

UNIVERSIDAD DE OVIEDO



MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA ENERGÉTICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

“Aprovechamiento integral del residuo sólido de la obtención de Agar-Agar y su aplicación en el campo de la Energía y el Medio Ambiente”



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

NURIA FERRERA LORENZO

Junio, 2012

JUAN MANUEL DÍEZ TASCÓN, Director del Instituto Nacional del Carbón, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente Memoria, titulado “**Aprovechamiento integral del residuo sólido de la obtención de Agar-Agar y su aplicación en el campo de la Energía y el Medio Ambiente**” ha sido realizado en este Instituto por Nuria Ferrera Lorenzo bajo la dirección de los doctores Enrique Fuente Alonso, Begoña Ruiz Bobes e Isabel Suárez Ruiz.

Oviedo, 11 de Junio de 2012



Nuria Ferrera Lorenzo




Juan Manuel Díez Tascón

ENRIQUE FUENTE ALONSO, Científico Titular del Instituto Nacional del Carbón, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

BEGOÑA RUIZ BOBES, Titulado Superior especializado, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

ISABEL SUÁREZ RUIZ, Investigador Científico del Instituto Nacional del Carbón, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

CERTIFICAN,

Que la Memoria titulada **“Aprovechamiento integral del residuo sólido de la obtención de Agar-Agar y su aplicación en el campo de la Energía y el Medio Ambiente”** corresponde al trabajo realizado por Nuria Ferrera Lorenzo bajo su dirección y autorizan para que se le sea calificada como Memoria correspondiente al Trabajo Fin de Máster

Oviedo, 11 de Junio de 2012



Nuria Ferrera Lorenzo



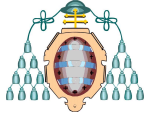
Enrique Fuente Alonso



Begoña Ruiz Bobes



Isabel Suárez Ruiz



Aprovechamiento integral del residuo sólido de la obtención de Agar-Agar y su aplicación en el campo de la Energía y el Medio Ambiente

Nuria Ferrera Lorenzo^[*]

[*] Nuria Ferrera Lorenzo; [] M^a Begoña Ruiz Bobes, Isabel Suárez Ruiz, Enrique Fuente Alonso, Belén Folgueras Díaz**
uo226683@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

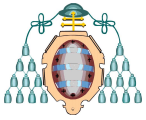
Cada vez se hace más importante la utilización de la biomasa como una nueva fuente de energía renovable, sobre todo, cuando ésta es obtenida a partir de residuos agrícolas, urbanos e incluso industriales. En la actualidad, las investigaciones se dirigen no sólo al estudio de la biomasa como fuente energética sino como precursores de materiales de alto valor añadido, entre ellos, carbones activados. El carbón activado comercial se utiliza en diversas aplicaciones, principalmente en la retención de distintos contaminantes (CO₂, SO_x, fenoles, colorantes...). Los costes asociados a su producción son elevados, por lo que se están llevando a cabo numerosas investigaciones en la búsqueda de precursores alternativos (residuos agrícolas e industriales) a las materias primas actuales.

En este trabajo se estudia la viabilidad de utilizar un residuo de biomasa marina (residuo sólido originado en la obtención industrial de Agar-Agar) como precursor de carbón activado, permitiendo así su revalorización. Inicialmente se caracteriza químicamente el precursor (Harina de algas) a través de su análisis inmediato y elemental. Se completa su estudio a través de un análisis termogravimétrico y de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Una vez caracterizado el precursor, se optimizan las condiciones del proceso de activación química con y sin etapa previa de pirólisis, obteniendo así una serie de materiales adsorbentes cuyas propiedades químicas y texturales son similares a las que presentan los carbones activados comerciales.

ABSTRACT

The use of biomass as an energy source is becoming increasingly common, essentially when it is obtained by agricultural, urban or industrial wastes. Nowadays research studies are targeting biomass, not only as an energy source, but also as a precursor material with a high added value for obtaining activated carbon. Activated carbon is already used in several applications but specially in the retention of pollutants such as CO₂, SO_x, phenols and dyes. The cost associated with the production of activated carbon is high and therefore research is being undertaken to find affordable alternative precursors, especially from agricultural and industrial wastes.

The present study assess the viability of using a marine biomass waste (a solid waste derived from the industrial production of Agar-Agar) as a precursor of activated carbon. Initially the precursor (seaweed meal) is chemically characterized by immediate and elemental analysis. The study is reinforced by a thermogravimetric and morphological analysis of the sample using electron microscopy (SEM). When the precursor has been characterized, the conditions of the chemical activation process are optimized with and without a previous pyrolysis stage. A series of adsorbent materials, whose chemical properties and texture are similar to those of commercial activated carbon are obtained.



INTRODUCCIÓN

Debido a las numerosas aplicaciones de los carbones activados la demanda actual de dichos adsorbentes es muy elevada, esperándose que aumente en el futuro como consecuencia de las normativas medioambientales de muchos países. Para solventar los problemas asociados a los costes de la producción y regeneración de los carbones activados, se han llevado a cabo muchas investigaciones en torno a la búsqueda de alternativas a las materias primas actuales, como son los residuos agrícolas e industriales. En este contexto se enmarca el presente trabajo, en el que se utilizan residuos sólidos vegetales de la obtención de Agar-Agar como precursores de carbones activados, consiguiéndose un doble beneficio, por un lado económico, ya que a partir de un residuo se obtiene un producto de alto valor añadido y desde el punto de vista de la obtención de carbones activados se disminuyen los costes de fabricación y, por otro medioambiental, ya que se realiza una gestión eficaz de un residuo.

