidrógeno, causada por la inevitable entrada de calor residual. Para evitar incrementos peligrosos de presión, el gas evaporado debe liberarse periódicamente, lo que provoca pérdidas energéticas continuas, especialmente cuando el vehículo permanece estacionado durante largos periodos, condicionando de forma decisiva el diseño y la escala de las infraestructuras criogénicas empleadas, como las que se muestran en la Figura 2-6.

Desde el punto de vista de la eficiencia global, la licuefacción del hidrógeno es un proceso altamente intensivo en energía. Se estima que la energía requerida para enfriar y condensar el gas representa aproximadamente un tercio del contenido energético total del hidrógeno almacenado [38]. Este elevado consumo penaliza tanto la sostenibilidad del ciclo de vida del combustible como su viabilidad económica, situándolo en desventaja frente a alternativas como el almacenamiento por compresión o la adsorción en materiales sólidos [18].

A pesar de estas limitaciones, el hidrógeno líquido ofrece autonomías significativamente superiores en aplicaciones reales de transporte. Un ejemplo representativo es el prototipo HydroGen3 de General

Motors, desarrollado con tecnología de pila de combustible. Mientras que su versión con hidrógeno comprimido a 700 bar alcanza una autonomía de 270 km, la versión alimentada con hidrógeno líquido logra recorrer hasta 400 km utilizando un depósito de 4,6 kg. Esta cifra resulta comparable a la autonomía de vehículos convencionales, que requieren alrededor de 5 kg de hidrógeno para trayectos similares [39].



Figura 2-6: Depósito criogénico de hidrógeno líquido con sistemas de aislamiento térmico para la reducción del fenómeno de boil-off. Fuente: [Wikimedia Commons].

En conclusión, aunque el hidrógeno líquido permite alcanzar densidades volumétricas cercanas a los objetivos establecidos por organismos como el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE), su implantación a gran escala se ve limitada por la complejidad de la infraestructura necesaria, las pérdidas por evaporación y el elevado coste energético del proceso de licuefacción. En la actualidad, esta tecnología resulta especialmente adecuada para aplicaciones específicas, como misiones espaciales o transporte pesado de larga distancia, mientras que en el ámbito de los vehículos ligeros compite con soluciones emergentes, como la crioadsorción en materiales carbonosos, que ofrecen una gestión térmica más sencilla a temperaturas superiores [18, 40].

2.1.3.3 Hidrógeno en estado sólido

El hidrógeno se ha consolidado como un vector energético fundamental en la búsqueda de sistemas de energía sustentable, especialmente en el sector del transporte, debido a su capacidad para generar electricidad en pilas de combustible sin emisiones contaminantes. Sin embargo, su implantación a gran escala se ve limitada por su bajísima densidad en condiciones normales de presión y temperatura, lo que dificulta alcanzar autonomías competitivas sin recurrir a sistemas de almacenamiento voluminosos o técnicamente complejos [41].

Frente a los métodos convencionales de almacenamiento en forma de gas comprimido a presiones elevadas, del orden de 700 bar, o como hidrógeno líquido a temperaturas criogénicas cercanas a los -253 °C, que implican elevados costes energéticos y desafíos significativos en materia de seguridad, el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido surge como una de las opciones más viables a largo plazo. Este enfoque se basa en el empleo de materiales sólidos capaces de integrar el hidrógeno dentro de su estructura, ya sea mediante interacciones superficiales de tipo físico, conocidas como adsorción, o a través de la formación de enlaces químicos estables, proceso denominado absorción.

La principal justificación de este método radica en su capacidad para “compactar” el hidrógeno dentro de una matriz sólida, permitiendo alcanzar densidades volumétricas elevadas que, en determinados sistemas, pueden llegar a igualar o incluso superar a las del hidrógeno líquido. Además, al no depender de presiones extremas ni de condiciones criogénicas estrictas, estos sistemas presentan un

perfil de seguridad más favorable y reducen el consumo energético asociado al acondicionamiento del combustible, aspectos clave para su integración en aplicaciones reales. Por otro lado, muchos materiales sólidos permiten ciclos repetidos y controlados de carga y descarga del hidrógeno, lo que resulta esencial para garantizar la durabilidad, la fiabilidad y la viabilidad operativa de los sistemas de almacenamiento, especialmente en el ámbito de la automoción [17].

Por tanto, el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido representa un avance significativo hacia soluciones de gestión energética más seguras, compactas y eficientes, capaces de superar las limitaciones inherentes a las fases gaseosa y líquida. El desarrollo y la optimización de materiales con propiedades estructurales y químicas adecuadas constituyen, por tanto, un eje central de la investigación actual en tecnologías de almacenamiento de hidrógeno y el punto de partida para los análisis detallados que se presentan en los apartados siguientes.

2.2 Almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos

Dentro del almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos, el comportamiento del sistema viene determinado en evaluar las ventajas de estos sistemas, los principales tipos de materiales estudiados y los requisitos que deben cumplir para su aplicación práctica.

2.2.1 Mecanismos de almacenamiento: adsorción física y adsorción química

El almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos se basa en procesos fisicoquímicos de interacción entre el gas y el sólido adsorbente, denominados de forma general mecanismos de adsorción. Estos mecanismos pueden clasificarse en dos grandes tipos: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción), cuyas principales diferencias energéticas, operativas y estructurales se resumen en la Figura 2-7.

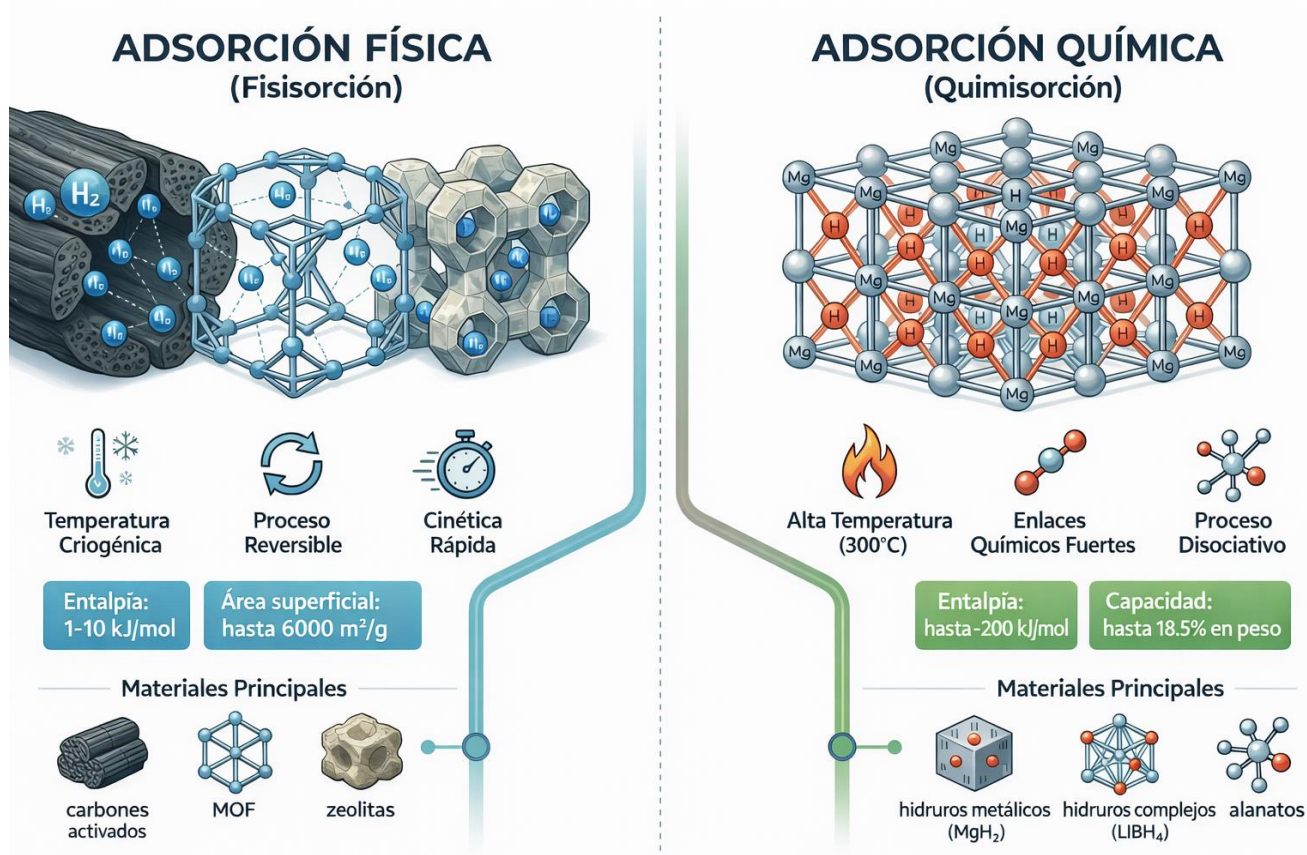


Figura 2-7: Comparación esquemática de los mecanismos de adsorción física y adsorción química del hidrógeno en materiales sólidos. (Figura generada con ChatGPT)

La adsorción se define como la adhesión de moléculas de un fluido, en este caso hidrógeno, a la superficie de un sólido adsorbente, a diferencia de la absorción, en la que la sustancia se incorpora al volumen del material [42]. En función de la naturaleza de la interacción entre el hidrógeno y el sólido, el proceso puede tener lugar mediante fuerzas intermoleculares débiles, características de la fisisorción, o mediante la formación de enlaces químicos, propia de la quimisorción. En algunos materiales, ambos mecanismos pueden coexistir de forma simultánea o complementaria.

Estos procesos constituyen la base del desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, ya que permiten diseñar soluciones más seguras y compactas, capaces de superar parcialmente las limitaciones asociadas al hidrógeno comprimido y a las elevadas exigencias energéticas de la licuefacción criogénica [41].

2.2.1.1 Adsorción física (fisisorción)

La fisisorción se produce mediante fuerzas de Van der Waals, que son interacciones electroestáticas débiles entre las moléculas de hidrógeno y la superficie del adsorbente [43]. En este caso, el hidrógeno se retiene en su forma molecular (H_2), lo que permite que el proceso sea totalmente reversible y presente una cinética de carga y descarga extremadamente rápida. Debido a la debilidad de estas interacciones, la entalpía de adsorción es baja, normalmente comprendida entre 1 y 10 kJ/mol, lo que obliga a operar a temperaturas criogénicas, generalmente en torno a 77 K, con el objetivo de alcanzar grandes capacidades de almacenamiento.

La efectividad de la fisisorción depende de forma crítica de la textura porosa y del área superficial específica del material. Los materiales más destacados son [43, 44, 45]:

- Carbones activos y nanoestructuras, que pueden presentar áreas superficiales de hasta 3000 m²/g, siendo el volumen de microporos (poros < 2 nm) el factor determinante para la retención del gas.
- Estructuras metal-orgánicas (MOF), sólidos cristalinos con porosidades excepcionales que pueden superar superficies BET de 6000 m²/g. Algunos de estos materiales poseen flexibilidad estructural, lo que permite expandirse o contraerse dependiendo de la presencia del adsorbato.
- Zeolitas, como la clinoptilolita o la mordenita, que permiten la fisisorción o la encapsulación de moléculas en sus cavidades mediante el control del tamaño de los poros.

Con el objetivo de optimizar la fisisorción a temperatura ambiente, la investigación se centra en reducir el tamaño de poro hasta un valor óptimo comprendido entre 0,6 y 0,7 nm, lo que permite el solapamiento de los campos de potencial de las paredes opuestas del poro y una mayor estabilización de la molécula de hidrógeno [46].

2.2.1.2 Adsorción química (quimisorción)

La quimisorción se caracteriza por la formación de enlaces químicos fuertes, como enlaces iónicos o covalentes, entre los átomos de hidrógeno y el material sólido. A diferencia de la fisisorción, este proceso es generalmente disociativo, lo que implica que la molécula de H_2 debe separarse en átomos individuales para integrarse en los huecos intersticiales de la red cristalina. Este mecanismo permite llegar a densidades volumétricas de hidrógeno muy elevadas, que en muchos sistemas superan la densidad del hidrógeno líquido (70,8 kg/m³). A nivel atómico, las energías de enlace pueden alcanzar valores de varios electronvoltios (eV), lo que supone entalpías de formación altas, como en algunos hidruros muy estables donde se pueden obtener valores del orden de -200 kJ/mol [17].

Los materiales que representan este mecanismo se clasifican principalmente en [17, 41]:

- Hidruros metálicos: el hidrógeno se impregna en la estructura de metales de transición o aleaciones, actuando como una esponja sólida. Se distinguen los hidruros elementales, como el MgH_2 , que destaca por su elevada capacidad gravimétrica del 7,6 % en peso, y los hidruros

intermetálicos, como el LaNi_5 , que permiten procesos de carga y descarga a presiones y temperaturas cercanas a las ambientales, aunque con capacidades gravimétricas más limitadas, generalmente por debajo del 2 %.

- Hidruros complejos: formados por elementos como los alanatos (NaAlH_4) y los borohidruros (LiBH_4), en donde el hidrógeno forma parte de aniones unidos covalentemente. Este tipo de materiales destaca por sus altísimas capacidades de almacenamiento, alcanzando niveles de hasta 18,5 % en peso en el caso del borohidruro de litio, aunque su reversibilidad continúa siendo un gran reto tecnológico.
- Hidruros químicos y LOHC: son compuestos altamente reactivos como el LiH , que se opera en configuraciones en forma de pasta con el fin de mejorar su seguridad y manejabilidad. Por otro lado, se encuentran los LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers), que permiten el almacenamiento reversible de hidrógeno mediante reacciones de hidrogenación y deshidrogenación en compuestos orgánicos líquidos. Aunque estos sistemas no corresponden con materiales sólidos, su funcionamiento se basa en la formación controlada de enlaces químicos con el hidrógeno, situándolo conceptualmente dentro de los mecanismos de quimisorción.

Uno de los principales retos a los que se enfrenta la quimisorción es su elevada exigencia térmica y su complejidad operativa. Para que los sistemas resulten reversibles, se considera óptimo que la entalpía de formación del hidruro se sitúe en un rango entre 25 y 50 kJ/mol, ya que valores superiores hacen que se necesite una elevada temperatura de deshidrogenación. Por ejemplo, el MgH_2 necesita temperaturas de aproximadamente 300 °C para poder soltar el hidrógeno de forma eficiente, haciendo prácticamente imposible su integración directa con pilas de combustible, ya que estas funcionan a temperaturas mucho más bajas [35].

Además, el proceso de la quimisorción es mucho más lento que el de fisisorción, ya que el proceso está formado de distintas etapas sucesivas: la adsorción disociativa en la superficie del material, la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la matriz sólida y la posterior nucleación y crecimiento de las fases de hidruro. Por último, la gestión térmica es un aspecto crítico, ya que la hidrogenación es una reacción exotérmica que puede liberar una gran cantidad de la energía total asociada al hidrógeno almacenado, lo que hace necesario el uso de sistemas auxiliares de disipación de calor, aumentando la masa y la complejidad del sistema de almacenamiento a bordo [17, 35].

2.2.1.3 Mecanismos intermedios y enfoques híbridos

Debido a la baja capacidad de la fisisorción a temperatura ambiente y las elevadas exigencias térmicas y cinéticas de la quimisorción, se ha comenzado con el desarrollo de enfoques intermedios e híbridos. Este tipo de estrategias tratan de ajustar la energía de interacción entre el hidrógeno y el material a un intervalo óptimo, situado entre 0,2 y 0,6 eV (equivalente a 20-60 kJ/mol de H_2), que permita ciclos de carga y descarga reversibles bajo condiciones moderadas de presión y temperatura, acercándose mucho más a los objetivos impuestos por los diferentes organismos internacionales como el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) [47].

Uno de los conceptos más relevantes es el enlace cuasi-molecular, detectado en la proximidad de átomos de metales de transición integrados en superficies porosas. En este estado, el metal incrementa la energía de adsorción del hidrógeno molecular sin provocar su disociación completa. Este comportamiento se atribuye a procesos de donación de carga desde la molécula de H_2 hacia los orbitales d del metal o a la polarización de la molécula bajo campos eléctricos intensos, lo que puede dar lugar a un alargamiento del enlace H–H de hasta un 20 % respecto a su valor de equilibrio [46].

Otro enfoque híbrido fundamental es el mecanismo de *spillover*, definido como la disociación catalítica del hidrógeno molecular sobre nanopartículas metálicas, seguida de la migración de átomos de hidrógeno hacia un soporte poroso adyacente, como carbones activados o estructuras metal-orgánicas (MOF). En algunos sistemas, este proceso permite aumentar la capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente, ya que se estabilizan los átomos de hidrógeno mediante interacciones más fuertes

que las obtenidas mediante la fisisorción convencional, siendo habitual el empleo de puentes de carbono para ayudar al transporte [45].

Por otro lado, se está investigando la funcionalización de nanoestructuras de carbono con metales ligeros, como el litio, obteniéndose mejoras en la adsorción mediante interacciones electrostáticas sin conducir a la disociación completa. Estudios teóricos han reportado energías de adsorción de hasta 0,275 eV, situadas en el rango considerado adecuado para una operación estable a temperatura ambiente [46].

Por último, un enfoque menos común, pero con un gran potencial es el almacenamiento mediante la formación de clatratos o hidratos de gas en carbones activados húmedos, donde las moléculas de hidrógeno pueden quedar atrapadas en estructuras tipo jaula formadas por agua confinada en la porosidad del material [48].

2.2.2 Ventajas del almacenamiento de hidrógeno por adsorción

El desarrollo de una economía del hidrógeno competitiva y sostenible depende de la creación de sistemas de almacenamiento que logren superar el cuello de botella producido por la baja densidad energética volumétrica del gas y los elevados costes de su licuefacción. En este contexto, el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción física (fisisorción) en materiales sólidos porosos se presenta como una opción con alto potencial capaz de equilibrar la capacidad de carga, con la eficiencia operativa y seguridad técnica. A diferencia de otros métodos de compresión mecánica extrema o de absorción química en hidruros muy estables, la fisisorción retiene las moléculas de hidrógeno en la superficie del sólido mediante fuerzas débiles de Van der Waals, lo que aporta una serie de ventajas operativas únicas en términos de cinética, reversibilidad y sostenibilidad [40, 46].

2.2.2.1 Seguridad operativa y mitigación de riesgos

La ventaja más destacable del almacenamiento por adsorción es la mejora en seguridad pública y técnica [5]. El hidrógeno comprimido a presiones cercanas a 700 bar en cilindros convencionales puede suponer un riesgo debido a la elevada energía mecánica almacenada y a la posibilidad de fugas o liberaciones violentas en caso de fallo estructural del depósito. Los sistemas de adsorción permiten alcanzar densidades de combustible similares operando a presiones significativamente más bajas, lo que simplifica el diseño de los recipientes y reduce los requisitos estructurales.

Distintos experimentos demuestran que un adsorbente optimizado, como el carbón activado, puede almacenar cantidades equivalentes de hidrógeno a presiones inferiores a las requeridas por un sistema de compresión pura [49, 50]. Por ejemplo, para alcanzar una densidad de aproximadamente 11,8 kg/m³, un sistema basado únicamente en compresión requiere presiones cercanas a 15 MPa, mientras que un sistema de adsorción puede lograr valores similares operando en torno a 10 MPa. Esta reducción de presión disminuye el riesgo de fatiga de los materiales del tanque y facilita el diseño de depósitos más ligeros y compactos. Además, en caso de accidente, el hidrógeno absorbido no se libera de forma explosiva, sino de manera gradual, actuando como un mecanismo de seguridad pasivo que limita la inflamabilidad inmediata [51].

2.2.2.2 Eficiencia energética y cinética de carga

Desde el punto de vista energético, la fisisorción en materiales sólidos resulta notablemente más eficiente que los métodos criogénicos o los sistemas de absorción química de alta temperatura. El proceso de licuefacción consume aproximadamente una tercera parte de la energía total contenida en el hidrógeno almacenado para mantenerlo a temperaturas cercanas a 21 K (−252 °C). Por el contrario, la adsorción física es un proceso espontáneo que no requiere aportes energéticos elevados para acondicionar el gas ni para el mantenimiento continuo de condiciones criogénicas [41, 46].

En comparación con los hidruros metálicos, que forman enlaces químicos fuertes, el hidrógeno adsorbido físicamente puede recuperarse de manera reversible mediante simples variaciones de presión a temperatura prácticamente ambiente, eliminando la necesidad de incorporar sistemas de gestión térmica complejos y pesados a bordo. Asimismo, este método destaca por presentar una cinética de carga

y descarga casi instantánea, lo que permite tiempos de repostaje comparables a los de los combustibles fósiles convencionales [17].

2.2.2.3 Reversibilidad, estabilidad y vida útil del material

La reversibilidad total constituye una ventaja operativa clave que garantiza la sostenibilidad a largo plazo de estos sistemas. Los adsorbentes sólidos, en particular los materiales carbonosos y nanoestructurados, no experimentan cambios estructurales significativos ni degradación química tras múltiples ciclos de carga y descarga [46, 52]. A diferencia de muchos hidruros metálicos, que pueden sufrir fenómenos de fragilización debido a las variaciones volumétricas asociadas a la hidrogenación, los materiales carbonosos mantienen su integridad mecánica. Esto se traduce en una vida útil mucho más prolongada y una mayor fiabilidad técnica, cumpliendo con los requisitos fundamentales de durabilidad exigidos por el sector naval y de defensa entre otros [41, 53].

2.2.2.4 Sostenibilidad y valoración de residuos orgánicos

Los materiales utilizados para la adsorción, como los carbones activados y el biochar, son ligeros, abundantes y de bajo coste de producción. Su síntesis ofrece una oportunidad destacada para la economía circular mediante la valorización de residuos orgánicos. Diversos estudios han demostrado el uso exitoso de precursores como posos de café, cáscaras de naranja, piel de plátano, conchas de coco y residuos agrícolas [54-56]. El biochar derivado de residuos orgánicos no solo presenta altos rendimientos de producción, sino que posee una porosidad ajustable que lo hace adecuado tanto para aplicaciones de remediación ambiental como para el almacenamiento de energía limpia, reduciendo el impacto ambiental global de la cadena de suministro del hidrógeno [5, 52]. La valorización de residuos orgánicos para la obtención de materiales adsorbentes puede ejemplificarse mediante materiales carbonosos como el mostrado en la Figura 2-8.



Figura 2-8: Biochar obtenido a partir de biomasa leñosa, ejemplo de material carbonoso con potencial para la valorización de residuos orgánicos en aplicaciones de adsorción. Fuente: [Wikimedia Commons]

2.2.2.5 Optimización de la densidad volumétrica mediante monolitos

Finalmente, el uso de adsorbentes sólidos permite abordar el desafío del volumen limitado en aplicaciones móviles mediante el desarrollo de monolitos de carbón activado. Los materiales en polvo suelen presentar bajas densidades aparentes, lo que penaliza la capacidad volumétrica del sistema. Al conformar el adsorbente en estructuras densas mediante el uso de aglomerantes, es posible reducir el espacio interparticular y maximizar la densidad de empaquetamiento.

Estudios experimentales muestran que un depósito de 1 L lleno de monolitos avanzados puede alcanzar capacidades de almacenamiento del orden de 39,3 g de H₂ a 77 K y 4 MPa, lo que supone un incremento significativo respecto a un depósito vacío operando a la misma presión. Este valor supera

los objetivos europeos de densidad volumétrica (33 g H₂/L) y resulta compatible con los requisitos de autonomía tanto en transporte ligero como pesado [57].

2.2.3 Clasificación de materiales sólidos para almacenamiento de hidrógeno

La investigación en materiales sólidos para el almacenamiento de hidrógeno se ha diversificado en una amplia gama de familias químicas y estructurales, cada una con propiedades diferenciadas en términos de superficie específica, porosidad y estabilidad térmica. Generalmente, estos materiales pueden clasificarse en sólidos porosos, compuestos químicos capaces de integrar el hidrógeno en su estructura y nuevas configuraciones híbridas o amorfas que se encuentran todavía en distintas fases de desarrollo tecnológico [45, 58, 59].

Esta clasificación general se resume de forma esquemática en la Figura 2-9.

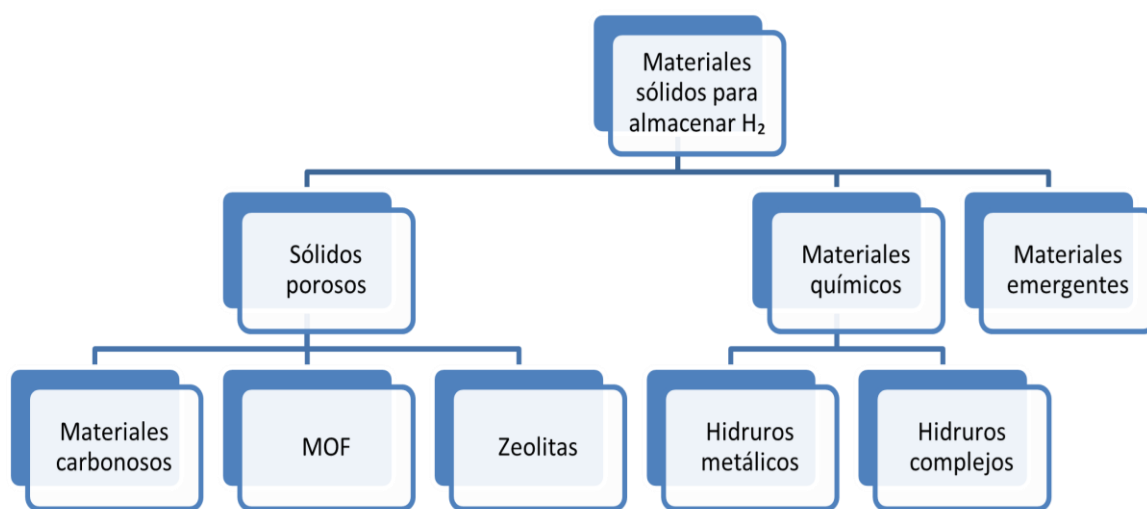


Figura 2-9: Esquema general de clasificación de materiales sólidos para almacenamiento de hidrógeno.

2.2.3.1 Materiales carbonosos y nanoestructuras de carbono

Los materiales carbonosos representan la familia más extensa y estudiada debido a su ligereza, abundancia y elevada versatilidad estructural. En función de su ordenamiento, pueden distinguirse los siguientes tipos [43, 60, 61]:

- **Carbones activados (AC):** Se describen como sólidos amorfos con una estructura microcristalina desordenada o turbostrática, compuesta por microcristalitas similares al grafito. Presentan una porosidad jerárquica que incluye microporos (poros de adsorción), mesoporos (poros de difusión) y macroporos (poros de admisión). Destacan los carbones superactivados obtenidos mediante agentes químicos como el KOH, capaces de alcanzar áreas superficiales superiores a 3000 m²/g.
- **Nanotubos de carbono (CNT):** Estructuras tubulares de diámetro nanométrico que pueden ser de pared simple (SWNT) o de pared múltiple (MWNT), constituidas por uno o varios cilindros concéntricos de grafeno.
- **Monolitos de carbón activado (ACM):** Son conformados densos, generalmente cilíndricos, preparados a partir de carbón activado en polvo y aglomerantes como el PVDC. Estas estructuras compactas permiten eliminar el espacio vacío interparticular, optimizando la densidad aparente del material sin comprometer de forma significativa la porosidad interna.
- **Grafeno y fullerenos:** El grafeno consiste en una lámina bidimensional de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, mientras que los fullerenos (como el C₆₀) son sólidos moleculares con estructuras cerradas de tipo poliédrico.

2.2.3.2 Zeolitas y materiales inorgánicos porosos

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados que presentan una red tridimensional de canales y cavidades de tamaño bien definido. En función de su origen, pueden clasificarse en [44, 62]:

- Zeolitas naturales: Entre las más estudiadas se encuentran la clinoptilolita, destacada por su abundancia y bajo coste, así como la mordenita y la chabazita.
- Zeolitas sintéticas: Se han desarrollado materiales con estructuras específicas como las de tipo A, X, Y y la familia ZSM-5. Aunque sus áreas superficiales suelen ser inferiores a las de los carbones activados (generalmente $< 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), presentan una elevada regularidad estructural y estabilidad química.

2.2.3.3 Estructuras metal-orgánicas (MOF)

Las estructuras metal-orgánicas (MOF) son materiales cristalinos híbridos de naturaleza orgánico-inorgánica, formados por el autoensamblaje de bloques de construcción moleculares. Están constituidos por nodos inorgánicos, conocidos como Unidades Secundarias de Construcción, que pueden ser iones metálicos (Zn, Cu, Ni, Cr, Mg) o cúmulos metálicos, enlazados mediante ligantes orgánicos como ácidos carboxílicos o nitrilos.

Entre las familias más representativas se encuentran las series isoreticulares, como MOF-5 (o IRMOF-1), IRMOF-8 e IRMOF-18, así como materiales de la serie MIL (por ejemplo, MIL-101 y MIL-53) y estructuras con áreas superficiales extremas como el MOF-210.

2.2.3.4 Hidruros metálicos y complejos

Esta categoría engloba materiales en los que el hidrógeno se incorpora a la estructura sólida mediante enlaces químicos. Se distinguen principalmente [45, 63]:

- Hidruros simples: Compuestos binarios como el hidruro de magnesio (MgH_2), el hidruro de litio (LiH) o el hidruro de aluminio (AlH_3).
- Hidruros intermetálicos: Sólidos que pueden actuar como “esponjas” de hidrógeno y que se clasifican según su estequiometría, destacando los sistemas AB_5 (como LaNi_5), AB_2 (ZrV_2 , ZrFe_2), AB (FeTi) y A_2B (Mg_2Ni).
- Hidruros complejos: Materiales en los que el hidrógeno forma parte de aniones complejos de geometría tetraédrica, como los alanatos (NaAlH_4), los borohidruros (LiBH_4) y las amidas (LiNH_2).

2.2.3.5 Otros materiales o compuestos emergentes

Además de las familias anteriores, se investigan otras alternativas en distintas etapas de madurez tecnológica [17, 40]:

- Materiales metálicos amorfos (Bulk Amorphous Materials, BAM): Aleaciones multicomponente, como sistemas Ti–Al–Fe, que presentan mayor resistencia a la fragilización inducida por hidrógeno.
- Microesferas de vidrio: Estructuras huecas capaces de confinar hidrógeno a presión tras procesos térmicos controlados.
- Polímeros de Microporosidad Intrínseca (PIM): Materiales poliméricos con porosidad permanente generada por la rigidez de su cadena molecular.
- Clatratos e hidratos: Estructuras de tipo jaula formadas por moléculas de agua cristalizada que permiten atrapar hidrógeno en el interior de materiales porosos húmedos.
- LOHC (Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno): Aunque se manejan en fase líquida, se consideran parte de las tecnologías de almacenamiento químico por su integración molecular del hidrógeno.

