



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado en Ingeniería Energética
(Mención hacia la Excelencia)

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL
RESIDUO DE MACROALGA PROCEDENTE
DE LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL DE
AGAR-AGAR. APLICACIÓN EN EL CAMPO
DE LA ENERGÍA Y EL MEDIOAMBIENTE**

TESIS DOCTORAL

NURIA FERRERA LORENZO

2014



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado en Ingeniería Energética
(Mención hacia la Excelencia)

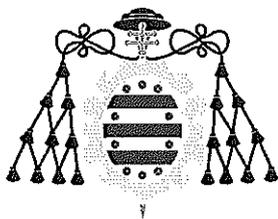
**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL RESIDUO DE
MACROALGA PROCEDENTE DE LA OBTENCIÓN
INDUSTRIAL DE AGAR-AGAR. APLICACIÓN EN EL CAMPO
DE LA ENERGÍA Y EL MEDIOAMBIENTE**

**COMPREHENSIVE USE OF THE MACROALGAE INDUSTRIAL
WASTE FROM THE AGAR-AGAR INDUSTRY. ENERGY AND
ENVIRONMENTAL APPLICATIONS.**



Tesis presentada por la Ingeniera Nuria Ferrera Lorenzo para optar al grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Mayo 2014



carbones activados evaluados poseen alta selectividad hacia el CO_2 y baja selectividad hacia el CH_4 y H_2 , pudiendo ser utilizados para procesos PSA (Pressure Swing Adsorption) o en separación de mezclas CO_2/H_2 o CO_2/CH_4 . Por otro lado, algunos de ellos fueron aplicados en la retención de mercurio gaseoso bajo dos atmósferas diferentes: aire y oxidación. En general, la mayoría de ellos presentan buenas retenciones en mercurio gaseoso bajo atmósfera de aire, comparables con un carbón activado comercial específico para la retención de mercurio. Sin embargo, presentan peor retención de mercurio bajo atmósfera de oxi-combustión.

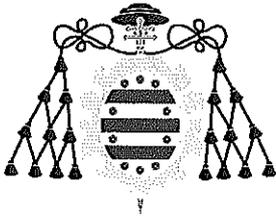
RESUMEN (en Inglés)

The present memory is aimed at a comprehensive use of macroalgae waste, Algae meal, from the Agar-Agar industry as a source of energy for the pyrolysis process and as to prepare of activated carbons from algae meal and its carbonized products. The work was provided by the operating programme FEDER of the Principado de Asturias 2007-2013.

The Algae meal was pyrolysed using two different heating methods: pyrolysis in an electrical furnace and pyrolysis in a microwave furnace. In both cases three fractions were obtained for use in industrial applications: 1) a solid fraction, char, which can be used as precursor of activated carbons or as a fuel, having the best chemical properties the one that is obtained by conventional pyrolysis; 2) a liquid fraction, bio-oils, which can be applied as fuel after a pre-treatment for the removal of nitrogen compounds; and 3) a gaseous fraction, biogas, which can also be used as fuel or as a raw material in chemical synthesis due to its high syngas content, especially in the case of microwave pyrolysis.

As regards to the preparation of activated carbons, the chemical activation conditions were optimized, to obtain adsorbents that can be applied for the retention of gaseous pollutant. Two types of precursors were used, Algae meal and its char obtained by pyrolysis, using two different heating methods: conventional activation and microwave activation. In addition, the influence of the activation temperature and the activating agent/precursor ratio were studied. In general, the activated carbons obtained had very good chemical and textural properties: they were mainly microporous and had specific surface areas of up to $2118 \text{ m}^2/\text{g}$. The best adsorbent materials were those obtained by conventional activation, using Algae meal as precursor, at temperatures between $750\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ and activation agent/precursor ratios of 0.5:1 and 1:1.

Once prepared and characterized, some of the activated carbons were used to capture CO_2 , CH_4 and H_2 at high pressures. It was found that all of them had a



Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado

Universidad de Oviedo



high selectivity towards CO_2 and a low selectivity towards CH_4 and H_2 , and they could be used in PSA processes or for the separation of mixtures of CO_2/H_2 or CO_2/CH_4 . On the other hand, some of them were applied for the retention of gaseous mercury in two different atmospheres: air and oxy-combustion. In general, most of them showed a good retention capacity for gaseous mercury in air atmosphere, comparable to that of a commercial activated carbon specifically designed for the retention of mercury. However, they displayed a worse mercury retention under capacity an oxy-combustion atmosphere.

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE _____ /
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN _____

A mi abuela Tatita

ÍNDICE

Agradecimientos	I
Resumen	II
Abstract	III
Lista de Figuras y Tablas	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. BIOMASA	3
1.1.1. Tipos de biomasa	3
1.1.2. Valorización energética de biomasa residual	5
1.1.3. Panorama energético de la biomasa	7
1.2. LAS ALGAS COMO FUENTE DE ENERGÍA	8
1.2.1. Tipos de algas	9
1.2.2. Tecnología de conversión de algas en biocombustibles	10
1.3. INDUSTRIA DEL AGAR-AGAR	12
1.3.1. Definición de Agar-Agar	12
1.3.2. Propiedades	13
1.3.3. Aplicaciones	14
1.4. PIRÓLISIS	16
1.4.1. Productos de la pirólisis	16
1.4.2. Termoquímica de la pirólisis	18
1.4.3. Aplicaciones de los productos de pirólisis	20
1.5. CARBONES ACTIVADOS	22
1.5.1. Definición de carbón activado	22
1.5.2. Precursores	24
1.5.3. Formas del carbón activado	26
1.5.4. Métodos de preparación	28
1.5.5. Aplicaciones	32
1.5.6. Economía del carbón activado	33

1.6. BIBLIOGRAFÍA	35
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO	41
2.1. OBJETIVOS	43
2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA	45
3. MATERIALES Y MÉTODOS	49
3.1. RESIDUO: HARINA DE ALGAS	51
3.1.1. Procesos de obtención industrial de Agar-Agar	51
3.1.2. Toma y preparación de muestras	53
3.2. PIRÓLISIS DE LA HARINA DE ALGAS	54
3.2.1. Dispositivo experimental	54
3.2.2. Método de calentamiento: convencional y microondas	59
3.2.3. Proceso experimental	60
3.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE CARBONES	
ACTIVADOS. ACTIVACIÓN QUÍMICA	62
3.3.1. Dispositivo experimental	63
3.3.2. Proceso experimental	64
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	67
3.4.1. Análisis inmediato y elemental	67
3.4.2. Obtención de cenizas a baja Temperatura (LTA)	69
3.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	70
3.4.4. Difracción de Rayos X (DRX)	72
3.4.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX)	74
3.4.6. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	75
3.4.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	77
3.4.8. Cromatografía de gases	78
3.4.9. Adsorción física de gases	81
3.4.10. Balanza de suspensión magnética a alta presión	92
3.5. BIBLIOGRAFÍA	97
4. RESULTADOS	96
4.1. PIRÓLISIS DE LA HARINA DE ALGAS	101
4.1.1. Justificación y objetivos	102

4.1.2. Metodología	103
4.1.3. Resultados y conclusiones	104
4.1.4. Información complementaria	109
4.1.5. Artículo I	117
4.1.6. Artículo II	127
4.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	137
4.2.1. Justificación y objetivos	138
4.2.2. Metodología	139
4.2.3. Resultados y conclusiones	141
4.2.4. Artículo III	145
4.3. APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS EN LA RETENCIÓN DE CONTAMINANTES GASEOSOS	
4.3.1. Justificación y objetivos	160
4.3.2. Metodología	162
4.3.3. Resultados y conclusiones	164
4.3.4. Artículo IV	169
4.3.5. Artículo V	179
5. CONCLUSIONES	213
<i>ANEXO I: COMUNICACIONES A CONGRESOS</i>	217

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de esta Tesis Doctoral por la ayuda prestada durante el desarrollo de la misma, especialmente a Enrique Fuente Alonso, por convencerme de que esto iba a llegar a buen puerto. También quiero agradecer a la doctora Begoña Ruiz Bobes todos los conocimientos que he adquirido gracias a ella, y la constancia y paciencia que ha tenido para que el trabajo al final diera sus frutos. Por otro lado quiero agradecer a Roberto y Rebeca, mis compañeros de grupo, todos los buenos consejos que me dieron, todo lo que me ayudaron, y los buenos ratos que pasamos en el laboratorio.

A mi directora Isabel Suárez Ruiz por la dotación económica aportada a través de los contratos intramurales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y al programa operativo FEDER del Principado de Asturias PCTI 2007-2013 a través del proyecto PC 10-40.

A la doctora Belén Folgueras Díaz por aceptar ser la tutora de esta Tesis y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en concreto al Instituto Nacional del Carbón por facilitarme los medios necesarios para la elaboración de este trabajo.

A todos mis compañeros del INCAR, por compartir con ellos tan buenos ratos y porque me han acogido como si me sintiera en casa, por las conversaciones post-comida, por los cafés y por los momentos fuera del INCAR. En particular a Sara, Laura y sobre todo a Dani por ser mi merluzo preferido y porque siempre estuvo ahí cuando lo necesité. Por supuesto no me olvido de mi compañero indiscreto Jose, que sé de buena tinta que está esperando con ansia leer los agradecimientos, tras todas las amenazas de no incluirlo que tuvo que escuchar, pero siempre desde el cariño, ya que como bien debe saber, tiene un lugar preferente en ellos, porque siempre me ayuda en todo lo que necesito y por lo gran persona que es.

A mis amigos de siempre, Idaira, Ángel, Yurena, Fuyi, porque a pesar de que estamos lejos, cuando los veo se que son verdaderos amigos y que nunca perdemos la confianza que tenemos.

A Nuria, porque es una de las personas que más me conoce, que sabe lo que siento incluso cuando no hablamos y por todo lo que hemos evolucionado juntas. Porque ha estado, está y sé que estará ahí cuando la necesite.

A Jaime, por la paciencia que tiene conmigo, por aguantarme e intentar ayudarme en mis momentos de agobio, porque aunque no me guste decírselo aprendo mucho de él y porque aunque somos muy diferentes sé que me entiende.

A toda mi familia, mis padres, mi hermano, mi abuelo y mis primos, pero sobre todo a ti, Tatita, que aunque ya no estés, has hecho que sea la persona que soy ahora, que haya logrado mis objetivos, por todos los momentos que pude compartir contigo y porque fuiste la mejor persona que conocí nunca.

A todos ellos, muchas gracias.

Resumen

La presente memoria tiene como objetivo el aprovechamiento integral de un residuo de macroalga, Harina de Algas, procedente de la industria del Agar-Agar, mediante dos vías bien diferenciadas: por un lado la valorización energética de este residuo mediante un proceso de pirólisis y por otro lado la preparación de carbones activados a partir de la Harina de algas y de su carbonizado obtenido en dicho proceso de pirólisis. Todo ello se encuentra financiado dentro del programa operativo FEDER del Principado de Asturias (2007-2013).

En lo referente a la pirólisis de la Harina de algas, se han abordado dos metodologías de calentamiento diferentes: la pirólisis en horno eléctrico convencional y la pirólisis en horno microondas. En ambos casos se han obtenido tres fracciones que pueden tener una aplicación industrial: 1) una sólida, carbonizado o char, que puede ser utilizada como precursor de carbones activados o como combustible, teniendo mejores propiedades químicas la fracción obtenida mediante pirólisis convencional; 2) una líquida, conocida como bio-aceites, que podría ser aplicada como combustible si se realiza un pre-tratamiento de eliminación de compuestos nitrogenados y 3) una fracción gaseosa, bio-gas, que podría también ser usada como combustible o en la síntesis de productos químicos dado su alto contenido en gas de síntesis, sobre todo en el caso del bio-gas obtenido mediante pirólisis en microondas.

Con respecto a la preparación de carbones activados se han optimizado las condiciones de activación química para la obtención de materiales adsorbentes que pudieran ser aplicados a la retención de contaminantes gaseosos. Se han utilizado dos tipos de precursores, Harina de algas y su carbonizado, y dos metodologías de calentamiento diferentes: activación convencional y activación microondas. Además, se ha estudiado la influencia de la temperatura de activación y la relación de agente activante/precursor. En general, se obtuvieron carbones activados con muy buenas propiedades químicas y texturales, siendo éstos principalmente microporosos con áreas superficiales de hasta 2118 m²/g. Las mejores características las presentaban los obtenidos utilizando la harina de algas como precursor mediante activación convencional, con temperaturas comprendidas entre 750-900 °C y relaciones de agente/activante precursor de 0,5:1 y 1:1.

Una vez preparados y caracterizados dichos carbones activados, parte de estos materiales fueron utilizados para la captura de CO₂, CH₄ y H₂ a altas presiones. Se encontró que todos los carbones activados evaluados poseen alta selectividad hacia el CO₂ y baja selectividad hacia el CH₄ y H₂, pudiendo ser utilizados en procesos PSA (*Pressure Swing Adsorption*) o en separación de mezclas CO₂/H₂ o CO₂/CH₄. Por otro lado, algunos de ellos fueron aplicados a la retención de mercurio gaseoso bajo dos atmósferas diferentes: aire y oxicomustión. En general, la mayoría de los carbones activados presentaron buenas retenciones de mercurio gaseoso en atmósfera de aire, comparables con las del carbón activado comercial específico para la retención de mercurio. Sin embargo, presentaron peor retención de mercurio en atmósfera de oxi-combustión.

Abstract

The present memory is aimed at a comprehensive use of macroalgae waste, Algae meal, from the Agar-Agar industry as a source of energy for the pyrolysis process and as to preparare of activated carbons from algae meal and its carbonized products. The work was provided by the operating programme FEDER of the Principado de Asturias 2007–2013.

The Algae meal was pyrolysed using two different heating methods: pyrolysis in an electrical furnace and pyrolysis in a microwave furnace. In both cases three fractions were obtained for use in industrial applications: 1) a solid fraction , char, which can be used as precursor of activated carbons or as a fuel, having the best chemical properties the one that is obtained by conventional pyrolysis; 2) a liquid fraction , bio- oils, which can be applied as fuel after a pre-treatment for the removal of nitrogen compounds; and 3) a gaseous fraction , bio-gas , which can also be used as fuel or as a raw material in chemical synthesis due to its high syngas content, especially in the case of microwave pyrolysis.

As regards to the preparation of activated carbons, the chemical activation conditions were optimized, to obtain adsorbents that can be applied for the retention of gaseous pollutant. Two types of precursors were used, Algae meal and its char obtained by pyrolysis, using two different heating methods : conventional activation and microwave activation. In addition, the influence of the activation temperature and the activating agent/precursor ratio were studied. In general, the activated carbons obtained had very good chemical and textural properties: they were mainly microporous and had specific surface areas of up to 2118 m²/g. The best adsorbent materials were those obtained by conventional activation, using Algae meal as precursor, at temperatures between 750-900 °C and activation agent/precursor ratios of 0.5:1 and 1:1.

Once prepared and characterized, some of the activated carbons were used to capture CO₂, CH₄ and H₂ at high pressures. It was found that all of them had a high selectivity towards CO₂ and a low selectivity towards CH₄ and H₂, and they could be used in PSA processes or for the separation of mixtures of CO₂/H₂ or CO₂/CH₄. On the other hand, some of them were applied for the retention of gaseous mercury in two different atmospheres: air and oxy-combustion. In general, most of them showed a good retention capacity for gaseous mercury in air atmosphere, comparable to that of a commercial activated carbon specifically designed for the retention of mercury. However, they displayed a worse mercury retention under capacity an oxy-combustion atmosphere.