Se han llevado a cabo estudios sobre la utilización directa de algas, comúnmente denominadas como vegetales marinos, como adsorbente para la eliminación de metales y contaminantes orgánicos. Sin embargo, no existen muchos trabajos enfocados a la utilización de algas o residuos sólidos industriales derivados de su utilización, como precursores para la preparación de materiales adsorbentes (carbón activado) [1,2 y 3].

La tecnología de fabricación de los carbones activados emplea prioritariamente precursores tales como la turba y carbones minerales. El precio de venta de carbones activados convencionales oscila entre los 0,8-10 €/kg [4,5]. Con la utilización de residuos (coste cero) como precursores de carbones activados se conseguirían materiales adsorbentes con prestaciones similares a las de los carbones activados comerciales a un precio muy inferior.

El precursor de este trabajo, denominado Harina de algas, se genera durante el procesado industrial de macroalgas, generalmente de la variedad *Gelidium Sesquipedale* para la obtención de Agar-Agar.

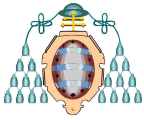
Las etapas del proceso industrial se resumen en la figura 1:



Figura 1: Esquema del proceso industrial de obtención del Agar-Agar.

Una vez que las algas son secadas y empaquetadas en fardos, se someten a un tratamiento alcalino con NaOH. Posteriormente se lavan con agua fría y se añade un agente blanqueador. Tras este proceso, tiene lugar la cocción y extracción del Agar-Agar. El líquido que se obtiene se somete a un proceso de filtrado para eliminar los residuos nocivos que pudieran estar presentes en la formación del gel. Una vez exento de las sustancias nocivas, la disolución donde está presente el gel de Agar se somete a una gelificación, prensado, secado y molienda antes de ser envasado [6].

El residuo que se obtiene de la extracción del Agar-Agar, *harina de algas*, es el precursor de este trabajo (figura 1). La caracterización química



del residuo indica que tiene un alto contenido en carbono y un bajo contenido en cenizas, propiedades muy interesantes en un precursor destinado a la obtención de carbones activados.

La figura 2 muestra una fotografía de microscopía electrónica de barrido de una partícula de la Harina de Algas, observándose una típica estructura de tejido vegetal:

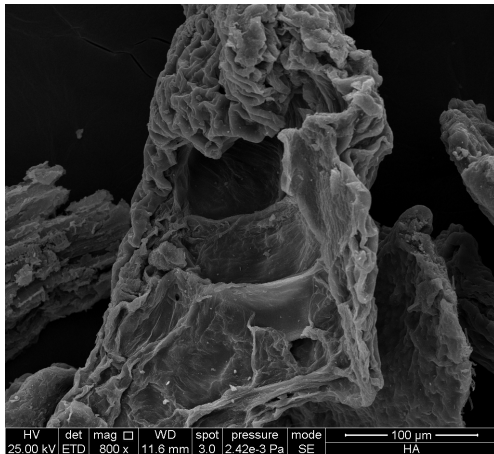


Figura 2: Partícula de Harina de algas.

Carbones activados: características y preparación

El término carbón activado se aplica a una serie de materiales carbonosos cuya principal característica es su gran capacidad de adsorción, su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica [7,8 y 9]. Los productos comerciales presentan valores de área superficial específica entre 500 y 2000 m²g⁻¹. Estas características hacen que sean utilizados industrialmente como adsorbentes para la separación de gases y líquidos en diversos procesos industriales para purificar, decolorar, desodorar, filtrar, eliminar, concentrar, etc.

Mediante la oportuna elección del material de partida y el control adecuado del proceso de activación, se pueden obtener una gran variedad de carbones activos.

Los carbones activados están constituidos por especies aromáticas policondensadas, en las que el carbono es el componente mayoritario

aunque también están presentes otros elementos. Entre ellos el más abundante suele ser el oxígeno, formando grupos oxigenados tanto ácidos como básicos. Los grupos funcionales oxigenados, fundamentalmente grupos carboxílicos, quinonas, lactonas, grupos fenólicos, etc [10,11], son los más abundantes y los más ampliamente estudiados. Adicionalmente, los carbones activados pueden contener otros heteroátomos en un porcentaje menor tales como nitrógeno, azufre, etc, así como especies inorgánicas asociadas a las cenizas.

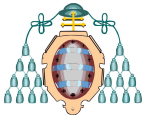
Los procesos de fabricación de carbones activados son básicamente de dos tipos: activación física y activación química.

Proceso térmico de carbonización (pirólisis)

En algunas ocasiones se puede plantear una etapa de carbonización (pirólisis) del precursor, previa a la activación química con el objeto de llevar a cabo un aprovechamiento energético de los productos condensables y gaseosos generados, o de optimizar las características principales del sólido poroso que se obtiene.