2.2.4 Requisitos de los materiales sólidos

La viabilidad técnica de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido para distintas aplicaciones está condicionada por un conjunto de parámetros de diseño que deben cumplir simultáneamente criterios de densidad energética, cinética operativa, seguridad y viabilidad económica. En este contexto, la transición hacia una economía del hidrógeno exige materiales que no solo presenten capacidades nominales elevadas, sino que permitan una integración eficiente en el sistema final.

2.2.4.1 Rendimiento y almacenamiento

El criterio primario para evaluar el rendimiento de un material sólido destinado al almacenamiento de hidrógeno es la capacidad gravimétrica, expresada como el porcentaje en masa de hidrógeno respecto al peso total del sistema (wt%). Este parámetro resulta especialmente relevante en aplicaciones donde el peso del sistema constituye una limitación operativa significativa. En este contexto, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) ha establecido objetivos técnicos de referencia ampliamente utilizados en el ámbito científico, fijando valores entre el 4,5 y 5,5 % en peso para sistemas completos. Es fundamental distinguir entre la capacidad teórica del material activo y el rendimiento real del sistema integrado, que incluye el recipiente de almacenamiento, los sistemas de control y los componentes auxiliares, cuyo peso puede afectar de forma considerable el rendimiento final [47].

De manera complementaria, la capacidad volumétrica ($\text{kg H}_2/\text{m}^3$ o $\text{g H}_2/\text{L}$) constituye un parámetro crítico desde el punto de vista del diseño ingenieril, especialmente en aquellas aplicaciones donde el espacio disponible es limitado. Mientras que el hidrógeno comprimido a 700 bar alcanza densidades volumétricas del orden de $39 \text{ g H}_2/\text{L}$, los sistemas basados en materiales sólidos deben superar valores de referencia situados en torno a $45 \text{ g H}_2/\text{L}$ y aspirar a densidades aún mayores a largo plazo. Estos requisitos muestran el compromiso entre capacidad gravimétrica y volumétrica, ya que los materiales con elevada área superficial y alta microporosidad suelen tener densidades aparentes reducidas. Por ello, la optimización del rendimiento volumétrico requiere no solo el desarrollo de materiales con porosidad adecuada, sino también estrategias de conformado que aumenten la densidad de empaquetamiento, como el uso de monolitos de carbón activado, capaces de reducir el espacio vacío interparticular sin sacrificar de forma significativa la capacidad de adsorción [40].

2.2.4.2 Condiciones de operación y estabilidad

Las propiedades termodinámicas del material determinan directamente las condiciones de presión y temperatura necesarias para la carga y descarga del hidrógeno, influyendo de manera decisiva en la eficiencia global del sistema. El requisito ideal es que la liberación del hidrógeno tenga lugar a presiones comprendidas entre 0,1 y 10 MPa y a temperaturas compatibles con la pila de combustible, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 353 K (80 °C), evitando así la penalización energética asociada a sistemas criogénicos o a aportes térmicos elevados. Para cumplir estas condiciones, la entalpía de formación o de adsorción del hidrógeno debe situarse en un rango óptimo comprendido entre 15 y 50 kJ/mol.

La reversibilidad del proceso y la vida útil del material constituyen exigencias operativas fundamentales. Los sistemas de almacenamiento deben ser capaces de soportar entre 1.000 y 1.500 ciclos completos de carga y descarga con una degradación mínima de la capacidad almacenada. Asimismo, la cinética de sorción debe permitir tiempos de repostaje comparables a los de los combustibles fósiles convencionales, con el objetivo de alcanzar tiempos del orden de pocos minutos, típicamente entre 3 y 5 minutos para una carga de aproximadamente 5 kg de hidrógeno [40].

Desde el punto de vista estructural, los materiales deben presentar una elevada resistencia a la decrepitación, fenómeno característico de algunos hidruros metálicos asociado a la expansión volumétrica durante la hidrogenación. Además, es imprescindible garantizar una alta estabilidad química frente a impurezas como CO, O₂ o humedad, que pueden afectar negativamente a los sitios activos y deteriorar el proceso. Finalmente, la gestión térmica representa un desafío de ingeniería de primer orden,

ya que la absorción del hidrógeno es un proceso exotérmico mientras que su liberación es endotérmica, requiriendo sistemas capaces de disipar o suministrar grandes flujos de calor de forma eficiente para evitar la limitación del proceso [59, 64].

2.2.4.3 Seguridad, coste e integración en sistemas reales

El almacenamiento sólido de hidrógeno presenta ventajas propias en términos de seguridad frente a fugas y accidentes, al operar generalmente a presiones significativamente inferiores a los 70–80 MPa característicos de los sistemas de gas comprimido. Al encontrarse el hidrógeno ligado física o químicamente al material sólido, su liberación en caso de fallo estructural tiende a ser gradual y no explosiva, actuando como un mecanismo de seguridad pasivo. No obstante, deben considerarse los riesgos asociados a la energía térmica acumulada y al posible comportamiento pirofórico de algunos hidruros altamente reactivos [43].

Los principales requisitos técnicos y operativos que deben cumplir los materiales sólidos destinados al almacenamiento de hidrógeno se resumen en la Tabla 2-1.

Parámetro	Rango/objetivo	Justificación técnica
Capacidad gravimétrica	$\geq 4,5\text{--}5,5$ wt% (sistema)	Limitaciones de peso en aplicaciones móviles (DOE)
Capacidad volumétrica	≥ 45 g H ₂ /L	Restricciones de espacio frente a H ₂ comprimido
Presión de operación	0,1 – 10 MPa	Compatibilidad con sistemas embarcados
Temperatura de liberación	298 – 353 K	Integración con pilas de combustible
Entalpía de formación	15 – 50 kJ/mol	Compromiso entre estabilidad y reversibilidad
Cinética de carga/descarga	< 5 min	Repostaje comparable a combustibles convencionales
Vida útil cíclica	$\geq 1.000\text{--}1.500$ ciclos	Durabilidad operativa
Estabilidad química	Alta (CO, O ₂ , H ₂ O)	Evitar degradación del material
Gestión térmica	Disipación/suministro eficiente	Procesos exotérmicos/endotérmicos

Tabla 2-1: Requisitos técnicos de los materiales sólidos para el almacenamiento de hidrógeno.

Desde el punto de vista económico, la viabilidad de estos sistemas exige que el coste de los materiales y de los procesos de fabricación se aproxime a los objetivos establecidos por el DOE, situados en el intervalo de 133–200 \$ por kilogramo de hidrógeno almacenado. Este requisito impulsa el desarrollo de materiales basados en materias primas abundantes y de bajo coste, como precursores de biomasa (cáscara de coco, posos de café o residuos agrícolas) para la síntesis de carbones activados, en consonancia con los principios de la economía circular [5].

El desarrollo industrial depende, asimismo, de la facilidad de síntesis de los materiales y de la posibilidad de conformarlos en estructuras mecánicamente estables y de alta densidad aparente, evitando la generación de polvo fino y abrasivo durante su manipulación y operación. Para su integración en sistemas reales de almacenamiento, los depósitos deben ser ligeros, robustos y compatibles con configuraciones modulares y compactas, permitiendo una gestión eficiente del espacio y de la transferencia térmica. En este sentido, el empleo de recipientes presurizados rellenos con adsorbentes sólidos conformados constituye una estrategia viable para aplicaciones tanto móviles como

estacionarias. En conjunto, el éxito de los sistemas de almacenamiento sólido de hidrógeno reside en un diseño integral que combine una elevada superficie específica con una energía de enlace ajustada, una cinética rápida y una elevada estabilidad cíclica, garantizando su viabilidad técnica y económica [17, 45].

2.3 Materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno

Los materiales carbonosos representan la familia más desarrollada y diversificada dentro de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, debido a su baja densidad, abundancia natural, elevada estabilidad química y notable versatilidad estructural. La posibilidad de diseñar de forma controlada su superficie específica y su distribución de poros permite optimizar la relación gas-sólido y mejorar la eficiencia del proceso de adsorción. Estas características sitúan a los adsorbentes carbonosos como una de las opciones más estudiadas para mejorar el almacenamiento sin necesidad de condiciones extremas de presión o temperatura.

El apartado actual se centra en el análisis de los principales materiales carbonosos empleados para el almacenamiento de hidrógeno, abarcando desde sólidos amorfos altamente microporosos, como los carbones activados, hasta nanoestructuras ordenadas de baja dimensionalidad, como el grafeno y los nanotubos de carbono. Se analizan sus propiedades estructurales y texturales, así como las limitaciones prácticas que condicionan su rendimiento real.

2.3.1 Carbones activados

Los carbones activados (AC) se definen como sólidos amorfos con una estructura microcristalina desordenada de tipo turbostrático. Esta organización está formada por láminas de hexágonos de carbono similares al grafito, colocadas de manera aleatoria, con desplazamientos angulares y uniones a través de regiones de carbono desordenado. Como consecuencia, se genera una red tridimensional de vacíos que da lugar a una porosidad jerárquica compuesta por microporos (< 2 nm), mesoporos (2–50 nm) y macroporos (> 50 nm), de acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC [43, 65]. La Figura 2-10 ilustra de forma esquemática esta porosidad jerárquica característica de los carbones activados, así como el papel de los distintos tipos de poros en el almacenamiento y transporte del hidrógeno.

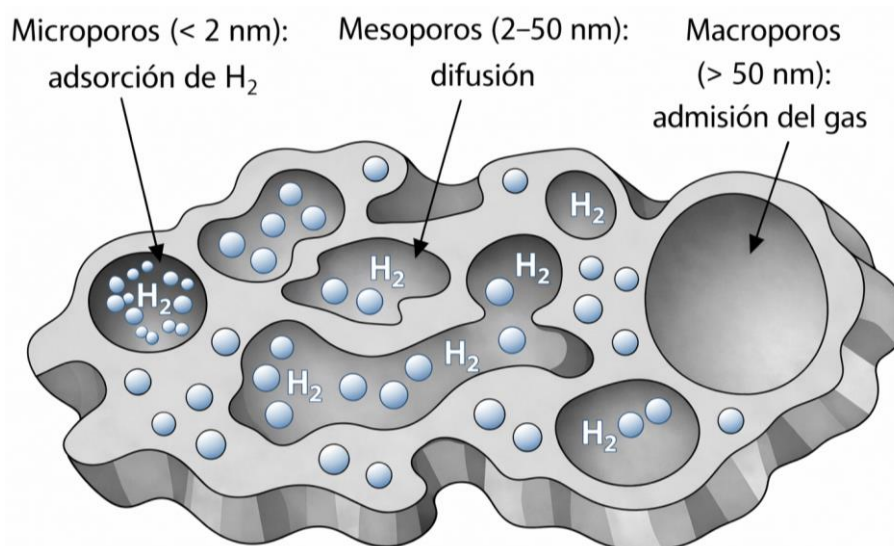


Figura 2-10: Esquema de la porosidad jerárquica en carbones activados y su papel en el almacenamiento y transporte de hidrógeno. (Figura generada con ChatGPT)

La microporosidad constituye el factor determinante en el almacenamiento de hidrógeno por adsorción física, ya que el solapamiento de los potenciales de interacción en poros estrechos aumenta la energía de adsorción. Diversos estudios han demostrado que el tamaño de poro óptimo para maximizar la densidad del hidrógeno adsorbido a 77 K se sitúa entre 0,6 y 0,7 nm, dimensiones que permiten

acomodar dos capas moleculares de H_2 . Las áreas superficiales específicas de los carbones activados comerciales suelen situarse entre 500 y 1500 m^2/g , aunque los denominados carbones superactivados pueden superar los 3000 m^2/g .

El desarrollo de estas propiedades texturales depende de forma crítica del método de activación empleado. La activación física utiliza agentes oxidantes, como vapor de agua o CO_2 , a temperaturas comprendidas entre 800 y 1100 $^{\circ}C$, provocando una gasificación selectiva de la matriz carbonosa y la apertura progresiva de la porosidad. En contraste, la activación química implica la impregnación del precursor con agentes deshidratantes como H_3PO_4 , $ZnCl_2$ o KOH antes del tratamiento térmico. Entre estos métodos, la activación con KOH resulta especialmente eficaz para generar microporosidad estrecha y áreas superficiales extremas; la reacción global entre el hidróxido potásico y el carbono provoca una erosión profunda de la matriz y la intercalación de potasio metálico, expandiendo las láminas grafiticas [43].

Las principales ventajas de los carbones activados incluyen su bajo coste de producción, su elevada escalabilidad industrial y la completa reversibilidad de los ciclos de carga y descarga. Además, su síntesis permite la valorización de residuos de biomasa dentro de esquemas de economía circular, empleando precursores como cáscaras de coco, maderas o posos de café. No obstante, su principal limitación radica en la baja densidad aparente cuando se emplean en forma de polvo, lo que penaliza la capacidad volumétrica del sistema. Para mitigar este efecto, se han desarrollado monolitos de carbón activado (ACM), que mediante procesos de conformado y el uso de aglomerantes permiten reducir el espacio interparticular y aumentar la densidad de empaquetamiento sin comprometer de forma significativa la porosidad interna [5, 46].

2.3.2 Grafeno y estructuras de carbono

A diferencia de la naturaleza amorfa de los carbones activados, las nanoestructuras de carbono presentan un ordenamiento atómico bien definido. El grafeno consiste en una lámina bidimensional de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, y posee un área superficial teórica de 2630 m^2/g . Este valor confiere al grafeno un elevado potencial teórico de almacenamiento gravimétrico; sin embargo, en la práctica, el área superficial efectiva suele reducirse notablemente debido a la tendencia de las láminas a reapilarse por enlaces de van der Waals, alcanzando valores típicos entre 150 y 600 m^2/g [66].

Los nanotubos de carbono (CNT) son estructuras cilíndricas formadas por láminas de grafeno enrolladas, y pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT). Presentan diámetros comprendidos entre 2 y 20 nm y longitudes del orden de micrómetros, ofreciendo canales internos con distribuciones de poro relativamente uniformes [67]. Por su parte, las nanofibras de carbono (CNF) se sintetizan habitualmente mediante la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre metales de transición. Durante este proceso, el carbono se deposita en forma de láminas grafiticas que se apilan siguiendo distintas orientaciones, dando lugar a morfologías características como las configuraciones tipo “plato” o “espina de pescado” [68].

La principal diferencia estructural respecto a los carbones activados reside en la regularidad y accesibilidad de sus canales. No obstante, estas nanoestructuras presentan limitaciones tecnológicas significativas. Aunque inicialmente se reportaron capacidades de almacenamiento excepcionalmente altas, estudios posteriores demostraron que dichos valores no eran reproducibles y estaban asociados a errores experimentales o a la presencia de impurezas metálicas. En condiciones de temperatura ambiente y presiones moderadas, la capacidad de almacenamiento de los CNT suele ser inferior al 1,7 % en peso. Además, la complejidad de su síntesis, su elevado coste y las dificultades de escalado industrial limitan su aplicación práctica frente a alternativas más maduras como los carbones activados. Actualmente, se investigan estrategias como el dopaje con metales de transición o la funcionalización heteroatómica para mejorar la afinidad por el hidrógeno, aunque la estabilidad cíclica de estos sistemas sigue siendo un desafío [40, 66].

Las principales nanoestructuras de carbono estudiadas para el almacenamiento de hidrógeno presentan arquitecturas internas claramente diferenciadas, como se muestra de forma esquemática en la Figura 2-11.

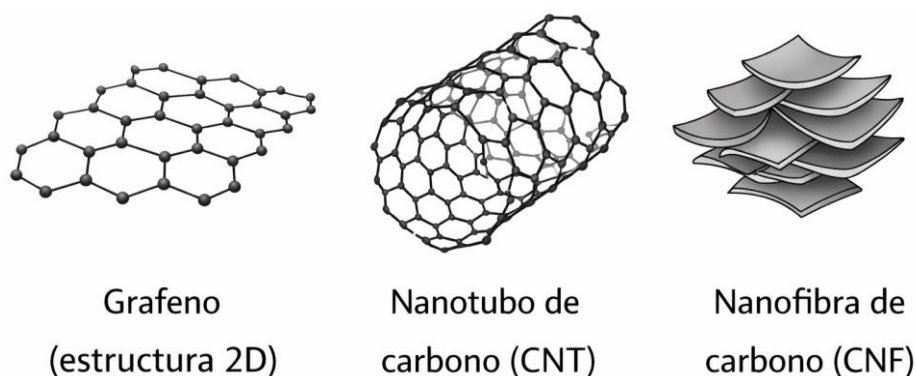


Figura 2-11: Representación esquemática de las principales nanoestructuras de carbono estudiadas para el almacenamiento de hidrógeno. (Figura generada con ChatGPT)

2.3.3 Comparación de materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno

Con el objetivo de evaluar de forma sistemática las prestaciones de los principales materiales carbonosos estudiados para el almacenamiento de hidrógeno, resulta conveniente realizar una comparación directa de sus propiedades más relevantes. En este contexto, la Tabla 2-2 resume las características fundamentales de los carbones activados, el grafeno y las principales nanoestructuras de carbono, atendiendo a parámetros como la capacidad gravimétrica y volumétrica de almacenamiento, el grado de porosidad accesible, la facilidad de conformado y la viabilidad tecnológica para aplicaciones reales.

El análisis comparativo pone de manifiesto que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonosos está fuertemente condicionada por la porosidad accesible y la densidad de empaquetamiento del material, más que por su estructura alotrópica específica [40]. Bajo condiciones criogénicas, existe una correlación directa entre el volumen de microporos y la capacidad gravimétrica, lo que explica el elevado rendimiento de los carbones activados con alta microporosidad frente a otras nanoestructuras más ordenadas [69].

Desde un punto de vista aplicado, los carbones activados presentan el mejor compromiso entre capacidad de almacenamiento, estabilidad estructural, coste de producción y escalabilidad industrial. En particular, los monolitos de carbón activado permiten mitigar la baja densidad aparente de los materiales en polvo, incrementando la densidad volumétrica del sistema sin una pérdida significativa de superficie específica, lo que los posiciona como una solución especialmente atractiva para aplicaciones de almacenamiento compacto [69].

Por el contrario, las nanoestructuras de carbono, como el grafeno y los nanotubos de carbono, muestran un elevado potencial teórico asociado a sus áreas superficiales extremas y a la regularidad de sus canales. Sin embargo, su aplicabilidad práctica se ve limitada por fenómenos de aglomeración, dificultades en la reproducibilidad de los resultados experimentales y elevados costes de síntesis, factores que reducen de forma notable su viabilidad a escala industrial [70].

Finalmente, aunque las nanoestructuras de carbono resultan de gran interés para estudios sobre los mecanismos de interacción hidrógeno-carbono, los materiales carbonosos microporosos presentan actualmente un comportamiento más favorable para aplicaciones prácticas de almacenamiento, especialmente cuando se ajustan adecuadamente la superficie específica y la densidad del material [71].

A modo de síntesis, la Tabla 2-2 recoge una comparación entre los principales materiales carbonosos considerados para almacenamiento de hidrógeno, atendiendo a su área superficial, porosidad dominante, capacidad de almacenamiento y aplicabilidad industrial.

Material	Área Superficial (m ² /g)	Porosidad dominante	Capacidad gravimétrica (wt%)	Capacidad volumétrica (g H ₂ /L)	Observaciones
Carbón activo	500-3000	Microporos	5–8 (77 K)	10-20	Alta viabilidad industrial
Grafeno	≤2630 (teórica)	Superficie externa	<2 (real)	Baja	Limitada aplicabilidad práctica
Nanotubos de carbono	200–1000	Mesoporos	<1.7	Baja	Baja reproducibilidad y coste alto

Tabla 2-2: Comparación de materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno.

2.4 Activación del biochar para almacenamiento de hidrógeno

El biochar es un material carbonoso obtenido a partir de la degradación térmica de precursores orgánicos en atmósfera inerte a temperaturas generalmente inferiores a 700 °C. En el ámbito de la ingeniería de materiales aplicada a la energía, su valorización como adsorbente sólido ha adquirido un creciente interés frente a los métodos convencionales de almacenamiento de hidrógeno, debido a su bajo coste de producción, ligereza y microestructura potencialmente ajustable. No obstante, el biochar en su estado inicial presenta una estructura relativamente compacta y una porosidad limitada, insuficiente para cumplir los requisitos técnicos de densidad energética. Por ello, la aplicación de procesos de activación resulta imprescindible para desarrollar una red porosa interna capaz de maximizar las interacciones de Van der Waals con la molécula de hidrógeno [65, 72].

2.4.1 Biochar frente a materiales carbonosos avanzados

El biochar, obtenido a partir de residuos lignocelulósicos como posos de café, cáscaras de frutos secos o madera, constituye una alternativa prometedora frente a los carbones activados comerciales y las nanoestructuras de carbono avanzadas. Mientras que los carbones activados, como AX-21 o la serie Maxsorb, se producen a partir de precursores fósiles mediante procesos de activación altamente optimizados para alcanzar áreas superficiales superiores a 3000 m²/g, el biochar se alinea con los principios de la economía circular al transformar residuos de biomasa en materiales carbonosos de alto valor añadido. Esta diferencia en el origen añade al biochar una ventaja adicional desde el punto de vista ambiental y económico, especialmente en escenarios de producción a gran escala.

En comparación con nanoestructuras de carbono como nanotubos y nanofibras, cuya síntesis requiere catalizadores metálicos y procesos complejos como el depósito químico en fase vapor, el biochar activado presenta una morfología predominante en forma de rendija (*slit pores*). Este tipo de poro ha demostrado ser especialmente favorable para la fisisorción del hidrógeno, al generar un potencial de interacción más uniforme que el asociado a cavidades cilíndricas. Además, frente a las bajas densidades aparentes características de muchas nanoestructuras, el biochar activado puede conformarse en monolitos de alta densidad sin una pérdida significativa del volumen de microporos, lo que permite mejorar de forma sustancial la capacidad volumétrica del sistema.

Desde una perspectiva tecnológica, el biochar ofrece también ventajas en términos de escalabilidad y reproducibilidad, ya que los procesos de pirólisis y activación pueden adaptarse de forma sencilla a

sistemas industriales continuos. Estas características posicionan al biochar activado como una opción intermedia especialmente atractiva entre los carbones activados comerciales de alto rendimiento y las nanoestructuras de carbono de elevada complejidad sintética, justificando el creciente interés en su optimización mediante estrategias de activación específicas orientadas al almacenamiento de hidrógeno [35, 40].

2.4.2 Métodos de activación del biochar

El desarrollo de una estructura porosa avanzada en el biochar requiere la aplicación de procesos de activación que modifican de forma profunda su microestructura y propiedades superficiales. Tras la pirólisis inicial, el biochar presenta generalmente una porosidad limitada y parcialmente bloqueada por restos de material amorfo, alquitranes o fragmentos orgánicos los cuales no han sido totalmente descompuestos. Los procesos de activación tienen como objetivo eliminar estas obstrucciones y generar una red interna de poros accesibles, aumentando tanto el área superficial como el volumen de microporos disponibles para la adsorción de hidrógeno. La secuencia general de procesos implicados en la activación del biochar y su influencia sobre el desarrollo de la estructura porosa se representa esquemáticamente en la Figura 2-12.

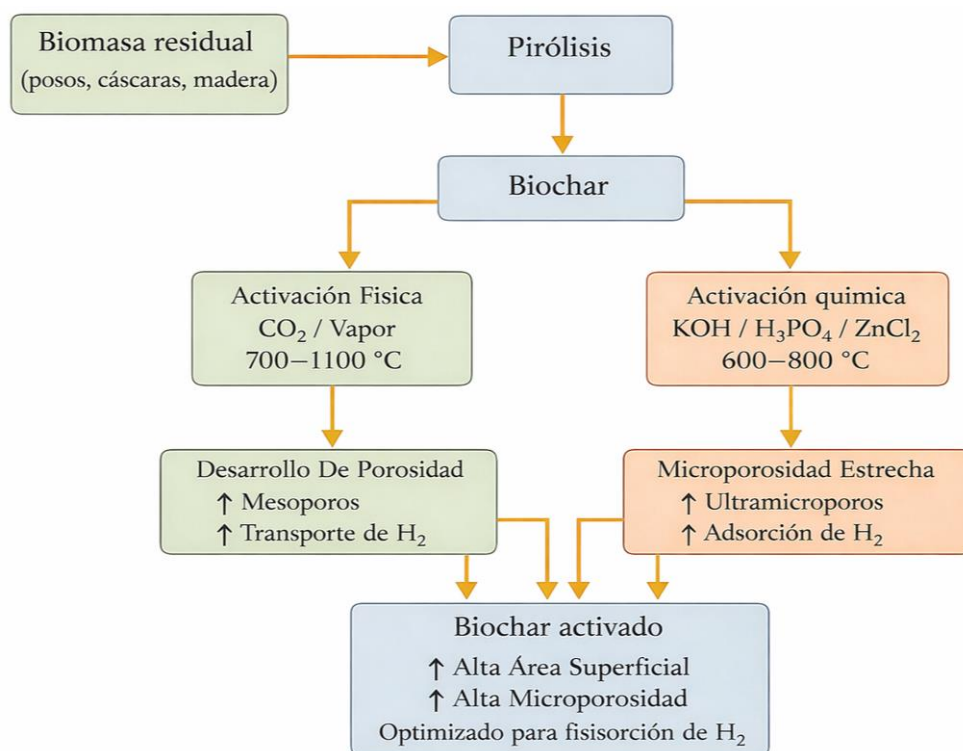


Figura 2-12: Esquema del proceso de activación del biochar para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno.

La activación física se basa en la gasificación parcial del material carbonizado mediante agentes oxidantes suaves, como vapor de agua o dióxido de carbono, a temperaturas comprendidas entre 700 y 1100 °C. Durante este tratamiento, se produce una reacción controlada entre el carbono y el agente oxidante, que elimina preferentemente las regiones más desordenadas y menos estables de la matriz carbonosa. El vapor de agua, debido a su elevada reactividad y capacidad de difusión, tiende a ensanchar los poros existentes y favorecer el desarrollo de mesoporos, lo que mejora el transporte del gas dentro del material. Por el contrario, el CO₂ presenta una reactividad más moderada y selectiva, promoviendo la formación de microporos más estrechos, especialmente adecuados para procesos de fisiorción, aunque a costa de tiempos de activación más prolongados.

Por otro lado, la activación química integra la carbonización y la activación en una única etapa térmica, mediante la impregnación previa del precursor con agentes activantes como H_3PO_4 , ZnCl_2 o KOH . Estos compuestos alteran los mecanismos de descomposición térmica de la biomasa, favoreciendo reacciones de deshidratación, aromatización y ruptura de enlaces que impiden la contracción de la estructura durante la pirólisis. Entre los distintos agentes químicos, la activación con KOH ha demostrado ser especialmente eficaz para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, ya que induce la intercalación de potasio metálico entre las láminas gráficas, provocando su expansión y la generación de una microporosidad muy desarrollada y homogénea.

Desde un punto de vista industrial, la activación química presenta ventajas adicionales frente a la activación física, como la posibilidad de operar a temperaturas más bajas, una mayor eficiencia en el desarrollo de porosidad y rendimientos superiores de producto sólido. No obstante, también requiere etapas posteriores de lavado y neutralización para eliminar residuos del agente activante, lo que introduce consideraciones ambientales y económicas que deben optimizarse en procesos a gran escala [43, 73].

2.4.3 Activación del biochar enfocada al desarrollo de microporosidad

La optimización de la capacidad gravimétrica de hidrógeno mediante fisisorción está directamente ligada al desarrollo de microporosidad estrecha o ultramicroporosidad, correspondiente a tamaños de poro inferiores a 0,7 nm. En este intervalo dimensional, el solapamiento de los potenciales atractivos generados por las paredes opuestas del poro incrementa de forma notable la energía de interacción gas-sólido, favoreciendo la estabilización de las moléculas de hidrógeno y permitiendo alcanzar mayores densidades absorbidas incluso a presiones moderadas y temperaturas criogénicas.

La activación química con KOH se considera el método más eficaz para generar este tipo de microporosidad controlada en biochar derivados de biomasa. Durante el tratamiento térmico, las reacciones redox entre el KOH y la matriz carbonosa provocan la eliminación selectiva de átomos de carbono y la intercalación temporal de especies de potasio, lo que conduce a la apertura de poros de tamaño muy reducido. La maximización de ultramicroporosidad se logra operando a temperaturas intermedias, típicamente en el rango de 600-700 °C, y empleando relaciones de impregnación ajustadas que eviten una gasificación excesiva del material. Un incremento excesivo de la temperatura o la cantidad de agente activante favorece la fusión de microporos y su transformación en mesoporos, lo que, si bien aumenta el volumen total de poros, reduce la eficiencia en el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción.

La correcta caracterización de esta microporosidad estrecha resulta fundamental para establecer correlaciones fiables con el rendimiento de almacenamiento. En este contexto, la adsorción de CO_2 a 273 K se emplea de forma preferente frente a la adsorción de N_2 a 77 K, ya que esta última presenta importantes limitaciones difusionales en poros ultramicroporosos. El análisis mediante modelos como la ecuación de Dubinin-Radushkevich permite cuantificar el volumen efectivo de microporos accesibles y evaluar la homogeneidad de la distribución de tamaños de poro. Diversos estudios experimentales han demostrado la existencia de una correlación directa entre el volumen de ultramicroporos determinado por CO_2 y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a presiones moderadas, confirmando que el control preciso de la microporosidad constituye uno de los factores clave en el diseño de biochar activados de alto rendimiento [35, 61, 74].

2.4.4 Activación del biochar enfocada al incremento del área superficial (BET)

El incremento del área superficial específica, habitualmente determinada mediante el método BET, constituye uno de los objetivos clásicos en la activación del biochar para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno. Existe una correlación empírica ampliamente aceptada, conocida como la Regla de Chahine, que establece una relación aproximada de 1 % en peso de hidrógeno adsorbido por cada 500 m^2/g de superficie específica a 77 K. Este criterio ha motivado el desarrollo de biochar activados con

áreas superficiales extremadamente elevadas como estrategia para maximizar la capacidad gravimétrica por fisisorción [75].

La Figura 2-13 permite visualizar la relación existente entre el incremento del área superficial BET y el desarrollo de microporosidad en biochar activados mediante distintos tratamientos, utilizando datos experimentales publicados por distintos autores especializados en el ámbito científico [76, 77].