Lista de Figuras y Tablas

Figuras	Página
Figura 1.1. Producción de biomasa mediante fotosíntesis.	3
Figura 1.2. Origen y tipos de biomasa.	4
Figura 1.3. Clasificación de los procesos de conversión de residuos biomásicos.	6
Figura 1.4. Esquema de las posibles rutas de conversión de las algas en biocombustibles.	11
Figura 1.5. Estructura molecular del Agar-Agar.	13
Figura 1.6. Estructura de un carbón activado.	23
Figura 1.7. Precursores más utilizados para la producción de carbón activado.	25
Figura 1.8. Formas del carbón activado.	27
Figura 1.9. Reacciones involucradas con la fracción mineral	31
Figura 2.1. Vías de aprovechamiento del residuo sólido “Harina de Algas”.	45
Figura 3.1. Proceso de obtención industrial de Agar-Agar y formación del residuo sólido Harina de Algas.	52
Figura 3.2. División por cono de la muestra original.	53
Figura 3.3. Divisor de tabiques paralelos o “rifle”.	54
Figura 3.4. Dispositivo experimental para la pirólisis en horno convencional.	55

Figura 3.5.	Horno Carbolite 15/65/550.	55
Figura 3.6.	Dispositivo experimental para la pirólisis en microondas	56
Figura 3.7.	Horno microondas unimodo.	58
Figura 3.8.	Sistema de captación de las fracciones condensables y gaseosa del proceso de pirólisis.	58
Figura 3.9.	Calentamiento convencional.	59
Figura 3.10.	Calentamiento por radiación microondas.	59
Figura 3.11.	Dispositivo experimental para la activación en microondas.	63
Figura 3.12.	Horno multimodo microondas.	64
Figura 3.13.	Adición de HCl 5M para el lavado de la muestra.	66
Figura 3.14.	a) Dispensador volumétrico b) Mezclador y centrífuga usadas en la etapa de lavado.	66
Figura 3.15.	Estufa de vacío para el secado final de las muestras.	67
Figura 3.16.	Equipos automáticos LECO CHN-2000 (a), LECO S-144DR (b) y IKA C400(c).	69
Figura 3.17.	Equipo EMITECH K1050X.	70
Figura 3.18.	Termobalanzas empleadas. a) TGA-Q5000 y b) SDT-Q600.	72
Figura 3.19.	Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.	74
Figura 3.20.	Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Siemens SRS 3000.	75
Figura 3.21.	Equipo 7700x Agilent para el análisis por ICP-MASAS.	76
Figura 3.22.	Equipo Quanta FEG 650 con detector EDX.	78
Figura 3.23.	CG-MS Agilent 7890.	81
Figura 3.24.	Clasificación de las isotermas de adsorción de	

gases según la IUPAC.	84
Figura 3.25. Ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción de N ₂ a - 196 °C.	85
Figura 3.26. Equipo automático Micromerticis ASAP 2420.	90
Figura 3.27. Equipo Quantachrome Instruments NOVA 4200e.	91
Figura 3.28. Equipo Quantachrome Instruments HYDROSORB HS-12-HT.	92
Figura 3.29. Representación esquemática de las isothermas en exceso y la cantidad adsorbida absoluta.	93
Figura 3.30. Esquema experimental de la balanza de suspensión magnética.	94
Figura 3.31. Balanza de suspensión magnética Rubotherm-VTI	96
Figura 4.1. Esquema experimental del proceso de pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa.	104
Figura 4.2. Curvas DTG experimentales y calculadas de la Harina de algas a diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 25, 50 °C/min).	113
Figura 4.3. Difractograma de las cenizas obtenidas por LTA de la Harina de algas.	114
Figura 4.4. Graphical abstract del Artículo III.	139
Figura 4.5. Procedimiento experimental en la preparación de carbones activados.	140
Figura 4.6. Graphical abstract del Artículo IV	161

Figura 4.7.	Graphical abstract del Artículo V	161
-------------	-----------------------------------	-----

Tablas

Tabla 1.1.	Temperaturas de fusión y/o descomposición de hidróxidos y carbonatos alcalinos	30
Tabla 1.2.	Reacciones principales entre el precursor carbonoso y el agente activante.	30
Tabla 2.1.	Revistas e índices de impacto que recogen las publicaciones incluidas en la memoria.	46
Tabla 3.1.	Condiciones del proceso de pirólisis en horno eléctrico Convencional	60
Tabla 3.2.	Condiciones de activación convencional y microondas.	65
Tabla 3.3.	Condiciones de operación en el análisis termogravimétrico.	72
Tabla 3.4.	Parámetros de medida usados para el análisis por DRX de la muestra.	73
Tabla 4.1.	Modelos cinéticos más utilizados para las reacciones de sólidos.	111
Tabla 4.2.	Parámetros cinéticos y modelo utilizado durante la pirólisis de Harina de algas.	112
Tabla 4.3.	Carbones activados utilizados en la retención de CO ₂ /CH ₄ /H ₂ .	162
Tabla 4.4.	Carbones activados utilizados para la retención de mercurio gaseoso	163

1. INTRODUCCIÓN

“La energía no se crea, siempre existe, y no se destruye, solamente se transforma por medio del pensamiento o voluntad de quien la maneja”

Albert Einstein



1.1. BIOMASA

Según el Diccionario de la Real Academia Española (RAE) se entiende como biomasa “toda aquella materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía”. Sin embargo, esta definición carece del suficiente rigor científico, puesto que sólo considera la biomasa como fuente de energía.

La biomasa proviene de forma directa o indirecta de la reacción de la fotosíntesis vegetal que convierte la energía solar en energía química, siendo esta fotosíntesis el origen de toda la materia viva resultante, tanto vegetal como animal (Figura 1.1.).

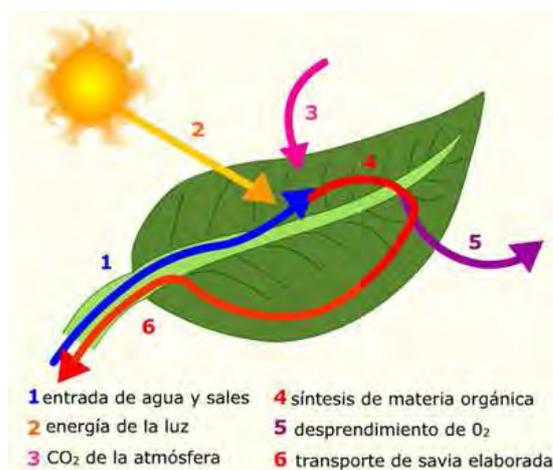


Figura 1.1. Producción de biomasa mediante fotosíntesis

(<http://recursostic.educacion.es/>)

1.1.1. Tipos de biomasa

Existen tantas clasificaciones de la biomasa como conceptos se utilicen para ello. Estos conceptos son tan variados como su origen: biológico, geográfico o antropogénico; y su utilidad: en la industria transformadora (alimentaria, textil, construcción...) o como fuente de energía.

Tal como se ha comentado anteriormente toda la biomasa tiene su origen en la fotosíntesis vegetal, por lo que se podría considerar la biomasa vegetal como el origen de todas las demás, entre las que se encuentra la biomasa animal. Ambas

biomasas se puede clasificar a su vez en dos grandes grupos de acuerdo con su origen geográfico: biomasa terrestre y marina (Figura 1.2).

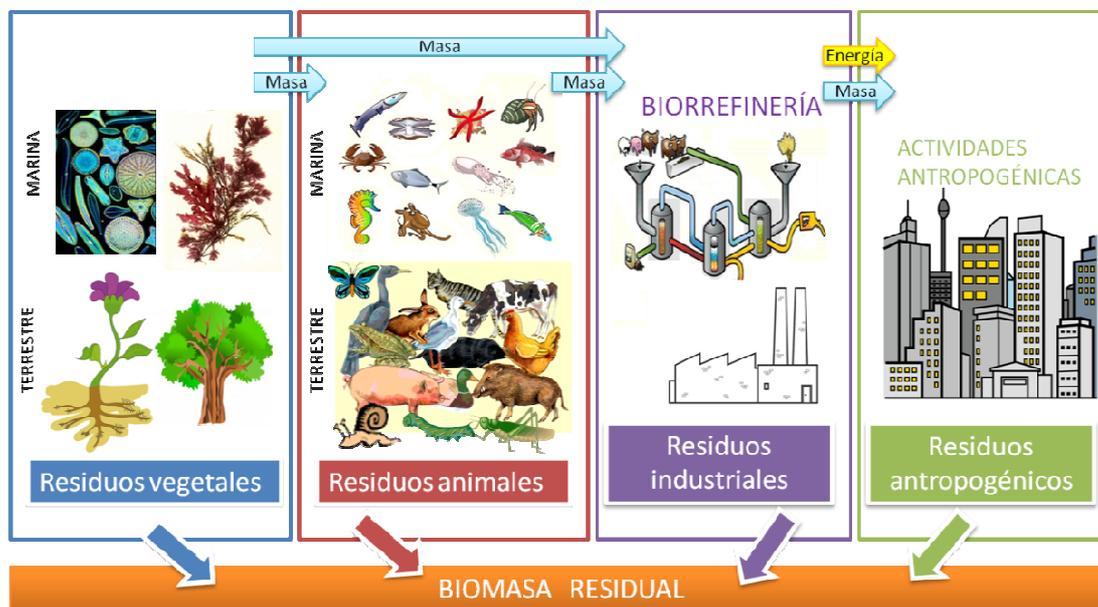


Figura 1.2. Origen y tipos de biomasa

La biomasa vegetal terrestre incluye los cultivos energéticos tanto agrícolas como forestales, los cultivos silvícolas, la biomasa forestal natural, etc. Por otro lado, la biomasa vegetal marina comprende el fitoplancton, macroalgas y microalgas. Todo ello puede generar los correspondientes residuos biomásicos.

Por lo que respecta a la biomasa animal terrestre, ésta comprendería los animales vertebrados e invertebrados, tanto en estado salvaje como explotados industrialmente. La biomasa marina animal estaría formada por el zooplancton así como por el resto de fauna marina. Como en el caso de la biomasa vegetal, toda esta biomasa animal puede generar a su vez los correspondientes residuos biomásicos. Es importante resaltar que parte de la biomasa vegetal sirve de alimento a una parte de la biomasa animal, tal como queda reflejado en los flujos másicos de la Figura 1.2.

La actividad industrial que utiliza tanto la biomasa animal como la vegetal se puede clasificar en dos grandes grupos: biorrefinerías y las industrias transformadoras. Las biorrefinerías comprenden el conjunto de tecnologías que utilizan biomasa como materia prima, combinando procesos biológicos, térmicos y químicos y aprovechando las sinergias existentes entre las distintas tecnologías,

dando como resultado un completo abanico de productos enfocados fundamentalmente a la producción de biocombustibles y energía, y todas ellas integradas en una misma plataforma. Por otro lado, cuando se habla de industrias transformadoras que utilizan biomasa como materia prima, se hace referencia principalmente a la industria alimentaria, textil, de construcción, etc.

El estudio que compone esta Tesis Doctoral se basa en el aprovechamiento integral de un tipo de biomasa residual, en concreto de un residuo industrial de macroalga procedente de la obtención de Agar-Agar. Las propiedades y aplicaciones del Agar-Agar se describen detalladamente en el apartado 1.3 y el proceso de producción para la generación de este residuo industrial se incluye en el capítulo 2, dentro del apartado 2.1.

1.1.2. Valorización energética de biomasa residual

Avanzar hacia la plena integración de la valorización energética en el sistema de gestión de los residuos supone un ejercicio de racionalidad económica, al aprovechar plenamente los recursos y una apuesta clara por el desarrollo sostenible, como medida contra el cambio climático y de minimización del posible vertido final. Por ello son cada vez más los procesos de valorización energética cuya finalidad es la transformación de un residuo biomásico en un producto útil (calor, electricidad o biocombustible), tal y como se refleja en la Figura 1.3.

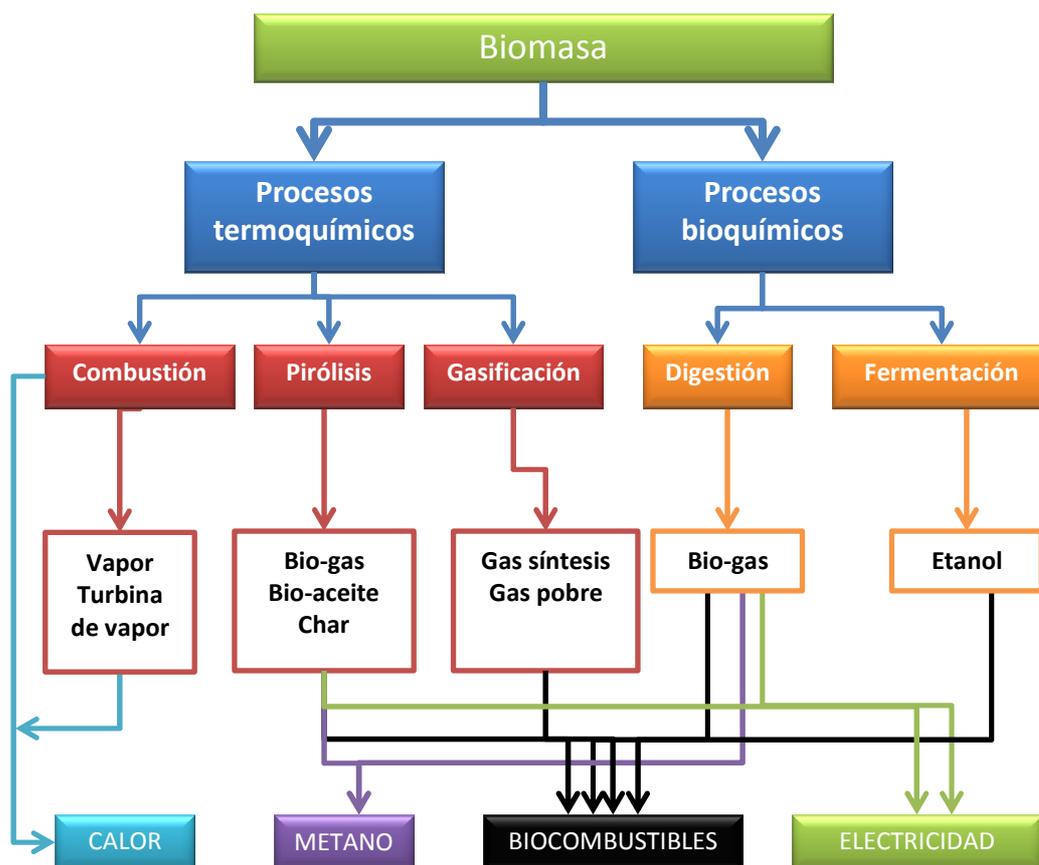


Figura 1.3: Clasificación de los procesos de conversión de residuos biomásicos.

Gráfico adaptado de (Faaij, 2006; Martín, 2001).

Como se observa en la Figura 1.3 los dos métodos principales de conversión de biomasa residual son los termoquímicos y los biológicos.

- Métodos biológicos: Se basan en la utilización de diversos tipos de microorganismos para degradar las moléculas a compuestos más simples de alta densidad energética. Puede tratarse de una digestión anaerobia de la biomasa por bacterias produciendo biogás o de una fermentación alcohólica que transforma la biomasa en etanol (biocombustible), mediante la fermentación de azúcares (GEODEM).
- Métodos termoquímicos: se basan en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa, implicando reacciones químicas a alta temperatura y pudiendo trabajar con la acción de catalizadores. Se utilizan tres procesos principales dependiendo de la cantidad de oxígeno presente (Balat et al., 2009):

- Combustión: oxidación completa con exceso de aire. En esta reacción se libera agua y CO₂. El rango de temperaturas que se usa es entre 700-1400°C. Se utiliza toda clase de residuos, preferentemente sólidos.
- Gasificación: se lleva a cabo a temperaturas elevadas pero en defecto de aire, con el objetivo de optimizar la producción de gas de síntesis (CO₂+H₂). En este caso también se utiliza cualquier tipo de residuo preferentemente sólido.
- Pirólisis: Se trata de una degradación térmica en ausencia de agente oxidante. Dependiendo de la velocidad de calentamiento y la temperatura de reacción, se obtienen diferentes productos tanto sólidos como líquidos condensables y compuestos gaseosos. Se utilizan residuos preferentemente sólidos o líquidos con un poder calorífico (medio-alto) (Elias, 2005). Este proceso se explica detalladamente en el apartado 1.3.

1.1.3. Panorama energético de la biomasa

Como resultado de la pasada política de apoyo a las energías renovables, en el marco del Plan de Energías Renovables 2005-2010 (IDEAE, 2005), el crecimiento de éstas durante los últimos años ha sido notable, y así, en términos de consumo de energía primaria, han pasado de cubrir una cuota del 6,3% en 2004 a alcanzar el 11,3% en 2010. Este porcentaje correspondiente al año 2010 se eleva al 13,2%, si se calcula la contribución de las energías renovables sobre el consumo final bruto de energía, de acuerdo con la metodología establecida en la Directiva 2009/28/CE. La Directiva establece como objetivo conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía para el año 2020.

En España, la biomasa tiene una aportación significativa de un 31,8% dentro del total de energías renovables. Es por tanto, una fuente de energía renovable clave en el cumplimiento de los objetivos energéticos que se habían fijado tanto en Europa como en España. Dichos objetivos se centraban en la diversificación energética y disminución de la dependencia energética externa, así

como en el ahorro energético y en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

El desarrollo tecnológico, las mejoras en eficiencia energética, la reducción de costes de producción y de costes de los productos biomásicos, el desarrollo e implantación de criterios de sostenibilidad y la aplicación eficaz de medidas de fomento del uso de la bioenergía, son aspectos decisivos para el desarrollo de esta fuente de energía.

1.2. LAS ALGAS COMO FUENTE DE ENERGÍA.

Hace millones de años la atmósfera de La Tierra estaba formada fundamentalmente por CO₂. Los primeros organismos que existieron en La Tierra fueron la Cyanobacteria y las algas. Estos organismos captaban el CO₂ atmosférico y lo transformaban en oxígeno. Como resultado, los niveles de CO₂ comenzaron a decrecer hasta tal punto que la vida comenzó a evolucionar.