La carbonización se puede definir como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactivo que contenga oxígeno (aire, agua, dióxido de carbono). Como resultado de esta descomposición se obtienen fracciones gaseosas (gas de síntesis), líquidos condensables (alquitranes y aceites) y un residuo sólido llamado carbonizado o char. A continuación se resumen las principales características de estas tres fracciones:

- Un gas compuesto por hidrógeno, metano, monóxido de carbono y diversos gases en menor proporción (dependiendo de las características del residuo pirolizado). Este gas es muy fácil de gestionar y de convertir en energía.
- Un líquido condensable consistente en un flujo de alquitrán o aceite que contiene metanol, hidrocarburos oxigenados complejos, ácido acético y acetona, en ocasiones muy complejo y difícil de caracterizar.



- Un sólido, residuo carbonoso o char, con un contenido alto en carbono y la materia inorgánica presente en los residuos de partida. Este residuo carbonoso servirá de precursor para la formación de carbones activados.

Se puede considerar que la carbonización comienza en torno a los 250°C, llegando a ser prácticamente completa en torno a los 500°C, aunque esta situación depende en gran medida del tipo de reactor que se utilice, de las condiciones de pirólisis (temperatura, velocidad de calentamiento) y de la naturaleza del material de partida.

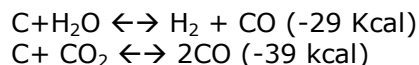
Activación física

La activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas:

1) Carbonización de la materia prima: etapa en la que se eliminan productos volátiles del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa poco desarrollada.

2) Activación del material carbonizado: mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000 °C), bajo la acción de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o mezcla de alguno de ellos [12]. Se eliminan los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentando el volumen de poros y el área superficial específica.

Las principales reacciones que tienen lugar en la gasificación del carbonizado con dióxido de carbono y vapor de agua son endotérmicas por lo que el proceso de activación se controla con un aporte de energía exterior:



Existen además diversas reacciones secundarias entre las especies químicas expuestas en las anteriores reacciones [13].

Activación química

El método de activación química consiste en poner en contacto el precursor carbonoso con un compuesto químico determinado, (agente activante), y someter la mezcla a un tratamiento térmico (400-700 °C) [7, 9, 14, 15 y 16], produciendo un cambio significativo en la estructura y un desarrollo de la porosidad muy importante. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia volátil y alquitranes aumentando así el rendimiento en el producto final. El material resultante tras la activación se somete a una etapa posterior de lavado para eliminar el exceso de agente activante y los productos de reacción.

El precursor se mezcla con el agente activante mediante dos posibles vías: por impregnación o por mezcla física. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada del agente activante que se mezcla con el material inicial mientras que en la mezcla física los dos sólidos se ponen en contacto directamente.

Los agentes activantes más utilizados son: ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH y NaOH aunque también se utiliza K_2S , H_2SO_4 , y diferentes carbonatos y cloruros [17, 18 y 19]. En el presente trabajo se utilizará como agente activante el KOH . Las principales reacciones que tienen lugar entre el hidróxido y los átomos de carbono se muestran en la tabla 1:

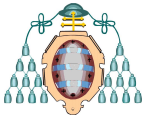


Tabla 1: Reacciones principales entre el precursor carbonoso y el agente activante.

$2 KOH + 2C \rightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3(2)$	Reacción principal. Tiene lugar a partir de 730°C
$2 KOH \rightarrow K_2O + H_2O$ $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ $K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3(1)$ $K_2O + H_2 \rightarrow 2K + H_2O$ $K_2O + C \rightarrow 2K + CO$ $K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$	Posibles reacciones secundarias de descomposición del KOH y reducción del carbono simultáneamente. (1) La formación de carbonatos es una reacción competitiva con la reacción principal (2), también se forman por la pirólisis previa del material.



Figura 4: Horno tubular eléctrico

MÉTODO DE TRABAJO

Dispositivo experimental

El dispositivo experimental considerado para la pirólisis y activación, incluye un horno donde se introduce el material para su proceso termoquímico y el control de entrada de gases. La figura 3 muestra un esquema del dispositivo:

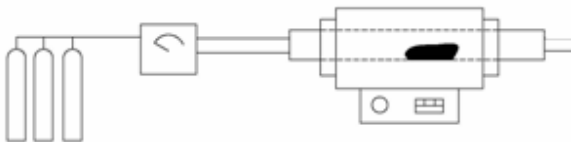


Figura 3: Esquema experimental del proceso de pirólisis y activación

El proceso tiene lugar en un horno tubular horizontal Carbolite CTF 12/65/550. La cámara de reacción (tubo cerámico central) fue sellada con cierres metálicos que garantizan la estanqueidad del sistema. Por otro lado, el flujo de gas inerte de N₂ fue controlado mediante caudalímetros másicos. La figura 4 es una imagen del equipo experimental utilizado:

Dado el potencial corrosivo del KOH utilizado como agente activante, fue necesario utilizar recipientes cerámicos especiales (navcillas de alúmina recocida Alsint) resistentes a fusiones alcalinas.