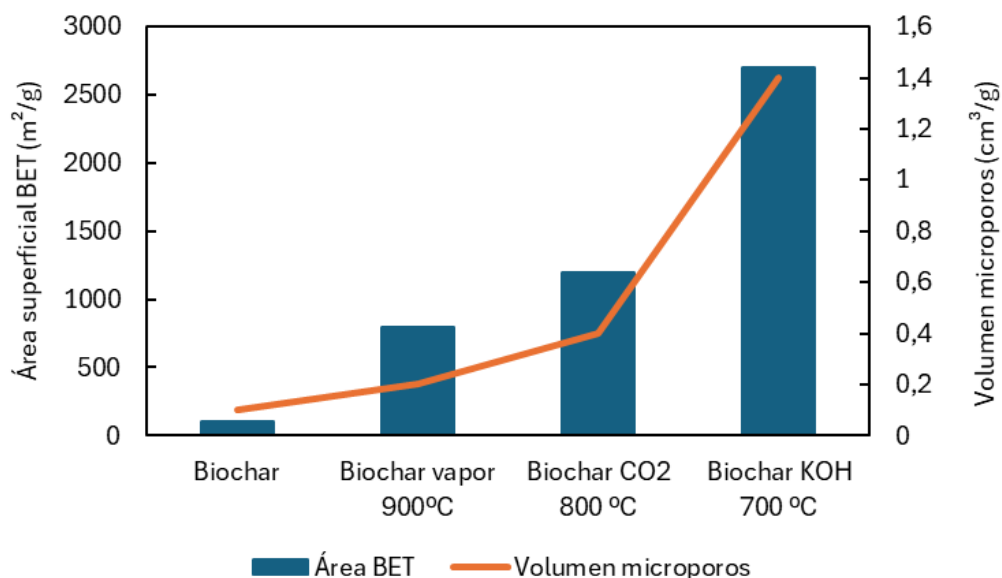


Figura 2-13: Comparación del área superficial BET y del volumen de microporos en biochar activados mediante distintos métodos.

El aumento de BET se logra generalmente mediante condiciones de activación más severas, caracterizadas por altas relaciones de impregnación del agente activante y temperaturas de activación elevadas, habitualmente por encima de 800 °C. Bajo estas condiciones, la gasificación intensiva de la matriz carbonosa y la apertura progresiva de poros conducen a la formación de una red altamente desarrollada de microporos y mesoporos, permitiendo alcanzar superficies específicas superiores a 3000 m²/g. No obstante, este enfoque presenta limitaciones importantes desde el punto de vista de la ingeniería del sistema de almacenamiento [78].

Un área superficial extremadamente elevada suele ir asociada a una estructura con paredes muy delgadas y alto volumen de vacíos, lo que suele traducirse en una baja densidad aparente del material. En aplicaciones reales de almacenamiento, el parámetro crítico no es únicamente la capacidad gravimétrica del adsorbente, sino la capacidad volumétrica total del sistema, que depende tanto del hidrógeno adsorbido como del gas comprimido presente en los espacios intersticiales. En este contexto, un incremento excesivo del área BET puede resultar contraproducente, ya que penaliza la densidad de empaquetamiento y obliga a utilizar depósitos de mayor volumen para almacenar la misma cantidad de hidrógeno [53].

Por esta razón, el diseño óptimo del biochar activado no debe centrarse exclusivamente en maximizar el área superficial, sino en alcanzar un compromiso equilibrado entre superficie específica, distribución de tamaños de poro y densidad aparente. Estrategias como el control fino de las condiciones de activación o la conformación del material en estructuras densas, como monolitos de carbón activado, permiten conservar una superficie BET elevada sin sacrificar la compacidad del sistema. Estos enfoques han demostrado ser más eficientes para maximizar la capacidad volumétrica efectiva del almacenamiento, especialmente a presiones moderadas, donde el aprovechamiento del volumen del depósito constituye el factor de diseño dominante [40].

2.4.5 Consideraciones finales y potencial del biochar activado

El análisis del biochar activado como material para almacenamiento de hidrógeno pone de manifiesto que su rendimiento no depende exclusivamente de alcanzar valores extremos de área superficial, sino del diseño equilibrado de su arquitectura porosa y de su densidad aparente. Cuando se optimizan simultáneamente la microporosidad estrecha, la distribución homogénea de tamaños de poro y el grado de compactación del material, el biochar activado puede alcanzar prestaciones comparables con adsorbentes carbonosos sintéticos de alto coste.

Numerosos estudios han demostrado que biochar activados y conformados en estructuras densas pueden alcanzar capacidades de almacenamiento total próximas a 39 g H₂/L a 77 K y 4 MPa, superando los objetivos europeos actuales de densidad volumétrica y acercándose a las metas establecidas por organismos internacionales como el Departamento de Energía de los Estados Unidos [50, 79, 80]. Estos resultados confirman que, desde una perspectiva volumétrica y de seguridad operativa, el biochar activado constituye una alternativa técnicamente viable frente a sistemas basados en gas comprimido o en materiales porosos avanzados de síntesis compleja.

Desde el punto de vista económico y ambiental, el biochar presenta ventajas estructurales claras. El empleo de determinados residuos reduce de forma significativa el coste del material base y permite integrar el almacenamiento de hidrógeno dentro de esquemas de economía circular. Además, la transformación de biomasa residual en biochar estable contribuye al secuestro de carbono a largo plazo, mitigando emisiones asociadas a la descomposición natural de residuos orgánicos y reforzando la sostenibilidad global del ciclo energético [81].

En conjunto, el biochar activado emerge como una plataforma versátil para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno seguros, compactos y económicamente competitivos. Su capacidad para ser producido a gran escala, ajustado mediante procesos de activación controlados y conformado en geometrías de alta densidad lo posiciona como una de las opciones más prometedoras dentro del panorama actual de materiales carbonosos para almacenamiento energético, especialmente en aplicaciones donde el compromiso entre rendimiento técnico, coste y sostenibilidad resulta determinante [65, 72, 82].

3 DESARROLLO DEL TFG

Este capítulo describe la metodología experimental seguida para la obtención, modificación y caracterización de biochar a partir de posos de café. Se presentan los materiales empleados, las condiciones de operación y los procedimientos aplicados en cada una de las etapas del proceso, con el fin de garantizar la reproducibilidad de los ensayos y la fiabilidad de los resultados obtenidos.

El residuo seleccionado fue sometido a carbonización hidrotermal mediante reactores HTC (Figura 3-4) y, posteriormente, a distintos tratamientos de activación e impregnación química orientados a modificar sus propiedades estructurales y superficiales. Asimismo, se establecieron protocolos específicos para la preparación de muestras y el control de las variables experimentales. Finalmente, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos, evaluando diferentes parámetros relevantes para determinar su potencial como materiales para almacenamiento de hidrógeno.

Para facilitar la comprensión global del procedimiento seguido, en la Figura 3-1 se muestra un diagrama de flujo que resume las principales etapas experimentales del trabajo.

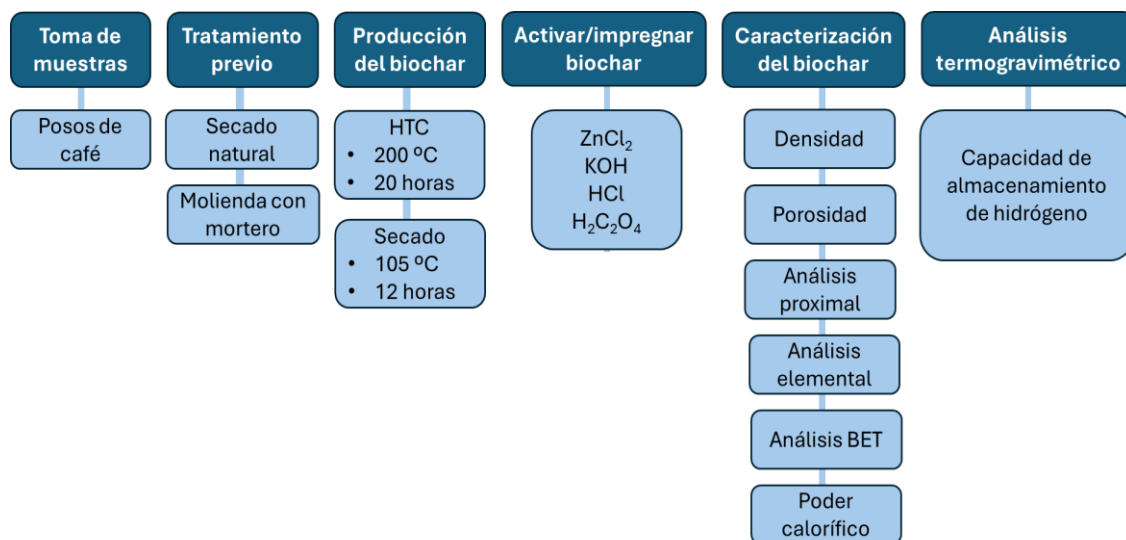


Figura 3-1: Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención, modificación y caracterización del biochar.

3.1 Residuo empleado

3.1.1 Origen y disponibilidad del residuo

El residuo empleado en el presente trabajo fueron posos de café (Figura 3-2) previamente utilizados, generados como subproducto del consumo habitual de café en la Cámara de Oficiales de la Escuela

Naval Militar. Este residuo se seleccionó debido a su elevada disponibilidad, su carácter orgánico y su alto contenido en materia carbonosa, lo que lo convierte en un precursor adecuado para la obtención de biochar.

Los posos de café utilizados fueron recogidos de forma periódica tras la preparación del café, sin la adición de otros residuos, garantizando así la homogeneidad del material empleado. Al tratarse de un residuo generado de manera continua, su disponibilidad es constante, lo que facilita su posible valorización a mayor escala.



Figura 3-2: Posos de café.

3.1.2 Tratamiento previo

Los posos de café usados se emplearon en el presente estudio sin la aplicación de tratamientos previos de secado forzado, aprovechando las características propias del proceso de carbonización hidrotermal, que permite el tratamiento directo de biomasa húmeda en medio acuoso.

No obstante, con el fin de reducir el contenido de humedad inicial del residuo y facilitar su manejo y caracterización, los posos de café se sometieron previamente a un secado natural. Para ello, el residuo se depositó en un recipiente abierto y se dejó secar durante dos semanas en una mesa expuesta a luz solar indirecta a través de una ventana. Mediante este proceso se consiguió reducir el contenido de humedad del residuo hasta valores aproximados del 10 %, tal y como se verificó posteriormente mediante el analizador de humedad Radwag PMC (Figura 3-11).

Como único tratamiento previo adicional, el residuo fue sometido a un proceso de molienda mediante mortero (Figura 3-3), con el objetivo de reducir el tamaño de partícula y obtener un material más homogéneo. Esta reducción granulométrica favorece una mezcla más uniforme con el agua de proceso, contribuyendo así a una mayor repetibilidad de las condiciones de reacción en los reactores HTC (Figura 3-4).



Figura 3-3: Comparación antes y después del proceso de molienda con mortero.

Una vez acondicionado el residuo, se procedió a la caracterización inicial del mismo con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas de partida. Para ello, se analizaron parámetros como el

contenido de humedad y otras propiedades relevantes. Los métodos y procedimientos empleados para la determinación de dichas propiedades se describen en el apartado 3.4 correspondiente a la metodología experimental.

3.2 Preparación del biochar

3.2.1 Obtención del biochar

La obtención del biochar a partir de los posos de café usados se llevó a cabo mediante un proceso de carbonización hidrotermal (HTC), empleando reactores HTC de laboratorio (Figura 3-4). Esta técnica permite la conversión de biomasa en un material carbonoso en medio acuoso, bajo condiciones controladas de temperatura y presión [83].



Figura 3-4: Reactor HTC.

Para cada ensayo, se introdujeron 25 g de posos de café en el reactor HTC. Previamente a la carga del reactor, se determinó el contenido de humedad del residuo, obteniéndose un valor aproximado del 10 %. En base a este valor, se añadió al reactor una cantidad de agua destilada de 22,5 g, correspondiente a la masa de café seco, estableciendo así una relación sólido-líquido 1:1 para el proceso de reacción hidrotermal.

Una vez preparada la mezcla, el reactor fue cerrado herméticamente e introducido en una estufa de laboratorio de marca Memmert, donde se mantuvo a una temperatura de 200 °C durante un tiempo de reacción de 20 horas (Figura 3-5). Durante este periodo, se produjo la carbonización hidrotermal del residuo orgánico.



Figura 3-5: Reactor HTC en estufa de marca Memmert a 200 °C.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se procedió a la apertura del reactor y a la extracción del producto obtenido. El contenido fue vertido en una placa Petri y sometido a un proceso de secado en estufa a 105 °C durante aproximadamente 24 horas, con el fin de eliminar la humedad residual y obtener el biochar en estado seco.



Figura 3-6: Proceso de secado de biochar a 105 °C durante 24 horas.

Finalmente, el material seco fue pesado para determinar el rendimiento del proceso de carbonización hidrotermal, calculado según la expresión indicada en la Ecuación 3-4. Con ello se obtuvo el biochar, que fue posteriormente empleado en los procesos de modificación química y en la caracterización fisicoquímica descritos en los apartados 3.3 y 3.4.



Figura 3-7: Biochar obtenido tras carbonización hidrotermal.

3.3 Tratamientos del biochar

El biochar obtenido tras el proceso de carbonización presenta una estructura carbonosa con propiedades adsorbentes intrínsecas; sin embargo, sus características texturales y químicas pueden resultar insuficientes para aplicaciones como el almacenamiento de hidrógeno. Por este motivo, es habitual someter el material a distintos tratamientos posteriores que permitan optimizar su rendimiento funcional mediante la modificación controlada de su estructura porosa y de su química superficial.

Estos tratamientos pueden clasificarse en dos grandes categorías en función de su mecanismo de acción. Por un lado, los procesos de activación, orientados principalmente al desarrollo de porosidad y al incremento del área superficial específica, lo que favorece la capacidad de adsorción del material. Por otro lado, los procesos de impregnación química, cuyo objetivo es introducir especies químicas o grupos funcionales en la superficie del biochar para modificar sus propiedades fisicoquímicas, mejorar su afinidad por determinadas moléculas y potenciar fenómenos de interacción sólido-gas [84].

La combinación de ambos enfoques constituye una estrategia empleada en la ingeniería de materiales carbonosos, ya que permite ajustar de forma independiente parámetros estructurales y químicos, optimizando así el comportamiento del biochar en aplicaciones específicas. En este trabajo se han aplicado distintos tratamientos de activación e impregnación con el fin de evaluar su influencia sobre las propiedades del material y su potencial para el almacenamiento de hidrógeno.

3.3.1 Activación del biochar

La activación del biochar es un tratamiento orientado a mejorar sus propiedades texturales mediante el desarrollo de porosidad y el incremento del área superficial específica, lo que puede favorecer su comportamiento como adsorbente. En este trabajo, se aplicaron activaciones químicas empleando HCl, KOH, ZnCl_2 y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a dos concentraciones, con el fin de comparar el efecto de cada agente y de su concentración sobre las características del material.

El procedimiento experimental seguido para todas las activaciones se resume en la Figura 3-8. De forma general, se preparó una mezcla de 10 g biochar con la disolución activante con una relación biochar/disolución 1:5 en masa, que se mantuvo bajo agitación (150 rpm) a 60 °C durante 1,5 h. Posteriormente, el sólido se secó en estufa a 105 °C durante 12 h. A continuación, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en horno de mufla Hobersal MF9-122 LW bajo atmósfera inerte de N_2 , con un caudal de 1 L/min. Tras el tratamiento, el material se lavó repetidamente con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y, finalmente, se secó nuevamente en estufa a 105 °C durante 12 h.



Figura 3-8: Esquema general del procedimiento de activación del biochar.

Las condiciones específicas de cada tratamiento (agente activante, concentración y programa térmico aplicado) se recogen en la Tabla 3-1, permitiendo una comparación directa entre muestras.

Agente activante	Concentración	Programa térmico en mufla
ZnCl_2	0,5 y 1,5 M	1 hora a 500 °C
KOH	2 y 6 M	30 min a 500 °C + 30 min a 800 °C
HCl	3 y 5 M	1 hora a 500 °C
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,3 y 0,5 M	1 hora a 500 °C

Tabla 3-1: Agentes activantes, concentraciones y programa térmico aplicado en la activación del biochar.

3.3.2 Impregnación química del biochar

La impregnación química del biochar consiste en la incorporación controlada de especies químicas sobre su superficie con el objetivo de modificar sus propiedades fisicoquímicas y, en consecuencia, su interacción con el hidrógeno. A diferencia de la activación, este tratamiento actúa principalmente sobre la química superficial del material, sin requerir necesariamente un tratamiento térmico de alta temperatura. En este estudio se emplearon como agentes impregnantes ZnCl_2 , KOH, HCl y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, con dos concentraciones para cada uno, con el fin de evaluar su influencia en el comportamiento adsorbente del biochar.

El procedimiento general seguido se resume en la Figura 3-9. De forma general, se mezclaron 10 g de biochar con un volumen definido de 100 mL de disolución impregnadora, manteniéndose la suspensión en agitación a 60 °C durante 4 horas para favorecer la mezcla sólido-líquido. Finalizado el tiempo de impregnación, el material se lavó repetidamente con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, con el fin de eliminar el exceso de reactivo, y se secó en estufa a 105 °C durante 12 h.

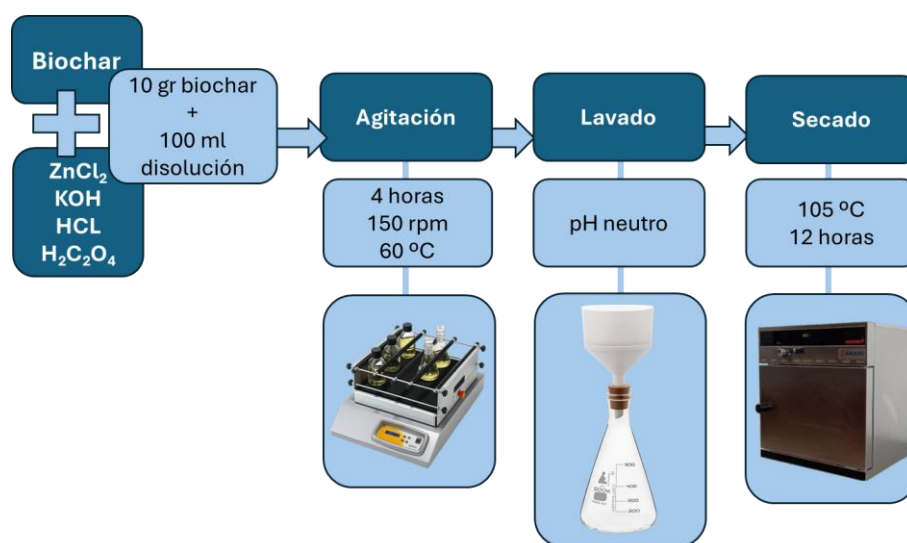


Figura 3-9: Esquema general del procedimiento de impregnación química del biochar.

Las condiciones específicas de cada tratamiento (agente, concentración y condiciones de agitación) se recogen en la Tabla 3-2.

Agente impregnante	Concentración	Agitación
ZnCl_2	0,5 y 1,5 M	4 horas – 150 rpm – 60 °C
KOH	2 y 6 M	4 horas – 150 rpm – 60 °C
HCl	3 y 5 M	4 horas – 150 rpm – 60 °C
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,3 y 0,5 M	4 horas – 150 rpm – 60 °C

Tabla 3-2: Condiciones de impregnación del biochar: agente, concentración, volumen de disolución y agitación.

3.4 Caracterización de los materiales

3.4.1 Densidad aparente

La densidad es una propiedad física que relaciona la masa de un material con el volumen que ocupa. Su determinación resulta de interés para la caracterización de los materiales estudiados, ya que permite conocer su grado de compactación y facilitar la comparación entre el residuo de partida, el biochar obtenido y los materiales modificados mediante procesos de activación e impregnación química.

Para la determinación de este parámetro se utilizó una probeta graduada de 25 mL, en la que se introdujo la muestra hasta alcanzar un volumen de 10 mL. A continuación, se determinó la masa correspondiente del material mediante una balanza analítica GRAM, modelo FV-220C, con una precisión de 0,1 mg. A partir de estos valores, la densidad de la muestra se calculó como el cociente entre la masa (m) y el volumen ocupado (v), según se recoge en la Ecuación 3-1.

Con el fin de mejorar la fiabilidad de los resultados obtenidos, el procedimiento experimental se repitió en tres ocasiones para cada una de las muestras analizadas, empleándose el valor medio como resultado representativo.

$$\rho_{aparente} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = m \div v \quad \text{Ecuación 3-1}$$

donde $\rho_{aparente}$ es la densidad aparente del material en g/cm^3 .

3.4.2 Porosidad

La porosidad es una propiedad relevante en la caracterización de materiales sólidos, ya que permite estimar la fracción de volumen no ocupado por materia sólida presente en los materiales estudiados. Su determinación resulta de interés para evaluar y comparar la estructura interna del residuo de partida, del biochar obtenido tras la carbonización hidrotermal y de los materiales modificados mediante procesos de activación e impregnación química.

Para la determinación de la porosidad, se calculó en primer lugar la densidad real de las muestras mediante picnometría, y posteriormente se relacionó con la densidad aparente obtenida según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.1.

La densidad real de las muestras se determinó empleando un picnómetro de 25 mL de capacidad (Figura 3-10) y agua destilada. Las muestras se introdujeron en el picnómetro en estado seco, con el fin de evitar interferencias debidas a humedad previa y asegurar la correcta determinación del volumen desplazado. Para ello se registraron las siguientes masas en gramos: la masa del picnómetro seco y vacío (m_0), la masa del picnómetro lleno únicamente con agua destilada y enrasado (m_1), la masa del picnómetro con la muestra seca introducida (m_2) y la masa del picnómetro con la muestra y completado con agua destilada, tras el proceso de desaireación y enrasado (m_3). A partir de estas magnitudes, la densidad real de la muestra se calculó mediante la Ecuación 3-2, empleando como ρ_L la densidad del agua destilada (0,998 g/mL).



Figura 3-10: Picnómetro 25 mL.

Con el objetivo de eliminar el aire retenido en los poros del material, se añadió agua destilada al picnómetro que contenía la muestra y el conjunto se sometió a vacío mediante un desecador acoplado a una bomba de vacío durante 20 minutos. Finalizado este proceso, el picnómetro se enrasó nuevamente con agua destilada y se procedió a la determinación de la masa correspondiente.

A partir de las masas registradas se calculó la densidad real de las muestras mediante la Ecuación 3-2. Una vez conocida la densidad real y disponiendo del valor de la densidad aparente, la porosidad total se estimó según la Ecuación 3-3.

$$\rho_{real} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m_2 - m_0}{[(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)]} * \rho_L \quad \text{Ecuación 3-2}$$

$$\varepsilon (\%) = 1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 3-3}$$

donde ε es la porosidad del material (%), $\rho_{aparente}$ la densidad aparente y ρ_{real} la densidad real en g/cm^3 [85].

3.4.3 Contenido en humedad

El contenido de humedad es un parámetro de interés en la caracterización de residuos orgánicos, ya que influye de manera directa en su comportamiento durante los procesos de conversión termoquímica. En este estudio, dicho parámetro se determinó mediante un analizador de humedad Radwag PMC, analizando una muestra de aproximadamente 0,5 g de posos de café. El porcentaje de humedad se obtuvo de forma directa a partir del ensayo realizado.

Asimismo, con el fin de garantizar la reproducibilidad de los ensayos de carbonización hidrotermal, el contenido de humedad del residuo fue determinado diariamente antes de la preparación de cada experimento HTC, ajustándose en función de este valor la cantidad de agua añadida al reactor. En la Figura 3-11 se muestra el analizador de humedad Radwag PMC empleado para la realización de este ensayo.



Figura 3-11: Analizador de humedad Radwag PMC.

3.4.4 Análisis inmediato

El análisis inmediato se llevó a cabo con el objetivo de determinar el contenido en material volátil, carbono fijo y cenizas de los materiales estudiados. Para la realización de este ensayo se emplearon crisoles cerámicos con tapa de 25 mL, uno por cada muestra analizada, siguiendo un procedimiento basado en tratamientos térmicos controlados, siguiendo el procedimiento detallado a continuación:

- Se pesaron los crisoles vacíos (m_c) y, posteriormente, se añadió aproximadamente 0,5 g de material seco en cada uno de ellos, registrándose la masa correspondiente de la muestra (m_{seco}).

- Los crisoles se cubrieron con sus tapas cerámicas y se introdujeron en un horno de mufla compacto LE 14 / 11. Nabertherm. Controlador B150 (Figura 3-12), donde se sometieron a un tratamiento térmico a 750 °C durante un tiempo de 7 minutos.
- Una vez finalizado este periodo, los crisoles fueron retirados de la mufla y colocados en un desecador hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente.
- Posteriormente, se pesaron de nuevo con el fin de determinar la pérdida de masa asociada a la eliminación de los compuestos volátiles presentes en la muestra (m_v).
- Los crisoles se introdujeron nuevamente en la mufla y se sometieron a una segunda calcinación a 750 °C durante 2 horas, con el objetivo de eliminar completamente el carbono presente en el material.
- Tras este tratamiento térmico, únicamente permanecieron las cenizas, cuya masa final (m_{ash}) fue registrada una vez los crisoles alcanzaron la temperatura ambiente.
- A partir de las masas obtenidas en las distintas etapas del ensayo se determinaron los contenidos de material volátil y cenizas. El contenido en carbono fijo se calculó por diferencia, restando al 100 % la fracción correspondiente a volátiles y cenizas.



Figura 3-12: Horno de mufla compacto LE 14 / 11. Nabertherm. Controlador B150.

3.4.5 Análisis de composición elemental

El análisis elemental se realizó con el objetivo de determinar la composición química de los materiales estudiados en términos de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S). El contenido de oxígeno (O) se estimó por diferencia, calculándose a partir de la diferencia entre el 100 % y la suma de los porcentajes de los elementos determinados. Este análisis permitió evaluar la evolución de la composición elemental del residuo de partida tras el proceso de carbonización hidrotermal, así como el efecto de los distintos tratamientos de activación e impregnación química aplicados al biochar.

Para ello, se analizaron tanto los posos de café empleados como residuo de partida como los biochares obtenidos tras el tratamiento HTC y sus respectivas activaciones e impregnaciones químicas. Las muestras fueron enviadas al Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación (CACTI) de la Universidade de Vigo, donde se llevó a cabo la caracterización mediante un analizador elemental CHNS modelo Flash Smart de Thermo Scientific, como se puede observar en la Figura 3-13, perteneciente al Servicio de Seguridad Alimentaria y Desarrollo Sostenible.

Las muestras se pesaron en una microbalanza analítica Mettler Toledo modelo MX5, con una sensibilidad de $1,5 \times 10^{-6}$ g, empleando cantidades comprendidas entre 1 y 2 mg introducidas en cápsulas de estaño de dimensiones $5 \times 3,5$ mm.

El análisis se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante combustión flash. Las cápsulas se introducen en un automuestreador con purga continua de helio y se dejan caer en un

reactor de cuarzo mantenido a aproximadamente 1015 °C. En ese momento, el flujo de helio se enriquece temporalmente con oxígeno puro durante unos segundos, produciéndose una combustión violenta que eleva la temperatura hasta aproximadamente 1800 °C, lo que asegura la oxidación completa incluso de materiales refractarios.

Los gases de combustión generados (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 , entre otros) son transportados por el gas portador (He) a través de una capa de cobre donde se produce su reducción y se elimina el exceso de oxígeno. Posteriormente, pasan a una columna cromatográfica situada en un horno a 80 °C, donde se separan los distintos componentes. Finalmente, estos son detectados mediante un detector de conductividad térmica (TCD), obteniéndose una señal proporcional a la concentración de cada elemento presente en la muestra.

Los flujos de gases empleados durante el análisis fueron 120 mL/min de helio como gas portador y 250 mL/min de oxígeno para la etapa de combustión.



Figura 3-13: Analizador elemental CHNS modelo Flash Smart de Thermo Scientific [86].

3.4.6 *Análisis BET*

La técnica BET se emplea para la caracterización textural de materiales sólidos porosos y permite determinar parámetros fundamentales como el área superficial específica y el volumen de poros, los cuales resultan esenciales para comparar materiales adsorbentes y evaluar su comportamiento en procesos de adsorción de gases. Este tipo de análisis es especialmente relevante en materiales carbonosos, donde la eficiencia del proceso adsorbente depende en gran medida de la superficie accesible y de la estructura porosa interna.

El método fue desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller y se basa en el fenómeno de adsorción física de un gas sobre la superficie del sólido. Durante el análisis, el material se expone a un gas adsorbente a temperatura constante, registrándose la cantidad adsorbida en función de la presión relativa. A partir de estos datos se obtiene la isoterma de adsorción, cuya interpretación mediante el modelo BET permite calcular la superficie específica del sólido. Este procedimiento asume la formación sucesiva de capas moleculares sobre la superficie del material y constituye uno de los métodos más utilizados para la caracterización de sólidos porosos [87].

El gas adsorbente empleado en este análisis fue nitrógeno, seleccionado por su estabilidad fisicoquímica y por su idoneidad para la determinación de superficies específicas en materiales microporosos. El análisis se llevó a cabo a una temperatura de 77 K, condiciones bajo las cuales el gas presenta un comportamiento adecuado para el registro preciso de isotermas. Antes de la medición, las

muestras se sometieron a un proceso de degasificación a 300 °C durante 3 horas, hasta alcanzar un vacío residual de 2 $\mu\text{m Hg}$, con el objetivo de eliminar humedad y moléculas previamente adsorbidas que pudieran interferir en los resultados.

Las medidas se realizaron en un analizador de adsorción de gases modelo ASAP 2020 del fabricante Micromeritics (Figura 3-14), concretamente en el SAI¹, perteneciente a la Universidad de Coruña. Durante el ensayo se registraron isotermas de adsorción y desorción en el rango de bajas presiones, empleando 5 s de equilibrio en cada punto y una dosis aproximada de 10 cm^3/g . A partir de los datos obtenidos se calcularon el área superficial específica BET, el volumen total de poros y la distribución de tamaños de poro mediante los modelos de tratamiento correspondientes.



Figura 3-14: Analizador de adsorción de gases ASAP 2020 (Micromeritics) empleado en la determinación de propiedades texturales mediante el método BET [88].