Las algas, como el maíz, la soja, la caña de azúcar, la madera y otras plantas realizan la fotosíntesis para convertir la energía solar en energía química, almacenando dicha energía en forma de aceites, hidratos de carbono y proteínas. Cuanto mayor sea la capacidad de transformar esa energía solar en energía química, mejor es la eficiencia desde el punto de vista de la producción de biocombustibles, y las algas en particular son los organismos con mayor capacidad de fotosíntesis que se conocen. Es por ello que las tecnologías basadas en el aprovechamiento de las algas podrían proporcionar una herramienta clave para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

El papel que pueden jugar las algas en la consecución de los objetivos fijados de producción de energía renovable es muy importante, aunque su participación será a largo plazo. Actualmente es un sector con gran potencial, pero que se encuentra en la fase de investigación y desarrollo tecnológico previa al desarrollo comercial a gran escala.

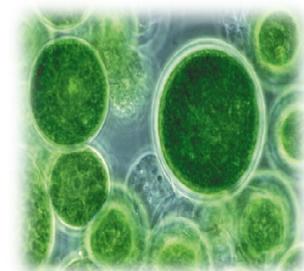
1.2.1. Tipos de algas

Las algas son un grupo heterogéneo de organismos eucariontes, fotosintéticos, con amplia variedad de formas, tamaños, estructura celular, metabolismo, composición química, ciclos de vida y hábitats. La mayoría de las algas poseen paredes celulares formadas por polisacáridos, principalmente celulosa, mananos y xilanos. El tamaño de las algas varía desde microscópicas unicelulares, hasta agregados pluricelulares de varios metros. Son plantas avasculares, es decir, que no poseen mecanismos específicos de transporte y circulación de fluidos, agua, sales minerales y otros nutrientes, como ocurre con las plantas más evolucionadas. Son por tanto, organismos con estructura y organización simple y primitiva (<http://www.nforo.net/>).



Hay diversas maneras de clasificar las algas: de acuerdo con la composición química de sus pigmentos, la naturaleza de su material de reserva, su tamaño, la disposición y morfología de los flagelos, la composición de sus paredes celulares o las características morfológicas y ciclos vitales. La clasificación más general se basa en su tamaño y se pueden dividir en:

- Microalgas. Todo tipo de microorganismos fotosintéticos, procariotas o eucariotas, unicelulares o filamentosos, de tamaño inferior a 3 cm. Se pueden clasificar en varios grupos en términos de abundancia:



Diatomeas (*Bacillariophyceae*), alga verde (*Chlorophyceae*) y alga dorada (*Chrysophyceae*) La cyanobacteria (alga azul-verdosa) (*Cyanophyceae*) también es considerada como una microalga (Demirbas & Demirbas, 2010).

- Macroalgas. Algas pluricelulares de diversas formas y tamaños pudiendo alcanzar longitudes de 60 m (McHugh, 2003). Se considera que hay unas 15.800



especies de macroalgas y se pueden dividir en tres grandes grupos: macroalgas rojas (6.000 especies), pardas (1.800 especies) y verdes (8.000 especies, de las cuales 1.000 son especies marinas y el resto de agua dulce) (www.bioplat.org).

1.2.2. Tecnologías de conversión de algas en biocombustibles

En la actualidad, existen un gran número de posibles vías para la conversión de biomasa de algas en biocombustibles. Estas vías de conversión se pueden clasificar en tres categorías generales (www.bioplat.org):

1. Las que se centran en la **producción directa** de biocombustibles como etanol, hidrógeno, metano y alcanos, a partir de la fermentación heterótrofa y el crecimiento de la biomasa de algas, sin necesidad de extracción.
2. Las que procesan **extractos de algas** (por ejemplo, lípidos e hidratos de carbono) para producir combustibles.
3. Aquellas que procesan **toda la biomasa de algas** para producir biocombustibles, categoría en la cual se engloban los procesos utilizados en esta tesis doctoral y que se explica a continuación.

Procesos de conversión de toda la biomasa de alga en biocombustibles

La producción de biocombustibles a partir de toda la biomasa de algas tiene la ventaja de que no es necesario extraer los aceites y realizar un post procesamiento como en el caso de las dos primeras vías descritas. Estos métodos se benefician de la reducción de los costes asociados con los procesos de extracción y de la posibilidad de utilizar una amplia gama de algas. Dentro de este grupo, las macroalgas han recibido cierta atención como materia prima para el proceso de gasificación obteniendo, a pesar de las diferencias con respecto a los cultivos terrestres, buenos resultados (Ross et al., 2008). En general, son los polisacáridos como manitol, laminarina y fucoidina las principales materias primas para la conversión de las algas en biocombustibles (McHugh, 2003).

Hay cuatro categorías de tecnologías principales de conversión de biomasa de algas (Figura 1.4):

- Digestión anaerobia, orientada a la obtención de biogás.
- Procesamiento supercrítico, se trata de una técnica capaz de extraer y convertir simultáneamente los aceites en biocombustibles.
- Gasificación, orientada a la producción principalmente de biogás
- Pirólisis, orientada tanto a la obtención de biocombustibles líquidos como biogás. Es la tecnología utilizada en el estudio que conforma esta tesis doctoral explicada con detalle en el apartado 1.3

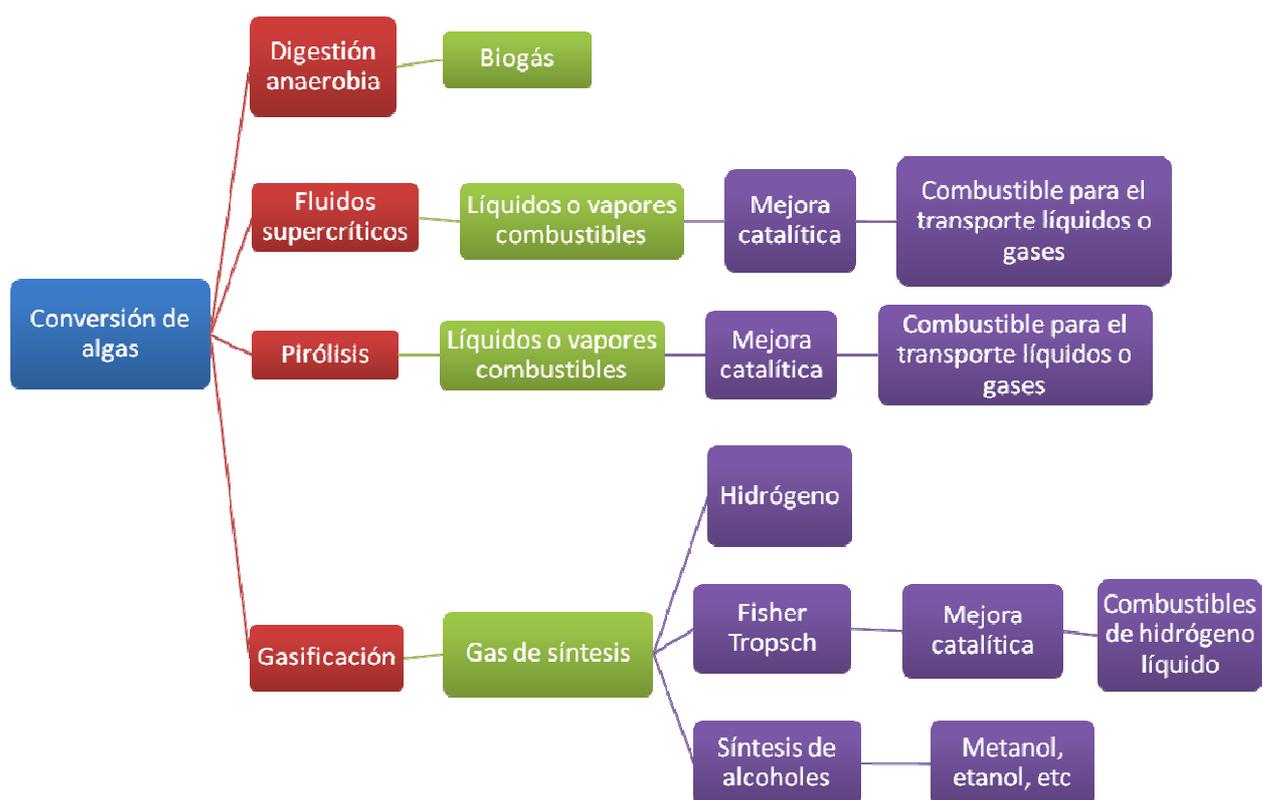


Figura 1.4. Esquema de las posibles rutas de conversión de las algas en biocombustibles. (Gráfico adaptado de (DOE, 2010))

1.3. INDUSTRIA DEL AGAR-AGAR

La utilización de macroalgas aumenta cada año en todo el mundo. Ofrece una amplia variedad de aplicaciones, principalmente en la industria química, la alimentación, la agricultura, como fertilizantes y cosméticos. Según la FAO (McHugh, 2003), se recogieron más de 15 millones de toneladas de macroalgas, y la utilización a nivel mundial aumenta en un 5.7% cada año.

El descubrimiento de los hidrocoloides y fitocoloides (alginatos, Agar-Agar, carrogenatos), sustancias que se extraen de las algas, ha contribuido a que se haya desarrollado esta industria de las algas y representa una gran parte del mercado de macroalgas.

En lo referente a la industria de hidrocoloides y fitocoloides, Industrias Roko S.A. (entidad con la que se colabora en esta investigación) es una de las mayores productoras a nivel mundial de Agar-Agar. Esta empresa, ubicada en el Norte de España (Asturias), extrae dicho polisacárido de la macroalga "*Gelidium Sesquipedale*" y en su proceso productivo genera un residuo sólido "Harina de algas" utilizado como materia prima en esta investigación.

1.3.1. Definición de Agar-Agar

En su estado natural, el Agar-Agar se presenta como un carbohidrato estructural de la pared celular de las algas, donde existe en la forma de sales de calcio o de una mezcla de sales de calcio y magnesio. Es una mezcla compleja de polisacáridos compuesta por dos fracciones principales: la agarosa, un polímero neutro, y la agarpectina, un polímero sulfatado con carga. La agarosa, fracción gelificante, es una molécula lineal neutra, esencialmente libre de sulfatos, que consiste en cadenas repetidas de unidades alternadas β -1,3 D-galactosa y α -1,4 3,6-anhidro-L-galactosa. La agarpectina, fracción no-gelificante, es un polisacárido sulfatado (3% a 10% de sulfato) compuesto de agarosa y porcentajes variados de éster sulfato, ácido D-



glicurónico y pequeñas cantidades de ácido pirúvico. La Figura 1.5 muestra una imagen con la estructura molecular del Agar-Agar. La proporción de estos dos polímeros varía de acuerdo con la especie del alga, y en la agarosa representa, normalmente, por lo menos dos tercios del Agar-Agar natural (<http://www.agargel.com.br>).

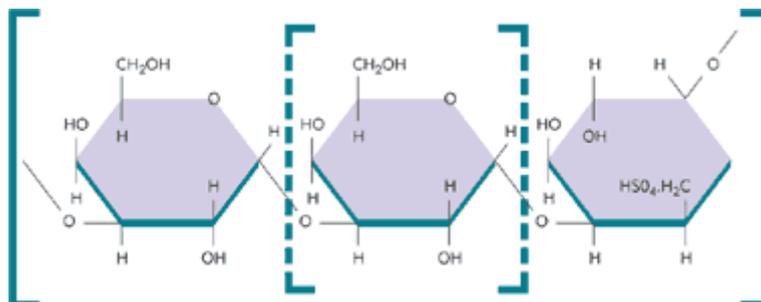


Figura 1.5. Estructura molecular del Agar-Agar (<http://www.agargel.com.br>)

El Agar-Agar puede presentarse en diversas formas: polvo, copos, barras e hilos. Para aplicaciones industriales el Agar-Agar en polvo es el más utilizado. Las formas de copos, barras e hilos son más utilizadas para fines culinarios.

1.3.2. Propiedades

Las principales propiedades del Agar-Agar son (<http://www.agargel.com.br>; Roko):

- **Solubilidad.** El Agar-Agar es insoluble en agua fría pero se expande considerablemente y absorbe una cantidad de agua de hasta veinte veces su propio peso. La disolución en agua caliente es rápida y puede observarse la formación de un gel firme a concentraciones tan bajas como 0,50%. El Agar-Agar en polvo seco es soluble en agua y otros solventes a temperaturas de 95° a 100° C.
- **Gelificación.** El gel de Agar-Agar puede ser obtenido en soluciones muy diluidas que contengan tan solamente una fracción del 0,5% a 1,0% de Agar-Agar. El gel es rígido, posee formas bien definidas y puntos de fusión y de gelificación precisos. La gelificación ocurre a temperaturas muy inferiores a la temperatura de fusión. Una solución de 1,5% de Agar-Agar

forma un gel al ser enfriado entre una temperatura de 32° a 45° C y la fusión de tal gel no ocurre a temperaturas inferiores a 85° C. Este intervalo de histéresis es una propiedad del Agar-Agar que encuentra una gran variedad de usos en aplicaciones alimentarias. La fuerza de gel del Agar-Agar (capacidad para mantener unidas las moléculas) es influenciada por los factores concentración, tiempo, pH y contenido de azúcar.

- **Viscosidad.** Una solución de Agar-Agar posee una viscosidad que depende de la materia prima. La viscosidad a temperaturas superiores al punto de gelificación es relativamente constante entre los pH de 4,5 a 9,0 y no es muy afectada por la edad o fuerza iónica dentro del intervalo de pH de 6,0 a 8,0. Sin embargo, una vez iniciada la gelificación, a temperatura constante, la viscosidad aumenta con el tiempo.
- **Estabilidad.** La solución de Agar-Agar posee una carga parcialmente negativa. Su estabilidad depende de dos factores: hidratación y carga eléctrica. La eliminación de ambos factores resulta en la floculación del Agar-Agar. Las soluciones de Agar-Agar expuestas a altas temperaturas durante períodos prolongados pueden degradarse, lo cual resulta en la disminución de la fuerza de gel después de la disminución de la temperatura y de la formación de éste.

1.3.3. Aplicaciones

Debido a las propiedades descritas en el apartado 1.3.2, el Agar-Agar se utiliza ampliamente en los casos en que se necesita un agente de suspensión, estabilización, espesamiento o gelificación. Así, es posible encontrar diversas aplicaciones en la industria de alimentos, farmacológica, microbiológica y distintas ramas de producción (Roko).

En la industria Alimentaria

Aunque el Agar-Agar es prácticamente indigerible, se utiliza en la elaboración de muchos productos alimenticios donde sus propiedades son muy útiles. Debido a que no contiene calorías, ni tampoco es nutritivo, no es utilizado como alimento propiamente, sino, como donante de propiedades. El mayor campo de aplicación se encuentra en la fabricación de conservas de carnes y de pescados,

en donde se usa como aglutinante para formar una masa consistente y, además como aislante de las paredes metálicas que dañan la conservación del producto. Es utilizado también como coagulante en los confites, como espesante en los jugos de frutas, sopas, salsas y como estabilizante de baños de pasteles, merengues, rellenos y aliños para ensaladas. Se utiliza como buen agente clarificante y purificador en la fabricación de cerveza, vino y licores, ya que coagula las impurezas en suspensión haciéndolas precipitar (<http://www.agargel.com.br>; McHugh, 2003).

En Medicina y Farmacia:

Una de las aplicaciones más importantes es la de ser medio de cultivo de bacterias porque posee una alta resistencia a no ser licuado por las bacterias, permanece en estado sólido a la temperatura de incubación y no sufre desgarros al efectuar la siembra de bacterias; además tiene la propiedad de ser llevado de gel a sólido y viceversa permitiendo que los microorganismos puedan ser mezclados en su totalidad con él, a una temperatura que no los afecte.

También ha sido utilizado como laxante en el tratamiento del estreñimiento. Es un ingrediente de píldoras y cápsulas médicas, de lubricantes quirúrgicos y de muchos tipos de emulsiones. Se utiliza como agente disgregante y como excipiente en tabletas. En la industria de cosméticos, se emplea como ingrediente de cremas y lociones. En odontología se le conoce como el mejor material para la fabricación de moldes dentales. Con este fin se usa un gel muy concentrado, al que se le agregan materias colorantes y desinfectantes (<http://www.agargel.com.br>; McHugh, 2003).

Otras Aplicaciones

El Agar-Agar también se utiliza en fotografía, ya que las películas preparadas con este material son mucho más delgadas, menos solubles en agua y estables frente a climas calurosos con respecto a las películas preparadas con gelatinas. En galvanoplastia se utiliza para lograr mejores recubrimientos en los depósitos de ciertos metales, tales como el plomo y el zinc. Por su naturaleza aniónica el Agar-Agar se concentra en la zona catódica de alta densidad de corriente, de este modo aumenta la resistencia y permite que el recubrimiento sea homogéneo.