Procedimiento experimental

Con objeto de obtener una muestra representativa del total disponible, se han de mezclar los residuos de manera que se forme un cono que se divide en cuatro partes iguales. De estas partes se selecciona una y se repite el procedimiento hasta obtener una cantidad suficiente para la posterior utilización de un divisor de canales (rifle), como se observa en la figura 5:

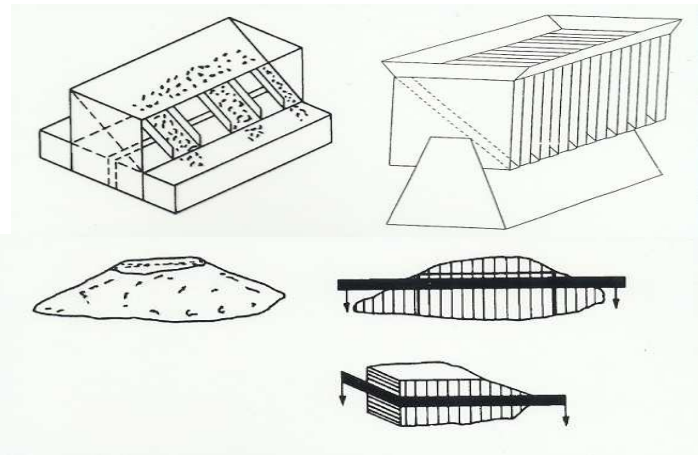
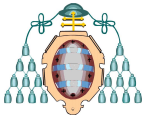


Figura 5: Desmuestra mediante la técnica "cono y cuarteo" y utilización del rifle



Para la preparación de carbones activados, se han seguido dos vías: la primera, consiste en una pirólisis del material de partida, seguida de la activación química con hidróxido alcalino (KOH); la segunda, consiste en realizar la Harina de algas.

Pirólisis

Previa a la activación química, se procede a la pirólisis de la harina de algas. Este proceso tiene lugar en el dispositivo experimental de la figura 3. Se parte de una cantidad de 25 gramos de harina de algas, pesados sobre una navecilla de alúmina recocida Alsint, que se introduce en el horno fijando unas condiciones de temperatura, rampa de calentamiento, flujo de nitrógeno y tiempo de recocido, variables que formarán parte del estudio del sistema.

En este proceso el material se somete a elevadas temperaturas en ausencia de aire, para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbonoso que será el que se someta posteriormente a la activación necesaria para poder desarrollar la textura porosa del carbón activo.

Activación química

El agente activante se añade al precursor carbonoso (Harina de algas o carbonizado) mezclándose físicamente y tratando de que el resultado sea lo mas homogéneo posible, tal y como se muestra en la figura 6. La mezcla resultante se introduce en la navecilla Alsint realizando el mismo procedimiento que en el caso de la pirólisis.



Figura 6: Mezcla física del precursor y el agente activante

Lavado de carbones activados

Una vez obtenidos los sólidos activados, es necesario una etapa de lavado para eliminar los productos de la activación que bloquean la porosidad de los materiales. Para ello se trata la muestra con una disolución ácida de HCl 5M. Se introduce posteriormente en tubos especiales para centrífugas con 30 ml de HCl. Se deja reaccionar con el material durante un día. Posteriormente se agita durante 10 minutos, y se centrifuga durante 15 minutos para que se separe la fase líquida de la fase sólida. Una vez separadas, se realiza la misma operación pero añadiendo agua desionizada hasta que el pH de la disolución se aproxime a la neutralidad. El sólido ya separado, se deja secar en una estufa a 100°C durante 24 horas y en una estufa de vacío durante 24 horas más. Tras esta etapa final, se obtiene un carbón activado listo para su aplicación en la adsorción de contaminantes.

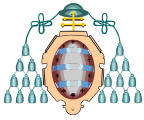
Técnicas experimentales

Análisis elemental, humedad y cenizas

El análisis elemental consiste en la determinación del contenido en Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre total. Las cenizas y la humedad entrarían dentro del análisis inmediato. El conjunto de estos equipos sigue las Normas UNE establecidas para este tipo de análisis.

Para la determinación del carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras se utilizó el equipo automático LECO CHN-2000. Por otro lado, la determinación del contenido en azufre se llevó a cabo en el equipo automático LECO Sulphur Determination S-144-DR.

El contenido en humedad se determina siguiendo la Norma UNE 32002, basada en la determinación de pérdida de peso en estufa a 105 °C durante 1 hora y el contenido en cenizas se determina mediante la calcinación de la muestra en una mufla a 815 °C , durante 1 hora en presencia de oxígeno, Noma UNE 32004.



Obtención de cenizas a baja temperatura (LTA)

Consiste en oxidar (quemar) la materia orgánica (carbonosa) a baja temperatura en un plasma de oxígeno, generado por radiofrecuencias (13.56MHz). Para ello se ha utilizado un reactor EMITECH K1050X a una potencia de 75 W, con un flujo de oxígeno suficiente para mantener en el interior de la cámara una presión de 10^{-7} bar. En este tipo de tratamiento la temperatura de la muestra no supera los 150°C.

Análisis térmico

Este estudio es fundamental para poder optimizar las condiciones térmicas experimentales para la obtención de un material pirolizado o de carbones activados obtenidos a partir tanto del material original como del material pirolizado.