El análisis de estos parámetros permite evaluar la influencia de los tratamientos de activación aplicados al biochar sobre el desarrollo de su estructura porosa. Este aspecto resulta determinante en el presente estudio, ya que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonosos depende no solo del valor absoluto del área superficial, sino también de la distribución de tamaños de poro y de la accesibilidad de la superficie interna del sólido.

3.4.7 Rendimiento

El rendimiento de los distintos procesos llevados a cabo en este estudio se determinó con el objetivo de cuantificar las variaciones de masa asociadas a cada una de las etapas consideradas: la carbonización hidrotermal del residuo, así como los posteriores procesos de activación e impregnación química del biochar. Para ello, se definieron dos tipos de rendimiento, en función de las masas consideradas en cada caso.

En todos los casos, la cantidad de posos de café introducida en el reactor HTC se corrigió previamente teniendo en cuenta el contenido de humedad determinado mediante termobalanza, con el fin de trabajar con la masa real de residuo seco empleada en cada ensayo.

3.4.7.1 Rendimiento del proceso de carbonización hidrotermal

El rendimiento del proceso de carbonización hidrotermal se definió como la relación entre la masa de biochar seco obtenida tras el proceso en gramos y la masa de residuo seco introducida inicialmente

¹ SAI: Servicio de apoyo a la investigación

en el reactor en gramos. Este parámetro permite evaluar la eficiencia del proceso HTC en la conversión del residuo en biochar. El rendimiento se calculó mediante la Ecuación 3-4.

$$R_{\frac{biochar}{residuo}}(\%) = \left(\frac{m_{biochar}}{m_{residuo\ seco}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 3-4}$$

donde $m_{biochar}$ corresponde a la masa de biochar seco obtenida tras el proceso HTC en gramos y $m_{residuo\ seco}$ a la masa de residuo seco introducida inicialmente en el reactor en gramos.

3.4.7.2 Rendimiento de la activación/impregnación

El rendimiento del proceso de activación o impregnación se definió como la relación entre la masa de biochar activado obtenida tras el tratamiento químico y la masa de biochar inicial empleada para realizar la activación o impregnación de la muestra. Para todas las activaciones e impregnaciones se emplearon 10 gramos de biochar inicial. Este rendimiento permite evaluar las pérdidas o ganancias de masa asociadas exclusivamente a la etapa de activación o impregnación química. El cálculo se realizó mediante la Ecuación 3-5.

$$R_{\frac{act/imp}{biochar}}(\%) = \left(\frac{m_{act/imp}}{m_{biochar}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 3-5}$$

donde $m_{act/imp}$ corresponde a la masa de biochar seco obtenida tras el proceso de activación o impregnación en gramos y $m_{biochar}$ a la masa de biochar sin tratar obtenida tras la carbonización hidrotermal en gramos.

3.4.8 Poder calorífico superior

El poder calorífico superior es un parámetro que permite cuantificar la energía liberada por unidad de masa de un material durante un proceso de combustión completa. Su determinación resulta de interés para evaluar y comparar el potencial energético de los materiales estudiados, incluyendo el residuo de partida, el biochar obtenido tras la carbonización hidrotermal y los biochares modificados mediante procesos de activación e impregnación química.

En este trabajo, el poder calorífico superior (PCS), expresado en kcal/kg, se estimó a partir de los resultados del análisis elemental mediante la ecuación empírica propuesta por Dulong, ampliamente utilizada para la estimación del poder calorífico de combustibles sólidos. Esta formulación permite calcular el PCS en función de los contenidos de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre presentes en la muestra, según se muestra en la Ecuación 3-6.

$$PCS \left(\frac{kcal}{kg} \right) = 8100 \cdot C + 34400 \cdot \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 \cdot S \quad \text{Ecuación 3-6}$$

donde C, H, O y S representan los porcentajes en masa de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre, respectivamente, obtenidos a partir del análisis elemental.

3.4.9 Eficiencia energética

La eficiencia energética se emplea como parámetro de evaluación del rendimiento de los procesos de conversión termoquímica de biomasa, permitiendo cuantificar el grado de aprovechamiento energético del residuo inicial tras su transformación en biochar. Este indicador relaciona el contenido energético del producto sólido obtenido con el contenido energético de la materia prima de partida, proporcionando una medida directa de la eficacia del proceso desde el punto de vista energético.

El cálculo de la eficiencia se basa en la comparación entre el poder calorífico del biochar tratado y el poder calorífico superior del biochar de referencia, teniendo en cuenta el rendimiento másico del proceso. De este modo, se considera simultáneamente la calidad energética del producto final y la cantidad de material sólido generado, lo que permite evaluar de forma global la eficiencia del tratamiento aplicado.

La eficiencia energética se determina mediante la siguiente expresión:

$$\text{Eficiencia Energética (\%)} = \left(\frac{\text{Rendimiento} * \text{PCS}_{\text{final}}}{\text{PCS}_{\text{biochar}}} \right) \quad \text{Ecuación 3-7}$$

donde $\text{PCS}_{\text{final}}$ corresponde al poder calorífico superior del biochar modificado, $\text{PCS}_{\text{biochar}}$ es el poder calorífico del biochar obtenido tras la carbonización hidrotermal y el rendimiento representa la fracción másica de sólido obtenida tras el tratamiento, calculado previamente con la Ecuación 3-5.

3.5 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se empleó en este trabajo como la técnica principal para evaluar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los materiales estudiados, incluyendo el residuo de partida, el biochar obtenido mediante carbonización hidrotermal y los biochar modificados mediante procesos de activación e impregnación química.

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un analizador termogravimétrico Setaram Labsys EVO 1600 (Figura 3-15), equipo que permite registrar de forma continua la variación de masa de una muestra en función del tiempo y de la temperatura bajo una atmósfera de gases controlada. Esta técnica resulta especialmente adecuada para el estudio de procesos de adsorción de gases, ya que la incorporación de especies gaseosas en el material se manifiesta como un incremento medible de masa.



Figura 3-15: Analizador termogravimétrico LabSys Evo 1600 (Setaram) empleado en los ensayos de almacenamiento de hidrógeno.

El sistema de control de gases del equipo (Figura 3-16) permitió regular de forma precisa el cambio de atmósfera entre argón e hidrógeno, así como los tiempos de exposición y los caudales empleados en cada etapa del ensayo, asegurando la reproducibilidad de las condiciones experimentales. El software del equipo posibilitó el registro simultáneo de la temperatura, el tiempo y la variación de masa, generando las curvas termogravimétricas correspondientes para cada material y ensayo analizado.

Este procedimiento experimental permitió comparar, en condiciones controladas, el comportamiento frente al hidrógeno del residuo original, del biochar obtenido y de los materiales modificados, sentando las bases para la evaluación de su potencial como materiales para almacenamiento de hidrógeno, cuyos resultados se presentan y discuten en el apartado 4.2.



Figura 3-16: Sistema de suministro y control de gases empleado durante los ensayos termogravimétricos.

3.5.1 Adsorción de H_2 en un ciclo

Para cada ensayo se empleó una masa de muestra de aproximadamente 68,5 mg, que fue colocada en el recipiente del equipo termogravimétrico. El experimento se desarrolló siguiendo un programa térmico escalonado, consistente en una rampa de temperatura controlada, diseñada para asegurar la correcta preparación del material y la posterior interacción con el hidrógeno. El esquema del programa térmico empleado se muestra en la Tabla 3-3.

Etapa	Proceso	Temperatura (°C)	Velocidad (°C /min)	Tiempo (s)
1	Calentamiento	25 → 200	10	1080
2	Isoterma	200	0	600
3	Enfriamiento	200 → 25	10	1050
4	Isoterma final	25	0	7200

Tabla 3-3: Programa térmico aplicado durante los ensayos termogravimétricos.

La Tabla 3-3 resume las etapas del programa térmico aplicado durante los ensayos termogravimétricos. A su vez, la Figura 3-17 muestra de forma esquemática tanto la rampa térmica empleada en un ciclo de ensayo como la evolución típica de la señal gravimétrica registrada durante la adsorción de hidrógeno.

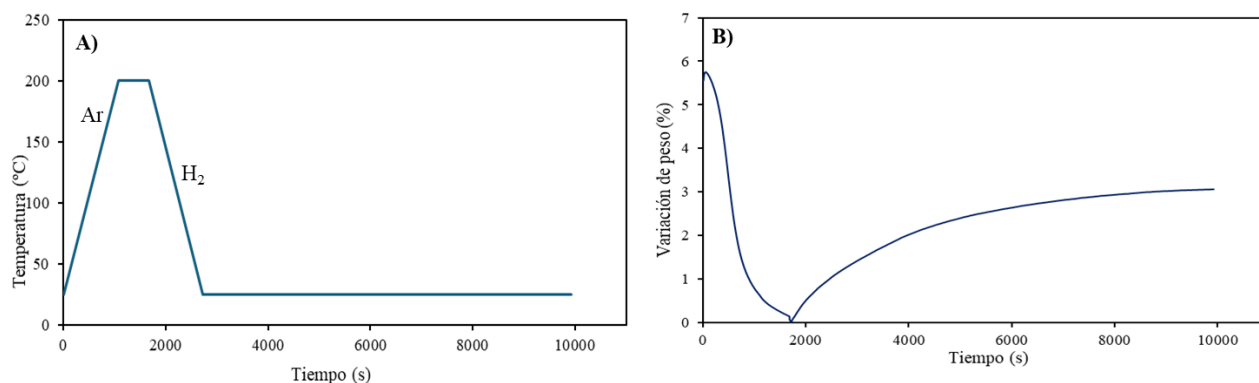


Figura 3-17: (A) Rampa térmica utilizada en el ensayo termogravimétrico. (B) Ejemplo de curva gravimétrica registrada durante un ciclo de adsorción de H_2 .

El ensayo termogravimétrico se realizó siguiendo el programa térmico escalonado mostrado en la Tabla 3-3. En una primera fase, la muestra se sometió a un acondicionamiento bajo atmósfera inerte de argón (Ar) durante el calentamiento desde 25 °C hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, con una duración de 1080 segundos, con el objetivo de eliminar posibles restos de humedad, compuestos débilmente adsorbidos y otras impurezas presentes en la superficie o en los poros del material.

Una vez alcanzados los 200 °C, se mantuvo una isoterma a 200 °C durante 600 segundos y, en este punto, se efectuó el cambio de atmósfera, sustituyendo el argón por hidrógeno (H₂) como gas de ensayo. A partir de la introducción de H₂, el equipo registró de forma continua la variación de masa asociada a los procesos de adsorción de hidrógeno sobre el material.

Finalizada la etapa a 200 °C, el sistema se sometió a un enfriamiento controlado desde 200 °C hasta 25 °C a 10 °C/min, con una duración de 1050 s, seguido de una isoterma final a 25 °C durante 7200 s, manteniéndose el gas de ensayo según el protocolo establecido. El tiempo total del programa descrito en la Tabla 3-3 es de 9930 s (2 h 46 min).

A partir de las gráficas obtenidas en los análisis termogravimétricos, se obtuvieron los siguientes parámetros: $t_{\max}$, Δm_{final} , $Q_{\max}$ y Q_{final} . El parámetro $t_{\max}$ corresponde al tiempo necesario para alcanzar la máxima variación de masa durante la etapa de exposición a H₂, por lo que aporta información sobre la cinética de adsorción de cada muestra. Por su parte, $\Delta m_{\max}$ representa el máximo incremento de masa registrado durante dicha etapa, mientras que Δm_{final} corresponde a la variación de masa al final del ensayo de adsorción. La comparación entre $\Delta m_{\max}$ y Δm_{final} permite evaluar la estabilidad de la adsorción en el tiempo, ya que una diferencia entre ambos parámetros indica una pérdida parcial de la masa inicialmente adsorbida.

Para comparar los resultados en términos de capacidad adsorbida, se calcularon los parámetros $Q_{\max}$ y Q_{final} , definidos como la cantidad de hidrógeno adsorbido por unidad de masa de muestra, expresada en mg/g. Para ello, se empleó la siguiente relación:

$$Q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \left(\frac{m_t - m_0}{m_{\text{muestra}}} \right) * 1000 \quad \text{Ecuación 3-8}$$

donde m_{muestra} es la masa de muestra introducida en la termobalanza, expresada en gramos; m_0 es la masa mínima registrada durante el ensayo, y m_t es la masa de la muestra en el instante considerado, ambas expresadas en miligramos. De este modo, la diferencia $m_t - m_0$ representa la variación de masa asociada al hidrógeno adsorbido en ese instante. Al dividir este valor entre la masa de muestra empleada y multiplicarlo por 1000, se obtiene la capacidad de adsorción (Q), expresada en mg de hidrógeno por gramo de adsorbente.

3.5.2 Ensayo de estabilidad cíclica

Una vez evaluada la adsorción de hidrógeno en un único ciclo, se seleccionaron las dos muestras con mejor comportamiento adsorbente frente a H₂ para someterlas a un ensayo adicional de estabilidad cíclica. Este ensayo resulta necesario, ya que una elevada capacidad de adsorción en un único ciclo no garantiza que el material mantenga sus prestaciones tras usos sucesivos. Durante la operación repetida pueden producirse pérdidas de capacidad asociadas a cambios superficiales del adsorbente, bloqueo parcial de poros, presencia de residuos del tratamiento o limitaciones en la regeneración. Por ello, el objetivo principal de este ensayo fue analizar la durabilidad del material y estudiar la evolución de su capacidad adsorbente frente a procesos repetidos de carga y descarga bajo condiciones reproducibles.

El ensayo se llevó a cabo repitiendo de forma secuencial etapas de exposición a H₂ (adsorción) y desorción bajo atmósfera inerte de argón, manteniendo constantes la temperatura de trabajo y los tiempos de exposición, con el fin de que las diferencias observadas entre ciclos pudieran atribuirse al comportamiento del material y no a variaciones experimentales. La temperatura se controló mediante un programa térmico escalonado, repetido periódicamente durante el ensayo. Cada ciclo tuvo una duración total de 95 min 30 s e incluyó, en primer lugar, un calentamiento desde 25 °C hasta 200 °C durante 1080

segundos, seguido de una isoterma a 200 °C durante 600 s, un enfriamiento desde 200 °C hasta 25 °C durante 1050 s y, finalmente, una isoterma a 25 °C durante 3000 s, tal como se recoge en la Tabla 3-4. La secuencia completa del perfil térmico y la alternancia de atmósferas H₂/Ar aplicados durante el ciclado se muestran de forma esquemática en la Figura 3-18. Este ciclo se repitió un total de siete veces, por lo que el tiempo total del ensayo fue de 11 h 8 min 30 s.

Etapa	Proceso	Temperatura (°C)	Velocidad (°C /min)	Tiempo (s)
1	Calentamiento	25 → 200	10	1080
2	Isoterma	200	0	600
3	Enfriamiento	200 → 25	10	1050
4	Isoterma final	25	0	3000

Tabla 3-4: Programa térmico de un ciclo aplicado en el ensayo de estabilidad cíclica (agotamiento).

La Tabla 3-4 resume las etapas de un ciclo del ensayo, mientras que la Figura 3-18 permite visualizar tanto la rampa térmica aplicada como una señal experimental registrada durante el ensayo.

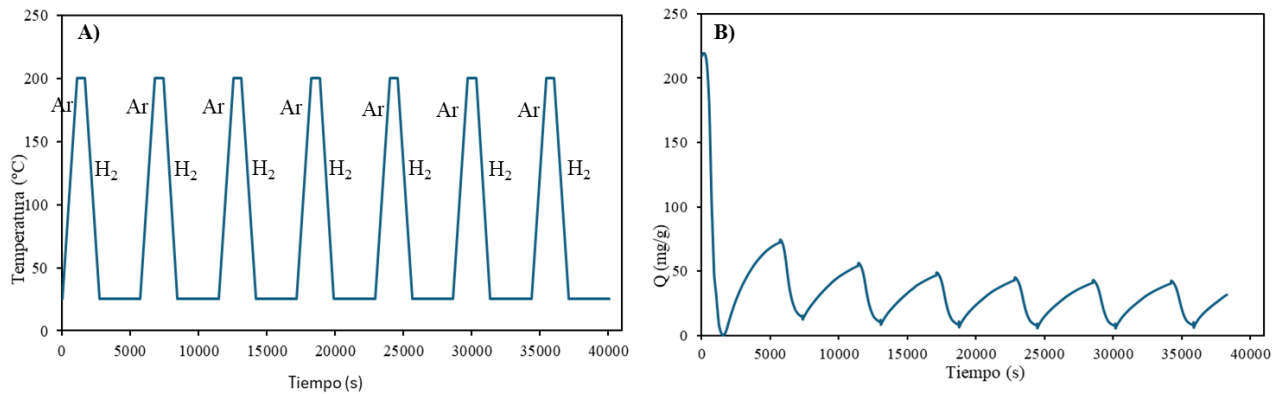


Figura 3-18: (A) Rampa térmica utilizada en el ensayo termogravimétrico. (B) Ejemplo de curva gravimétrica registrada durante un ciclo de adsorción de H₂.

Para cada ciclo se registró la evolución de la capacidad adsorbida, Q (mg/g), definida como la cantidad de hidrógeno adsorbida por unidad de masa de adsorbente. Con el fin de evaluar de forma más representativa la estabilidad cíclica, no se emplearon únicamente los valores absolutos de capacidad máxima, ya que tras cada etapa de desorción la señal no regresaba exactamente a un valor nulo. Por este motivo, se definió la capacidad efectiva de adsorción de cada ciclo, ΔQ_n , como la diferencia entre el máximo de adsorción del ciclo n , $Q_{max, n}$, y el mínimo registrado al final del ciclo anterior, $Q_{min, n-1}$:

$$\Delta Q_n \left(\frac{mg}{g} \right) = Q_{max, n} - Q_{min, n-1} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

A partir de este parámetro (ΔQ_n), la estabilidad del material se evaluó mediante el porcentaje de capacidad retenida en cada ciclo, R_n , definido como [96]:

$$R_n (\%) = \left(\frac{\Delta Q_n}{\Delta Q_1} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 3-10}$$

donde ΔQ_1 corresponde a la capacidad efectiva del primer ciclo y se toma como referencia. Este tratamiento de datos permite comparar de forma más realista la pérdida de capacidad adsorbente entre ciclos, corrigiendo el efecto de la retención residual acumulada y evaluando la estabilidad relativa de las muestras en condiciones de uso repetido.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, junto con su correspondiente análisis e interpretación. El objetivo es exponer de forma clara los datos experimentales y evaluar su significado en relación con los objetivos planteados, permitiendo valorar el comportamiento del sistema estudiado y extraer conclusiones fundamentadas.

4.1 Datos obtenidos

4.1.1 Producción de biochar

En primer lugar, la Tabla 4-1 presenta los parámetros experimentales y los resultados obtenidos en los distintos ensayos de carbonización hidrotermal realizados, incluyendo las masas de agua y residuo empleadas, la humedad inicial del precursor, la cantidad de biochar obtenida y el rendimiento másico del proceso HTC. Cada ensayo se llevó a cabo utilizando dos reactores idénticos operando simultáneamente, lo que proporciona información sobre la repetibilidad experimental y la fiabilidad de los resultados.

Ensayo	Masa de agua (g)	Masa de posos de café (g)	Humedad del residuo (%)	Biochar obtenido (g)	Rendimiento HTC (%)
1	36,17	40,00	9,788	24,8799	68,98
2	36,16	40,60	9,689	25,2485	69,83
3	36,58	40,00	9,723	25,0069	69,26
4	45,17	50,00	9,804	31,4036	69,63
5	45,79	50,01	9,802	31,3479	69,44
6	45,15	50,02	9,703	31,3535	69,43
7	45,30	50,00	9,922	30,9476	68,70
8	45,00	50,00	9,674	31,1841	69,03
9	45,41	50,05	10,072	31,1424	69,19
10	45,31	50,01	9,845	30,9844	68,66

Tabla 4-1: Condiciones de operación y resultados de masa, humedad y rendimiento en cada ensayo de carbonización hidrotermal.

A partir de los datos recogidos en la Tabla 4-1 se observa una elevada estabilidad en la masa de biochar obtenida y en el rendimiento del proceso HTC entre ensayos, lo que confirma una buena reproducibilidad bajo las condiciones de operación establecidas. A partir del cuarto ensayo se incrementaron las masas de posos de café y de agua empleadas, tras comprobar experimentalmente que el sistema permitía procesar una mayor cantidad de material sin comprometer la estabilidad operativa. Esta modificación permitió optimizar la producción por ciclo manteniendo resultados consistentes y comparables entre ensayos.

El balance global de masa mostró que, a partir de 424,09 g de café seco inicial, se obtuvieron 293,50 g de biochar, lo que corresponde a un rendimiento medio del 69,21 %. Este valor se sitúa dentro de los rangos habituales descritos para procesos de carbonización hidrotermal aplicados a biomasa residual, lo que confirma tanto la estabilidad del sistema como la idoneidad del método para la valorización de posos de café como precursor de materiales carbonosos [89, 90].

Los rendimientos individuales se encuentran en un intervalo estrecho, comprendido entre 68,66 % y 69,83 %, con una desviación estándar de $\pm 0,39$ %, lo que muestra una baja variabilidad entre ensayos y refuerza la reproducibilidad del proceso. Las pequeñas diferencias observadas pueden atribuirse a variaciones experimentales debido al manejo del material y a ligeras variaciones en la humedad inicial del residuo, sin que se aprecie una influencia significativa sobre el comportamiento global del sistema.

En cuanto a la humedad del café, los valores registrados muestran un contenido medio del 9,8 % y una dispersión mínima entre ensayos, lo que indica una elevada homogeneidad del material de partida. En el caso de la carbonización hidrotermal, donde el agua forma parte del medio de reacción, este parámetro resulta relevante no por la necesidad de secado previo, sino por su influencia en la determinación de la masa seca real introducida en el reactor y en el control de la relación sólido/agua del sistema. La estabilidad de este parámetro contribuye a mejorar la reproducibilidad de las condiciones de síntesis y, en consecuencia, la consistencia del biochar obtenido.

4.1.2 Rendimiento del biochar modificado

Con el objetivo de evaluar el efecto de los tratamientos de activación e impregnación sobre la cantidad de biochar modificado, se determinó el rendimiento de las muestras tras los procesos de activación e impregnación. En todos los ensayos se emplearon 10 gramos de biochar, lo que permite comparar directamente los resultados obtenidos.

Los resultados presentados en la Tabla 4-2 evidencian diferencias claramente definidas entre los tratamientos de activación y de impregnación en términos de rendimiento másico, lo que muestra el distinto grado de severidad de ambos procesos. Las muestras activadas presentan rendimientos comprendidos entre 29,84 % y 48,96 %, sin superar en ningún caso el 50 %, lo que indica una pérdida de masa muy significativa respecto a los 10 gramos de biochar empleados en todos los ensayos. Este comportamiento es coherente con la naturaleza de la activación química, en la que se produce una eliminación intensiva de materia orgánica, una degradación parcial de la matriz carbonosa y una apertura de la estructura interna del material, procesos asociados al desarrollo de microporosidad [91]. Además, dentro del grupo de activaciones se observa que los tratamientos con KOH son los que presentan los rendimientos más bajos (≈ 30 %), lo que sugiere una mayor intensidad de ataque químico sobre la estructura del biochar, mientras que los tratamientos con ZnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y HCl muestran valores más altos (≈ 37 – 49 %), compatibles con una modificación menos severa en términos de pérdida de masa.

Por el contrario, las muestras sometidas a impregnación muestran rendimientos considerablemente más elevados, en el intervalo de 61,02 % a 83,25 %, lo que refleja una alteración estructural menos agresiva y una mayor conservación de la masa del biochar. En este caso, el tratamiento actúa principalmente mediante la incorporación de especies químicas y la modificación de la superficie, sin provocar una transformación tan profunda de la matriz carbonosa como la activación. La diferencia entre ambos grupos confirma, por tanto, que la activación constituye un tratamiento estructural intensivo orientado al desarrollo de una red porosa más avanzada, mientras que la impregnación produce una

modificación más moderada del material, en concordancia con lo descrito en la bibliografía para tratamientos de impregnación superficial y activación química del biochar [91, 104].

Los valores obtenidos para las distintas muestras se presentan en la Tabla 4-2.

Muestra	Masa producida (g)	Rendimiento (%)
Act. HCl 3 M	4,691	46,91
Act. HCl 5 M	4,415	44,15
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	3,826	38,26
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	3,709	37,09
Act. ZnCl ₂ 0,5 M	4,896	48,96
Act. ZnCl ₂ 1,5 M	4,671	46,71
Act. KOH 2 M	3,074	30,74
Act. KOH 6 M	2,984	29,84
Imp. HCl 3 M	7,996	79,96
Imp. HCl 5 M	8,173	81,73
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	7,291	72,91
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	7,032	70,32
Imp. ZnCl ₂ 0,5 M	8,045	80,45
Imp. ZnCl ₂ 1,5 M	8,325	83,25
Imp. KOH 2 M	6,595	65,95
Imp. KOH 6 M	6,102	61,02

Tabla 4-2: Rendimiento máxico de las muestras tras los tratamientos de modificación del biochar.

4.1.3 Densidad aparente, densidad real y porosidad

Con el fin de caracterizar las propiedades físicas y estructurales de los materiales obtenidos, se analizaron la densidad aparente, la densidad real y la porosidad del residuo de partida, del biochar obtenido y de las muestras modificadas mediante tratamientos de activación e impregnación química. Estos parámetros permiten evaluar la organización interna del sólido y el grado de desarrollo de su estructura porosa, factores que influyen directamente en el comportamiento del material en procesos de adsorción y almacenamiento de gases.

La densidad aparente representa la relación entre la masa del material y el volumen total que ocupa, incluyendo los espacios interparticulares, mientras que la densidad real describe exclusivamente la densidad de la fase sólida, excluyendo el volumen de poros, calculándose a partir de la Ecuación 3-2. A partir de ambos parámetros se determinó la porosidad total mediante la Ecuación 3-3.

Los resultados de la Tabla 4-3 muestran una evolución clara de las propiedades físicas del material desde el residuo inicial hasta el biochar y las muestras modificadas, evidenciando el efecto de la carbonización hidrotermal y de los tratamientos posteriores sobre la estructura porosa. En primer lugar, tras el proceso HTC se observa una disminución de la densidad aparente, pasando de $0,395 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en los posos de café a $0,296 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en el biochar sin tratar, acompañada de un incremento de la porosidad

de 19,55 % a 30,35 %. Esta tendencia es coherente con la formación de una estructura más porosa y menos compacta debido a la eliminación de compuestos orgánicos y a la reorganización interna de la matriz carbonosa durante el tratamiento [92].

Muestra	Densidad real (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad (%)
Posos de café	0,491	0,395	19,55
Biochar	0,425	0,296	30,35
Act. HCl 3 M	0,513	0,312	39,18
Act. HCl 5 M	0,569	0,297	47,80
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	0,518	0,307	40,73
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	0,624	0,342	45,19
Act. ZnCl ₂ 0,5 M	0,683	0,253	62,96
Act. ZnCl ₂ 1,5 M	0,653	0,264	59,57
Act. KOH 2 M	0,611	0,229	62,52
Act. KOH 6 M	0,596	0,217	63,59
Imp. HCl 3 M	0,661	0,384	41,91
Imp. HCl 5 M	0,598	0,371	37,96
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	0,547	0,358	34,55
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	0,580	0,362	37,59
Imp. ZnCl ₂ 0,5 M	0,612	0,362	40,85
Imp. ZnCl ₂ 1,5 M	0,568	0,416	26,76
Imp. KOH 2 M	0,634	0,294	53,63
Imp. KOH 6 M	0,657	0,391	40,49

Tabla 4-3: Densidad real, densidad aparente y porosidad de las muestras analizadas.

En las muestras activadas, se aprecia un incremento general del porcentaje de porosidad respecto al biochar, aunque con diferencias notables según el agente químico. Las activaciones con ZnCl₂ y KOH son las que alcanzan los valores más elevados, situándose en torno al 60-64 %, lo que indica un desarrollo de porosidad significativamente mayor. En particular, las muestras activadas con ZnCl₂ 0,5 M (62,96 %), KOH 2 M (62,52 %) y KOH 6 M (63,59 %) presentan la mayor fracción de volumen vacío, lo que sugiere un tratamiento más efectivo en la generación de estructura interna accesible. Estas modificaciones se reflejan también en densidades aparentes más bajas (especialmente en KOH 6 M, 0,217 g·cm⁻³) lo que indica una estructura con mayor volumen de poro y menor compactación del material. Por el contrario, las activaciones con HCl y ácido oxálico muestran porosidades más moderadas, en torno a 39-48 %, lo que sugiere un impacto menos intenso sobre la apertura de la estructura, manteniendo densidades aparentes relativamente superiores.

En el caso de las muestras impregnadas, los resultados muestran, en general, porosidades inferiores a las obtenidas con activación química, con valores típicamente comprendidos entre 34 % y 54 %, lo que es coherente con el carácter menos agresivo de estos tratamientos. La impregnación modifica

principalmente la superficie y puede introducir especies químicas o residuos inorgánicos que incrementen la masa del sólido sin generar una apertura de poros tan marcada como la activación, lo que se traduce en densidades aparentes relativamente más altas. Un ejemplo claro es la muestra impregnada con ZnCl_2 1,5 M, que presenta la mayor densidad aparente ($0,416 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la menor porosidad (26,76 %), comportamiento que es compatible con una incorporación significativa de material o una ocupación parcial de la estructura porosa por especies impregnadas [93].

Los resultados permiten diferenciar claramente el efecto de cada tipo de tratamiento: la activación promueve un desarrollo más intenso de porosidad (especialmente con ZnCl_2 y KOH), mientras que la impregnación tiende a conservar en mayor medida la estructura del biochar de referencia o incluso aumentar su densidad aparente por incorporación de especies. Desde el punto de vista del almacenamiento de hidrógeno, estas variaciones son relevantes porque la adsorción depende de la porosidad accesible (especialmente de la microporosidad). En general, materiales más porosos tienden a ofrecer mayor capacidad por unidad de masa, mientras que una mayor densidad aparente puede favorecer la capacidad por unidad de volumen [94].

4.1.4 Análisis BET

Con el fin de caracterizar las propiedades texturales de los materiales estudiados, se llevó a cabo un análisis de adsorción-desorción de nitrógeno aplicando el método BET. Este tipo de análisis permite obtener información sobre la estructura porosa de los materiales, así como determinar parámetros relevantes como el área superficial específica, el volumen de poro y el tamaño de poro.