En curtiduría se emplea el Agar-Agar para lograr mejores acabados de diversas calidades de pieles; se usa como activador en insecticidas químicos, y también, como agente de suspensión en lubricantes para el estiramiento de metales; especialmente en alambres de wolframio para lámparas eléctricas. El Agar-Agar, y especialmente la Agarosa, está siendo usado para separar toxinas bacterianas, para estimar la longitud de cadenas de ácidos nucleicos, para fraccionar antibióticos, para la clasificación de tamaños de partículas vírales y para reparación y purificación de enzimas. La industria textil lo utiliza como adhesivo para el teñido y estampado de telas. La industria papelera lo utiliza para dar a ciertas calidades de papel, resistencia a la penetración de agua, grasas, ceras y resinas (<http://www.agargel.com.br>; McHugh, 2003).

1.4. PIRÓLISIS

La pirólisis es la descomposición química de una sustancia mediante calentamiento en ausencia de oxígeno, obteniendo como resultado una fracción sólida, otra líquida y otra gaseosa. Se trata de un proceso de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido de carbono para producir compuestos más densos y con mayor poder calorífico que pueden ser empleados como combustibles.

1.4.1. Productos de la pirólisis

A grandes rasgos, y siempre teniendo en cuenta las propiedades del material a tratar y los parámetros de operación, las características de las fracciones resultantes de la pirólisis son (Bridgwater et al., 1999):

- Fracción Sólida: También llamada residuo carbonoso, carbonizado o char, y contiene la materia inorgánica, compuestos orgánicos que no se llegaron a transformar, y en mayor medida, un residuo transformado por la temperatura carbonoso generado de la descomposición térmica de los componentes orgánicos.



- **Fracción Líquida:** Se trata de la fracción condensable, líquida a temperatura ambiente, compuesta por una mezcla compleja de hidrocarburos oxigenados (Demirbaş, 2002). Está formada por dos fracciones: una fracción acuosa, que depende de la humedad original y de los productos de reacción y una fracción orgánica que conforman los aceites de la pirólisis. El agua es difícil de eliminar; mediante evaporación o destilación a una temperatura de 100 °C ya que puede causar auténticos cambios físico-químicos en el líquido de pirólisis (Milne et al., 1997).
- **Fracción Gaseosa:** Está formada principalmente por H₂, CO, CO₂, CH₄, y otros hidrocarburos ligeros (C₂H₆, C₂H₄, etc.), se le denomina también biogás.

La pirólisis de las algas o de otro tipo de biomasa, tal y como se ha descrito, da lugar a una amplia gama de productos y depende principalmente de las variables del proceso como pueden ser el tiempo de calentamiento, el tiempo de residencia en el dispositivo de calentamiento, la rampa de calentamiento, el flujo de gas inerte, etc. La pirólisis, es un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y carbonizado (char). Atendiendo a los parámetros de operación, los procesos de pirólisis pueden encuadrarse en tres grandes bloques (Elias, 2005; Fernandez et al., 2011):

- **Pirólisis lenta** (slow pyrolysis): el proceso se realiza a pequeñas velocidades de calentamiento (0,05-1 °C/segundo) y tiempos de residencia elevados (>450 segundos). Se consigue una alta producción de residuo carbonoso (Apaydin-Varol et al., 2007). Este

tipo de pirólisis recibe el nombre de “carbonización”. La temperatura de pirólisis oscila entre 550-950°C.

- **Pirólisis Rápida** (*fast pyrolysis*): la pirólisis de la biomasa se hace a altas velocidades de calentamiento (10-200 °C/segundo) y tiempos de residencia cortos (0,5-10 segundos). Se consigue maximizar el rendimiento de los productos líquidos resultantes. Las ventajas que presenta la fracción líquida, tanto por su mayor densidad energética, como por una mayor facilidad para el almacenamiento o el transporte, hacen que la pirólisis rápida sea una de las tecnologías más desarrolladas. La temperatura de pirólisis oscila entre 850-1250 °C.
- **Pirólisis Instantánea** (*flash pyrolysis*): el proceso se tiene que realizar a muy cortos tiempos de residencia (<0,5 segundos) y velocidades de calentamiento elevadas (>1000 °C/segundos). Con ello, se maximiza la proporción de volátiles, tanto líquidos condensables como gases permanentes. La temperatura de pirólisis oscila entre 1050-1300 °C.

1.4.2. Termoquímica de la pirólisis

La descomposición térmica de los materiales orgánicos se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas, además de procesos de transferencia de masa y calor. Existen gran cantidad de estudios relacionados con la descomposición térmica de todo tipo de biomasa, desde madera (Branca & Di Blasi, 2003) hasta biomasa residual como cáscaras de pistacho y almendra (Apaydin-Varol et al., 2007; Caballero et al., 1996), cáscara de nuez y caña de azúcar (White et al., 2011), etc. Sin embargo, la composición de las algas es, en general, diferente a la de la biomasa terrestre. Mientras que esta última está formada principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina, la biomasa marina contiene polisacáridos como alginatos, laminarina, manitol o fucoïdanos, lípidos y proteínas (Ross et al., 2008). Por ello, la descomposición termoquímica es también diferente.

El estudio de un proceso de estas características implica la simplificación de los mecanismos de manera que se contemple la descripción de la reacción o grupos

de reacciones. La búsqueda del mecanismo real de reacción ha dado lugar a numerosas investigaciones que conllevan distintas secuencias de reacción para la pirólisis. En general, se establece que la pirólisis se desarrolla en dos etapas diferentes:

- Pirólisis primaria: comprende la descomposición térmica de la biomasa a temperatura menor de 400 °C. Durante esta etapa tiene lugar la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina (Caballero et al., 1996) para el caso de la biomasa terrestre, mientras que para la biomasa marina dicha etapa se corresponde con la descomposición de carbohidratos y proteínas (Ross et al., 2008). Se han propuesto distintos mecanismos que describen la cinética química de la pirólisis primaria de biomasa. Entre los más importantes se encuentran: los mecanismos uni-componentes (Shafizadeh & Chin Peter P, 1977), donde la descomposición de biomasa ocurre en tres reacciones paralelas que dan lugar a la formación de los principales productos de pirólisis (residuo carbonoso, líquido y gas) y los mecanismos multi-componente donde se considera la presencia de productos intermedios (Branca & Di Blasi, 2003).
- Pirólisis secundaria: comprende la degradación térmica de la biomasa a temperaturas mayores de 400 °C. Se considera que además de las reacciones de descomposición secundaria en la fracción sólida, incluye las reacciones secundarias entre los volátiles que se liberan en el proceso. Estas últimas reacciones consisten en el craqueo (térmico y/o catalítico), la oxidación parcial, y reacciones de repolimerización y condensación (Morf et al., 2002).

1.4.3. Aplicaciones de los productos de pirólisis

Fracción sólida carbonosa (Char)

La fracción sólida de los procesos de pirólisis “char” es utilizada principalmente como combustible para procesos de combustión y/o gasificación. Por otro lado, este char puede ser utilizado como un acondicionador del suelo, reteniendo el CO₂ y enriqueciendo a la vez la composición del suelo donde es depositado, denominándose generalmente en este caso “bio-char” (Lehmann et al., 2003).



Sin embargo, uno de los usos más ampliamente extendidos de este material carbonoso es como precursor de carbones activados, que se explicará detalladamente en el apartado 1.5.

Fracción líquida

Los líquidos obtenidos en el proceso de pirólisis son utilizados en diversas aplicaciones relacionadas con la industria química así como combustible para la generación de calor, electricidad y transporte.



- Productos químicos:

Los líquidos obtenidos en el proceso de pirólisis se pueden utilizar para la obtención de productos químicos mediante dos vías: haciendo una reacción química de toda la fase líquida (fase acuosa y fase orgánica o aceites) o, por otro lado, extrayendo alguno de sus componentes.

El líquido de pirólisis puede ser transformado haciendo reaccionar sus componentes más abundantes: carbonilo, carboxilo y fenoles, para obtener fertilizantes biodegradables, insecticidas, fungicidas... (Nogués et al., 2010). Por otro lado, cuando se elimina parte del

contenido mineral de la biomasa mediante un lavado ácido, es posible obtener en algunos casos compuestos útiles para la síntesis de antibióticos y como aditivos alimentarios.

Los aceites de la pirólisis (fase orgánica dentro de la fracción líquida) también pueden ser utilizados en la industria química como aditivos para combustibles (Keskin et al., 2007), para la síntesis de resinas (Effendi et al., 2008) o como agentes espumantes (Chiaramonti et al., 2003).

- Utilización como combustibles

En las últimas décadas ha habido un interés creciente en el uso de combustibles derivados de la biomasa. En un principio esto derivó de la escasez de combustibles fósiles, pero en los últimos años las ventajas medioambientales del uso de biomasa han hecho incluso más atractiva esta opción (Murugan et al., 2008). En este sentido, las principales aplicaciones de los bioaceites de pirólisis están relacionadas con la producción de calor y electricidad en calderas, hornos (Stamatov et al., 2006), motores (Murugan et al., 2008) y turbinas de gas (Gökalp & Lebas, 2004).

De cara al uso de los aceites de pirólisis como combustible para el transporte es necesario someterlos a tratamientos secundarios para mejorar algunas propiedades tales como la estabilidad, viscosidad, disminuir el alto contenido en oxígeno que provoca la reactividad del líquido de pirólisis o propiedades de ignición. El tratamiento más simple para conseguir la utilización del líquido de pirólisis en aplicaciones de transporte es mediante su combinación con diesel (Chiaramonti et al., 2003). Otros tratamientos más complicados se centran en la desoxigenación de los compuestos del líquido de pirólisis siguiendo dos rutas: la hidrogenación y el craqueo catalítico con vapor (Nogués et al., 2010).

Fracción gaseosa

Como se explicó en el apartado 1.4.1. la fracción gaseosa del proceso de pirólisis está formada principalmente por H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Ello hace que el uso de esta fracción gaseosa como combustible sea una alternativa muy provechosa a los combustibles fósiles convencionales. Tras un tratamiento adecuado (lavado, filtración, etc), los gases de pirólisis se pueden quemar directamente para suministrar calor, o se pueden usar en equipos de conversión secundaria, como los motores de combustión interna, turbinas de gas o caldera cuyo objetivo principal es la producción de electricidad o potencia motriz (Assmann et al., 2006; Nogués et al., 2010).



Otra de las posibles aplicaciones está enfocada a la producción de gas de síntesis (H_2+CO) utilizado en la industria para la obtención de hidrógeno, síntesis de amoníaco, de metanol, de combustibles líquidos o con un uso directo como combustible para la generación de electricidad (A. Van der Drift & H. Boerrigter, 2006).

1.5. CARBONES ACTIVADOS

1.5.1. Definición de carbón activado (CA)



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 (Bansal et al., 1988; Bansal & Goyal, 2005; Patrick, 1995).

Las propiedades adsorbentes de un CA están definidas por su **estructura porosa** y por su **naturaleza química**.

Estructura porosa

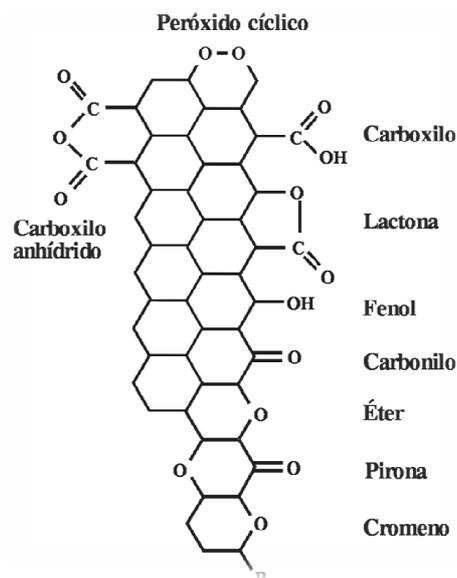
La porosidad de los carbones activados resulta de la disposición aleatoria y entrecruzamiento de las especies macromoleculares, algunas de las cuales tienen un carácter pseudografítico, mientras que otras son amorfas. Una representación esquemática de la estructura de los carbones activados se muestra en la Figura 1.6, donde capas más o menos paralelas de grafenos se encuentran apiladas de una manera no ordenada y orientadas al azar, generando huecos entre las capas que constituyen la porosidad del material. Así, los carbones activados pueden presentar diferentes volúmenes de poro (desde 0,1 hasta más de 2,0 cm³/g), áreas superficiales desde decenas hasta más de 3000 m²/g y poros en un amplio rango de tamaños, aunque la mayor parte de la porosidad se suele corresponder con microporos (< 2 nm). Estos microporos pueden considerarse, localmente al menos, como poros en forma de rendija (Bansal et al., 1988; Bansal & Goyal, 2005).



Figura 1.6. Estructura de un carbón activado (Bansal et al., 1988)

Naturaleza química

Los carbones activados están constituidos por especies aromáticas policondensadas en las que el carbono es el componente mayoritario aunque también están presentes otros elementos, como el nitrógeno, el hidrógeno, el azufre, etc. así como componentes inorgánicos que conforman la materia mineral. Los grupos funcionales oxigenados, fundamentalmente grupos carboxílicos, quinonas, lactonas, grupos fenólicos, etc (Figueiredo et al., 1999), son los más abundantes y más ampliamente estudiados. Algunos autores han propuesto que los grupos funcionales oxigenados se encuentran en la entrada de los microporos y en la superficie externa de los carbones (Shi, 1996), si bien, estudios recientes demuestran que éstos se encuentran también distribuidos en toda la superficie de los microporos (Slasli et al., 2004).



Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos y viceversa (Menéndez, 2006).

1.5.2. Precursores de carbones activados

La selección de la materia prima utilizada como precursor de carbones activados se basa en criterios como el bajo contenido en materia mineral, alto contenido en carbono, disponibilidad o coste de la materia prima así como la facilidad de manejo de la misma para la preparación de los materiales.

La Figura 1.7 muestra la distribución en porcentaje de los principales precursores de carbones activados. La preparación de estos materiales adsorbentes se puede realizar por activación de cualquier tipo de material carbonoso: carbón mineral, turba, madera, huesos de frutas (aceitunas, melocotones, ó cerezas,...), cáscaras de frutos (almendras, avellanas, cocos, nueces,...), etc. Todos estos precursores se pueden agrupar en dos grandes bloques: por una parte aquel constituido por combustibles fósiles (antracita y carbón bituminoso, lignito y turba) y por otra el constituido por biomasa vegetal (cáscara de coco, huesos de aceitunas y cáscara de almendra, madera). Todos estos precursores están constituidos por una parte orgánica (carbonosa) y otra parte inorgánica (materia mineral). En esta última parte los precursores procedentes de los combustibles fósiles pueden presentar contenidos de ciertos metales diferentes a los alcalinos y alcalinotérreos que son los presentes en la biomasa vegetal. Es de destacar el relativamente alto porcentaje que se utiliza de cáscara de coco como material de partida, ocupando un lugar destacado entre las materias primas tanto por su aplicación consolidada como por la calidad de los carbones obtenidos a partir de ella (Lee & Foo).

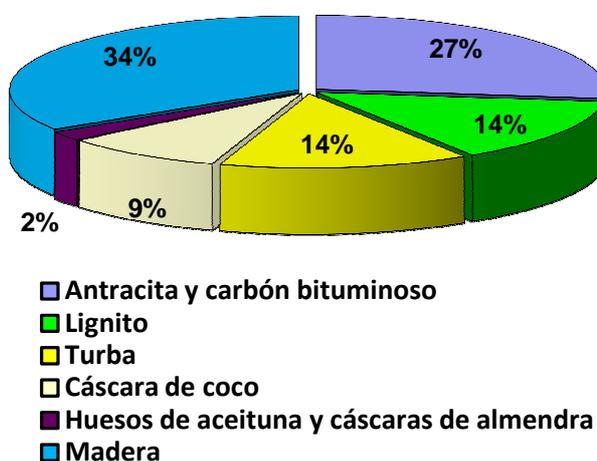


Figura 1.7. Precursores más utilizados para la producción de carbón activado

La situación económica ha forzado al mercado a abrirse a otro tipo de precursores como son los **residuos**. Uno de los cuatro ámbitos de acción prioritarios del VI Programa de Acción de la Comunidad Europea en Materia de Medio Ambiente, es la gestión sostenible de los recursos naturales y el aprovechamiento y reutilización de los residuos. Actualmente son muchos los

trabajos científicos publicados donde los precursores de carbones activados son residuos. Así, se han analizado residuos de diferentes tipos tales como: residuos de la industria del petróleo (Chaparro et al., 1987; Fasoli & Genon, 1976; Gee et al., 1998; Pollard et al., 1992), neumáticos (Mui et al., 2004; Papropwicz, 1990; Pollard et al., 1992; San Miguel et al., 2003; Streat et al., 1995), residuos sólidos urbanos (Lewis & Ablow, 1980; Mise & Shantha, 1993; Zhang et al., 2004), residuos de la industria del papel (Khalili et al., 2000; Okada et al., 2003; Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992; Suhas et al., 2007), residuos de poliuretano (Hayashi et al., 2005), o lodos biológicos procedentes de estaciones depuradoras (Ros et al., 2006).