El equipo utilizado para el análisis térmico es una termobalanza de TA Instruments (TGA Q5000IR), operando con un flujo de nitrógeno de 90 ml/min a diferentes rampas de temperatura (5, 10, 25, 50 °C/min). El soporte donde se introduce la muestra es una navicilla de platino HT.

Difracción de rayos X (DRX)

La harina de algas, así como el producto de la pirólisis fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino, utilizando un difractómetro Broker D8 Advance, con una fuente de radiación de CuK α equipado con monocromador de grafito y patrón interno de silicio en polvo.

Adsorción física de gases

Esta técnica fue utilizada para determinar el área superficial, la porosidad y la distribución del tamaño de poros del material. La determinación experimental de la isoterma de adsorción consiste en medir la cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio del gas a temperatura constante y a distintos valores de presión parcial del adsorbato. Se utilizó el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para la

determinación del área superficial en las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. El equipo utilizado ha sido el dispositivo Micromeritics ASAP 2420 donde las muestras se han desgasificado previamente a 120°C durante 18 horas.

Microscopía electrónica de barrido

La muestra de harina de algas, así como el sólido carbonizado se han visualizado mediante esta técnica en el equipo DMS-942 (Zeiss, Germany) equipado con un detector EDX (Link-Isis II, Oxford, UK). La figura 7 muestra la fotografía obtenida para la muestra de harina de algas y la muestra pirolizada bajo las siguientes condiciones:

Flujo de nitrógeno: 150 ml/min

Rampa de calentamiento: 5°C/min

Tiempo de recocido: 60 min

Temperatura de recocido: 750 °C

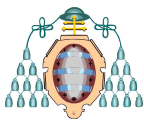
Absorción y emisión atómica (AA y EA)

Para el análisis de los elementos mayoritarios minerales Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti y Fe se ha llevado cabo la técnica de absorción y emisión atómica mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300 con corrección de fondo por el método de deuterio (D₂).

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X se ha utilizado como una técnica complementaria a la de absorción y emisión atómica para determinar elementos como el fósforo.

El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro de fluorescencia secuencial de rayos X Siemens SRS 3000 provisto con un tubo de rodio como fuente de rayos X. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo por fusión con tetraborato de litio (Li₂B₄O₇) en una



proporción de 12:1 de cenizas (calcinadas a 1000°C). La fusión se realizó en un crisol de platino sometido a calentamiento en un dispositivo con agitación para conseguir una buena homogenización de la mezcla fundente-muestra, en una perladora PHILIPS Perl'X3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del precursor: Harina de algas

Análisis elemental

La tabla 2 muestra el análisis inmediato (determinación de humedad y cenizas) y elemental de la muestra de harina de algas:

Tabla 2: Análisis elemental de Harina de algas

Humedad (%)	*Cenizas (%)	*C(%)	*H(%)	*N(%)	*S(%)	pH
7,92	7,70	43,99	5,95	5,21	1,02	7,17

* Datos en % en peso, base seca.

Cabe destacar su alto contenido en carbono y bajo contenido en cenizas, que lo convierte en un potencial precursor de materiales carbonosos. Además se observa un apreciable contenido en nitrógeno, superior al 5%, cuestión a tener en cuenta puesto que si permanece en parte en los materiales obtenidos podría tener incidencia en las posibles aplicaciones de los mismos.

Contenido de materia mineral

Tabla 3: Contenido en materia mineral de las cenizas de Harina de algas.

Na (%)	0,01	Zn (%)	0,05
Mg (%)	0,03	Pb (%)	<0,02
Al (%)	0,00	Cu (%)	0,04
Si (%)	0,03	Ni (%)	<0,02
P (%)	0,02	Mn (%)	0,13
K (%)	0,00	Pd (%)	<0,05
Ca (%)	0,14	Cr (%)	<0,05
Ti (%)	0,00	V (%)	<0,2
Fe (%)	0,00	Co (%)	<0,02

* Datos en % en peso, base seca.

Si se tiene en cuenta que el precursor está exento de metales pesados (tabla 3) se podría abrir un amplio abanico de aplicaciones para los potenciales carbones activados preparados. Las especies minerales más abundantes en las cenizas LTA, observadas por DRX son las que se muestran en el difractograma de la figura 7:

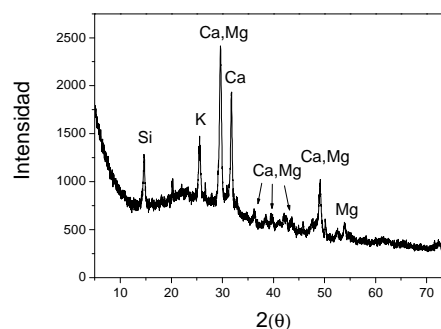
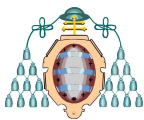


Figura 7: DRX de las cenizas por LTA de Harina de algas

Las especies minerales que se detectaron fueron SiO_2 , K_2O , CaCO_3 , MgCO_3 .