A partir de las isothermas de adsorción-desorción y de los modelos de tratamiento de datos aplicados, es posible evaluar el comportamiento de los materiales frente a la adsorción de nitrógeno y obtener la distribución de tamaño de poro. Las isothermas representan la variación de la cantidad de gas adsorbido con la presión relativa, y su forma permite identificar el tipo de porosidad predominante y el grado de desarrollo de la superficie específica. Asimismo, la aparición de ciclos de histéresis, originados por diferencias entre los procesos de adsorción y desorción, se relaciona con fenómenos de condensación capilar en los poros y proporciona información sobre la morfología y conectividad de la red porosa [95].

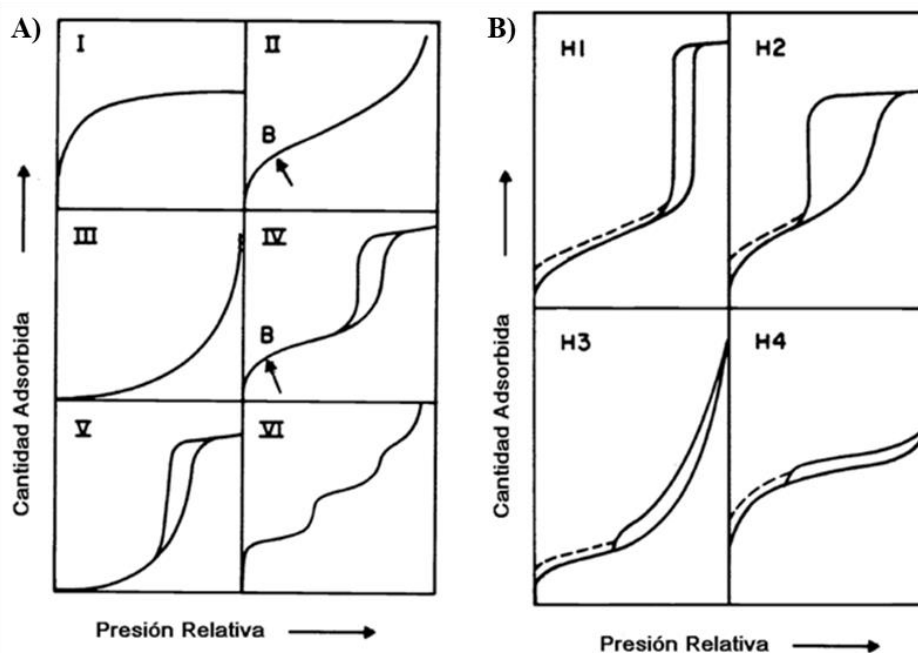


Figura 4-1: Clasificación de isothermas de adsorción (A) y tipos de ciclos de histéresis (B) según la IUPAC, aplicados a la caracterización textural de materiales carbonosos [97].

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la Figura 4-1 recoge los principales tipos de isothermas de adsorción y de ciclos de histéresis empleados en la caracterización textural de materiales carbonosos.

En particular, las isothermas tipo I suelen asociarse a materiales microporosos, mientras que las isothermas tipo IV son características de materiales mesoporosos, frecuentes en carbones obtenidos a partir de biomasa tras tratamientos de activación o modificación [98].

Para facilitar la interpretación de los resultados, este apartado se ha estructurado en tres bloques: comparación entre el residuo inicial y el biochar, estudio de los tratamientos de impregnación y análisis de los tratamientos de activación. Finalmente, se presenta una tabla resumen con los principales parámetros texturales obtenidos.

4.1.4.1 Comparación residuo inicial con biochar

En este apartado se comparan las propiedades texturales del residuo inicial y del biochar sin tratar a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y de la distribución de tamaño de poro obtenidas mediante análisis BET. Esta comparación permite analizar la influencia del tratamiento HTC sobre el desarrollo de la porosidad del material y sobre su capacidad de adsorción.

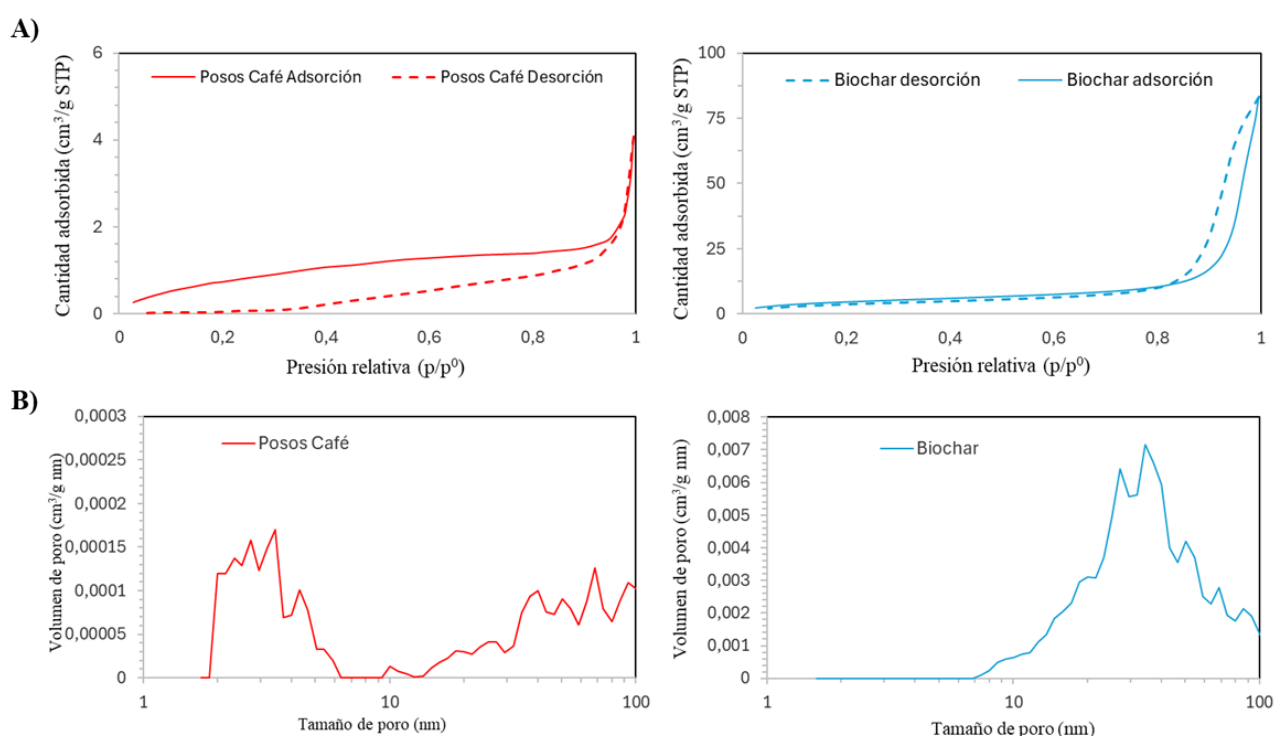


Figura 4-2: Comparación entre el residuo inicial y el biochar: (A) Isothermas de adsorción-desorción de N₂; (B) Distribución de tamaño de poro.

La Figura 4-2 (A) muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de tamaño de poro correspondientes al residuo inicial y al biochar sin tratar. En ambas muestras se aprecia un incremento de la cantidad adsorbida al aumentar la presión relativa, aunque con comportamientos claramente diferenciados. En el caso del biochar, la isoterma presenta un perfil característico de materiales mesoporosos, con un aumento muy acusado de la adsorción a altas presiones relativas y una histéresis claramente desarrollada entre las ramas de adsorción y desorción. Este comportamiento puede asociarse, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, a una isoterma de tipo IV con ciclo de histéresis tipo H3, característico de materiales con poros en forma de rendija o laminares [98].

Además, la isoterma correspondiente a los posos de café presenta una desviación respecto al comportamiento esperado, observándose que la rama de desorción se sitúa por debajo de la de adsorción en un amplio rango de presiones relativas. Este hecho puede atribuirse a limitaciones difusionales del N₂ en una estructura poco desarrollada, así como a la posible presencia de compuestos residuales o humedad retenida en la matriz, lo que dificulta el establecimiento del equilibrio durante el proceso de desorción. Este comportamiento ha sido descrito en materiales lignocelulósicos y carbones poco

desarrollados, donde la accesibilidad a la porosidad interna es limitada y pueden aparecer desviaciones en la rama de desorción debido a limitaciones difusionales [99].

Los posos de café muestran una cantidad adsorbida mucho menor en todo el intervalo de presiones relativas y una histéresis menos acusada, lo que indica un desarrollo poroso mucho más limitado y una menor accesibilidad del N_2 a la estructura del material. Así, aunque también se observa condensación capilar a altas presiones relativas, el comportamiento del residuo inicial refleja una textura menos desarrollada que la del biochar [98].

La comparación entre ambas isothermas pone de manifiesto que el tratamiento de carbonización hidrotermal favorece claramente el desarrollo de la porosidad y el aumento de la superficie accesible. Esta interpretación queda respaldada por los parámetros obtenidos en la Tabla 4-4, ya que el valor de Q aumenta desde $4,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ en los posos de café hasta $83,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ en el biochar, lo que indica una capacidad de adsorción de N_2 muy superior tras el tratamiento. Del mismo modo, el incremento del área BET ($3,25$ frente a $17,37 \text{ m}^2/\text{g}$) y del volumen de poro ($0,0063$ frente a $0,1286 \text{ cm}^3/\text{g}$) confirma que el HTC transforma un residuo con escaso desarrollo poroso en un material con una estructura mucho más accesible para la adsorción.

Esta diferencia también se confirma en la distribución de tamaño de poro (Figura 4-2 (B)), donde el biochar presenta un volumen de poro claramente superior al del residuo inicial en un amplio intervalo de tamaños, con una contribución predominante en la región mesoporosa. En cambio, los posos de café muestran una distribución mucho más reducida y valores de volumen de poro muy bajos en todo el rango analizado, lo que confirma la escasa presencia de poros accesibles antes del tratamiento.

4.1.4.2 Tratamientos de activación

En este apartado se analiza el efecto de los tratamientos de activación sobre las propiedades texturales del biochar. Para ello, se comparan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución de tamaño de poro de las muestras activadas con distintos agentes y concentraciones.

La Figura 4-3 recoge las isothermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a las muestras sometidas a los distintos tratamientos de activación.

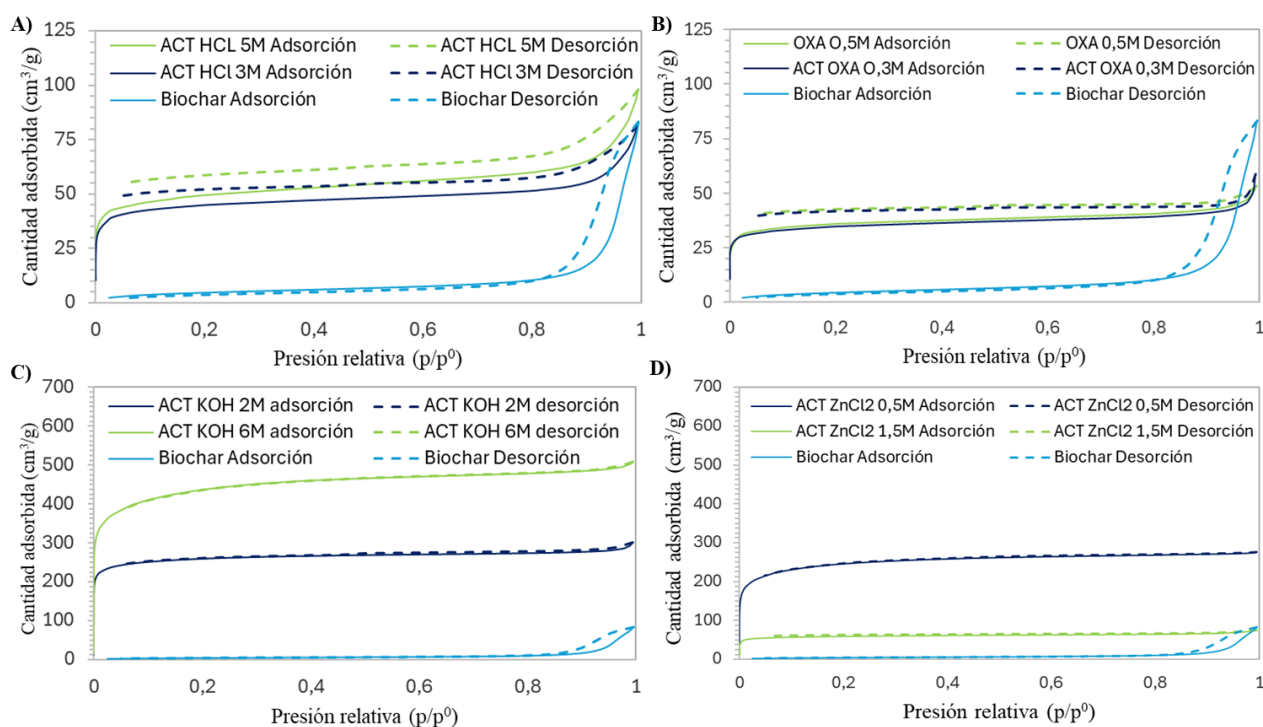


Figura 4-3: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras activadas con distintos agentes químicos: (A) HCl, (B) $H_2C_2O_4$, (C) KOH y (D) $ZnCl_2$, comparadas con el biochar inicial.

La Figura 4-3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a las muestras sometidas a los distintos tratamientos de activación. En general, todas las muestras presentan un aumento de la cantidad adsorbida al incrementarse la presión relativa, aunque con diferencias muy marcadas según el agente activante y la concentración empleada. Estas diferencias indican que la activación química modifica de forma notable la estructura textural del biochar, afectando tanto a la superficie accesible como al desarrollo de la porosidad.

Entre todos los tratamientos estudiados, las muestras activadas con KOH son las que muestran el comportamiento más favorable. En particular, la muestra tratada con KOH 6 M presenta la mayor capacidad de adsorción de toda la serie, con $Q = 508,92 \text{ cm}^3/\text{g}$, acompañada además de la mayor área BET ($1605,87 \text{ m}^2/\text{g}$) y del mayor volumen de poro ($0,7872 \text{ cm}^3/\text{g}$). La muestra activada con KOH 2 M también presenta un desarrollo textural muy notable, con $Q = 301,09 \text{ cm}^3/\text{g}$, $1004,46 \text{ m}^2/\text{g}$ de área BET y $0,4657 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de poro. Estos resultados indican que el KOH es el agente activante más eficaz para promover la generación de una red porosa altamente desarrollada.

Las muestras activadas con $ZnCl_2$ también muestran una mejora importante respecto al biochar original, aunque con una marcada dependencia de la concentración. La activación con $ZnCl_2$ 0,5 M alcanza una capacidad adsorbente elevada ($Q = 275,76 \text{ cm}^3/\text{g}$), con un área BET de $903,73 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,4266 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que evidencia un desarrollo significativo de la microporosidad. Sin embargo, al aumentar la concentración hasta 1,5 M, la capacidad adsorbente disminuye de forma notable hasta $Q = 75,59 \text{ cm}^3/\text{g}$, acompañada de una reducción del área BET hasta $226,94 \text{ m}^2/\text{g}$ y del volumen de poro a $0,1169 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este comportamiento sugiere que, para este activante, una concentración más elevada no favorece necesariamente el desarrollo textural y puede incluso provocar un deterioro parcial de la estructura porosa generada.

Por su parte, las muestras tratadas con HCl presentan un comportamiento intermedio, con valores superiores a los del biochar inicial, pero claramente inferiores a los obtenidos con KOH y $ZnCl_2$ 0,5 M. La muestra activada con HCl 5 M alcanza $Q = 97,87 \text{ cm}^3/\text{g}$, un área BET de $183,04 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,1514 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que la activada con HCl 3 M presenta $Q = 81,77 \text{ cm}^3/\text{g}$, $169,07 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0,1264 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. En este caso, el aumento de la concentración produce una mejora moderada, aunque mucho menos acusada que la observada en los tratamientos con KOH.

En el caso del ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), los resultados muestran las menores mejoras dentro del conjunto de materiales activados. La muestra tratada con $H_2C_2O_4$ 0,3 M presenta una capacidad adsorbente de $Q = 58,67 \text{ cm}^3/\text{g}$, un área BET de $131,53 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,0907 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que la activada con $H_2C_2O_4$ 0,5 M alcanza $Q = 53,42 \text{ cm}^3/\text{g}$, $135,61 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0,0826 \text{ cm}^3/\text{g}$. Aunque ambas muestras mejoran notablemente el área superficial respecto al biochar original, no logran superar su capacidad de adsorción ni su volumen total de poro, por lo que su efecto activante resulta limitado en comparación con el resto de los tratamientos. Además, el incremento de concentración no produce una mejora apreciable, ya que la muestra de 0,3 M presenta una adsorción ligeramente superior a la de 0,5 M.

Desde el punto de vista de la forma de las isotermas, las muestras activadas con KOH y $ZnCl_2$ 0,5 M presentan una captación muy intensa de N_2 a bajas presiones relativas, característica de materiales con una contribución importante de microporos. Asimismo, el incremento progresivo de la adsorción al acercarse a valores altos de p/p^0 sugiere también la presencia de mesoporos, lo que indica una estructura porosa jerárquica más desarrollada que la del biochar inicial. En cambio, las curvas correspondientes a HCl y $H_2C_2O_4$ muestran una adsorción considerablemente más reducida en todo el intervalo de presión relativa, en consonancia con un menor desarrollo textural [100, 101].

La distribución de tamaño de poro de las muestras activadas se representa en la Figura 4-4, lo que permite completar la interpretación de su comportamiento.

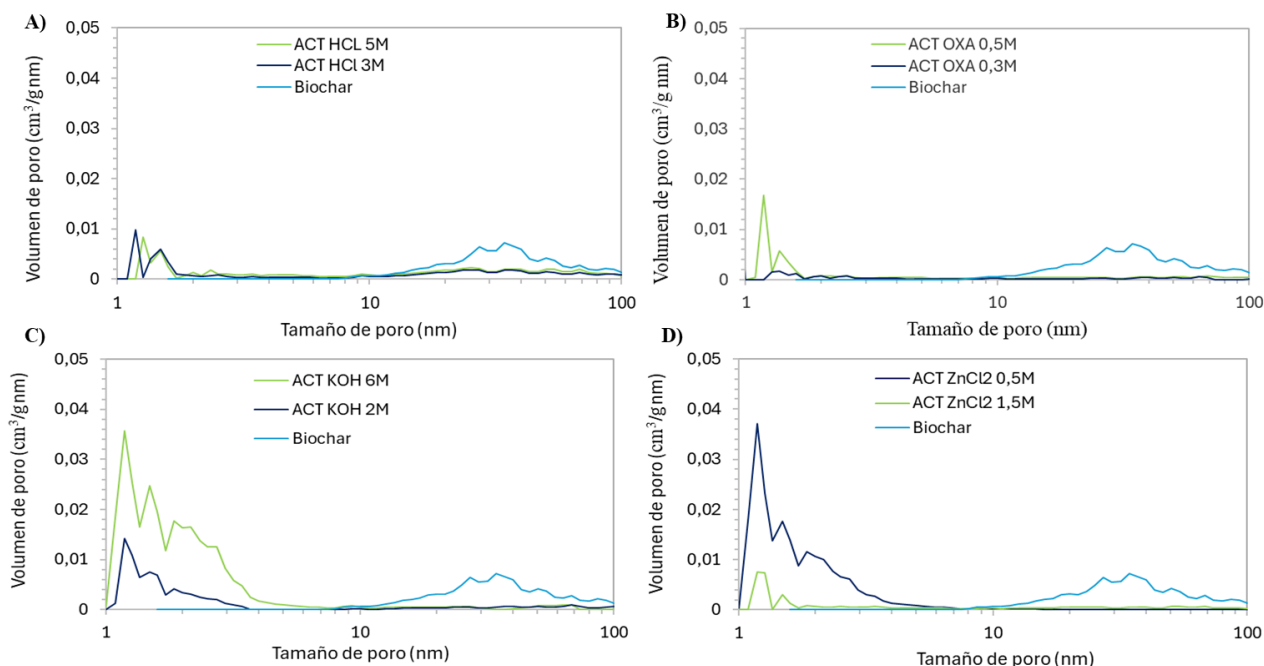


Figura 4-4: Distribución de tamaño de poro de las muestras sometidas a tratamientos de activación: (A) HCl, (B) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, (C) KOH y (D) ZnCl_2 , comparadas con el biochar sin tratar.

La Figura 4-4 recoge la distribución de tamaño de poro de las muestras activadas y permite completar la interpretación obtenida a partir de las isothermas y de los parámetros texturales de la Tabla 4-4. En general, las distribuciones confirman que los tratamientos más eficaces son aquellos capaces de intensificar la contribución en la región de poros más pequeños, especialmente en el intervalo próximo a 1–2 nm, asociado al desarrollo de la microporosidad [102].

Las muestras activadas con KOH, y especialmente la tratada con 6 M, presentan la contribución más intensa en esa región, lo que confirma que este agente favorece de forma muy efectiva la formación de microporos. La muestra de KOH 2 M también muestra una distribución significativa en la misma zona, aunque de menor intensidad, coherente con sus menores valores de área BET, volumen de poro y capacidad adsorbente.

Las muestras tratadas con ZnCl_2 muestran igualmente una distribución destacada en la región de menor tamaño de poro, sobre todo en el caso de 0,5 M, donde se aprecia una señal intensa compatible con una microporosidad bien desarrollada. Sin embargo, en la muestra activada con 1,5 M esta contribución disminuye considerablemente, en concordancia con la fuerte reducción observada en la capacidad adsorbente y en los parámetros texturales. Esto sugiere que un exceso de agente activante puede alterar desfavorablemente la estructura formada y reducir la fracción de poros más efectivos [103].

Por el contrario, las muestras activadas con HCl y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ presentan distribuciones menos intensas y un desarrollo mucho más limitado de la microporosidad. Aunque ambas muestran una cierta mejora respecto al material original, su contribución en la región de menor tamaño de poro es claramente inferior a la de KOH y ZnCl_2 0,5 M, lo que explica sus menores valores de adsorción de N_2 .

4.1.4.3 Tratamientos de impregnación

En este apartado se estudia el efecto de los tratamientos de impregnación sobre las propiedades texturales del biochar. Para ello, se comparan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro de las muestras impregnadas con distintos agentes y concentraciones, con el fin de analizar las variaciones introducidas en su estructura porosa.

La Figura 4-5 recoge las isothermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a las muestras sometidas a los distintos tratamientos de impregnación.

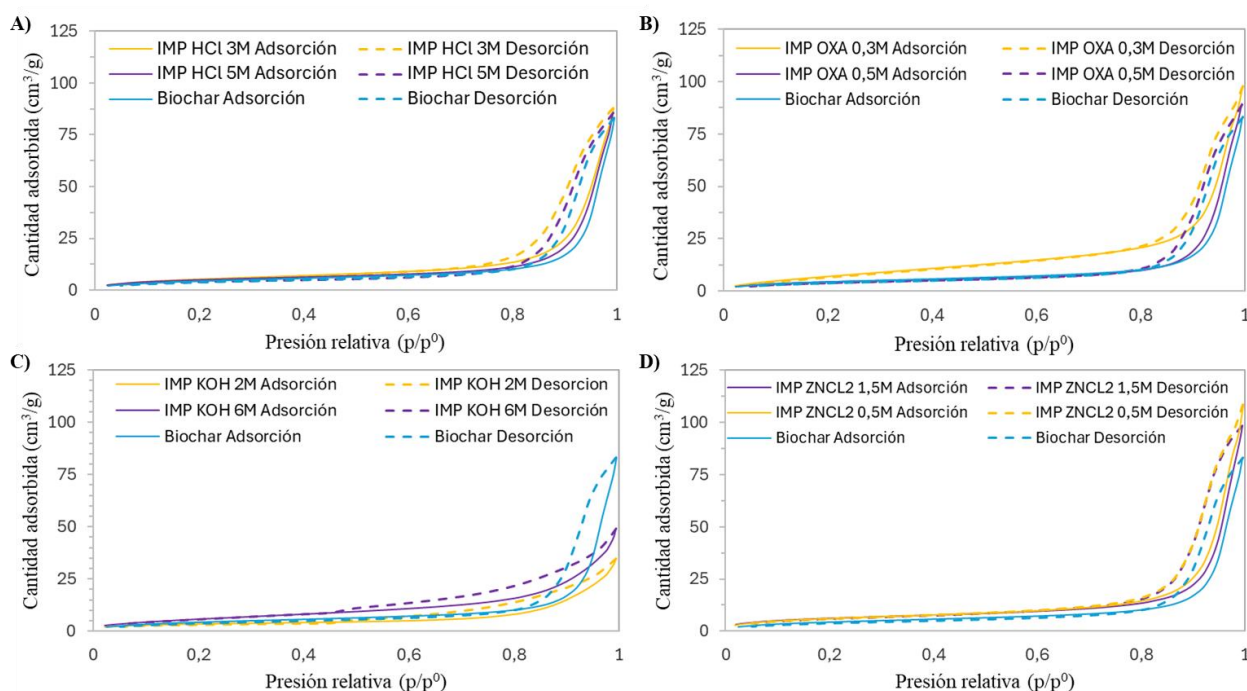


Figura 4-5: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras impregnadas con distintos agentes químicos: (A) HCl, (B) $H_2C_2O_4$, (C) KOH y (D) $ZnCl_2$, comparadas con el biochar inicial.

La Figura 4-5 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a las muestras sometidas a tratamientos de impregnación. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, todas las muestras presentan isotermas de tipo IV con ciclos de histéresis H3, característicos de materiales mesoporosos en los que tiene lugar condensación capilar y en los que la estructura porosa puede asociarse a poros en forma de rendija o agregados de partículas laminares [98].

En general, todas las muestras presentan un incremento de la cantidad adsorbida al aumentar la presión relativa, especialmente a valores elevados de p/p^0 , lo que confirma la presencia de porosidad desarrollada con predominio mesoporoso. Al comparar los distintos agentes impregnantes, las muestras tratadas con $ZnCl_2$ y $H_2C_2O_4$ presentan, en general, las respuestas más favorables, seguidas por las tratadas con HCl, mientras que las impregnadas con KOH muestran el comportamiento global menos desarrollado, aunque la muestra tratada con KOH 6 M mejora claramente respecto a la de 2 M [98].

Esta tendencia se confirma con los parámetros recogidos en la Tabla 4-4, ya que las muestras impregnadas con $H_2C_2O_4$ y $ZnCl_2$ presentan las propiedades texturales más favorables dentro de la serie, con mayores valores de adsorción, superficie BET y volumen de poro. En particular, la muestra impregnada con $H_2C_2O_4$ 0,3 M alcanza el mayor valor de área BET entre las muestras impregnadas ($30,27 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que la impregnación con $ZnCl_2$ 0,5 M presenta la mayor capacidad adsorbida ($108,44 \text{ cm}^3/\text{g}$) y el mayor volumen de poro ($0,1677 \text{ cm}^3/\text{g}$). Por su parte, las muestras tratadas con HCl muestran un comportamiento intermedio, mientras que las impregnadas con KOH presentan los valores más bajos de adsorción y de superficie BET, en concordancia con la menor captación de N_2 observada en las isotermas.

En cuanto al efecto de la concentración del agente impregnante, se observa que su aumento no conduce necesariamente a una mejora del comportamiento textural. En las muestras tratadas con HCl, la impregnación a 3 M presenta una respuesta ligeramente superior a la de 5 M, en consonancia con la leve disminución del área BET, del volumen de poro y de la capacidad adsorbida, con valores de Q de $87,87$ y $85,51 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. En el caso del ácido oxálico, la muestra impregnada a 0,3 M también muestra un comportamiento más favorable que la de 0,5 M, con valores superiores de área BET, volumen de poro y capacidad adsorbida ($97,85$ frente a $89,27 \text{ cm}^3/\text{g}$). Este comportamiento sugiere que, al aumentar la concentración, puede producirse una ocupación parcial de la estructura porosa o una

menor accesibilidad de los poros al N_2 , reduciendo así la eficacia del tratamiento. De forma similar, para $ZnCl_2$ la condición 0,5 M resulta más favorable que 1,5 M, con un mayor valor de Q (108,44 frente a 98,47 cm^3/g), así como con área BET y volumen de poro ligeramente superiores, lo que indica que concentraciones más elevadas no favorecen necesariamente un mejor desarrollo textural. Por el contrario, en las muestras tratadas con KOH, aunque ambas presentan valores bajos dentro de la serie, la muestra de 6 M muestra un comportamiento más favorable que la de 2 M, con mayores valores de área BET, volumen de poro y capacidad adsorbida (23,20 frente a 12,94 m^2/g ; 0,0759 frente a 0,0539 cm^3/g ; y 49,10 frente a 34,89 cm^3/g , respectivamente). Este resultado indica que, en este caso, el aumento de la concentración del agente impregnante sí conduce a una ligera mejora del comportamiento textural.

Con el fin de complementar la interpretación anterior, en la Figura 4-6 se muestra la distribución de tamaño de poro de las muestras sometidas a tratamientos de impregnación.