En la actualidad el aprovechamiento de la biomasa terrestre está adquiriendo una gran importancia y en este contexto existen numerosos trabajos que analizan la preparación de carbones activados a partir de residuos biomásicos, como son los residuos agrícolas (semillas de olivas, cáscaras de almendra, cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar, etc.) o los procedentes de la industria de la madera (cortezas de árboles, serrín, etc.) (Dias et al., 2007; Ioannidou & Zabaniotou, 2007). Igualmente, la biomasa marina también está adquiriendo un gran protagonismo por ser una fuente de energía poco utilizada hasta el momento que está generando grandes beneficios económicos y medioambientales. Su alto contenido en carbono, unido a la ausencia de metales pesados y al bajo contenido en cenizas dotan a las algas de buenas características como materiales precursores de carbones activados. En la bibliografía existe ya gran cantidad de trabajos enfocados a este uso (Altenor et al., 2012; Aravindhan et al., 2009; El-Sikaily et al., 2011; Pintor et al., 2013; Rathinam et al., 2011; Salima et al., 2013).

1.5.3. Formas del carbón activado

Los carbones activados pueden clasificarse atendiendo al tamaño de las partículas en dos grupos principales: carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG). Los CAP presentan tamaños menores de 100 μm , siendo los tamaños típicos entre 15 y 25 μm . Por su parte, los CAG presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Estos últimos pueden dividirse en dos categorías: a) carbón activado troceado (o sin forma) y b) carbón activado conformado (o con una forma específica, cilindros, discos, etc.). Los carbones

activados troceados se obtienen por molienda, tamizado y clasificación de briquetas de carbón o de trozos más grandes. Los carbones conformados pueden obtenerse por peletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes. Existen además otras formas de adsorbentes carbonosos, como las fibras de carbón activadas, las telas y los filtros de carbón activados, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón, etc. (Cisneros, 2001). La Figura 1.8 muestra las diferentes formas de carbón activado.



Figura 1.8. Formas del carbón activado (<http://articulos.aquamillfactory.com>)

En cuanto al uso de las diferentes formas de carbón activado para las aplicaciones en fase líquida y gaseosa, cabe destacar que el carbón activado en polvo suele utilizarse en procesos en fase líquida en régimen discontinuo (proceso en el cual la alimentación se recibe no mediante un flujo continuo sino por cargas), mientras que el granular o conformado se suele utilizar en procesos de retención de gases ya que estos suelen venir acompañados de una caída de presión cuando el gas a tratar pasa a través de un lecho adsorbente.

1.5.4. Métodos de preparación de carbones activados

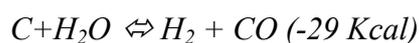
Los métodos utilizados para la obtención de un carbón activado se dividen fundamentalmente en dos grandes grupos: a) activación física y b) activación química.

Activación física

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

- 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: se lleva a cabo 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 (Serrano-Talavera et al., 1997). De esta forma 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 (H. Marsh et al., 1997).

Aparte de la importancia del agente activante, en la activación física es fundamental la temperatura y el tiempo de carbonización y de activación, ya que estos parámetros controlan la cantidad de volátiles liberados y con ello el desarrollo de la porosidad (Li et al., 2008).

Activación química

El método de activación química, utilizado para los materiales estudiados en este trabajo, consiste en poner en contacto el precursor carbonoso con un compuesto químico determinado, llamado agente activante, y someter la mezcla a un tratamiento térmico (400-700 °C) (Bansal et al., 1988; Bansal & Goyal, 2005; Illán-Gómez et al., 1996; Jankowska et al., 1991; Rouquerol et al., 1999), produciéndose un cambio significativo en la estructura y un desarrollo de la porosidad muy importante. Los agentes químicos activantes reducen la formación de materia volátil y alquitranes aumentando así el rendimiento en carbono. El material resultante tras la activación se somete a una etapa posterior de lavado (ya sea con agua ó ácido) para eliminar el exceso de agente activante.

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: cloruros, entre ellos el $ZnCl_2$; ácidos, como por ejemplo H_3PO_4 y H_2SO_4 ; y más recientemente cada vez se están utilizando hidróxidos alcalinos tales como KOH y $NaOH$ y diferentes carbonatos (Abdel-Nasser A. & El-Hendawy, 2009; Alcañiz-Monge et al., 2007; Lillo-Ródenas et al., 2003; Lillo-Ródenas et al., 2001; Lillo-Ródenas et al., 2008; Lozano-Castelló et al., 2001; Oliveira et al., 2009). La mayoría de estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, aumentando así el rendimiento en la obtención de carbón activado. En el presente trabajo se han preparado materiales de carbono usando KOH y K_2CO_3 como agentes activantes y las principales reacciones que tienen lugar entre dichos agentes activantes y el precursor se agrupan en dos bloques: las relativas a la parte carbonosa y las relativas a la materia mineral. En la Tabla 1.1. se agrupan los principales hidróxidos y carbonatos comerciales así como su temperatura de fusión y/o descomposición.

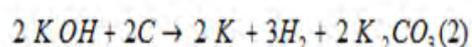
Tabla 1.1. Temperatura de fusión y/o descomposición de hidróxidos y carbonatos alcalinos (Handbook, 2013-2014)

Compuesto	Temperatura (°C)
NaOH	318
KOH	360
Li ₂ OH	450
Na ₂ CO ₃	851
K ₂ CO ₃	891
Li ₂ CO ₃	723

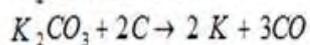
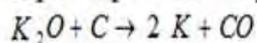
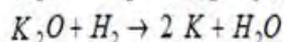
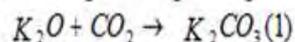
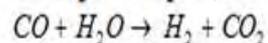
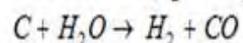
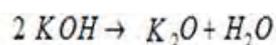
Reacciones involucradas con la fracción carbonosa

Dentro de las múltiples publicaciones relacionadas con la activación química utilizando hidróxidos y carbonatos alcalinos, hay mucha información respecto a las posibles reacciones entre el precursor carbonoso y el agente activante alcalino. Un resumen de las mismas se presenta en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Reacciones principales entre el precursor carbonoso y el agente activante.



Reacción principal del hidróxido. Tiene lugar a partir de 730°C.



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.

En su mayoría, todas estas reacciones son reversibles, en particular cabe destacar la reacción (1) de descomposición del K₂CO₃, que tendría lugar cerca de los 900°C tal como se observa de la Tabla 1.1 (891°C). Por otro lado, en esta serie de reacciones se puede observar como también se origina CO₂, produciéndose

cierta activación física del material carbonoso. Este consumo de material carbonoso a consecuencia de las reacciones de la Tabla 1.2 es el que origina parte del desarrollo de la porosidad.

Reacciones involucradas con la fracción mineral

Una de las principales ventajas de la activación química frente a la física es que ésta puede actuar sobre la parte mineral del precursor, disminuyendo en algunos casos su contenido. Existen dos grandes familias de compuestos químicos dentro de la materia mineral: sales y óxidos. Dentro de las sales los más frecuentes son los fluoruros, cloruros, sulfuros, sulfatos, fosfatos, carbonatos, silicatos, etc. Por su parte, dentro de los óxidos, uno de los más difíciles de eliminar es la sílice (SiO_2). Estos compuestos pueden ser insolubles aunque después de la activación se lave con algún ácido. Durante la activación química alcalina, los metales correspondientes de estas sales y óxidos insolubles son capaces de intercambiarse con el potasio aportado por el activante alcalino, puesto que en las condiciones de trabajo tiene lugar una fusión alcalina que origina una disolución iónica, tal y como se puede observar en la Figura 1.9. El resultado de ello, es que se produce una nueva familia de compuestos inorgánicos solubles en medio acuoso ácido, de tal manera que en un proceso de lavado bajo estas condiciones, disminuiría considerablemente el contenido en materia mineral.

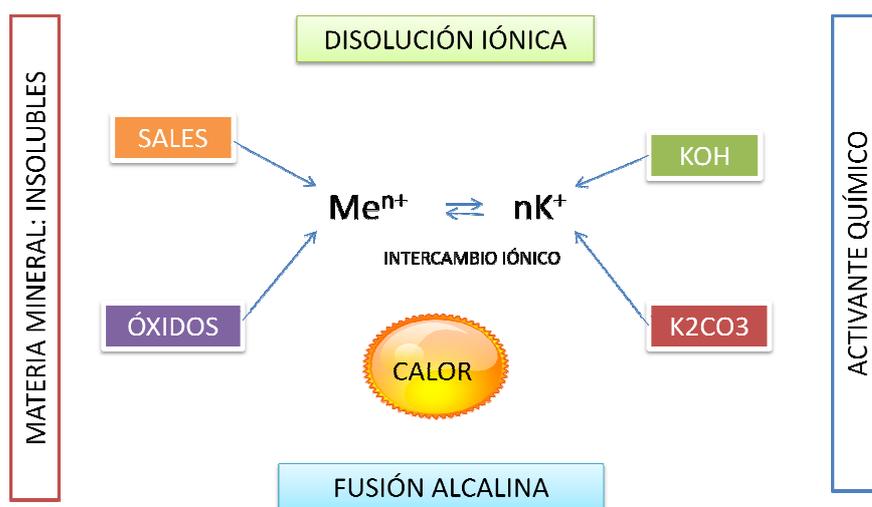


Figura 1.9. Reacciones involucradas con la fracción mineral

1.5.5. Aplicaciones

Aplicaciones en fase líquida

El consumo de Carbón Activado para aplicaciones en fase líquida se corresponde con más del 80% del consumo total de este material. Dichas aplicaciones están relacionadas principalmente con el tratamiento de aguas (Roskill, 2008).



El tratamiento de aguas potables en países desarrollados consume el 25% del carbón activado utilizado en fase líquida cuya misión es complementar los procesos de desinfección y filtración habituales (adsorción de productos tóxicos y otros materiales orgánicos). Por otro lado, el tratamiento de aguas residuales supone el 20% pero es previsible que sea la aplicación que más crezca como consecuencia de las regulaciones cada vez más estrictas.

A la contaminación típica de las aguas residuales de origen doméstico e industrial hay que añadir toda una generación de nuevos contaminantes como consecuencia de los hábitos de consumo de las últimas décadas en nuestra sociedad, lo que está propiciando la aparición de nuevos contaminantes en el agua (contaminantes emergentes) como son productos farmacéuticos, productos de limpieza, jardinería etc, y es aquí donde los carbones activados tienen otro papel muy importante.

Otras aplicaciones en fase líquida tienen lugar en la Industria Química (purificación de productos: glicoles, colorantes, etc), la Industria Alimentaria (decoloración de azúcar, purificación de alcohol y bebidas no alcohólicas, etc.) la Industria Farmacéutica (antibióticos, vitaminas, etc.) la Minería (especialmente en la extracción del oro, como complejo cianurado), Catálisis, Electrodeposición, etc.

Aplicaciones en fase gaseosa

El aumento de las emisiones contaminantes a la atmósfera constituye hoy en día uno de los principales problemas medioambientales, por lo que la demanda de adsorbentes regenerables para la retención de contaminantes en fase gaseosa ha aumentado en los últimos años considerablemente.



Aproximadamente un 20% del carbón activado producido se destina a aplicaciones en fase gaseosa (Roskill, 2008), aunque como suele ser mucho más caro que los utilizados para aplicaciones en fase líquida, en términos de coste supone alrededor del 40% del valor total del carbón activado vendido.

Las aplicaciones en las que se utilizan carbones activados como adsorbentes para la retención de gases son, entre otras, la eliminación de compuestos corrosivos y tóxicos causantes de malos olores, tales como derivados del azufre o nitrógeno, y COV's (compuestos orgánicos volátiles); la captura de gases de efecto invernadero como el CO₂ y el CH₄; la retención de mercurio gaseoso procedente de corrientes de procesos de centrales térmicas, la purificación de ciertos gases utilizados en corrientes de procesos (como en el caso del gas de síntesis en corrientes de pre-combustión de centrales térmicas) o utilizados como combustibles (purificación de gas natural); la retención de gases en las corrientes de proceso de las refinerías de petróleo; para la retención de compuestos contaminantes como el SO₂, H₂S, CS₂, etc (H. Marsh et al., 1997).

1.5.6. Economía del carbón activado

En 2007 la producción mundial de carbón activado fue de 635.000 Tn. La tasa global de crecimiento en la demanda de carbón activado fue de un 13% entre los años 2007 y 2012. En particular hay que destacar la demanda de carbón activado en polvo para su aplicación en retención de mercurio gaseoso, que creció en un 101%. La principal razón fue la legislación de control del mercurio impulsada por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) sobre Mercurio y Tóxicos del Aire Estándar (MATS), que se firmó el 16 de diciembre de 2011, cuyo

objetivo es la reducción de las emisiones de mercurio, otros metales y gases ácidos procedente de las centrales térmicas (Roskill, 2013).

El mercado de carbón activado está entrando en un período de crecimiento rápido. Durante el año 2012 los precios de carbón activado lograron niveles récord. En los próximos cuatro años el consumo de dicho material podría verse duplicado, por lo que la ampliación en la capacidad de producción debería tenerse en cuenta si se pretende satisfacer la nueva demanda para el año 2017. Estas previsiones de crecimiento han alentado proyectos que podrían aumentar la capacidad de producción en más de 260.000 Tn por año, lo que equivale a un 25% de la capacidad instalada en 2007, suponiendo un aumento en la capacidad de producción para compañías como Norit, Calgon Carbon y ADA-ES en América del Norte y SNCIG en China (Roskill, 2013).

1.6. BIBLIOGRAFÍA

- A. Van der Drift, H. Boerrigter. 2006. *Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals*. IEA bioenergy Sweden.
- Abdel-Nasser A., El-Hendawy. 2009. *An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations*. *Applied Surface Science*, **255**(6), 3723-3730.
- Alcañiz-Monge, J., Lillo-Ródenas, M.Á., Bueno-López, A., Illán-Gómez, M.J. 2007. *The influence of iron chloride addition to the precursor pitch on the formation of activated carbon fibers*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**(1-3), 202-209.
- Altenor, S., Ncibi, M.C., Emmanuel, E., Gaspard, S. 2012. *Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga *Turbinaria turbinata* and its derived carbonaceous materials for water treatment application*. *Biochemical Engineering Journal*, **67**(0), 35-44.
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E., Pütün, A.E. 2007. *Slow pyrolysis of pistachio shell*. *Fuel*, **86**(12-13), 1892-1899.
- Aravindhan, R., Raghava Rao, J., Unni Nair, B. 2009. *Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass*. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2-3), 688-694.
- Assmann, D., Laumanns, U., UH, D. 2006. *Renewable Energy. A global review of technology, policies and market*.
- Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., Balat, H. 2009. *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*. *Energy Conversion and Management*, **50**(12), 3147-3157.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, H.F. 1988. *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Bansal, R.C., Goyal, M. 2005. *Activated carbon adsorption*.
- Branca, C., Di Blasi, C. 2003. *Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K*. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **67**(2), 207-219.
- Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D. 1999. *An overview of fast pyrolysis of biomass*. *Organic Geochemistry*, **30**(12), 1479-1493.
- Caballero, J.A., Font, R., Marcilla, A. 1996. *Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics*. *Thermochimica Acta*, **276**(0), 57-77.
- Cisneros, B.E.J. 2001. *La contaminación ambiental en Mexico, Mexico*.
- Chaparro, M., Acosta, I., Berra, N. 1987. *Carbón activo a partir de residuos de petróleo*. *Ingeniería Química*, 7.
- Chiaramonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A.V., Grimm, H.P., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P. 2003. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1 : emulsion production*. *Biomass and Bioenergy*, **25**(1), 85-99.
- Demirbaş, A. 2002. *Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate*. *Energy Conversion and Management*, **43**(14), 1801-1809.
- Demirbas, A., Demirbas, M.F. 2010. *Algae Technology*. in: *Algae as a new source of biodiesel*

(Ed.) Springer.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, **85**(4), 833-846.

DOE, U.S. 2010. *National Algal Biofuels*

Technology Roadmap. U.S. Department of Energy, Maryland.

Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A.V. 2008. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**(8), 2092-2116.

El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A. 2011. Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **168**(2), 707-714.

Elias, X. 2005. *Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*. Díaz de Santos, Fundación Universitaria Iberoamericana, .

Faaij. 2006. A.P.C. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy*, **34**, 322-343.

Fasoli, U., Genon, G. 1976. Activated carbon by pyrolysis of organic sludges. *Water Research*, **10**(6), 545-547.

Fernandez, Y., Arenillas, A., Menéndez, J.A. 2011. Microwave Heating Applied to Pyrolysis. in: *Advances in Induction and Microwave Heating*, S.Grundas, (Ed.) INTECH. España.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M. 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, **37**(9), 1379-1389.

Gee, I.L., Sollars, C.J., Fowler, G., Ouki, S.K., Perry, R. 1998. Use of a liquid chemical waste to produce a clay-carbon adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **72**(4), 329-338.