Análisis termogravimétrico

La figura 8 muestra las curvas TGA y DTG de la Harina de algas para las diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 25, 50 °C/min):

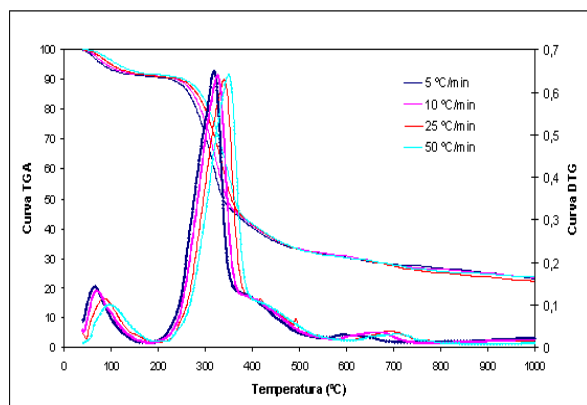


Figura 8: Análisis termogravimétrico de la harina de algas

Tal y como se puede observar, el porcentaje de pérdida de peso final depende mínimamente de la rampa de calentamiento. Es evidente que a partir de estos termogramas a temperaturas por encima de 600 °C con un tiempo de recocado adecuado, se podrían obtener materiales pirolizados potencialmente adecuados para la obtención de carbones activados.

Como se observa en la figura 8, los máximos de los picos se desplazan a temperaturas mas elevadas a medida que se aumenta la rampa de calentamiento como consecuencia de que los procesos cinéticos de degradación tienen menos tiempo para producirse.

Pirólisis en horno tubular eléctrico

Basándose en todos los resultados anteriormente expuestos con respecto al análisis termogravimétrico se ha utilizado un programa de diseño de experimentos (Design Expert) para optimizar las condiciones experimentales de la pirólisis, que son:

- Temperatura final de calentamiento: 600, 750 y 900 °C.
- Tiempo de recocado: 30, 60 y 120 minutos
- Velocidad de calentamiento: 5, 10 y 15°C
- Flujo de gas N₂: 150, 250 y 500 ml/min.

El análisis elemental, humedad y cenizas de los carbonizados obtenidos en las diferentes condiciones experimentales, se muestran en la tabla 4:

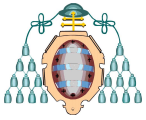
La nomenclatura se establece de la siguiente manera:

Muestra (HA)-Temperatura(°C)-Tiempo(min)-Rampa(°C/min)- Flujo(ml)

Tabla 4: Análisis elemental de las muestras pirolizadas

Muestra	Humedad (%)	*Cenizas (%)	*C (%)	*H (%)	*N (%)	*S (%)	Rendimiento (%)
HA-T-t-R-FN ₂							
HA-600-30-15-500	2,21	20,11	66,99	1,81	6,69	1,15	32,33
HA-600-60-10-150	2,99	20,16	65,00	1,73	6,41	1,20	33,49
HA-600-120-5-250	1,29	19,77	67,05	1,58	6,39	1,07	33,48
HA-750-30-5-150	2,32	20,94	68,93	1,00	6,00	1,25	30,82
HA-750-60-5-150	1,73	20,41	70,00	1,07	5,42	1,02	30,57
HA-750-60-15-250	2,78	21,55	69,40	0,97	6,22	1,28	29,05
HA-750-120-10-500	1,08	22,39	69,03	0,77	6,34	1,18	30,79
HA-900-30-10-250	1,90	25,54	66,10	0,67	4,68	1,35	28,47
HA-900-60-5-500	0,36	21,73	72,81	0,53	5,61	1,16	30,03
HA-900-120-15-150	2,53	25,99	69,64	0,61	4,09	1,46	27,47

*Datos en % base seca



A la vista de los resultados de la tabla 4 lo que se observa lo siguiente:

-El rendimiento es superior para valores bajos de temperatura (600°C) y más aún si la rampa de calentamiento es baja (5°C).

-El rendimiento es menor si la temperatura es muy alta (900°C) pero también si la rampa de temperatura es elevada (15°C).

- El porcentaje de carbono es aparentemente superior para valores altos de temperatura de pirólisis

-Los contenidos de hidrógeno y nitrógeno son superiores para valores de temperatura bajos.

Tras llevar a cabo todas las experimentaciones, se han seleccionado unas condiciones finales de pirólisis de compromiso entre el porcentaje de carbono y el rendimiento de pirólisis, con objeto de obtener un material carbonizado óptimo para su posterior activación y preparación de un carbón activado. Las condiciones experimentales de pirólisis seleccionadas son: rampa de calentamiento 5 °C min⁻¹, temperatura final de pirólisis 750 °C, tiempo de recocido 60 min, flujo de gas inerte (N₂) 150 ml min⁻¹.

La figura 9 muestra una fotografía del carbonizado bajo las condiciones óptimas seleccionadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose como se mantiene la estructura fibrosa del tejido vegetal original.