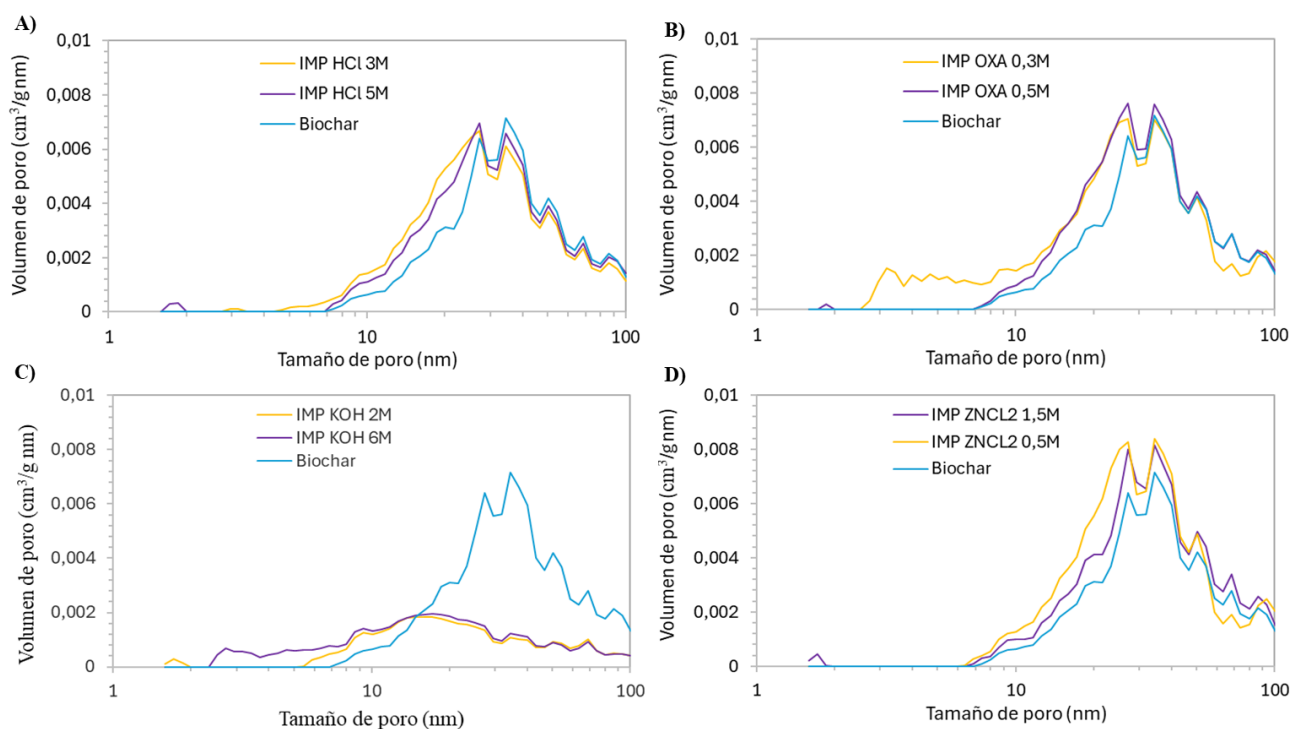


Figura 4-6: Distribución de tamaño de poro de las muestras sometidas a tratamientos de impregnación: (A) HCl, (B) $H_2C_2O_4$, (C) KOH y (D) $ZnCl_2$, comparadas con el biochar sin tratar.

En general, la Figura 4-6 confirma las tendencias observadas en las isotermas, ya que la mayor contribución al volumen de poro se sitúa en el intervalo mesoporoso, aproximadamente entre 10 y 50 nm. Respecto al biochar de referencia, las muestras tratadas con HCl y $H_2C_2O_4$ presentan un aumento del volumen de poro en esta región, lo que resulta coherente con la mejora observada previamente en la porosidad del material. En el caso de KOH, por el contrario, la distribución de tamaño de poro se reduce claramente respecto al biochar de referencia, confirmando un efecto desfavorable sobre el desarrollo textural accesible, a pesar de que la porosidad calculada siga siendo relativamente alta. Este resultado sugiere que una mayor porosidad total no implica necesariamente un mayor desarrollo superficial ni una mayor accesibilidad del gas a la estructura interna. Las muestras impregnadas con $ZnCl_2$ también muestran una mejora frente al biochar, con un incremento del volumen de poro mesoporoso y una ligera contribución adicional en la región de menores tamaños de poro, lo que sugiere la aparición de cierta microporosidad. Finalmente, las diferencias entre las dos concentraciones de $ZnCl_2$ son poco acusadas. Por tanto, la distribución de tamaño de poro refuerza la idea de que las impregnaciones modifican la estructura porosa del biochar de forma moderada, siendo en generalmente más favorables a concentraciones bajas, aunque este comportamiento no se observa en las muestras tratadas con KOH, para las que la concentración de 6 M presenta una respuesta superior a la de 2 M [98, 104].

4.1.4.4 Tabla resumen BET

Con el fin de comparar de forma global las propiedades texturales de las distintas muestras estudiadas, la Tabla 4-4 recoge los principales parámetros obtenidos a partir del análisis BET.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro medio (nm)	Q (cm ³ /g)
Posos de café	3,25	0,0063	7,760	4,07
Biochar	17,37	0,1286	29,608	83,13
Act. HCl 3 M	169,07	0,1264	2,993	81,77
Act. HCl 5 M	183,04	0,1514	3,309	97,87
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	131,53	0,0907	2,760	58,67
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	135,61	0,0826	2,438	53,42
Act. ZnCl ₂ 0,5 M	903,73	0,4266	1,888	275,76
Act. ZnCl ₂ 1,5 M	226,94	0,1169	2,061	75,59
Act. KOH 2 M	1004,46	0,4657	1,855	301,09
Act. KOH 6 M	1605,87	0,7872	1,961	508,92
Imp. HCl 3 M	21,07	0,1359	25,805	87,87
Imp. HCl 5 M	19,20	0,1322	27,552	85,51
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	30,27	0,1513	19,999	97,85
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	16,82	0,1381	32,840	89,27
Imp. ZnCl ₂ 0,5 M	23,36	0,1677	28,726	108,44
Imp. ZnCl ₂ 1,5 M	22,67	0,1523	26,878	98,47
Imp. KOH 2 M	12,94	0,0539	16,688	34,89
Imp. KOH 6 M	23,20	0,0759	13,096	49,10

Tabla 4-4: Parámetros texturales obtenidos a partir del análisis BET para las distintas muestras estudiadas.

En resumen, el análisis BET indica que las propiedades texturales del material dependen de forma clara tanto del tipo de tratamiento como del agente químico empleado. Los mejores resultados corresponden a las muestras activadas, especialmente a las tratadas con KOH, que alcanzan los mayores valores de área BET, volumen de poro y capacidad de adsorción. Las muestras activadas con ZnCl₂ también presentan un desarrollo textural notable, mientras que los tratamientos de impregnación producen mejoras más limitadas. Por tanto, puede concluirse que la activación química es significativamente más eficaz que la impregnación para potenciar la superficie accesible y el desarrollo poroso del biochar.

4.1.5 Análisis inmediato

La Tabla 4-5 recoge los resultados del análisis inmediato obtenidos para las muestras estudiadas, incluyendo los contenidos de materia volátil, cenizas y carbono fijo. Estos parámetros permiten evaluar

de forma global la composición del material y analizar el efecto del tratamiento aplicado sobre sus características básicas.

Muestra	Volátiles (%)	CF (%)	Cenizas (%)
Posos de café	85,10	13,86	1,04
Biochar	67,23	30,47	2,29
Act. HCl 3 M	19,67	77,78	2,55
Act. HCl 5 M	21,09	76,09	2,81
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	22,59	73,32	4,09
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	27,67	68,19	4,13
Act. ZnCl ₂ 0,5 M	26,11	67,34	6,55
Act. ZnCl ₂ 1,5 M	21,31	71,52	7,15
Act. KOH 2 M	30,70	60,20	9,10
Act. KOH 6 M	27,89	65,32	6,79
Imp. HCl 3 M	65,45	34,35	0,20
Imp. HCl 5 M	65,93	33,82	0,25
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	67,23	32,11	0,65
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	66,55	32,60	0,85
Imp. ZnCl ₂ 0,5 M	63,20	33,61	3,18
Imp. ZnCl ₂ 1,5 M	64,56	31,36	4,08
Imp. KOH 2 M	68,69	29,16	2,14
Imp. KOH 6 M	61,98	36,92	1,09

Tabla 4-5: Resultados del análisis inmediato de las muestras analizadas.

Los resultados del análisis inmediato de la Tabla 4-5, muestran una evolución clara de la composición de las muestras desde el residuo inicial hasta los materiales modificados. En comparación con los posos de café, el biochar obtenido tras HTC presenta una disminución del contenido de materia volátil (de 85,10 % a 67,23 %) y un incremento del carbono fijo (de 13,86 % a 30,47 %) y de cenizas (de 1,04 % a 2,29 %), lo que confirma la eliminación parcial de compuestos orgánicos inestables y el enriquecimiento de la fracción carbonosa y mineral tras el proceso de carbonización hidrotermal.

Tras los tratamientos de activación se observa un patrón común caracterizado por contenidos de volátiles significativamente más bajos, valores elevados de carbono fijo y un incremento general de la fracción de cenizas. Esta tendencia indica que los tratamientos activantes producen una modificación estructural intensa del biochar, promoviendo la eliminación de materia orgánica residual y la concentración relativa de la fracción carbonosa más estable [105]. No obstante, se aprecian diferencias entre tratamientos, especialmente en el contenido de cenizas, que resulta más elevado en las muestras activadas con ZnCl₂ y KOH que en las activadas con HCl. La similitud observada entre las distintas activaciones sugiere que, pese a las diferencias entre agentes químicos y concentraciones, todos los

tratamientos generan un efecto global comparable sobre la composición del material, asociado a un mayor grado de transformación estructural [91, 106].

Por el contrario, las muestras impregnadas presentan valores de materia volátil más altos y contenidos de carbono fijo más próximos al biochar sin tratar, con fracciones de cenizas generalmente moderadas. Este comportamiento es compatible con que la impregnación produzca una modificación menos agresiva, sin alterar de forma tan marcada la composición global del material, aunque pueden observarse diferencias puntuales asociadas al agente impregnante y a la concentración empleada. La similitud composicional entre las muestras impregnadas refuerza esta interpretación [107].

4.1.6 Análisis de composición elemental, poder calorífico y eficiencia energética

En la Tabla 4-6 se presentan los resultados de composición elemental, poder calorífico y eficiencia energética de las muestras estudiadas. Su análisis permite evaluar los cambios químicos y energéticos inducidos por los distintos tratamientos.

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	PCS (Kcal/Kg)	Eficiencia energética (%)
Posos de café	47,30	7,36	2,14	<0,30	42,90	5268,48	-
Biochar	65,07	7,12	3,16	<0,30	24,35	7423,68	-
Act. HCl 3 M	74,54	2,48	4,73	<0,30	17,95	6125,33	38,71
Act. HCl 5 M	75,05	2,52	4,71	<0,30	17,42	6204,85	36,90
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	75,98	2,64	4,83	<0,30	16,25	6370,14	32,83
Act. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	75,93	2,61	4,96	<0,30	16,20	6357,81	31,76
Act. ZnCl ₂ 0,5 M	60,79	2,13	3,54	<0,30	33,24	4978,36	32,83
Act. ZnCl ₂ 1,5 M	68,28	2,41	3,73	<0,30	25,28	6022,11	31,32
Act. KOH 2 M	69,48	1,23	2,71	<0,30	26,28	4927,77	20,40
Act. KOH 6 M	73,20	0,82	3,39	<0,30	22,28	5261,54	21,15
Imp. HCl 3 M	68,95	7,27	3,21	<0,30	20,27	7964,69	53,62
Imp. HCl 5 M	68,47	7,25	3,16	<0,30	20,81	7896,89	54,80
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,3 M	68,14	7,36	3,14	<0,30	21,07	7894,16	48,89
Imp. H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 M	68,38	7,31	3,05	<0,30	20,96	7901,47	47,16
Imp. ZnCl ₂ 0,5 M	65,84	7,10	2,95	<0,30	23,82	7500,86	53,95
Imp. ZnCl ₂ 1,5 M	65,83	7,09	3,00	<0,30	23,78	7499,18	55,83
Imp. KOH 2 M	63,68	6,23	3,56	<0,30	26,22	6923,85	44,22
Imp. KOH 6 M	66,16	6,30	3,71	<0,30	23,53	7264,94	40,92

Tabla 4-6: Análisis de composición elemental, poder calorífico y eficiencia energética.

El análisis elemental CHNS permite evaluar cómo el proceso de HTC y los tratamientos posteriores modifican la composición del sólido y sus propiedades energéticas. En primer lugar, se observa una diferencia clara entre el precursor y el biochar obtenido tras HTC. Los posos de café presentan un

contenido de carbono del 47,30 % y un porcentaje elevado de oxígeno (42,90 %), mientras que el biochar incrementa su contenido de carbono hasta 65,07 % y reduce el oxígeno hasta 24,35 %. Esta evolución, coherente con los procesos de deshidratación y desoxigenación asociados al tratamiento hidrotermal, se acompaña de un aumento del poder calorífico superior (PCS), que pasa de 5268,48 a 7423,68 kcal/kg [89, 108].

Al comparar los tratamientos posteriores, se aprecia una diferencia clara entre activación e impregnación. Las activaciones con HCl y H₂C₂O₄ presentan los mayores contenidos de carbono (74–76 %) y los menores porcentajes de oxígeno (16–18 %), lo que sugiere un mayor grado de carbonización del sólido. Sin embargo, sus valores de PCS (6125–6370 kcal/kg) y de eficiencia energética (aproximadamente 31–39 %) son inferiores a los del biochar sin tratamiento, lo que indica que una mayor carbonización no implica necesariamente una mejora del comportamiento energético global.

Dentro de las activaciones, los tratamientos con ZnCl₂ y KOH muestran un comportamiento aún menos favorable desde el punto de vista energético. En particular, la activación con ZnCl₂ 0,5 M presenta el PCS más bajo del conjunto (4978,36 kcal/kg), mientras que las activaciones con KOH también registran valores bajos tanto de PCS como de eficiencia energética. Estos resultados sugieren que una modificación intensa de la composición elemental no se traduce automáticamente en un mejor aprovechamiento energético del sólido [91, 109].

Por el contrario, las impregnaciones presentan, en general, valores de PCS y eficiencia energética superiores a los de las activaciones. Aunque sus contenidos de carbono son más moderados, conservan mayores contenidos de hidrógeno y alcanzan los valores de PCS más altos, especialmente en las muestras impregnadas con HCl y H₂C₂O₄, con valores próximos a 7900–7965 kcal/kg. Esta tendencia sugiere que la impregnación preserva mejor la fracción energética del material y proporciona un balance energético más favorable que la activación [91, 110].

Por otra parte, el azufre se mantiene por debajo del límite de detección en todas las muestras, mientras que el nitrógeno presenta, en general, valores superiores a los del precursor, especialmente en algunas muestras activadas.

Los resultados obtenidos indican que la activación favorece una composición más carbonizada, pero puede penalizar el PCS y la eficiencia energética, mientras que la impregnación conserva mejor el potencial energético del material y conduce a un comportamiento energético más favorable.

4.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se empleó en este trabajo como técnica para evaluar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las distintas muestras, determinando la variación de masa asociada a los procesos de adsorción y desorción del gas bajo condiciones controladas de presión, temperatura y atmósfera. En este apartado se presentan los resultados obtenidos para las diferentes muestras y se discuten las diferencias observadas en términos de capacidad de almacenamiento y estabilidad del proceso de carga y descarga.

4.2.1 Comparación residuo inicial con biochar

En primer lugar, se comparó el comportamiento de adsorción de hidrógeno del residuo de partida (posos de café) con el del biochar obtenido tras HTC, con el objetivo de evaluar el efecto del proceso de carbonización sobre la capacidad de almacenamiento. Para el análisis de las curvas TG, se descartó el tramo inicial correspondiente al acondicionamiento del sistema, considerándose únicamente la etapa de exposición a H₂. Como consecuencia, el tiempo real analizado de exposición al H₂ fue de 8216 s. Así, la Figura 4-7 muestra la evolución de la variación de masa en función del tiempo durante dicha etapa para ambas muestras. Este mismo criterio de representación se aplicó al resto de ensayos presentados en este trabajo.

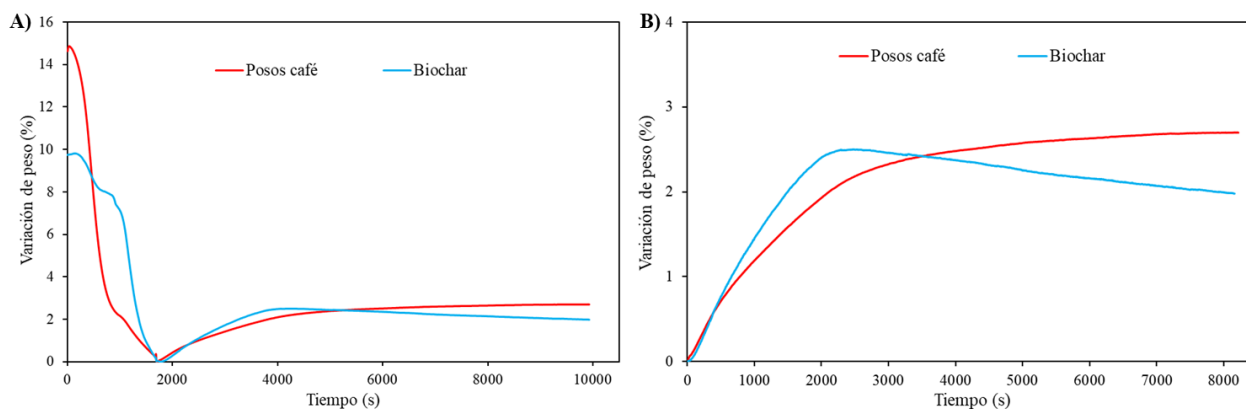


Figura 4-7: Comparación de las curvas TG de adsorción de H₂ para posos de café y biochar de referencia: A) ensayo completo; B) etapa de exposición a H₂ tras eliminar el tramo inicial de acondicionamiento.

Para facilitar la comparación cualitativa de la Figura 4-7, la Tabla 4-7 resume los parámetros característicos extraídos de las curvas: variación de masa máxima ($\Delta m_{\max}$), el tiempo para alcanzarla ($t_{\max}$) y la variación de masa final (Δm_{final}), permitiendo una comparación cuantitativa entre muestras.

Muestra	$\Delta m_{\max}$ (%)	$t_{\max}$ (s)	Δm_{final} (%)
Posos de café	2,65	8216	2,65
Biochar	2,52	2338	2,00

Tabla 4-7: Parámetros característicos extraídos de las curvas TG durante la exposición a H₂ (posos de café y biochar de referencia).

A partir de la Figura 4-7, se observa que ambas muestras presentan un incremento inicial de masa asociado a la adsorción de H₂, aunque con comportamientos claramente diferenciados. El biochar muestra una cinética de adsorción más rápida, alcanzando una variación de masa máxima del 2,52 % a los 2338 s. Sin embargo, tras este máximo, la masa disminuye de forma gradual hasta un valor final del 2,00 % al término del ensayo. Este comportamiento puede explicarse por la heterogeneidad superficial característica del biochar: inicialmente se ocupan los sitios más accesibles o cavidades en las que el gas penetra con rapidez, pero, a medida que el sistema se redistribuye, parte del H₂ adsorbido en los sitios menos estables se libera, quedando finalmente retenida solo la fracción más fuertemente adsorbida. La mayor rapidez inicial observada en el biochar resulta coherente con los resultados de porosidad y de adsorción de N₂, ya que esta muestra presenta una porosidad calculada superior a la del residuo original (30,35 % frente a 19,55 %) y un desarrollo textural claramente más acusado, con una mayor cantidad adsorbida y una distribución de poro más desarrollada en la región mesoporosa [111].

Por el contrario, los posos de café presentan un aumento de masa más progresivo pero sostenido, alcanzando un valor máximo de 2,65 % a los 8216 s, que coincide además con la variación de masa final. La ausencia de una caída posterior sugiere un proceso de adsorción más lento, probablemente debido a una menor porosidad y accesibilidad al gas, pero más estable una vez retenido. Este comportamiento concuerda con su menor desarrollo textural, reflejado tanto en la baja cantidad de N₂ adsorbida como en su menor porosidad calculada, lo que limita la velocidad de captación inicial.

Los resultados recogidos en la Tabla 4-7 mediante los parámetros $\Delta m_{\max}$, $t_{\max}$ y Δm_{final} indican que el tratamiento HTC modifica tanto la cinética de captación como la estabilidad de la adsorción del H₂. Mientras que el biochar favorece una captación inicial más rápida, en concordancia con su mayor desarrollo poroso y textural, el residuo original presenta una adsorción más lenta, aunque sin pérdidas apreciables una vez alcanzado el equilibrio. Por tanto, los resultados sugieren que el HTC mejora la accesibilidad inicial del gas a la estructura del material, si bien la retención final no depende únicamente del desarrollo poroso, sino también de la estabilidad de los sitios de adsorción generados [94, 111].

4.2.2 Comparación de HCl

Con el objetivo de evaluar el efecto del HCl sobre el comportamiento de las muestras frente a la adsorción de hidrógeno, se compararon los tratamientos de activación e impregnación a dos concentraciones (3 M y 5 M). La comparación se efectuó frente a los materiales de referencia (posos de café y biochar), registrando la variación de masa en función del tiempo durante la exposición a H₂. Las curvas correspondientes se muestran en la Figura 4-8, donde (A) corresponde a las muestras activadas y (B) a las impregnadas.

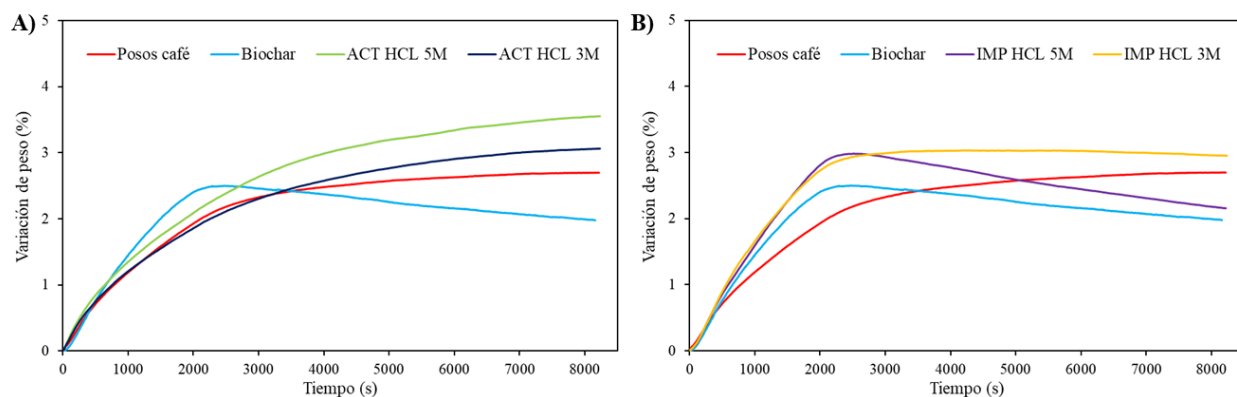


Figura 4-8: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H₂ para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con HCl, junto con posos de café y biochar de referencia.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos, se resumen a continuación los parámetros característicos extraídos de las curvas: variación de masa máxima ($\Delta m_{\max}$), el tiempo para alcanzarla ($t_{\max}$) y la variación de masa final (Δm_{final}) al final de la etapa de exposición.

Muestra	$\Delta m_{\max}$ (%)	$t_{\max}$ (s)	Δm_{final} (%)
Act. HCl 3 M	3,05	8216	3,05
Act. HCl 5 M	3,54	8216	3,54
Imp. HCl 3 M	3,02	3871	2,95
Imp. HCl 5 M	2,94	2510	2,16

Tabla 4-8: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H₂ para tratamientos con HCl.

Los resultados de la Figura 4-8 y los parámetros característicos resumidos en la Tabla 4-8 muestran que el tratamiento con HCl modifica la respuesta gravimétrica de las muestras durante la exposición a H₂, observándose diferencias claras tanto en los valores alcanzados como en la morfología de las curvas.

En primer lugar, las muestras activadas (Figura 4-8 (A)) presentan los valores finales más elevados, con Δm_{final} de 3,05 % para la activación con HCl 3 M y 3,54 % para la activación con HCl 5 M. Aunque la muestra tratada con 5 M presenta una retención final ligeramente superior, la diferencia entre ambas activaciones es moderada, por lo que el incremento al aumentar la concentración del agente activante no puede considerarse muy acusado. Por ello, la mejora observada no debe atribuirse únicamente a cambios en la porosidad o en el área superficial, sino también, posiblemente, a modificaciones en la química superficial del material inducidas por el tratamiento [111, 112].

Un aspecto especialmente relevante es que las curvas de activación muestran un perfil creciente y estable a tiempos largos: tras la etapa inicial de captación, la señal continúa aumentando de manera progresiva y no se observa una caída apreciable en la etapa final del ensayo. Esta estabilidad se refleja también en la Tabla 4-8, donde Δm_{final} coincide con $\Delta m_{\max}$ para las activaciones. Desde el punto de vista del ensayo, esta forma de curva sugiere una retención más sostenida y estable durante la exposición

prolongada, lo que refuerza la idoneidad de la activación como tratamiento orientado a mejorar el comportamiento adsorbente [111].

En cambio, las muestras impregnadas (Figura 4-8 (B)) presentan un comportamiento diferenciado. Aunque alcanzan valores máximos relativamente altos ($\Delta m_{\max} = 3,02\%$ para la impregnación con HCl 3 M y $2,97\%$ para la impregnación con HCl 5 M), la evolución posterior muestra una pérdida gradual de masa con el tiempo, especialmente marcada en la muestra impregnada con HCl 5 M. Esta diferencia entre $\Delta m_{\max}$ y Δm_{final} indica que, en las muestras impregnadas, el máximo inicial no se traduce necesariamente en una mayor retención neta al final del ensayo. En particular, la muestra impregnada con HCl 3 M mantiene un valor final ligeramente superior ($2,95\%$), mientras que la muestra impregnada con HCl 5 M desciende hasta $2,16\%$, indicando una menor estabilidad de la señal durante la exposición prolongada.

Esta diferencia en la forma de las curvas entre activación e impregnación puede interpretarse como un contraste entre un tratamiento que modifica la estructura de manera más profunda (activación) y otro que actúa principalmente a nivel superficial (impregnación). En impregnación, una mayor concentración puede intensificar la modificación superficial hasta el punto de favorecer un reequilibrio más acusado, reduciendo la retención final, mientras que en activación el tratamiento favorece una respuesta más estable y creciente [107, 111, 113].

Por ello, los resultados indican que el tratamiento con HCl mejora el comportamiento gravimétrico frente a H_2 respecto al biochar, siendo la activación, especialmente a 5 M, la condición con mayor retención final registrada. Asimismo, el análisis de las curvas demuestra que, además de la capacidad máxima, la estabilidad temporal de la señal y el valor Δm_{final} constituyen criterios clave para evaluar el rendimiento de las muestras en almacenamiento de hidrógeno.

4.2.3 Comparación de $H_2C_2O_4$

A continuación, se compara el comportamiento frente a hidrógeno de las muestras tratadas con ácido oxálico, diferenciando entre activación e impregnación (0,3 M y 0,5 M). Con el fin de facilitar la comparación, la Figura 4-9 representa la evolución de la variación de masa en función del tiempo durante la exposición a H_2 , incluyendo como referencia el residuo de partida y el biochar sin tratar.

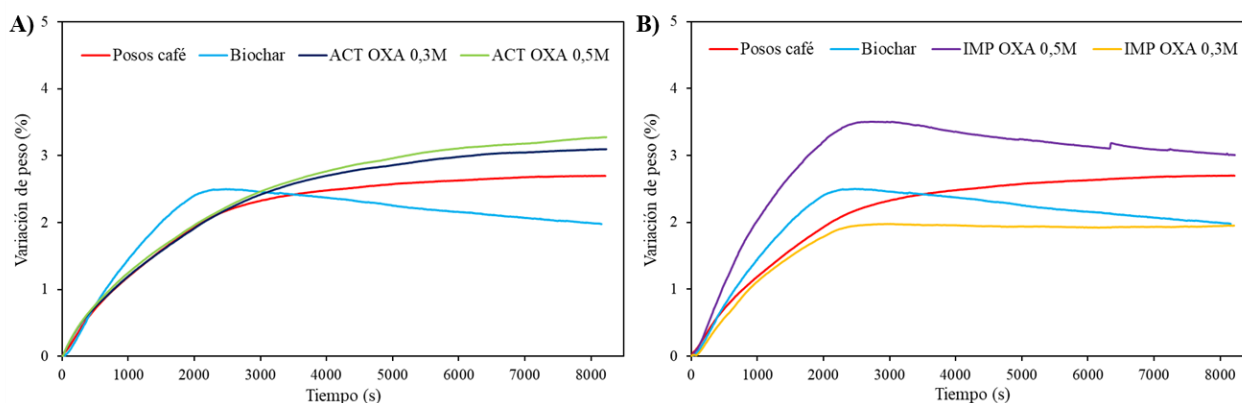


Figura 4-9: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H_2 para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con $H_2C_2O_4$, junto con posos de café y biochar de referencia.

En la Figura 4-9 (A) correspondiente a las muestras activadas con $H_2C_2O_4$, se observa que ambas presentan un incremento sostenido de la variación de masa durante la exposición a H_2 . En ambos casos, la señal continúa creciendo hasta el final del ensayo, de modo que Δm_{final} coincide con $\Delta m_{\max}$. Además, la muestra activada a 0,5 M presenta valores ligeramente superiores a los de 0,3 M, lo que indica una mejora moderada de la retención al aumentar la concentración del tratamiento. Este comportamiento resulta coherente con los resultados de porosidad, ya que la muestra tratada a 0,5 M presenta una estructura más desarrollada y accesible para la adsorción de H_2 .

Por su parte, la Figura 4-9 (B) correspondiente a las muestras impregnadas con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, muestra un comportamiento más diferenciado. La impregnación a 0,5 M alcanza el valor máximo de variación de masa más alto de todas las muestras analizadas ($\Delta m_{\text{max}} = 3,55 \%$), aunque posteriormente experimenta una disminución progresiva hasta un valor final de 2,95 %. En cambio, la muestra impregnada a 0,3 M presenta el comportamiento menos favorable, con $\Delta m_{\text{max}} = 1,97 \%$ y $\Delta m_{\text{final}} = 1,93 \%$, situándose incluso por debajo del biochar y del de los posos de café. Este resultado indica que el tratamiento con ácido oxálico a 0,3 M no produce una mejora significativa de la capacidad de adsorción, posiblemente porque a esa concentración la modificación del material es menos efectiva. Además, la interacción del ácido oxálico con especies minerales presentes en la biomasa podría contribuir a alterar la accesibilidad de parte de la estructura porosa, reduciendo la retención observada [114].

La Tabla 4-9 sintetiza los valores característicos obtenidos a partir de las curvas de la Figura 4-9 (Δm_{max} , t_{max} y Δm_{final}), permitiendo comparar de forma directa activación e impregnación con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Muestra	$\Delta m_{\text{max}} (\%)$	$t_{\text{max}} (\text{s})$	$\Delta m_{\text{final}} (\%)$
Act. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M	3,00	8216	3,00
Act. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M	3,10	8216	3,10
Imp. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M	1,97	2970	1,93
Imp. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M	3,55	2671	2,95

Tabla 4-9: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H_2 para tratamientos con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

La impregnación a 0,5 M parece favorecer una mayor interacción inicial con el H_2 , probablemente debido a una modificación más efectiva de la estructura y a una mayor accesibilidad del gas al sistema poroso. Sin embargo, la diferencia entre Δm_{max} y Δm_{final} sugiere que parte de esa captación inicial no se mantiene estable durante todo el ensayo, posiblemente por redistribución o desorción parcial en sitios menos estables [94].