GEODEM. *Manual para el aprovechamiento energético de la biomasa forestal*. GEODEM.

Gökalp, I., Lebas, E. 2004. Alternative fuels for industrial gas turbines (AFTUR). *Applied Thermal Engineering*, **24**(11-12), 1655-1663.

H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso. 1997. *Introduction to Carbon Technologies*.

Handbook. 2013-2014. *Handbook of Chemistry and physics 94th edition*. Taylor & Francis Group, New York.

Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, T., Muroyama, K., Gomes, V.G. 2005. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃-treated waste polyurethane. *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**(2), 437-443.

<http://articulos.aquamillfactory.com>. Usos y propiedades del carbón activado. <http://articulos.aquamillfactory.com/?p=619>.

<http://recursostic.educacion.es/>.

http://recursostic.educacion.es/multidisciplinar/itfor/web/sites/default/files/recursos/lanutricion/html/actividad_2_la_fotosntesis.html.

<http://www.agargel.com.br>. Definición de Agar-Agar.

<http://www.agargel.com.br/agar-es.html>.

<http://www.nforo.net/>. <http://www.nforo.net/animales-ecologia-y-naturaleza/45405-las-algas-marinas.html>.

IDEAE. 2005. *IDEAE. Plan de Energías Renovables en España*. Instituto para la

- Diversificación y Ahorro de la Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.*
- Illán-Gómez, M.J., García-García, A., Salinas-Martínez De Lecea, C., Linares-Solano, A. 1996. Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy and Fuels*, **10**(5), 1108-1114.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A. 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(9), 1966-2005.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Chom, J. 1991. *Active Carbon*. Ellis Horwood.
- Keskin, A., Gürü, M., Altıparmak, D. 2007. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions. *Fuel*, **86**(7-8), 1139-1143.
- Khalili, N.R., Arastoopour, H., Walhof, L.K. 2000. Synthesizing carbon from sludges. *United States Patent*, US6030922.
- Lee, L.K., Foo, K.Y. Recent advances on the beneficial use and health implications of Pu-Erh tea. *Food Research International*(0).
- Lehmann, J., Pereira da Silva, J., Jr., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, **249**(2), 343-357.
- Lewis, F.M., Ablow, C.M. 1980. Thermodynamics of pyrolysis and activation of waste or biomass-derived activated carbon. *Thermal conversion of solid wastes and biomass*. Ed. J.L. Jones and S.B. Radding, ACS, Symposium Series n°130, 14.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H. 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial Crops and Products*, **28**(2), 190-198.
- Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, **41**(2), 267-275.
- Lillo-Ródenas, M.A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2001. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. *Carbon*, **39**(5), 751-759.
- Lillo-Ródenas, M.A., Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2008. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, **142**(2), 168-174.
- Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2001. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*, **39**(5), 741-749.
- Martín, F.M. 2001. *Biocombustibles sólidos de origen forestal*. AENOR. 300 pp., Madrid.
- McHugh, D.J. 2003. *A guide to the seaweed industry*, Rome.
- Menéndez, J.A. 2006. *El carbón en la vida cotidiana*.
- Milne, T., Agblevor, F., Davis, M., Deutch, S., Johnson, D. 1997. A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass. in: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, (Eds.) A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Springer Netherlands, pp. 409-424.

- Mise, S.R., Shantha, G.M. 1993. Adsorption studies of chromium (VI) from synthetic aqueous-solution by activated carbon derived from bagasse. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, **28**(10), 2263-2280.
- Morf, P., Hasler, P., Nussbaumer, T. 2002. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, **81**(7), 843-853.
- Mui, E.L.K., Ko, D.C.K., McKay, G. 2004. Production of active carbons from waste tyres--a review. *Carbon*, **42**(14), 2789-2805.
- Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G. 2008. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil-diesel blends. *Fuel*, **87**(10-11), 2111-2121.
- Nogués, F.S., García-Galindo, D., Rezeau, A. 2010. *Energía de la biomasa*.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A. 2003. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**(1), 179-193.
- Oliveira, L.C.A., Pereira, E., Guimaraes, I.R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J.P., Sapag, K. 2009. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, **165**(1-3), 87-94.
- Papropwicz, J.T. 1990. Activated carbon for phenols removal from wastewaters. *Environmental Technology*, **11**, 12.
- Patrick, J.W. 1995. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Edward Arnold, Londres.
- Pintor, M.-J., Jean-Marius, C., Jeanne-Rose, V., Taberna, P.-L., Simon, P., Gamby, J., Gadiou, R., Gaspard, S. 2013. Preparation of activated carbon from *Turbinaria turbinata* seaweeds and its use as supercapacitor electrode materials. *Comptes Rendus Chimie*, **16**(1), 73-79.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R. 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of The Total Environment*, **116**(1-2), 31-52.
- RAE. *Diccionario de la Real Academia Española*.
- Rathinam, A., Rao, J.R., Nair, B.U. 2011. 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*, **42**(6), 952-956.
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, **30**(7), 1111-1118.
- Roko, S.A.I. *Propiedades del Agar-Agar*. <http://www.rokoagar.com>.
- Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. 2006. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, **65**(1), 132-140.
- Roskill. 2013. *Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook*. 9th ed.
- Roskill, I.S. 2008. *The Economics of Activated Carbon*, 8th edition.
- Ross, A.B., Jones, J.M., Kubacki, M.L., Bridgeman, T. 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource Technology*, **99**(14), 6494-6504.

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. 1999. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. London, Academia Press.
- Salima, A., Benaouda, B., Nouredine, B., Duclaux, L. 2013. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. *Water Research*, **47**(10), 3375-3388.
- San Miguel, G., Fowler, G.D., Sollars, C.J. 2003. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon*, **41**(5), 1009-1016.
- Serrano-Talavera, B., Muñoz-Guillena, M.J., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C. 1997. Activated Carbons from Spanish Coals. 3. Preoxidation Effect on Anthracite Activation. *Energy & Fuels*, **11**(4), 785-791.
- Shafizadeh, F., Chin Peter P, S. 1977. Thermal Deterioration of Wood. in: *Wood Technology: Chemical Aspects*, Vol. 43, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 57-81.
- Shi, H. 1996. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, **41**(10), 1633-1639.
- Slasli, A.M., Jorge, M., Stoeckli, F., Seaton, N.A. 2004. Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content. *Carbon*, **42**(10), 1947-1952.
- Stamatov, V., Honnery, D., Soria, J. 2006. Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. *Renewable Energy*, **31**(13), 2108-2121.
- Streat, M., Patrick, J.W., Perez, M.J.C. 1995. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, **29**(2), 467-472.
- Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. 2007. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, **98**(12), 2301-2312.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L. 2011. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **91**(1), 1-33.
- www.bioplat.org. Energía de las algas. Presente y futuro.
- Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C. 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, **105**(1-2), 53-59.
-

2. OBJETIVOS

“Los métodos y medios no pueden separarse del objetivo final”.

Emma Goldman



2.1. OBJETIVOS

Este trabajo aborda una de las líneas de actuación impulsada a nivel nacional dentro del VII Programa de Medio Ambiente que recoge los aspectos de valorización de residuos sólidos. Una de las estrategias prioritarias es el aprovechamiento de residuos como subproducto de alto valor añadido, respetando el principio de jerarquía que prioriza esta estrategia frente a la incineración y/o el depósito en vertedero. La investigación de este trabajo se sustenta en dar una metodología de valorización de un **residuo sólido “Harina de algas”** a una Entidad Asociada (Industrias Roko S.A.) a partir del proyecto de investigación PC 10-40 “Valorización de residuos sólidos originados en la obtención industrial de Agar-Agar”. Este residuo se origina a partir de la obtención industrial de Agar-Agar, y su destino final actual es para el forraje de animales, abono para las fincas de los alrededores y mayoritariamente su depósito en vertederos. Por tanto, el **OBJETIVO GENERAL** que se aborda en esta Tesis Doctoral es la **valorización integral** de dicho residuo sólido en base a su aprovechamiento energético así como para la obtención de materiales de alto valor añadido (carbones activados) que puedan ser aplicados a la retención de gases como el CO₂ o contaminantes como el Hg, estando este último contemplado en el proyecto CTM2011-22921 del MICINN. A partir de este objetivo general se establecen los **objetivos específicos** que se encuentran desarrollados en cada una de las secciones o bloques del **capítulo 4 “Resultados”**.

- Los objetivos concretos derivados del proceso de pirólisis del residuo de macroalga “Harina de algas” enmarcado en el **apartado 4.1** son:
 - Optimizar las condiciones del proceso de pirólisis de la Harina de algas en el horno eléctrico convencional de tal manera que reporte la máxima valorización energética pero condicionada a la obtención de un pirolizado o “char” útil para la posterior activación y transformación en carbón activado.
 - Determinar el posible uso energético de las fracciones obtenidas en el proceso de pirólisis mediante dos metodologías de calentamiento diferentes: pirólisis en horno convencional y pirólisis en horno microondas.

- Los objetivos concretos derivados de la preparación y caracterización de carbones activados del **apartado 4.2** son:
 - Obtener materiales adsorbentes de alto valor añadido (carbones activados) a partir de la harina de algas y de la fracción sólida (carbonizado) del proceso de pirólisis, desarrollado en el apartado 4.1, para su utilización en aplicaciones medioambientales como opción a su uso actual: forraje, abono y depósito en vertederos.
 - Determinar las relaciones causa-efecto entre las características físico-químicas de los residuos originales y las propiedades finales de los materiales adsorbentes preparados a partir de ellos.
 - Evaluar la incidencia de la utilización, en los procesos termoquímicos, del horno eléctrico convencional frente a un prototipo de horno microondas en toda la metodología experimental.
 - Optimizar las condiciones del proceso de activación química para obtener los materiales adsorbentes más adecuados en función de su aplicación final y establecer las diferencias existentes entre los métodos de obtención.

- Los objetivos concretos relacionados con las aplicaciones medioambientales de los carbones activados obtenidos detallados en el **capítulo 4.3** son:
 - Evaluar la capacidad de captura de CO₂, CH₄ y H₂ a altas presiones de los materiales adsorbentes obtenidos para una posible aplicación industrial a las corrientes de pre-combustión en centrales térmicas así como su posible uso en la purificación de combustibles fósiles como el CH₄.
 - Evaluar la eficiencia de los carbones activados obtenidos para la retención de mercurio gaseoso en condiciones análogas a las que se encontrarían en un proceso de oxi-combustión en una central térmica.

La Figura 2.1. engloba las principales vías de aprovechamiento de este residuo industrial estudiadas en el presente trabajo.

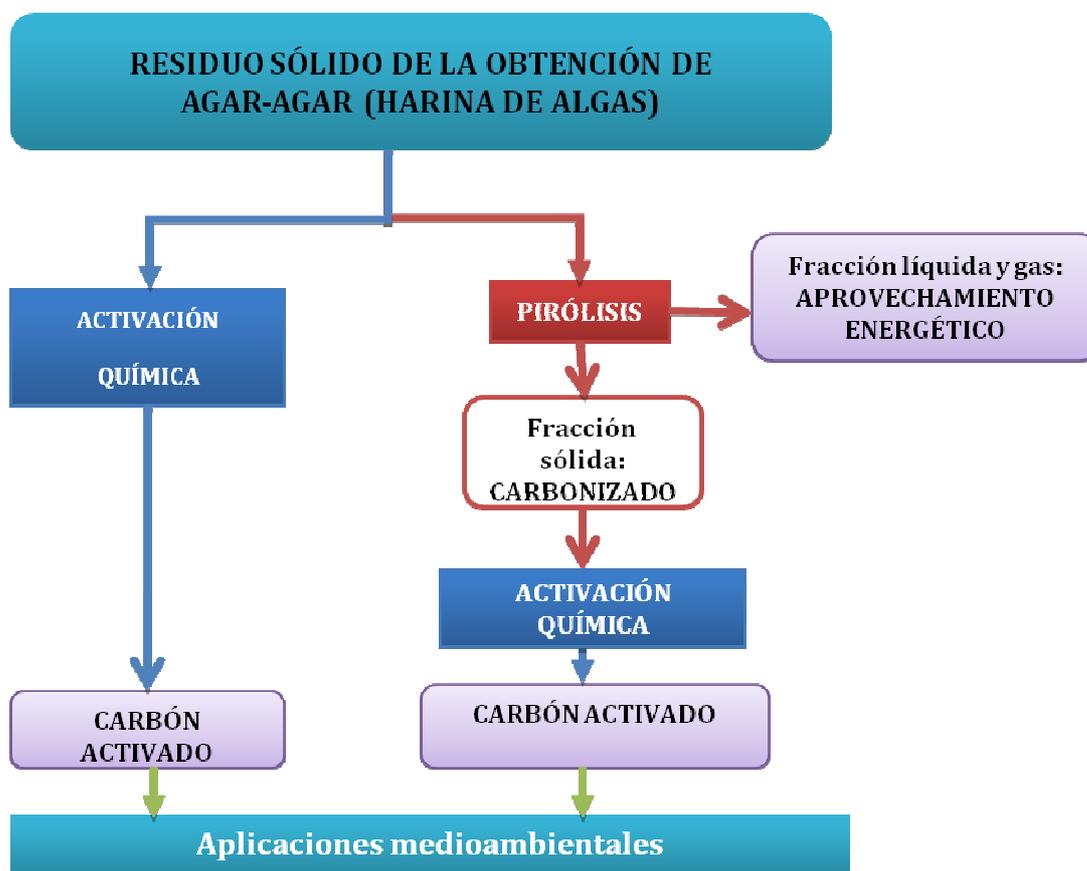


Figura 2.1. Vías de aprovechamiento del residuo sólido “Harina de Algas”

2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

La presente memoria de Tesis Doctoral se presenta como un compendio de publicaciones donde se detallan los resultados más importantes obtenidos y que derivan de los objetivos mencionados en el apartado 2.1. La memoria está formada por 5 publicaciones distribuidas en tres bloques o apartados de diferente temática enmarcados dentro del capítulo 4 de “Resultados”. En la Tabla 2.1 se indican las revistas en las que se han publicado los diferentes trabajos, especificando el apartado de la memoria en el que se incluyen, así como los índices de impacto de las revistas.

Tabla 2.1. Revistas e índices de impacto que recogen las publicaciones incluidas en la memoria

Apartado	Publicación	Revista	Índice de impacto (2013)
4.1. Pirólisis de Harina de Algas	Artículo I: "Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar-Agar"	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	2,560
	Artículo II: Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects for bio-fuel production	Bioresource Technology	4,750
4.2. Preparación y caracterización de carbones activados	Artículo III: KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry	Fuel Processing Technology	2,816
4.3. Aplicación de carbones activados en contaminantes gaseosos	Artículo IV: Sustainable activated carbons of macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects as adsorbent for gas storage at high pressures	Chemical Engineering Journal	3,473
	Artículo V: Novel sorbents from a macroalgae waste from the Agar-Agar industry for mercury retention: Impact of gases from oxy-fuel technology	Environmental Science & Technology	5,257

La estructura de dicha memoria de tesis está formada por 5 capítulos que se resumen a continuación:

- **Capítulo 1: Introducción.** En este capítulo se hace una revisión del panorama energético de la biomasa, y más concretamente de las algas, por ser la materia prima del residuo utilizado en esta investigación. Por otro lado, se abordan los procesos de conversión de este residuo mediante

pirólisis y activación química para obtener productos de alto valor añadido como son los aceites, gases pirolíticos y los carbones activados.

- **Capítulo 2: Objetivos y Planteamiento de la tesis.** Se describen los objetivos planteados en esta investigación y la estructura de la memoria de Tesis Doctoral.
- **Capítulo 3: Materiales y Métodos.** Se exponen los materiales evaluados y las técnicas experimentales utilizadas para la investigación que conforma esta Tesis Doctoral.
- **Capítulo 4: Resultados.** Este capítulo comprende tres bloques con temáticas diferentes:
 - El primer bloque es el relacionado con el aprovechamiento energético del residuo utilizado en esta investigación mediante el proceso de pirólisis. Este bloque lo conforman los artículos I y II de la presente memoria.
 - El segundo bloque es el relacionado con la preparación y caracterización de carbones activados Este bloque lo conforma el artículo III.
 - El tercer y último bloque es el relacionado con la aplicación de los carbones activados obtenidos para la captura de CO₂, CH₄ e H₂ a altas presiones y para la retención de mercurio en condiciones de oxi-combustión de las centrales térmicas. Este bloque lo conforman los artículos IV y V.
- **Capítulo V: Conclusiones.** Este capítulo recoge las conclusiones generales derivadas del presente trabajo de investigación.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

“Siempre he concedido gran importancia a la forma en que se diseña y se realiza un experimento... El experimento debería diseñarse para abrir tantas ventanas como sea posible a lo imprevisto”

Frédéric Joliot-Curie



3.1. RESIDUO: HARINA DE ALGAS

3.1.1. Proceso de obtención industrial de obtención de Agar-Agar

Como se ha explicado previamente en el apartado 1.3. “Industria del Agar-Agar” de esta memoria de tesis, los residuos sólidos de la obtención de Agar-Agar proceden de la empresa **Industrias Roko, S.A.** ubicada en Llanera (Asturias). Esta empresa



posee una alta capacidad de producción que ha sido doblada en la última década, convirtiéndola en uno de los mayores productores de Agar-Agar a nivel mundial. La materia prima utilizada es el alga “*Gelidium Sesquipedae*”, recogida fundamentalmente en la Costa Cantábrica del norte de España y que está considerada como una de las mejores materias primas para la obtención de Agar-Agar de alta pureza.