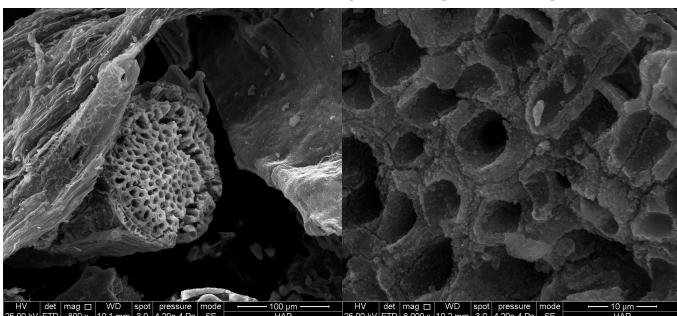


Figura 9: Carbonizado de Harina de algas mediante SEM

Activación química

La tabla 5 recoge la composición elemental, área específica BET y volumen total de poros a presión relativa de 0,95 para los materiales activados. Todas las muestras han sido lavadas con HCl 5M y agua y secadas en estufa de vacío tal y como se explica en el procedimiento experimental.

La activación química se ha llevado a cabo con dos precursores diferentes: La Harina de Algas y el material pirolizado seleccionado (HA-750-60-5-150). Las muestras han sido activadas seleccionando un tiempo de recocido de 60 minutos, una rampa de calentamiento de 5°C/min y un flujo de nitrógeno de 150 ml/min. Las variables estudiadas han sido las siguientes:

- Relación agente activante/precursor : 0,5:1 y 1:1
- Temperatura de activación: 750°C y 900°C

La nomenclatura se establece de la misma manera que en el proceso de pirolisis, distinguiendo además si se trata del precursor Harina de algas (HAA) o del material carbonizado (HAPA). A continuación se indica también la relación agente activante/precursor.

De los resultados de la tabla 5 se observa que el porcentaje de carbono es siempre superior al 82% frente al 43,99% de la Harina de Algas y el 70% del carbonizado.

Los carbones activados a partir del precursor de Harina de algas, bajo las mismas condiciones que los activados a partir del carbonizado presentan mejores áreas BET, llegando a superar los 2100 m²/g.

Con respecto a la influencia de la temperatura y de la relación agente activante/precursor se deduce lo siguiente:

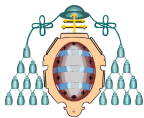


Tabla 5: Análisis elemental, área específica BET y volumen de poros de los carbones activados

Muestra	SBET (m ² /g)	Vporos (cm ³ /g)	Humedad (%)	Cenizas (%)	*C (%)	*H (%)	*N (%)	*S (%)
HA			7,92	7,70	43,99	5,95	5,21	1,02
HA-750-60-5-150	3,88	2,4	1,73	20,41	70,00	1,07	5,42	1,02
Activación sin etapa previa de pirólisis								
HAA-1:1-750	2014	650,4	5,67	8,7	82,64	0,65	3,74	--
HAA-0,5:1-750	1982	591,2	3	7,29	83,16	0,63	3,53	1,33
HAA-0,5:1-900	2118	739,9	2,28	8,21	83,31	0,57	2,01	--
Activación con etapa previa de pirólisis								
HAPA-1:1-750	1230	350,8	9,02	2,2	88,43	0,51	2,69	0,51
HAPA-1:1-900	1727	500,4	1,33	2,71	91,29	0,23	1,45	0,93
HAPA-0,5:1-750	813	235,5	1,75	5,65	85,45	0,65	3,73	1,21
HAPA-0,5:1-900	1258	357,8	1,75	3,81	90,67	0,29	1,78	1,11

*Datos en %, base seca

- Para la activación a partir de la Harina de algas la influencia de ambas variables es mínima obteniéndose áreas del orden de los 2000 m²/g para todos los casos.

- Para la activación a partir del carbonizado ambas variables tienen una influencia importante deduciéndose que cuanto mayor sea la temperatura y la relación agente activante/precursor mayor porosidad presentarán las muestras.

En la figura 10 se recogen las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de los carbones activados:

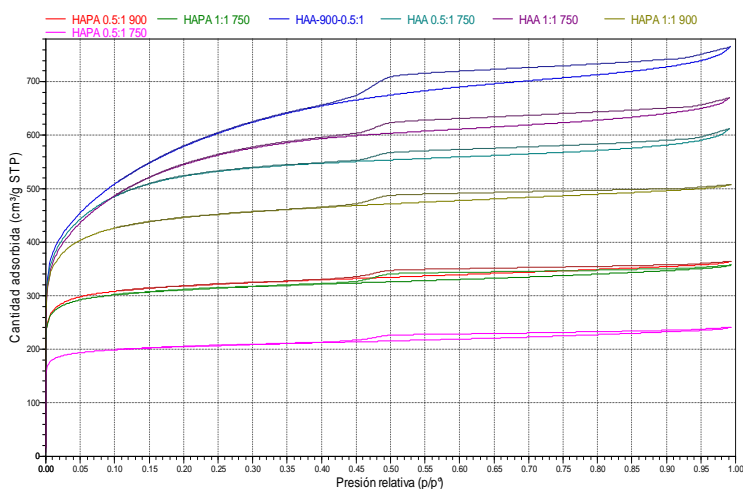


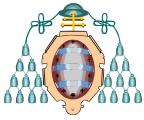
Figura 10: Isotermas de las muestras activadas

Las muestras activadas a partir de la Harina de algas presentan una distribución mas ancha de microporos que las que se han activado a partir del carbonizado. Además presentan mayores ciclos de histéresis, lo que indica una mayor presencia de mesoporosidad.