Teniendo en cuenta los distintos parámetros obtenidos, la comparación entre activación e impregnación muestra que el ácido oxálico influye de forma apreciable en el comportamiento gravimétrico frente a H_2 y que la concentración del reactivo es un factor relevante. Mientras la activación conduce a una respuesta más estable, la impregnación depende más de la concentración, siendo menos favorable a 0,3 M y más efectiva a 0,5 M.

4.2.4 Comparación de KOH

Con el objetivo de analizar la influencia del KOH sobre la respuesta gravimétrica frente a hidrógeno, se compararon los tratamientos a dos concentraciones (2 M y 6 M), recogidos en la Figura 4-10.

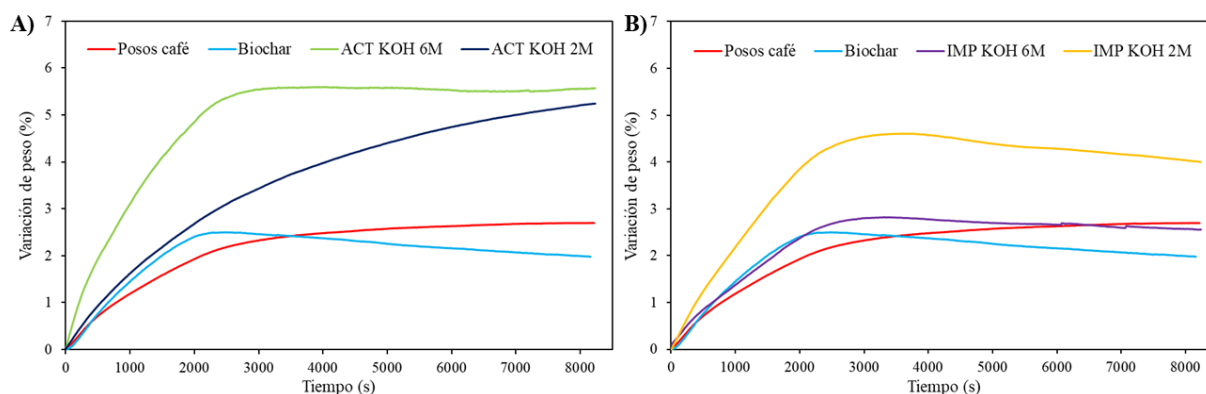


Figura 4-10: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H_2 para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con KOH, junto con posos de café y biochar de referencia.

Con el fin de respaldar cuantitativamente las tendencias observadas en la Figura 4-10, la Tabla 4-10 recoge los parámetros característicos extraídos de las curvas ($\Delta m_{\max}$, $t_{\max}$ y Δm_{final}), permitiendo comparar de forma directa el efecto de la concentración y del tipo de tratamiento.

Muestra	$\Delta m_{\max}$ (%)	$t_{\max}$ (s)	Δm_{final} (%)
Act. KOH 2 M	5,20	8216	5,20
Act. KOH 6 M	5,55	5011	5,50
Imp. KOH 2 M	4,60	5000	4,03
Imp. KOH 6 M	2,82	5000	2,57

Tabla 4-10: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H₂ para tratamientos con KOH.

Los resultados mostrados en la Figura 4-10 y cuantificados en la Tabla 4-10 evidencian que el tratamiento con KOH genera diferencias muy marcadas entre activación e impregnación, tanto en la magnitud de la variación de masa como en la estabilidad temporal de la señal durante la exposición a H₂.

En el caso de las muestras activadas (Figura 4-10 (A)), se obtienen los valores más elevados del ensayo, con Δm_{final} de 5,20 % para la activación con KOH 2 M y de 5,50 % para la activación con KOH 6 M. Aunque la porosidad total calculada es similar en ambas muestras activadas, los resultados del análisis BET previos muestran que la activación con KOH, y especialmente a 6 M, favorece en mayor medida el desarrollo de microporos. Este aspecto resulta especialmente relevante en la adsorción de H₂, ya que los microporos generan un mayor potencial de interacción y, por tanto, favorecen una mayor retención del gas. Así, el mejor comportamiento de las muestras activadas, y en particular de la activada con KOH 6 M, es coherente no solo con el aumento global de porosidad, sino sobre todo con el mayor desarrollo de la fracción microporosa [112].

No obstante, también se aprecian diferencias en la evolución temporal de ambas activaciones. La muestra activada con KOH 2 M presenta un incremento más progresivo y sostenido a lo largo de todo el ensayo, mientras que la activación con KOH 6 M alcanza valores elevados en menos tiempo y entra antes en una meseta, con un ligero reequilibrio final. Este comportamiento es coherente con los resultados texturales obtenidos por BET, que indican un mayor desarrollo de la microporosidad en la muestra activada con KOH 6 M. La mayor abundancia de microporos accesibles favorece una captación inicial más rápida, aunque la mejora del valor final respecto a 2 M es reducida [112, 115].

Por el contrario, las muestras impregnadas (Figura 4-10 (B)) presentan un comportamiento menos favorable. La impregnación con KOH 2 M alcanza un $\Delta m_{\max}$ de 4,60 % a 5000 s, pero desciende posteriormente hasta un Δm_{final} de 4,03 %, lo que indica que parte de la captación inicial no se mantiene estable durante la exposición prolongada. En el caso de la impregnación con KOH 6 M, el comportamiento es claramente peor, con $\Delta m_{\max}$ de 2,82 % y Δm_{final} de 2,57 %, valores próximos a los de las muestras de referencia.

Este comportamiento de las muestras impregnadas resulta coherente con los datos texturales obtenidos previamente. Aunque la impregnación puede modificar la superficie del material, no produce un desarrollo de microporos comparable al alcanzado mediante activación. Además, en la muestra impregnada con KOH 6 M, el tratamiento más severo podría estar asociado a una alteración desfavorable de la estructura o a un bloqueo parcial de la porosidad accesible, lo que limitaría la interacción con el H₂ y justificaría la menor retención final observada [107].

Finalmente, los resultados indican que el KOH es mucho más eficaz como agente activante que como impregnante para mejorar la respuesta gravimétrica frente a H₂. La activación, especialmente a 6 M, proporciona la mayor retención final, en concordancia con el mayor desarrollo de microporos observado en el análisis BET.

4.2.5 Comparación de ZnCl_2

Con el propósito de estudiar el efecto del ZnCl_2 como agente de modificación del biochar, se comparó la respuesta gravimétrica frente a H_2 de muestras activadas e impregnadas a dos concentraciones (0,5 M y 1,5 M). Para contextualizar los resultados, se incluyen como referencias el residuo de partida (posos de café) y el biochar de referencia. La evolución de la variación de masa (%) durante la exposición al hidrógeno se presenta en la Figura 4-11, diferenciando en (A) las muestras activadas y en (B) las impregnadas.

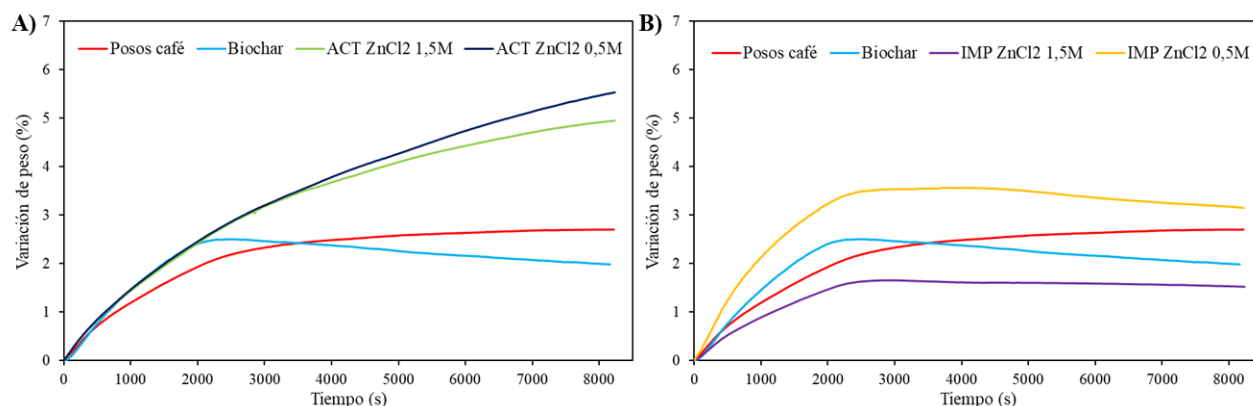


Figura 4-11: Variación de masa (%) vs tiempo durante la exposición a H_2 para (A) muestras activadas y (B) muestras impregnadas con ZnCl_2 , junto con posos de café y biochar sin tratamiento.

Para complementar el análisis de las curvas y facilitar la comparación entre tratamientos y concentraciones, la Tabla 4-11 recoge los parámetros característicos obtenidos a partir de cada curva: Δm_{max} , t_{max} y Δm_{final} .

Muestra	Δm_{max} (%)	t_{max} (s)	Δm_{final} (%)
Act. ZnCl_2 0,5 M	5,44	8216	5,44
Act. ZnCl_2 1,5 M	4,92	8216	4,92
Imp. ZnCl_2 0,5 M	3,55	3716	3,16
Imp. ZnCl_2 1,5 M	1,62	2800	1,53

Tabla 4-11: Parámetros característicos extraídos de las curvas de adsorción de H_2 para tratamientos con ZnCl_2 .

Los resultados obtenidos para los tratamientos con ZnCl_2 muestran una diferencia muy marcada entre activación e impregnación, tanto en la magnitud de la respuesta gravimétrica como en la contención de hidrógeno mantenido en el tiempo.

En primer lugar, las muestras activadas presentan los valores más elevados, con $\Delta m_{\text{final}} = 5,44$ % para la activación con ZnCl_2 0,5 M y $\Delta m_{\text{final}} = 4,92$ % para la activación con ZnCl_2 1,5 M. En ambos casos, Δm_{final} coincide con Δm_{max} , lo que indica una respuesta estable durante toda la exposición a H_2 . Este comportamiento es coherente con los datos texturales, ya que ambas muestras activadas presentan una porosidad elevada, especialmente la activada a 0,5 M, que alcanza el 62,96 %, frente al 59,57 % de la muestra tratada a 1,5 M. Así, la activación con ZnCl_2 favorece claramente el desarrollo de una estructura porosa capaz de mejorar la retención del gas.

Un resultado especialmente relevante es que, dentro del grupo de activaciones, la condición 0,5 M presenta una retención final superior a la de 1,5 M. Esto indica que el aumento de concentración no implica necesariamente una mejora del comportamiento adsorbente. Una mayor severidad en la activación química no siempre conduce a una estructura más favorable, ya que un exceso de agente activante puede intensificar el ataque sobre la matriz carbonosa y alterar desfavorablemente la red

microporosa, reduciendo así la fracción de poros más eficaz para la adsorción de gases. De hecho, los resultados de porosidad muestran que la muestra activada a 1,5 M no desarrolla una estructura más favorable que la obtenida a 0,5 M, por lo que la menor retención final observada puede relacionarse con un desarrollo textural menos adecuado, posiblemente asociado a una sobre-activación del material [91, 114].

Por otro lado, las muestras impregnadas presentan valores claramente inferiores y una diferencia apreciable entre el máximo alcanzado y el valor final. La impregnación a 0,5 M muestra $\Delta m_{\max} = 3,55\%$ a $t_{\max} = 3716$ s y desciende hasta $\Delta m_{\text{final}} = 3,16\%$, lo que evidencia una pérdida parcial de la masa inicialmente retenida. Esta tendencia es aún más acusada en la impregnación a 1,5 M, con $\Delta m_{\max} = 1,62\%$ y $\Delta m_{\text{final}} = 1,53\%$, siendo incluso inferior al valor final obtenido para los posos de café. Este resultado sugiere que, en impregnación, el incremento de concentración no solo no mejora la retención, sino que puede reducirla de forma muy acusada [115].

Este comportamiento resulta coherente con los datos texturales previos. En las muestras impregnadas, la porosidad desciende de 40,85 % para 0,5 M a 26,76 % para 1,5 M, lo que sugiere una pérdida de accesibilidad de la estructura porosa al aumentar la concentración del tratamiento. En este sentido, la impregnación con ZnCl_2 no genera una mejora estructural comparable a la observada en activación, y a alta concentración conduce a una respuesta claramente menos favorable frente al H_2 .

Tras la obtención de los resultados, se confirma que ZnCl_2 es mucho más efectivo como agente activante que como impregnante, proporcionando en activación una de las mayores retenciones finales y una señal estable durante el ensayo. En cambio, en impregnación la respuesta es más sensible a la concentración y presenta una menor estabilidad temporal, especialmente a 1,5 M, donde el comportamiento resulta incluso peor que el del residuo de partida.

4.2.6 Comparación global de la capacidad adsorbida de hidrógeno

Para realizar una comparación global del comportamiento de las distintas muestras frente al hidrógeno, en este apartado se resumen los valores de capacidad adsorbida obtenidos a partir de los ensayos termogravimétricos. Para ello se emplea el parámetro Q, que representa la cantidad de hidrógeno adsorbida por unidad de masa de adsorbente y se expresa en miligramos de hidrógeno por gramo de muestra (mg/g).

Los valores recogidos en la Tabla 4-12 permiten comparar de forma global la capacidad adsorbida de hidrógeno de las distintas muestras estudiadas. En general, las muestras activadas presentan las mayores capacidades adsorbidas, destacando especialmente la activación con ZnCl_2 0,5 M, que alcanza los valores más elevados tanto de $Q_{\max}$ como de Q_{final} (51,22 mg/g). Asimismo, las activaciones con KOH muestran también resultados altos, lo que confirma que este tipo de tratamiento favorece de forma más eficaz la adsorción de hidrógeno que la impregnación. Por el contrario, las muestras impregnadas presentan, en conjunto, capacidades más moderadas y una mayor diferencia entre $Q_{\max}$ y Q_{final} , lo que indica una menor estabilidad de la adsorción durante el ensayo.

La comparación entre $Q_{\max}$ y Q_{final} muestra que no solo debe considerarse la capacidad máxima alcanzada, sino también la fracción que permanece retenida al final del experimento. En este sentido, las muestras activadas muestran, en general, un comportamiento más estable, mientras que varias de las impregnadas experimentan pérdidas apreciables de capacidad a tiempos largos [94, 116].

Atendiendo a estos resultados, se seleccionaron para el ensayo de estabilidad cíclica las muestras activadas con ZnCl_2 0,5 M y KOH 2 M. La muestra activada con ZnCl_2 0,5 M fue elegida por presentar la mayor capacidad adsorbida global entre todas las condiciones estudiadas, así como un comportamiento estable a lo largo del ensayo. En el caso de las muestras activadas con KOH, aunque la condición 6 M mostró un valor de Q ligeramente superior, se seleccionó la condición 2 M por presentar una capacidad también elevada y una evolución temporal más progresiva y sostenida, sin alcanzar una meseta tan temprana. Por tanto, la elección de KOH 2 M no se basó únicamente en el valor máximo de

adsorción, sino en una valoración conjunta de la capacidad alcanzada y de la estabilidad del perfil de adsorción, considerándose más adecuada para el estudio comparativo de estabilidad cíclica.

Muestra	$Q_{\max}$ (mg/g)	Q_{final} (mg/g)
Posos de café	22,81	22,81
Biochar	43,93	19,66
Act. HCl 3 M	29,92	29,92
Act. HCl 5 M	32,65	32,65
Act. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M	30,04	30,04
Act. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M	31,70	31,70
Act. ZnCl_2 0,5 M	51,22	51,22
Act. ZnCl_2 1,5 M	47,91	47,91
Act. KOH 2 M	48,24	48,24
Act. KOH 6 M	50,39	50,39
Imp. HCl 3 M	30,13	29,31
Imp. HCl 5 M	29,39	21,24
Imp. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 M	17,31	17,09
Imp. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M	32,37	27,77
Imp. ZnCl_2 0,5 M	33,74	29,81
Imp. ZnCl_2 1,5 M	16,32	15,01
Imp. KOH 2 M	42,56	36,98
Imp. KOH 6 M	26,83	24,33

Tabla 4-12: Comparación de la capacidad adsorbida de H_2 ($Q_{\max}$ y Q_{final}) obtenida a partir de los ensayos termogravimétricos para las distintas muestras estudiadas.

4.2.7 Ensayo de estabilidad cíclica

La estabilidad cíclica del adsorbente se evaluó mediante la realización de ciclos sucesivos de adsorción–desorción, con el fin de analizar la evolución de la capacidad de adsorción y determinar la posible pérdida de rendimiento del material tras su reutilización. Para este estudio se seleccionaron las muestras activadas con ZnCl_2 0,5 M y KOH 2 M, al considerarse las más representativas entre las condiciones ensayadas, al combinar una elevada capacidad de adsorción con un comportamiento temporal favorable para evaluar su estabilidad frente a ciclos sucesivos de adsorción–desorción.

La Figura 4-12 muestra la evolución de la capacidad adsorbida, Q (mg/g), durante el ensayo de estabilidad cíclica para dichos carbones activados. Las líneas punteadas representan la evolución de los máximos de adsorción en cada ciclo, lo que permite visualizar de forma directa la pérdida progresiva de rendimiento del material.

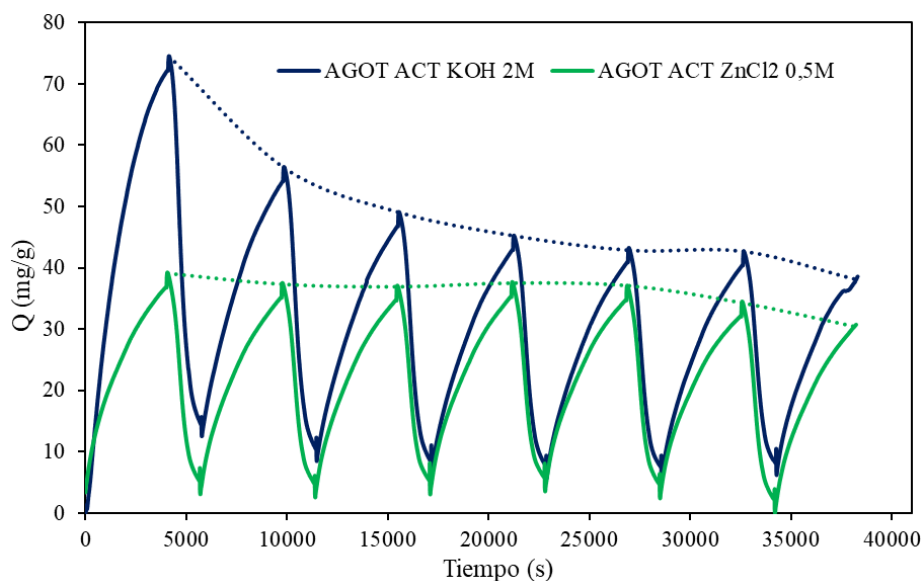


Figura 4-12: Evolución de la capacidad adsorbida, Q (mg/g), durante el ensayo de agotamiento para las muestras activadas con ZnCl_2 0,5 M y KOH 2 M.

Asimismo, la Figura 4-13 recoge la superposición de los siete ciclos para cada muestra, lo que permite analizar con mayor detalle la reproducibilidad de la respuesta adsorbente.

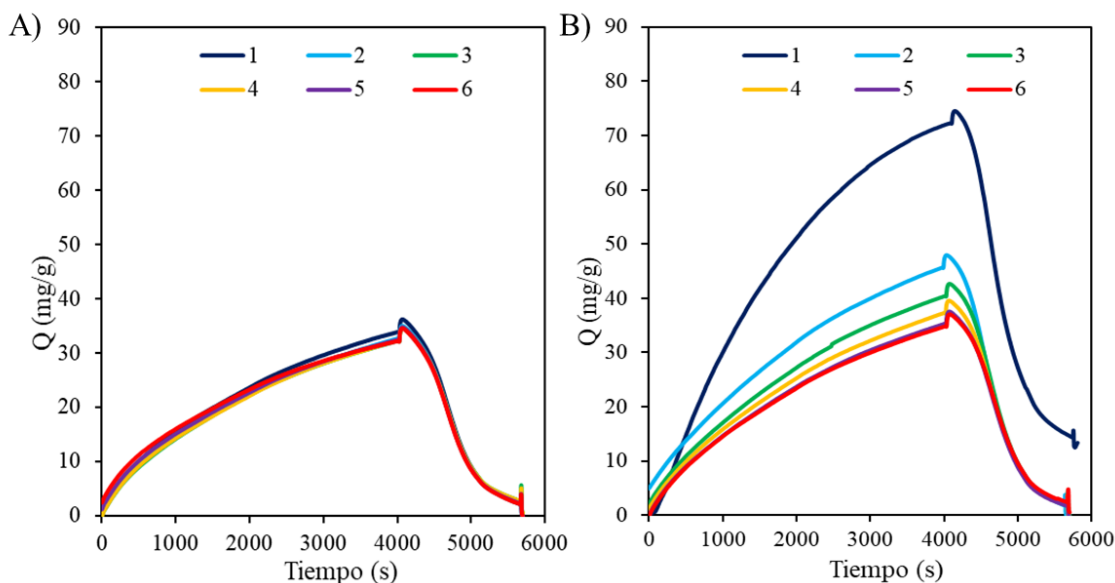


Figura 4-13: Superposición de los ciclos obtenidos durante el ensayo de agotamiento, representados como capacidad adsorbida Q (mg/g) en función del tiempo, para (A) la muestra activada con ZnCl_2 0,5 M y (B) la muestra activada con KOH 2 M.

Los parámetros característicos del ensayo se recogen en la Tabla 4-13, donde se comparan, para ambas muestras, los valores de ΔQ_n , asociados a la capacidad de adsorción registrada en cada ciclo, y de R_n , definido como el porcentaje de capacidad retenida en cada ciclo respecto al valor inicial.

A partir de la Figura 4-12 y de los valores recogidos en la Tabla 4-13 puede evaluarse de forma conjunta la respuesta cíclica de las dos muestras seleccionadas: activación con ZnCl_2 0,5 M y activación con KOH 2 M. En ambos casos se observa un patrón repetitivo de adsorción-desorción, con incrementos de la capacidad adsorbida durante la exposición a H_2 y descensos posteriores durante la regeneración bajo argón. No obstante, la evolución entre ciclos es muy diferente para ambas muestras.

Ciclo	ΔQ_n (mg/g) $ZnCl_2$ 0,5 M	R_n (%) $ZnCl_2$ 0,5 M	ΔQ_n (mg/g) KOH 2 M	R_n (%) KOH 2 M
1	36,16	-	74,49	-
2	31,90	88,22	35,44	47,58
3	31,98	88,44	34,17	45,87
4	31,36	86,73	32,90	44,17
5	30,96	85,62	31,79	42,68
6	32,09	88,74	31,29	42,01
7	30,39	84,05	32,33	43,40

Tabla 4-13: Parámetros del ensayo de agotamiento (7 ciclos) para las muestras activadas con $ZnCl_2$ 0,5 M y KOH 2 M.

La muestra activada con KOH 2 M presenta la mayor capacidad efectiva en el primer ciclo, con un valor de $\Delta Q_1 = 74,49$ mg/g, muy superior al de la activación con $ZnCl_2$ 0,5 M, que alcanza $\Delta Q_1 = 36,16$ mg/g. Este resultado confirma que, en condiciones iniciales, la activación con KOH favorece una captación de hidrógeno mucho más elevada. Sin embargo, esta ventaja no se mantiene durante el ensayo. Ya en el segundo ciclo, la capacidad efectiva de KOH 2 M desciende hasta 35,44 mg/g, aproximadamente la mitad del valor inicial, y a partir de ahí se estabiliza en un intervalo relativamente estrecho entre 31 y 34 mg/g. En términos relativos, la retención se sitúa entre 42,01 % y 47,58 %, lo que indica una pérdida muy acusada de capacidad tras el primer ciclo.

Este comportamiento se observa claramente tanto en la Figura 4-12, como en la superposición de ciclos de la Figura 4-13, donde el primer ciclo aparece muy separado del resto. Todo ello sugiere que una parte importante de los sitios inicialmente accesibles deja de contribuir de forma efectiva tras la primera adsorción, ya sea por limitaciones de regeneración, reestructuración superficial o pérdida de accesibilidad de la red porosa. Aun así, una vez superada esta caída inicial, la muestra parece alcanzar un régimen más estable, con variaciones más reducidas entre los ciclos posteriores [117, 118].

Por el contrario, la muestra activada con $ZnCl_2$ 0,5 M presenta una respuesta menos intensa en el primer ciclo, pero mucho más estable a lo largo del ensayo. Los valores de ΔQ_n se mantienen entre 30,39 y 32,09 mg/g desde el segundo ciclo, con retenciones comprendidas entre 84,05 % y 88,74 %. Esta evolución muestra una pérdida de capacidad moderada y una elevada reproducibilidad ciclo a ciclo. En la Figura 4-12, esta mayor estabilidad se refleja en una línea de máximos prácticamente horizontal, mientras que en la Figura 4-13 los ciclos superpuestos presentan formas muy similares y un alto grado de solapamiento.

Otro aspecto relevante es que, en ambas muestras, la señal no regresa completamente a un valor nulo tras cada etapa de desorción, lo que confirma la existencia de una fracción retenida y de un reequilibrio incompleto entre adsorción y desorción. Precisamente por este motivo, el uso de ΔQ_n como parámetro de comparación resulta más adecuado que la comparación directa entre máximos absolutos, ya que permite evaluar la capacidad adsorbente efectiva de cada ciclo corrigiendo el efecto de la retención residual acumulada [118, 119].

Finalmente, el ensayo de agotamiento confirma una relación entre capacidad inicial y estabilidad cíclica. La activación con KOH 2 M proporciona la mayor captación inicial de hidrógeno, pero presenta una pérdida muy marcada de capacidad tras el primer ciclo. En cambio, la activación con $ZnCl_2$ 0,5 M ofrece una respuesta inicial más moderada, aunque mantiene una capacidad mucho más constante y reproducible a lo largo del ensayo. Por tanto, si el criterio prioritario es la durabilidad en condiciones de uso repetido, la muestra activada con $ZnCl_2$ 0,5 M resulta claramente más favorable.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este apartado se recogen las principales conclusiones extraídas del trabajo, poniendo en valor los resultados obtenidos en la obtención de biochar a partir de posos de café mediante carbonización hidrotermal y en su posterior modificación mediante activación e impregnación química para mejorar su comportamiento como adsorbente de hidrógeno. Del mismo modo, se plantean futuras líneas de trabajo orientadas a completar la caracterización del material y a optimizar las condiciones de proceso y de tratamiento, con el objetivo de incrementar su rendimiento y estabilidad.

5.1 Conclusiones

En este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la obtención de biochar sostenible a partir de posos de café mediante carbonización hidrotermal (HTC) y su optimización como adsorbente para almacenamiento de hidrógeno mediante tratamientos de activación e impregnación química. A partir de los resultados experimentales obtenidos, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- 1) La carbonización hidrotermal de posos de café constituye una vía viable y reproducible para la obtención de biochar. Además, el tratamiento HTC mejora las propiedades texturales respecto al residuo inicial, dando lugar a un material con mayor superficie específica y mayor volumen de poros.
- 2) Los tratamientos de modificación química aplicados alteran de forma significativa la estructura y las propiedades del biochar obtenido. En particular, los resultados de caracterización muestran que los tratamientos de activación generan un desarrollo poroso claramente superior al de las impregnaciones, especialmente en el caso de KOH y ZnCl_2 . Mientras que las impregnaciones producen cambios moderados en la estructura del biochar, las activaciones incrementan de forma muy acusada el área BET y la porosidad.
- 3) El comportamiento frente a la adsorción de H_2 se ve claramente influido por el tratamiento aplicado. En general, las muestras activadas presentaron una respuesta más favorable que las impregnadas, en concordancia con su mayor desarrollo textural. Entre ellas, las activadas con KOH y ZnCl_2 proporcionaron los mejores resultados de adsorción, destacando especialmente la muestra activada con ZnCl_2 0,5 M, que alcanzó una capacidad de adsorción de 51,22 mg/g. Además, los resultados muestran que un aumento de la concentración no implica necesariamente una mejora del comportamiento, lo que sugiere la existencia de condiciones óptimas de tratamiento.
- 4) La estabilidad cíclica constituye un criterio decisivo en la selección del material adsorbente. El ensayo de agotamiento mostró que la muestra activada con ZnCl_2 0,5 M es la más estable bajo cargas y descargas sucesivas, conservando más del 84 % de su capacidad relativa a lo largo de siete ciclos. En cambio, la muestra activada con KOH 2 M, aunque presentó una captación inicial más elevada, experimentó una caída muy acusada tras el primer ciclo, con

retenciones posteriores de entre el 42 % y el 48 %. Por tanto, si se prioriza la durabilidad y la reproducibilidad de la respuesta, ZnCl_2 0,5 M representa la opción más favorable entre las muestras evaluadas.

- 5) Se confirma el potencial de la valorización de los posos de café para el desarrollo de materiales adsorbentes de hidrógeno, si bien el rendimiento final depende de una optimización cuidadosa del tratamiento aplicado. De este modo, se valida el interés del biochar derivado de residuos orgánicos como alternativa sostenible para aplicaciones energéticas, y se pone de manifiesto que la combinación entre valorización de residuos y modificación química controlada permite obtener materiales con propiedades prometedoras para el almacenamiento de hidrógeno.

5.2 Líneas futuras

De cara a trabajos posteriores, se plantean a continuación varias líneas futuras orientadas a completar la caracterización del biochar obtenido y a profundizar en la optimización de los tratamientos aplicados. Estas propuestas buscan mejorar tanto el rendimiento y la estabilidad del material frente al hidrógeno como la viabilidad global del proceso desde el punto de vista de sostenibilidad y posible escalabilidad.