La generación actual de este residuo “Harina de algas” es de aproximadamente 2000-2400 Kg/día y el destino principal es como abono y forraje para fincas o en el peor de los casos su disposición en vertederos. Es por ello, que un aprovechamiento integral de este residuo con fines energéticos y medioambientales resulta muy conveniente al realizarse una gestión eficaz de un residuo que no tiene una salida sostenible.

El esquema de obtención industrial de Agar-Agar incidiendo en la formación del residuo “Harina de algas” se muestra en la Figura 3.1.

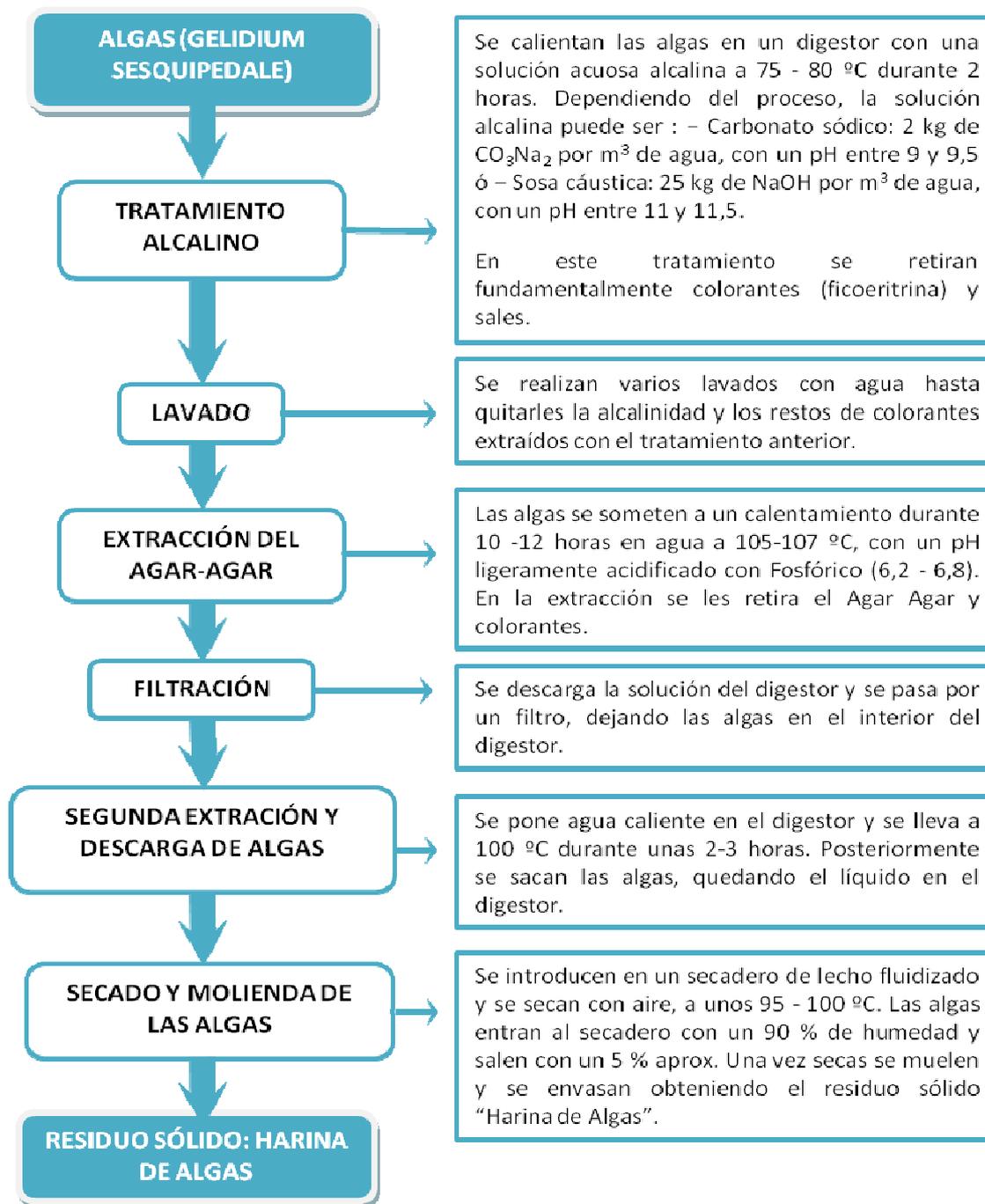


Figura 3.1. Proceso de obtención industrial de Agar-Agar y formación del residuo sólido Harina de algas

3.1.2. Toma y preparación de muestra

La toma de muestra de este residuo de Harina de algas se realizó durante un mes por personal de la empresa, con la finalidad de garantizar su representatividad durante el periodo de muestreo y siguiendo procedimientos normalizados. La preparación de la muestra a escala de laboratorio implicó la homogeneización y desmuestra de una cantidad representativa del total para llevar a cabo su caracterización.

Inicialmente, se llevó a cabo una partición de la muestra total mediante división por cono y cuarteo. Este procedimiento consiste en preparar un cono con la muestra que se desea dividir, aplastar la zona superior del cono y dividir en cuatro partes iguales. De las cuatro partes, se descartan tres y se recoge una de ellas. La Figura 3.2. muestra el procedimiento de división por cono y cuarteo.

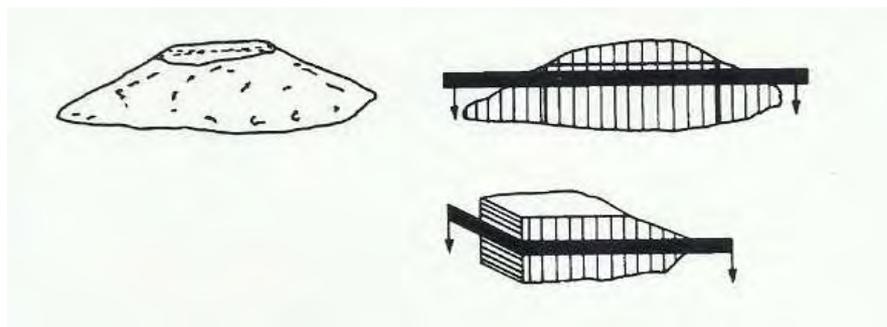


Figura 3.2. División por cono de la muestra original.

Las porciones seleccionadas se mezclan, y la muestra así formada se sigue dividiendo mediante esta técnica y posteriormente con la ayuda de divisores de tabiques o “rifles”. Estos rifles están formados por un juego de tabiques verticales, paralelos y equidistantes sobre los que se descarga la muestra a dividir uniformemente distribuida. Las salidas de dos espacios libres adyacentes dirigen el material a receptores diferentes, separando la muestra en dos sub-muestras y siendo ambas representativas de la muestra original (Figura 3.3).

Una vez separado en el rifle se obtiene una muestra final de aproximadamente 2kg.

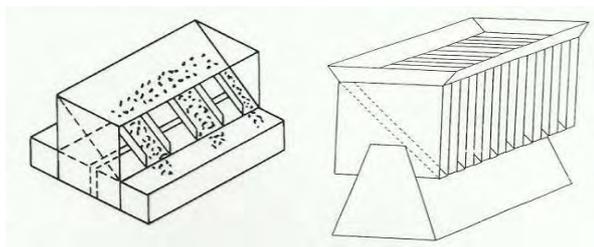


Figura 3.3. Divisor de tabiques paralelos o “rifle”.

3.2. PIRÓLISIS DE LA HARINA DE ALGAS

3.2.1. Dispositivo experimental

El proceso de pirólisis ha tenido lugar en dos dispositivos de calentamiento diferentes: un horno eléctrico tubular convencional y un horno microondas. De forma esquemática, el dispositivo experimental utilizado para la pirólisis incluye un horno donde se introducen los residuos sólidos de la obtención de Agar-Agar, el control de entrada de gases y los dispositivos de captura de las fases condensable y gaseosa.

Horno eléctrico convencional

El dispositivo de calentamiento utilizado es 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 N_2 fue controlado mediante medidores de flujo másicos. (Figura 3.4).

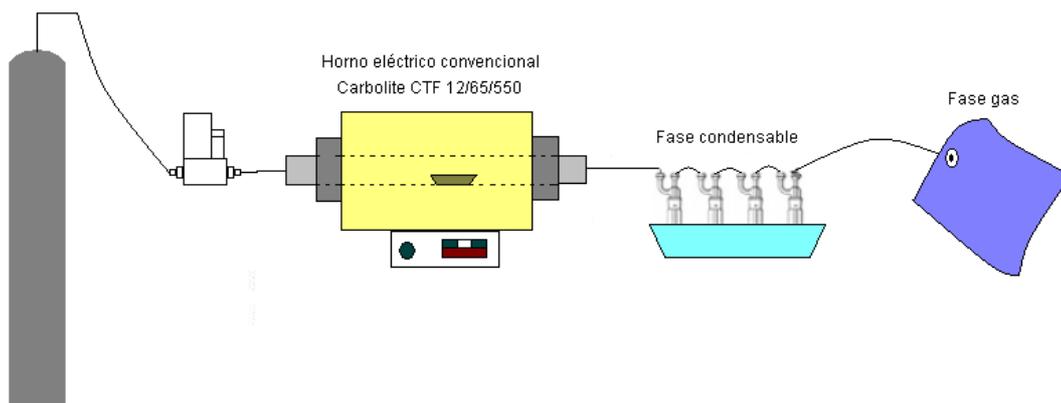


Figura 3.4. Dispositivo experimental para la pirólisis en horno convencional

El calentamiento y enfriamiento graduado y regulado del horno se consigue mediante el microprocesador PID, el cual también garantiza la mínima repercusión de un posible choque térmico. Está dotado de una resistencia, que está bobinada alrededor de la parte externa del tubo de trabajo de cerámica y de esta manera, forma parte integral de la misma resistencia. Además el termopar se encuentra en una posición protegida entre la parte externa del tubo de trabajo y la resistencia, permitiendo el pleno uso de todo el diámetro del tubo y protegiendo el termopar de posibles daños mecánicos. La Figura 3.5 refleja una imagen del horno eléctrico convencional utilizado en este trabajo.



Figura 3.5. Horno Carbolite 15/65/550

Horno microondas

En el horno microondas utilizado la propagación de las ondas electromagnéticas se lleva a cabo en un único modo de resonancia, y se habla entonces de microondas unimodo, cuya principal ventaja es el control más preciso de la potencia y, por consiguiente de la temperatura.

La Figura 3.6 muestra el dispositivo experimental para la pirólisis en horno microondas.

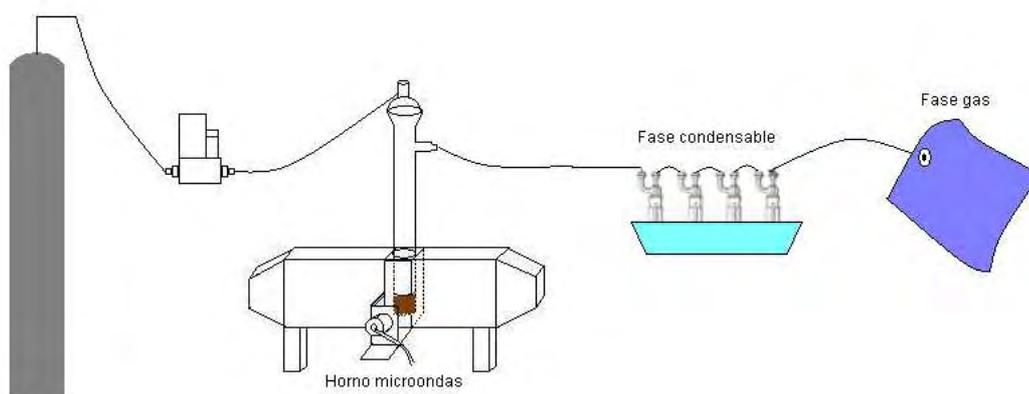


Figura 3.6. Dispositivo experimental para la pirólisis en microondas

El horno microondas está formado principalmente por los siguientes elementos:

- **Un magnetrón**, que transforma la energía eléctrica suministrada por un transformador de alto voltaje en energía electromagnética en forma de microondas a la frecuencia deseada. Se define como un “oscilador de campos cruzados”, cuyo funcionamiento está basado en el movimiento de electrones bajo la influencia de campos eléctricos y magnéticos combinados.
- **Una guía de ondas**, que es el elemento fundamental de transmisión de microondas desde el generador hasta la cavidad donde se encuentra la muestra. La guía rectangular está compuesta de paredes perfectamente conductoras y, por tanto, no tiene pérdidas. Como consecuencia, la propagación de las ondas en el interior se produce por reflexiones múltiples sobre las paredes, y su trayectoria es en zigzag.

- **Un detector coaxial**, que se encarga de verificar las señales de las microondas. En este caso, se dispone de un detector que mide la potencia reflejada y otro la transmitida.
- **Varios tornillos sintonizadores** que permiten ubicar el patrón de ondas dentro de la guía de manera que se optimice la energía que se suministra al sistema, reduciendo las reflexiones de tipo aleatorio que pudieran dañar el magnetrón.
- **Un aplicador o cavidad resonante**, donde se sitúa la carga a calentar, es decir, donde llegan las microondas. Presenta un orificio donde se introduce el reactor y otro en un lateral correspondiente a la posición del pirómetro óptico. Una vez que las microondas llegan a la muestra, pueden darse varias situaciones: que sean absorbidas por el material, lo que contribuye a un aumento de su temperatura, que atraviesen la muestra sin ser absorbidas, o que se reflejen cambiando su trayectoria en sentido contrario al que avanzaban. En estos dos últimos casos, la fracción no absorbida llega a los detectores, para cuantificarla y expresarla en porcentaje de potencia transmitida o reflejada, según el caso.
- **Un pirómetro óptico**. Es un instrumento que contrasta la radiación térmica de la carga con la proveniente de una fuente interna, para lograr una medida de la temperatura. Se mide la intensidad de la radiación que proviene de la muestra objetivo para un intervalo concreto de longitudes de onda. Entre los factores a tener en cuenta para que la medición sea fiable, destaca el que el reactor utilizado sea transparente a las microondas, que durante el tiempo de medida la pared del reactor no se ennegrezca y un adecuado ajuste de la emisividad de la muestra.

La Figura 3.7 muestra una imagen del horno microondas y del dispositivo experimental utilizado:

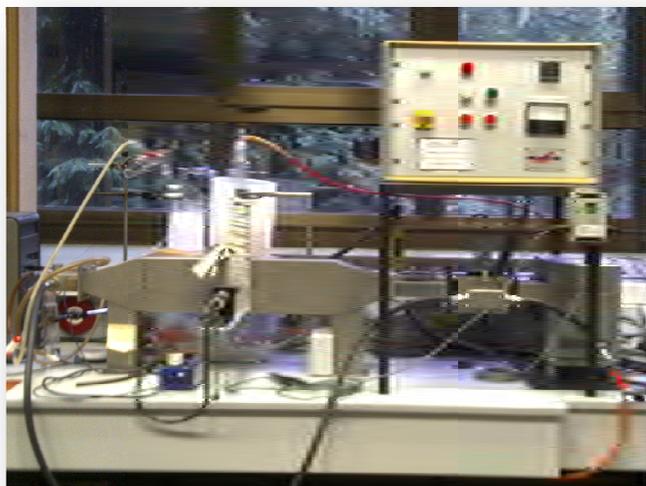


Figura 3.7. Horno microondas unimodo

Dispositivo de captura de la fracción condensable y gaseosa

El sistema de captación de la fracción condensable y gaseosa de la pirólisis de los residuos sólidos de la obtención de Agar-Agar, es similar tanto en el caso del horno eléctrico convencional como en el del horno microondas unimodo (Figura 3.8).

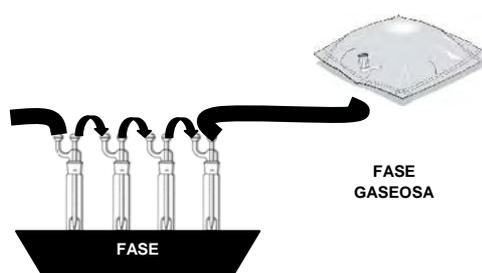


Figura 3.8. Sistema de captación de las fracciones condensables y gaseosa del proceso de pirólisis.

La fracción líquida se condensa en los serpentines colocados en un baño de hielo a la salida del horno, mientras que el gas libre de humedad gracias a su paso por un desecante previo, se recoge a la salida de estos refrigeradores en bolsas de Tedlar.