Por otro lado, aquellas muestras activadas a partir de la Harina de algas presentan mayor adsorción que las que activadas a partir del carbonizado cuanto mayor es la temperatura.

Por todo ello, se escoge como material más apropiado el correspondiente a la activación sin etapa de pirólisis bajo las siguientes condiciones:

- Relación agente activante/precursor: 0,5
- Temperatura de activación: 750 °C
- Tiempo de recocido: 60 minutos
- Rampa de calentamiento 5°C/min
- Flujo de nitrógeno: 150 ml/min



CONCLUSIONES

Tras el proceso previo de secado industrial, la muestra de harina de algas, posee un bajo contenido de humedad. Asimismo, su bajo contenido en cenizas junto con el alto contenido en carbono hacen de este residuo un buen precursor para la obtención de materiales adsorbentes.

Las especies minerales más abundantes en las cenizas obtenidas a baja temperatura (LTA), determinadas por DRX son: SiO_2 , K_2O , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$, CaCO_3 , MgCO_3 . Si tenemos en cuenta que el precursor está exento de metales pesados, se podría abrir un amplio abanico de aplicaciones para los potenciales carbones activados preparados.

En la pirólisis, el porcentaje de pérdida de peso final depende mínimamente de la rampa de calentamiento. A partir del análisis termogravimétrico, se deduce que a temperaturas por encima de 600 °C con un tiempo de recocido adecuado, se podrían obtener materiales pirolizados potencialmente adecuados para la obtención de carbones activados.

Se escogen como condiciones óptimas de pirólisis: Rampa de calentamiento: **5 °C/min**, **T^a: 750 °C**, **t: 60 min**, **flujo de N₂: 150 ml/min**.

En la activación química, los carbones activados presentan mejores áreas superficiales cuando el precursor es la Harina de algas.

Los carbones activados a partir de la Harina de algas presentan áreas superficiales en torno a 2000 m²/g, donde la rampa de calentamiento y la relación de agente activante precursor influyen mínimamente en los resultados.

AGRADECIMIENTOS

A los doctores María Begoña Ruiz Bobes, Isabel Suárez Ruiz y Enrique Fuente Alonso por su ayuda en la realización de este trabajo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir el desarrollo de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón y, en especial, al director de este centro, Don Juan Manuel Díez Tascón

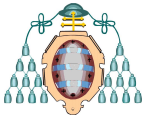
A la empresa Roko S.A. por su colaboración para la realización de este trabajo.

Al Plan de Ciencia, Tecnología e Investigación de Asturias por su financiación a través del proyecto "Carbones activados a partir de residuos de biomasa marina de la obtención industrial de Agar-Agar. Aplicaciones medioambientales" (PRI-ASTURIAS PC07-15).

A mi compañeros de trabajo Roberto Rodríguez Gil y Rebeca Pérez Girón por haberme ayudado en todo lo que me ha hecho falta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aravindhan Rathinam, Jonnalagadda Raghava Rao, Balachandran Unni Nair. Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed: Determination of the optimal experimental parameters using factorial design. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. In press (2011).
- [2] Amany El-Sikaily, Ahmed El Nemr, Azza Khaled. Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 707-714.
- [3] R. Aravindhan, J. Raghava Rao, B. Unni Nair. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 688-694.
- [4] D. Luna, A. González, M. Gordón, N. Martín. Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco. ContactoS, (2007) 64, 10.
- [5] H. Marsh, F. R. Reinoso. Activated Carbon. ELSEVIER. 2006.
- [6] http://www.botanical-online.com/agar_agar.htm



- [7] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli. Active Carbon. Marcel Dekker, Inc New York, 1988.
- [8] J. W. Patrick. Porosity in Carbons: Characterization and Applications. Edward Arnold, Londres, 1995.
- [9] R. C. Bansal, M. Goyal. Activated carbon adsorption. 2005.
- [10] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. Original Research Article. *Carbon, Volume 42, Issue 7, 2004, Pages 1219-1225*
- [11] 3143 P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. Original Research Article. *Carbon, Volume 43, Issue 15, December 2005, 3132-*
- [12] M. J. Muñoz-Guillena, M. J. Illán-Gómez, J. M. Martín-Martínez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de le Cea. Activated carbons from Spanish coals 1. Two stage CO₂ activation. *Energy & Fuels*, 6 (1), 9-15, 1992.
- [13] F. Rodríguez-Reinoso. Introduction to Carbon Technologies. 1997.
- [14] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Chom. Active Carbon. Ellis Horwood, 1991.
- [15] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. London, Academia Press, 1999
- [16] M. J. Illán-Gómez, A. García-García, C. Salinas-Martínez De Lecea, A. Linares-Solano. Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy and Fuels*, 10 (5), 1108-14, 1996.
- [17] M. A. Lillo-Ródenas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. *Carbon*, 39 (5), 751-9, 2001.
- [18] J. Alcañiz-Monge, M. Á. Lillo-Ródenas, A. Bueno-López, M. J. Illán-Gómez. The influence of iron chloride addition to the precursor pitch on the formation of activated carbon fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (1-3), 202-9, 2007.
- [19] M. A. Lillo-Ródenas, A. Ros, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, M. J. Martín, A. Linares-Solano. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 142 (2), 168-74, 2008.