- 1) Ampliación de los ensayos de adsorción bajo distintas condiciones operativas: Resulta de interés realizar ensayos adicionales variando parámetros como la presión, la temperatura y el tiempo de exposición, con el fin de evaluar el comportamiento del biochar en diferentes escenarios de operación y establecer comparaciones más completas entre tratamientos.
- 2) Optimización de los tratamientos de modificación química: Sería conveniente profundizar en el efecto de variables de proceso como la relación reactivo/biochar, la concentración del agente químico, el tiempo de tratamiento, la temperatura, así como las etapas de lavado y secado. Esto permitiría identificar condiciones óptimas que maximicen la retención final de H_2 y minimicen efectos no deseados, como el bloqueo o colapso parcial de la estructura porosa.
- 3) Desarrollo de modificaciones orientadas específicamente a mejorar la adsorción de H_2 : Una línea prometedora consiste en explorar modificaciones superficiales dirigidas a introducir heteroátomos, como nitrógeno u oxígeno, o grupos funcionales que aumenten la afinidad del material por el hidrógeno. El objetivo sería mejorar la retención neta sin comprometer la estabilidad del material a tiempos largos.
- 4) Validación del material en escenarios operativos de interés para la Armada: Evaluar el comportamiento del biochar en condiciones representativas de uso naval (vibración, niebla salina, humedad elevada y cambios térmicos), con el fin de analizar su estabilidad y viabilidad como adsorbente para almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones embarcadas.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fundación Universitaria del Área Andina, «Sistemas energéticos mundiales: El dilema de la energía fósil y las renovables» Fundación Universitaria del Área Andina, Bogotá, Colombia, 2023.
- [2] A. Dolezal, A. M. Majano, A. Ochs y R. Palencia, «La Ruta hacia el futuro para la energía renovable en Centroamérica» Worldwatch Institute, Washington, D.C., 2013.
- [3] E. M. Llera Sastresa y I. Zabalza Bribián, «Hidrógeno: producción, almacenamiento y usos energéticos» Prensas Universitarias de Zaragoza, Zaragoza, España, 2011.
- [4] Ministerio de Transportes, Movilidad y agenda urbana, «MARPOL» Gobierno de España, Madrid, España, 2022.
- [5] M. Justicia Ais, «Producción de biochar a partir de residuos: pirólisis asistida por microondas y carbonización hidrotermal» Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar, Marín, Pontevedra, España, 2025.
- [6] M. A. Sánchez Castillo, F. Palomo González, S. Gómez Torres y M. Vizcarra Mendoza, «Producción sostenible de biochar con aplicaciones agrícolas» Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 2025.
- [7] P. Linares, «La transición energética» diciembre 2018. [En línea]. Available: https://www.mapama.gob.es/app/ministerio/pags/Biblioteca/Revistas/pdf_AM%2FPDF_AM_Ambienta_2018_125_20_31.pdf. [Último acceso: 18 enero 2026].
- [8] J. R. Ares, «El hidrógeno como vector energético» mayo 2019. [En línea]. Available: http://www.encuentros-multidisciplinares.org/revista-62/jose-ares_y_otros.pdf. [Último acceso: 18 enero 2026].
- [9] S. Algburi, «The green hydrogen role in the global energy transformations» 23 Junio 2025. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667095X25000170>. [Último acceso: 18 enero 2026].
- [10] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto, «Gobierno de España» [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/energia/hidrocarburos-nuevos-combustibles/hidrogeno.html>. [Último acceso: 18 enero 2026].
- [11] European Commission, «Hydrogen – EU’s energy system» s. f. [En línea]. Available: https://energy.ec.europa.eu/topics/eus-energy-system/hydrogen_en. [Último acceso: 18 enero 2026].

- [12] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto, «PERTE de energías renovables, hidrógeno renovable y almacenamiento» s. f. [En línea]. Available: <https://www.prtr.miteco.gob.es/es/perte/perte-de-energias-renovables-hidrogeno-renovable-y-almacenamiento.html>. [Último acceso: 2026 enero 18].
- [13] A. J. Quejido Cabezas, «Almacenamiento de Hidrógeno» 2015. [En línea]. Available: https://www.cnh2.es/wp-content/uploads/2015/06/Alberto_Quejido_Almacenamiento_Hidr%C3%B3geno.pdf. [Último acceso: 19 enero 2026].
- [14] Z. Xie, Y. Li y J. Wang, «A review of hydrogen storage and transportation: Progresses and challenges» *Energies*, vol. 17, nº 16, p. art. no. 4070, 2024.
- [15] A. Züttel, «Hydrogen storage methods» *Naturwissenschaften*, vol. 91, nº 3, p. 157–172, 2004.
- [16] L. Soriano, «El hidrógeno como vector energético» Centro Nacional del Hidrógeno, España, 2024.
- [17] A. Hernández Fernández, «Hidrógeno verde y su almacenamiento energético: Estado del arte» Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2023.
- [18] T. Pérez y M. Laborde, «Almacenamiento de hidrógeno» de *El hidrógeno y el litio: Actores fundamentales en la transición energética*, Buenos Aires, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2023, pp. 117-143.
- [19] W. F. Ekpotu, «Historical Review of Hydrogen Energy Storage Technology» *World Journal of Engineering and Technology*, vol. 11, nº 454-475, p. 3, 2023.
- [20] R. P. Gangloff, «Hydrogen assisted cracking in high strength alloys» de *Comprehensive Structural Integrity*, New York, NY, USA, Elsevier Science, 2003, pp. 31-101.
- [21] J. A. Roldán, «Ingeniero Químico Emprendedor» 2023. [En línea]. Available: <https://ingenieroemprendedor.com/blog/almacenamiento-de-hidrogeno-tecnologias-y-perspectivas-para-un-futuro-sostenible/>. [Último acceso: 21 enero 2026].
- [22] Felipe Benjumea Llorente, «Felipe Benjumealllorente» 2023. [En línea]. Available: <https://felipebenjumealllorente.com/almacenamiento-de-hidrogeno-tecnologias-y-desafios/>. [Último acceso: 21 enero 2026].
- [23] Enagás, «Observatorio Tecnológico del Hidrógeno» 2024. [En línea]. Available: <https://www.enagas.es/es/transicion-energetica/red-hidrogeno/hidrogeno-verde/observatorio-tecnologico/>. [Último acceso: 21 enero 2026].
- [24] International Organization for Standardization, «ISO/TR 15916:2015 — Basic considerations for the safety of hydrogen systems» International Organization for Standardization, Ginebra, 2015.
- [25] BEQUINOR – Asociación Nacional de Normalización de Bienes de Equipo y Seguridad Industrial, «Guía técnica: Seguridad del hidrógeno,» Ministerio de Industria (España) / BEQUINOR, Madrid, 2023.
- [26] L. Kumar y A. K. Sleiti, «A comprehensive review of hydrogen safety through a metadata analysis framework» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 214, p. 115509, 2025.
- [27] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Hoja de Ruta del Hidrógeno Renovable en España» Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Madrid, 2020.
- [28] International Energy Agency, «The Future of Hydrogen: Seizing Today’s Opportunities» International Energy Agency, Paris, 2019.

- [29] Z. Ullah, M. Khan y S. Ahmad, «Hydrogen production, storage, transportation and power conversion in a hydrogen economy – A technology review» *Journal of Energy Storage*, p. Art. 113733, 2024.
- [30] European Commission, «A Hydrogen Strategy for a Climate-Neutral Europe» European Commission, Bruselas, 2020.
- [31] International Renewable Energy Agency, «World Energy Transitions Outlook» International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2021.
- [32] M. W. Melaina, O. Antonia y M. Penev, «Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues» National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2013.
- [33] H. Barthelemy, M. Weber y F. Barbier, «Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 11, pp. 7254-7262, 2017.
- [34] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), «El hidrógeno como vector energético,» Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, Madrid, 2011.
- [35] F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, «Hydrogen Storage in Activated Carbons and Activated Carbon Fibers» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, n° 42, p. 10930–10934, 2002.
- [36] O. Üner, «Hydrogen storage capacity and methylene blue adsorption performance of activated carbon produced from *Arundo donax*» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 237, p. 121858, 2019.
- [37] R. Barron, *Cryogenic Systems*, Oxford, Reino Unido: Oxford University Press, 1985.
- [38] J. Yang y Y. Li, «Effective and Realistic Strategies for Large-Scale Liquid Hydrogen Production» *Cryo*, vol. 1, p. 1–26, 2025.
- [39] R. von Helmolt y U. Eberle, «Fuel cell vehicles: Status 2007» *Journal of Power Sources*, vol. 165, p. 833–843, 2007.
- [40] M. Jordá Benyto, «Materiales carbonosos avanzados para el almacenamiento de energía: hidrógeno y energía mecánica (compresores de adsorción)» Universidad de Alicante, Alicante, España, 2010.
- [41] K. Suárez Alcántara, «Almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos» Universidad Nacional Autónoma de México, Morelia, Michoacán, México, 2020.
- [42] A. M. Robina Merlino, «Estudio de materiales aptos para almacenamiento de hidrógeno» Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2019.
- [43] E.U. Politécnica, Universidad de Sevilla, «Manual del Carbón Activo» Máster en Ingeniería del Agua, E.U. Politécnica, Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 2020.
- [44] E. Bayrakdar Ates, «Exploring the impact of NaOH pre-treatment for H₂ and CO₂ adsorption on clinoptilolite» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 50, p. 990–1003, 2024.
- [45] M. G. Orcajo, J. A. Botas, G. Calleja y M. Sánchez-Sánchez, «Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno» *Anales de Química*, vol. 198, n° 1, pp. 13-20, 2012.
- [46] C. A. C. Cauich, I. R. Martín Medina y G. Rivadeneyra Gutiérrez, «Mecanismos de almacenamiento de hidrógeno en materiales nanoestructurados para aplicaciones en vehículos de transporte» *Ingeniería*, vol. 23, n° 3, 2019.
- [47] U.S. Department of Energy, «Department of Energy – Official Website» [En línea]. Available: <https://www.energy.gov/>. [Último acceso: 26 Enero 2026].

- [48] U.S. Department of Energy, «Department of Energy – Hydrogen and Fuel Cell Technologies» U.S. Department of Energy, [En línea]. Available: <https://www.energy.gov/>. [Último acceso: 27 Enero 2026].
- [49] C. Butler, T. Mays, V. Sahadevan, R. O'Malley, D. Graham y C. Bowen, «Hydrogen storage capacity of freeze cast microporous monolithic composites» *Materials Advances*, vol. 5, p. 6864–6872, 2024.
- [50] V. Fierro, W. Zhao, M. Izquierdo, E. Aylon y A. Celzard, «Adsorption and compression contributions to hydrogen storage in activated anthracites» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. International Journal of Hydrogen Energy, 2010.
- [51] J. Yang, H. Wang, X. Dong y M. Gong, «Performances comparison of adsorption hydrogen storage tanks at a wide temperature and pressure zone» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, p. International Journal of Hydrogen Energy, 2023.
- [52] N. M. S. Sunyoto, H. Y. Setyawan, I. A. Dewi, Y. E. Widyasari, M. R. Putri, and R. A. M. Santoso, «Coffee Spent Ground-Based Biochar's Properties and Application: A Systematic Review» *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 1018, no. 1, Art. no. 012036, 2022.
- [53] P. Baran, B. Buczek y K. Zarębska, «Modified Activated Carbon as an Effective Hydrogen Adsorbent» *Energies*, vol. 15, nº 17, p. 6122, 2022.
- [54] F. Salameh, M. Ba-Abbad y B. Hameed, «Taguchi Approach for Optimizing Carbonization Parameters of Tea Waste To Enhance Adsorptive Biochar Properties» *Chemistry Africa*, vol. 9, nº 58, pp. 1-10, 2026.
- [55] D. Vardon, B. Moser, W. Zheng, K. Witkin, R. Evangelista, T. Strathmann y K. Rajagopalan, «Complete Utilization of Spent Coffee Grounds to Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, p. 1286–1294, 2013.
- [56] K. Foo y B. Hameed, «Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation» *Bioresource Technology*, vol. 130, p. 696–702, 2013.
- [57] M. J. Mostazo López, «Funcionalización química de materiales carbonosos para almacenamiento y generación de energía» Universidad de Alicante, Alicante, España, 2019.
- [58] I. Azkárte, «Almacenamiento de hidrógeno» 2003.
- [59] M. Melnichuk, «Estudio numérico y experimental de almacenamiento de hidrógeno basados en hidruros metálicos» Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, San Carlos de Bariloche, Argentina, 2010.
- [60] J. M. D. Tascón, «Materiales de carbono: estructuras y formas» *Óptica Pura y Aplicada*, vol. 40, nº 2, p. 149–159, 2007.
- [61] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea y M. T. Izquierdo, «Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 5072–5080, 2012.
- [62] M. Hernández Vélez, «Nuevos materiales: Materiales nanoporosos. Zeolitas y zeotipos» *Revista de Educación en Ciencias*, pp. 1-11.
- [63] M. H. Villegas-Fernández y M. V.-H. E. Carpio-Granillo, «Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica» *Publicación Semestral Pădi*, vol. 8, nº 16, pp. 18-29, 2021.
- [64] D. Bellon Monsalve, «Almacenamiento de hidrógeno mediante hidruros metálicos: síntesis y caracterización» Universidad de Santander (UDES), Bucaramanga, Colombia, 2017.

- [65] V. M. Cachola Maldito Lowden, «Preparación y caracterización de carbón activado de cáscara de coco. Aplicaciones en la adsorción de solutos en disolución acuosa» Universidad de Extremadura, Badajoz, España, 2022.
- [66] L. A. M. Mahmoud, J. L. Rowlandson, D. J. Fermin, V. P. Ting y S. Nayak, «Porous carbons: a class of nanomaterials for efficient adsorption-based hydrogen storage» RSC Applied Interfaces, vol. 2, nº 1, pp. 25-55, 2025.
- [67] C. Liu, Y. Chen, C.-Z. Wu, S.-T. Xu y H.-M. Cheng, «Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited» Carbon, vol. 48, nº 2, p. 452–455, 2010.
- [68] I. Kvande, «Towards large-scale production of CNF for catalytic applications» Chemistry for Sustainable Development, vol. 44, nº 3, p. 586–597, 2006.
- [69] D. Broom y C. Webb, «Pitfalls in the characterisation of the hydrogen sorption properties of materials» International Journal of Hydrogen Energy, vol. 29320–29343, p. 42, 2017.
- [70] D. Pyle, E. Gray y C. Webb, «Hydrogen storage in carbon nanostructures via spillover» International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, p. 19098–19113, 2016.
- [71] A. Gustavo Albesa, «Adsorción de gases en nanoestructuras de carbón» Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina, 2011.
- [72] J. Yang, Z. Zhao, Y. Hu, L. Abbey, I. Cesarino, A. Goonetilleke y Q. He, «Exploring the properties and potential uses of biocarbon from spent coffee grounds: A comparative look at dry and wet processing methods» Processes, vol. 11, no 7, p. 2099, 2023.
- [73] D. Cheng, «Production of Activated Carbon from Fermentation and Pyrolysis Residues» Greensboro, NC, USA, 2010.
- [74] Z. Peng, Y. Xu, W. Luo, C. Wang y L. Ma, «Conversion of Biomass Wastes into Activated Carbons by Chemical Activation for Hydrogen Storage» ChemistrySelect, vol. 5, nº 36, pp. 11221-11228, 2020.
- [75] P. Bénard y R. Chahine, «Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials» International Journal of Hydrogen Energy, pp. 1-6, 2006.
- [76] M. Sevilla y R. Mokaya, «Energy storage applications of activated carbons:» Energy & Environmental Science, vol. 7, pp. 1250-1280, 2014.
- [77] R. Ganjoo, S. Sharma y A. Kumar, «Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties» International Journal of Hydrogen Energy, p. 29320–29343, 2017.
- [78] D. Hernández, F. Jiménez, F. Mondragón y D. López, «Almacenamiento de hidrógeno en carbones activados por oxidación con aire» Revista Energética, nº 37, pp. 5-12, 2007.
- [79] M. Bastos-Neto, C. Patzschke, M. Lange, J. Möllmer, A. Möller, S. Fichtner, C. Schrage, D. Lässig, J. Lincke, R. Staudt, H. Krautscheid y R. Gläser, «Assessment of hydrogen storage by physisorption in porous material» Energy & Environmental Science, vol. 5, p. 8294–8303, 2012.
- [80] U.S. Department of Energy, «DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles» U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2020.
- [81] S. Galinato, J. Yoder y D. Granatstein, «The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration» Energy Policy, vol. 39, p. 6344–6350, 2011.
- [82] N. Tangmankongworakoon, «An approach to produce biochar from coffee residue for fuel and soil amendment purpose» International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture, vol. 8, nº Suppl 1, p. S37–S44, 2019.
- [83] N. Kumar, R. Weldon y J. Lynam, «Hydrothermal carbonization of coffee silverskins» Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, vol. 36, p. 102145, 2021.

- [84] M. Sevilla y R. Mokaya, «Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage» *Energy & Environmental Science*, vol. 7, nº 4, p. 1250–1280, 2014.
- [85] Asociación Española de Normalización (UNE), «UNE-EN ISO 17892-3:2018. Investigación y ensayos geotécnicos. Ensayos de laboratorio de suelos. Parte 3: Determinación de la densidad de las partículas» UNE, Madrid, España, 2018.
- [86] Thermo Fisher Scientific, «Trace Elemental Analysis» Thermo Fisher Scientific, [En línea]. Disponible en: página oficial del producto. [Último acceso: 14-mar-2026].
- [87] Bell E, Morris D, Sadeghi MA, Gostick J, «Adsorption of gases in multimolecular layers» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 2024.
- [88] Micromeritics Instrument Corporation, «ASAP 2020 Plus» Micromeritics, [En línea]. Disponible en: página oficial del producto. [Último acceso: 14-mar-2026].
- [89] O. O. D. Afolabi, M. Sohail, and A. Cheng, «Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation» *Renewable Energy*, vol. 147, pp. 1380–1391, 2020.
- [90] N. Tippayawong, P. Chaichana, and coauthors, «Characterization of hydrochar from hydrothermal carbonization of biomass residues» *Results in Engineering*, vol. 5, 2020.
- [91] R. K. Mishra, A. Hai, and A. Kumar, «A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment» *Cleaner Materials*, vol. 12, 2024.
- [92] C. L. M. Martínez, M. A. Sermyagina, A. B. Carneiro, R. Vakkilainen, and H. Cardoso, «Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues» *Bioresour. Technol.*, vol. 343, p. 126084, 2022.
- [93] S. S. A. Alkurdi, J. Herath, J. Bundschuh, and G. M. G. Puschenreiter, «Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? » *Environ. Int.*, vol. 127, pp. 52–69, 2019.
- [94] H. Fu, A. Mojiri, J. Wang, and Z. Zhao, «Hydrogen Energy Storage via Carbon-Based Materials: From Traditional Sorbents to Emerging Architecture Engineering and AI-Driven Optimization» *Energies*, vol. 18, no. 15, p. 3958, 2025.
- [95] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)» *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015
- [96] F. Coin, A. Fessi, M. Salvia, S. Galiano, and E. Maccaferri, «Bio-Based Pectin-Calcium Film and Foam Adsorbents with Reusability Assessment» *Polymers*, vol. 18, no. 2, p. 171, 2026.
- [97] D. Obregón, «Figura 2. A) Tipos de isothermas de adsorción. B) Ciclo de histéresis según la clasificación de la IUPAC» ResearchGate, 2012. [En línea]. Disponible en: ResearchGate. [Último acceso: 14-mar-2026].
- [98] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)» *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015
- [99] C. Liu, K. Wang, Y. Du, Y. Shan, P. Duan, and N. Ramzan, «Hydrothermal Carbonization of Cellulose with Ammonium Sulfate and Thiourea for the Production of Supercapacitor Carbon» *Polymers*, vol. 15, no. 23, Art. no. 4478, 2023.

- [100] C. H. Pimentel, L. Díaz-Fernández, D. Gómez-Díaz, and J. González-Álvarez, «Separation of CO₂ using biochar and KOH and ZnCl₂ activated carbons derived from pine sawdust» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 6, 2023.
- [101] N. R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, and J. Golaś, «Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation» *Carbon*, vol. 38, no. 14, pp. 1905–1915, 2000.
- [102] S. Ghosh and A. R. Barron, «The effect of KOH concentration on chemical activation of porous carbon sorbents for carbon dioxide uptake and carbon dioxide–methane selectivity: the relative formation of micro- (<2 nm) versus meso- (>2 nm) porosity» *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, pp. 806–813, 2017.
- [103] B. Li, R. Xiao, S. Wang, Y. Shen, B. Li, and Y. Zhang, «Application and Properties of Microporous Carbons Activated by ZnCl₂: Adsorption Behavior and Activation Mechanism» *ACS Omega*, vol. 5, no. 17, pp. 9398–9407, 2020.
- [104] S. Suhdi and S.-C. Wang, «Fine Activated Carbon from Rubber Fruit Shell Prepared by Using ZnCl₂ and KOH Activation» *Applied Sciences*, vol. 11, no. 9, p. 3994, 2021.
- [105] A. Alcazar-Ruiz, S. Maisano, V. Chiodo, F. Urbani, F. Dorado, and L. Sanchez-Silva, «Enhancing CO₂ capture performance through activation of olive pomace biochar: A comparative study of physical and chemical methods» *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 42, 2024.
- [106] A. Villardón, M. Muñoz-Batista, and coauthors, «Olive stone-derived biochar as a sustainable catalyst support: effect of KOH, ZnCl₂ and H₃PO₄ activation on textural and structural properties» *Carbon Capture Science & Technology*, 2025.
- [107] M. Gęca, K. Skwarek, T. J. Bandosz, and M. Wiśniewska, «Surface Treatment of Biochar—Methods, Surface Analysis and Potential Applications: A Comprehensive Review» *Materials*, vol. 6, no. 2, art. 13, 2023.
- [108] Z. Liu, F.-S. Zhang, and J. Wu, «Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization» *Fuel*, vol. 103, pp. 943–949, 2013.
- [109] L. Gallego-Mena, M. I. Arauzo, J. Ábrego, and coauthors, «Optimisation of hydrothermal carbonisation of olive stones followed by activation with ZnCl₂ for energy and environmental applications» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025.
- [110] Z. Liu, Y. Wang, Y. Wang, X. Huang, and J. Wang, «Fabrication, characterization and sorption properties of activated biochar via different approaches: Effect on energy consumption and the adsorption performance» *Chem. Eng. J.*, vol. 417, p. 128107, 2021.
- [111] L. Deng, S. Sun, D. Feng, Y. Zhao, and W. Zhang, «New perspectives on the effects of texture and chemical properties of biochar on hydrogen storage at room temperature» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 84, pp. 32711–32725, 2023.
- [112] L. Deng, Y. Zhao, S. Sun, D. Feng, and W. Zhang, «Thermochemical method for controlling pore structure to enhance hydrogen storage capacity of biochar» *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 57, pp. 21799–21813, 2023.
- [113] S. A. Khan, M. Y. A. Raja, and coauthors, «Biomass-derived carbon materials for hydrogen storage» *Discover Nano*, 2025.
- [114] L. Lonappan, T. Rouissi, S. K. Brar, M. Verma, and R. Y. Surampalli, «Development of biochar-based green functional materials using organic acids for environmental applications: A review,» *J. Cleaner Prod.*, vol. 244, p. 118841, 2020.

- [115] K. Soni, A. Yadav, and coauthors, «Emergence of carbonaceous material for hydrogen storage» *Clean Energy*, vol. 8, no. 4, pp. 147–170, 2024.
- [116] V. Lionetti, M. Franchini, and coauthors, «Optimized activation of coffee-ground carbons for hydrogen storage» *Int. J. Hydrogen Energy*, 2025.
- [117] S. Benjedim, M. H. Delimi, and coauthors, «Synthesis of Magnetic Adsorbents Based Carbon Highly Selective to Remove Pb (II) and Cd (II) Ions from Aqueous Solution: Adsorption, Isotherm, Kinetic, and Regeneration Studies» *Materials*, vol. 14, no. 20, p. 6134, 2021.
- [118] F. Olivier, V. Fierro, and A. Celzard, «Understanding the role of pollutant confinement during thermal regeneration of activated carbons» *Carbon*, vol. 235, 2025.
- [119] M. Andrunik, J. Kłos, and coauthors, «Life After Adsorption: Regeneration, Management, and Reuse of Spent Adsorbents» *Water*, vol. 17, no. 19, p. 2813, 2025.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, ECONÓMICAS Y AMBIENTALES

El presente Trabajo Fin de Grado aborda la obtención de biochar sostenible a partir de posos de café mediante carbonización hidrotermal (HTC) y su posterior modificación por activación e impregnación química con el fin de evaluar su potencial como material adsorbente para el almacenamiento de hidrógeno.

Desde el punto de vista social, la investigación se enmarca en la transición energética hacia sistemas más limpios y seguros, aportando conocimiento sobre alternativas de almacenamiento basadas en materiales sólidos que, a medio plazo, podrían reducir la dependencia de soluciones que requieren altas presiones o condiciones criogénicas. El empleo de un residuo cotidiano como materia prima refuerza además la dimensión social de la economía circular, al transformar un subproducto abundante en un material de valor añadido y favorecer la percepción social positiva de tecnologías sostenibles. En el contexto naval y de defensa, el avance en tecnologías asociadas al hidrógeno y a su almacenamiento puede contribuir a reducir la dependencia de combustibles fósiles en determinadas aplicaciones y a mejorar la autonomía logística, aunque su implantación final dependerá del desarrollo tecnológico y del escalado industrial.

En términos económicos, el uso de posos de café como precursor ofrece ventajas potenciales por su bajo coste y disponibilidad, lo que permitiría, en un escenario de escalado, disminuir la dependencia de precursores de origen fósil y reducir el coste del material base. No obstante, la viabilidad económica final está condicionada por la complejidad de los tratamientos de activación e impregnación, el consumo de reactivos, agua y energía, y la necesidad de operaciones de lavado, secado y control de efluentes. Por ello, la optimización del proceso debe buscar un equilibrio entre rendimiento adsorbente y coste global de fabricación, contemplando medidas como la posible recuperación y reutilización de reactivos.

Desde la perspectiva ambiental, la valorización de un residuo orgánico mediante HTC contribuye a reducir la fracción destinada a vertedero y se alinea con estrategias de aprovechamiento de residuos y descarbonización. Sin embargo, los tratamientos químicos empleados pueden generar corrientes líquidas con sales o especies ácidas/básicas que requieren una gestión adecuada, especialmente en el caso de agentes como ZnCl_2 y KOH . En consecuencia, un desarrollo futuro orientado a aplicación real debería incorporar medidas para minimizar consumos de agua, reducir la generación de residuos y asegurar el tratamiento o reciclado de efluentes.

En definitiva, el trabajo presenta una línea de investigación con implicaciones sociales, económicas y ambientales favorables al promover materiales sostenibles para aplicaciones energéticas, si bien su impacto final dependerá de la optimización del proceso y de una gestión responsable de los reactivos y subproductos asociados.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La realización de este trabajo permite apreciar que propuestas que inicialmente pueden percibirse como claramente sostenibles en realidad presentan una complejidad mayor cuando se analizan en profundidad. La obtención de biochar a partir de posos de café para su posible aplicación en almacenamiento de hidrógeno constituye, en principio, una alternativa atractiva, ya que combina la valorización de un residuo orgánico con una línea de investigación vinculada a la transición energética. Desde esta perspectiva, se trata de una propuesta con interés ético, al fomentar un uso más eficiente de los recursos y plantear posibles vías de reducción de la dependencia de materiales de origen fósil o de mayor impacto ambiental.

No obstante, el desarrollo del trabajo también muestra que la sostenibilidad de una solución no puede valorarse únicamente a partir del origen residual de la materia prima. El proceso empleado incluye el uso de reactivos químicos como KOH, HCl o ZnCl_2 , así como etapas de calentamiento, lavado y secado, que implican consumo energético, generación de efluentes y riesgos asociados a la manipulación de sustancias potencialmente peligrosas. Esto lleva a una reflexión importante: en el ámbito de la investigación en materiales sostenibles, no resulta suficiente con destacar el aprovechamiento de residuos si no se tiene en cuenta el impacto global del proceso. De este modo, una cuestión ética fundamental consiste en evitar visiones parciales de la sostenibilidad y promover una evaluación más completa del balance ambiental de la propuesta.

Otro aspecto importante tiene que ver con la responsabilidad asociada al estudio de materiales destinados a aplicaciones energéticas. El hidrógeno presenta ventajas como vector energético, pero también conlleva riesgos relacionados con su inflamabilidad y con las exigencias de su almacenamiento. Por ello, el interés de un material no debería medirse solo por su capacidad máxima de adsorción, sino también por su estabilidad, su comportamiento en ciclos repetidos y las condiciones de seguridad en las que podría emplearse. En este sentido, los resultados del trabajo permiten apreciar que la durabilidad del material es un factor tan importante como su rendimiento inicial, ya que de ella dependen su viabilidad práctica, su impacto ambiental a largo plazo y su posible utilidad real.

Desde el punto de vista social, esta investigación también remite a cuestiones relacionadas con el acceso y la distribución de beneficios dentro de la transición energética. El desarrollo de materiales a partir de residuos abundantes y de bajo coste podría favorecer tecnologías más accesibles y con un impacto positivo en términos de aprovechamiento local de recursos. Sin embargo, estos beneficios solo tendrían un valor social real si el escalado de la tecnología se realiza bajo criterios de seguridad, control ambiental y viabilidad económica, evitando que los costes derivados del proceso o de la gestión de residuos recaigan de forma desproporcionada sobre determinados sectores o comunidades.

Este trabajo permite concluir que la investigación en materiales para almacenamiento de hidrógeno no debe evaluarse únicamente por sus resultados técnicos, sino también por sus implicaciones éticas y sociales. La sostenibilidad de una propuesta depende del equilibrio entre valorización de residuos, eficiencia del material, seguridad en su aplicación y control de los impactos derivados del proceso. Por ello, más allá del interés científico de los resultados obtenidos, resulta esencial mantener una visión crítica y global que permita valorar de forma responsable el alcance real de este tipo de soluciones.

ANEXO III: DECLARACIÓN DE USO DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL

En la elaboración del presente Trabajo Fin de Grado se ha recurrido, de manera puntual, al uso de herramientas de inteligencia artificial generativa como apoyo complementario en tareas de redacción, revisión lingüística y mejora de la claridad expositiva del documento. Asimismo, algunas de las imágenes incluidas han sido generadas mediante herramientas de inteligencia artificial, empleándose posteriormente como recurso gráfico de apoyo a la explicación de determinados conceptos.

Estas herramientas se han utilizado exclusivamente como recurso auxiliar para reformular expresiones, mejorar la estructura de algunos apartados y facilitar la presentación ordenada de ideas técnicas y visuales. En ningún caso han sustituido el análisis personal, la interpretación de los resultados, el desarrollo metodológico ni la elaboración de las conclusiones del trabajo.

Asimismo, su empleo no ha implicado la generación automática del contenido científico principal, sino una ayuda instrumental orientada a perfeccionar la comunicación escrita y visual, así como a agilizar determinadas tareas de apoyo académico.

El contenido final presentado, así como la selección de información, el enfoque adoptado, las imágenes incorporadas y las conclusiones expuestas, son responsabilidad exclusiva del autor.