3.2.2. Método de calentamiento: convencional y microondas

Se sabe que la transmisión de calor en un horno eléctrico convencional viene dada principalmente por conducción y por convección. El calentamiento del material dentro del horno vendría dado, por tanto, por el calentamiento del gas y de las paredes de la forma que se observa en la Figura 3.9:

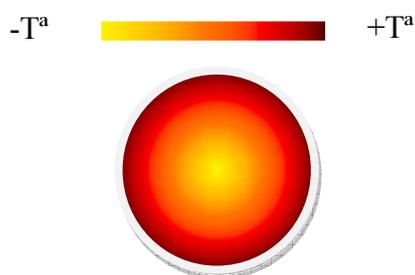


Figura 3.9. Calentamiento convencional

Cuando un material es sometido a radiación microondas, la forma de calentamiento es diferente. Las microondas son una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias que abarca desde los 300 MHz hasta los 30 GHz, con longitudes de onda que van desde 1m hasta 1mm (Levine, 1994). La forma de transmisión de calor en este caso es principalmente por radiación, por tanto, no depende de la transmisión por conducción y convección sino que dicha radiación incide directamente sobre el material (Figura 3.10).

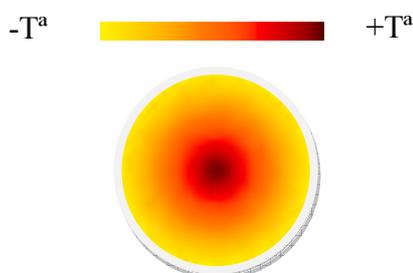


Figura 3.10. Calentamiento por radiación microondas

Al considerar que el material se calienta de manera aislada, no podría decirse que existe un gradiente de temperatura en su interior, puesto que la energía microondas se aplica directamente a todo el volumen considerado. Sin embargo, con materiales carbonosos pueden llegar a aparecer arcos eléctricos o microplasmas que originan puntos calientes, y por lo tanto, microgradientes de temperatura. (Domínguez et al., 2007).

3.2.3. Procedimiento experimental

Horno eléctrico convencional

Pirólisis sin captura de fase condensable y gaseosa

Con objeto de optimizar las variables del proceso de pirólisis para su consecuente aprovechamiento energético así como para obtener un material carbonizado con un rendimiento adecuado pero también con buenas propiedades como precursor de carbones activados, se ha realizado una serie de experiencias de pirólisis sin captura de fase condensable y gaseosa. Las condiciones estudiadas se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones del proceso de pirólisis en horno eléctrico convencional

Variables del proceso	
Temperatura de pirólisis (°C)	600,750,900
Tiempo de recocido (min)	30,60,90
Rampa de calentamiento (°C/min)	5,10,15
Flujo de nitrógeno (ml/min)	150,250,500

De la muestra total ya homegenizada tal y como se ha explicado en el apartado “**3.1.2. Preparación de muestras**”, se pesan aproximadamente 30 gramos de Harina de algas sobre una navecilla de alúmina Alsint, para su proceso de carbonización o pirólisis y se introducen en el horno eléctrico convencional. Se inertiza la cámara de reacción haciendo pasar un flujo elevado de nitrógeno durante media hora. Se seleccionan las condiciones de operación en el controlador

PID y comienza el proceso de pirólisis. Una vez que finaliza la carbonización, se recoge la navicilla y se pesa para determinar el rendimiento de la fracción sólida.

En base a los resultados de rendimiento y porcentaje de carbono que se obtienen, se selecciona una temperatura de **750°C**, tiempo de calentamiento de **60 min**, rampa de calentamiento de **5°C/min** y flujo de nitrógeno **150 ml/min** para la pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa.

Pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa

Para el proceso de pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa se utilizó un reactor de cuarzo, tres condensadores de vidrio y una bolsa Tedlar de 12 L. Se pesan todas las partes del reactor y se introducen aproximadamente 5 gramos de muestra sobre una navicilla de alúmina recocida Alsint en el interior del reactor.

Tras el proceso de pirólisis, se recoge el residuo carbonoso y se pesan de nuevo todas las partes del reactor y condensadores para determinar el rendimiento de las fracciones. El rendimiento de la fase gaseosa se determina por diferencia. La fracción líquida se disuelve en diclorometano para poder ser manipulada, ya que la mayoría queda adherida a las paredes del reactor, y condensadores. Se separa la fase orgánica y la acuosa de la fracción condensada. La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro y se filtra para obtener una muestra final adecuada para el análisis elemental y poder calorífico, así como su posterior estudio por CG-MS. La fase gaseosa se analiza por cromatografía de gases, obteniendo una composición promedio de los gases mayoritarios y su poder calorífico.

Horno microondas

Tras las experiencias previas con el horno eléctrico convencional y con objeto de poder realizar un estudio comparativo se seleccionan las mismas condiciones de pirólisis para el horno microondas que las seleccionadas para el

horno eléctrico convencional: temperatura de 750°C, tiempo de calentamiento de 60 min, rampa de calentamiento de 5°C/min.

Dado que la Harina de algas no es buen receptor de ondas microondas (transmite la radiación microondas) fue necesario añadir un captador, carbonizado obtenido del horno convencional, para que se iniciase el proceso de pirólisis. Para ello, se mezclan 6 gramos de Harina de algas con 6 gramos de captador y se introducen en el reactor de cuarzo.

La temperatura de pirólisis se mide mediante el pirómetro óptico. Para un correcto uso es necesario calibrarlo previamente con objeto de determinar la emisividad del material a pirolizar a la temperatura de trabajo. El procedimiento seguido consiste en calentar el carbonizado de la Harina de algas y, a continuación, medir la temperatura usando un termopar tipo K simultáneamente que el pirómetro óptico. De esta manera, el valor de emisividad del pirómetro se va ajustado hasta que ambas mediciones coincidan (Menéndez et al., 1999).

Tras la pirólisis se recogen las fracciones sólida, líquida y gaseosa de manera análoga a la pirólisis convencional.

3.3. MÉTODO DE OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS. ACTIVACIÓN QUÍMICA

El proceso de activación química para esta investigación se llevó a cabo con dos tipos de precursores, la Harina de algas y su carbonizado, utilizando dos tipos de agentes activantes: KOH y K₂CO₃.

3.3.1. Dispositivo experimental: Horno convencional y Horno microondas

Horno convencional

El prototipo de horno eléctrico utilizado para la activación es el mismo que se utilizó para los experimentos de pirólisis sin captura de fase condensable y gaseosa descrito en el apartado “3.2.1. Dispositivo experimental”.

Horno microondas

La Figura 3.11 muestra el dispositivo experimental utilizado en el proceso de activación con radiación microondas.

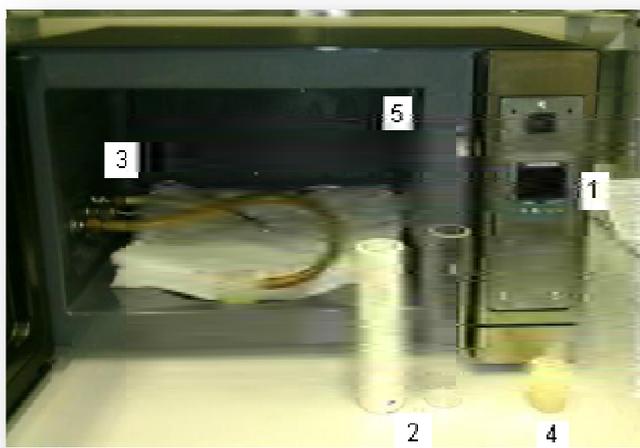


Figura 3.11. Dispositivo experimental para la activación en microondas

El dispositivo se basa en un horno microondas multimodo que opera a una frecuencia de 2450 MHz y que consta de los siguientes componentes:

- 1) Controlador PDI para el monitoreo y control de la temperatura del experimento
- 2) Reactor de cuarzo o alúmina donde se dispone el precursor
- 3) Termopar para medir la temperatura durante el proceso de activación
- 4) Tapones o cierres del reactor para que pueda tener lugar la inertización con nitrógeno.

5) Distribuidor de ondas microondas.

La muestra se introduce en el reactor de cuarzo (2), se cierra con los tapones de silicona (3) y se inertiza con un flujo de nitrógeno, regulado por un medidor de flujo másico. Posteriormente se enciende el dispositivo de generación de microondas para que comience la activación. Mediante el controlador PID (1) se puede controlar la temperatura ajustando la rampa de calentamiento que se desee.

La Figura 3.12 muestra una imagen del horno microondas en funcionamiento donde se aprecia la aparición de los microplasmas mencionados en el **apartado 3.2.2.**



Figura 3.12. Horno multimodo microondas

3.3.2. Procedimiento experimental

Tanto si se trata de la activación en el horno convencional como en el horno microondas en la preparación de carbones activados se ha seguido el mismo procedimiento: Se mezclan físicamente el precursor (Harina de algas o su carbonizado) con el agente activante (KOH o K_2CO_3) en la proporción que se desee, esto tiene que hacerse en el menor tiempo posible para evitar procesos de hidratación y carbonatación. En el caso de la activación convencional, dicha mezcla se deposita en una navecilla de alúmina recocida altamente resistente a la

corrosión (dado que se trabaja con hidróxidos alcalinos como el KOH) y se introduce en el tubo horizontal cerámico que se encuentra instalado dentro del horno. En el caso de la activación con microondas, la mezcla se introduce directamente en el reactor de cuarzo. En ambos casos se inertiza con un flujo de N₂ establecido durante 30 minutos y al cabo de ese tiempo se inicia la experiencia programada en el horno.

Las condiciones de activación estudiadas en ambos dispositivos de calentamiento se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de activación convencional y microondas

Condiciones de activación	Horno Convencional	Horno microondas
Masa del precursor (g)	15	3
Agentes activantes	KOH// K ₂ CO ₃	KOH// K ₂ CO ₃
Relación másica agente activante/precursor	0.5:1 // 1:1	0.5:1 // 1:1
Rampa de calentamiento (°C/min)	5	20
Flujo de nitrógeno (ml/min)	150	100
Tiempo de activación (min)	60	30

Tras el tratamiento termoquímico se obtienen materiales con una textura porosa no efectiva ya que se encuentra bloqueada por los posibles productos de la activación, como restos de los agentes inorgánicos empleados y otros. Es por ello que la etapa de eliminación de estos productos mediante un lavado con ácido y agua, es crucial en el desarrollo de la porosidad, y por tanto, de las posibles aplicaciones finales que se dé a estos materiales.

El procedimiento de lavado con ácido de los materiales activados es el siguiente: la muestra sólida se dispone en tubos de centrífuga con 30 ml de HCl 5M (Figura 3.13); posteriormente se mezcla durante 10 minutos en un agitador rotativo Stuart Sb3 y a continuación se centrifuga 15 minutos a 3500 rpm en una centrífuga de Thermo Electron Corporation (Heraeus Labofuge 400), quedando así el sólido separado de la fase líquida. Tras este primer lavado con ácido, se repite el mismo proceso con sucesivos aclarados de 30 ml de agua mediante un dosificador

volumétrico Opus Hirschmann (Figura 3.14), hasta que el pH de las aguas de lavado se aproxime a la neutralidad.



Figura 3.13. Adición de HCl 5M para el lavado de la muestra.

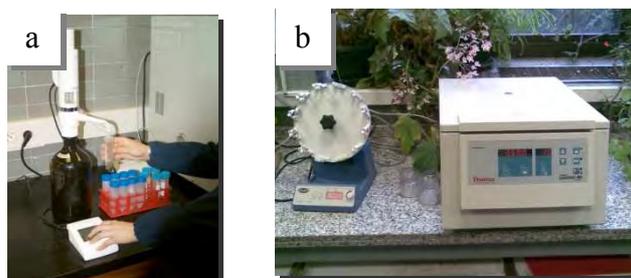


Figura 3.14. a) Dispensador volumétrico **b)** Mezclador y centrifuga usadas en la etapa de lavado.

Completados los lavados con agua y con posterioridad al último centrifugado, el sólido separado se seca, en una primera etapa, dentro del mismo tubo en una estufa a 105 °C durante 12 horas; posteriormente en una segunda etapa de secado se lleva a una estufa de vacío calentando a 85 °C durante 8 horas. La Figura 3.15 muestra una imagen de la estufa de vacío utilizada para la segunda etapa de secado.



Figura 3.15. Estufa de vacío para el secado final de las muestras.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.4.1. Análisis inmediato, elemental y poder calorífico

El Análisis Inmediato y Elemental es una técnica analítica normalizada que consiste en la determinación de las cenizas, la humedad y la materia volátil (análisis inmediato) y la determinación del contenido en Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre total (análisis elemental). El conjunto de estos análisis sigue las Normas UNE establecidas.

Por otro lado, el poder calorífico de un combustible es la cantidad de energía que se produce en la combustión completa de una unidad de masa o de volumen. El poder calorífico depende de las características químicas del combustible y se clasifica como superior (PCS) e inferior (PCI). El poder calorífico superior tiene en cuenta el calor que proviene de la condensación del vapor de agua presente en los productos de combustión mientras que el poder calorífico inferior no tiene en cuenta ese calor (YPF, 2004).

Dispositivo y procedimiento

En este trabajo, el contenido en cenizas se determinó calentando la muestra en una mufla a 815°C durante 1 hora en presencia de oxígeno siguiendo la Norma UNE 32004. La determinación de la humedad consistió en el cálculo de la pérdida de peso en estufa a 105 °C durante 1 hora (Norma UNE 32002).

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras (precursores, carbones activados y fracciones líquidas y sólidas procedentes del proceso de pirólisis) se llevó a cabo en un equipo automático LECO CHN-2000 o en el analizador LECO CHNS-932 en el caso de que se realizara un microanálisis (técnica analítica en la que se utilizan pequeñas cantidades de muestra, en torno a 1 mg). El sistema dispone de un horno donde tiene lugar la combustión de la muestra en atmósfera de oxígeno a 950°C. Una parte alícuota de los gases de combustión (CO₂, H₂O y NO_x) se arrastran con helio y se hacen pasar en primer lugar por un detector de IR sólo sensible a las moléculas de H₂O, a continuación por otro detector de IR sólo sensible a las moléculas de CO₂ y finalmente la corriente de gas se hace pasar por un detector de conductividad térmica capaz de detectar el nitrógeno previa reducción de los NO_x a N₂.

La determinación del contenido en azufre se llevó a cabo en un equipo automático LECO Sulphur Determination S-144-DR con una temperatura máxima de trabajo de 1.500°C y donde tiene lugar la combustión de la muestra a 1.350°C en corriente de oxígeno; es necesaria una temperatura tan elevada que asegure la combustión del azufre en todas sus formas presentes en las muestras así como la descomposición de ciertas especies como los sulfatos. Los gases de combustión se arrastran con oxígeno que actúa también de gas portador y se hacen pasar por un detector de IR selectivo que cuantifica el contenido de SO₂.

Para la determinación del poder calorífico se utilizó un calorímetro adiabático IKA C4000. La Figura 3.16 muestra los equipos utilizados para el análisis elemental así como para la determinación del poder calorífico superior e inferior.



Figura 3.16. Equipos automáticos LECO CHN-2000 (a), LECO S-144DR (b) y IKA C400(c).

3.4.2. Obtención de cenizas a baja temperatura (LTA)

La obtención de las cenizas a 815°C altera la composición original de la materia mineral, quedando prácticamente todos los elementos en forma de óxidos, por tanto, no es posible obtener la composición original de la materia mineral a partir de estas cenizas a altas temperaturas. Como alternativa a esto, la obtención de cenizas a baja temperatura (LTA) permite mediante técnicas como la difracción de rayos X identificar las especies minerales presentes en el material inicial no alterada.

Dispositivo y procedimiento

Para la determinación de cenizas a baja temperatura (LTA) se ha utilizado un reactor modelo 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. Para ello se oxida la materia orgánica (carbonosa) a baja temperatura (hasta 150°C) en un plasma de oxígeno, generado por radiofrecuencias (13.56 MHz). Se sometieron a este tratamiento aproximadamente 0.8 g de muestra, por duplicado en placas Petri de vidrio durante periodos de 2 horas, después de los cuales la muestra se mueve con el fin de exponer la mayor superficie posible a la acción del plasma. Este proceso se repite hasta conseguir llegar a un peso constante de la muestra. Una vez obtenida la materia mineral, ésta será estudiada mediante difracción de rayos X. La Figura 3.17 muestra una imagen del equipo EMITECH K1050X.



Figura 3.17. Equipo EMITECH K1050X

3.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Termogravimetría (TGA, *thermogravimetry analysis*) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. Los resultados se representan además mediante el método derivativo correspondiente (curva DTG, *derivate thermogravimetry*) donde se muestra la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura (dm/dT). Entre sus aplicaciones están la caracterización de la estabilidad térmica de un material, la determinación de la estequiometría de una reacción o estudios cinéticos de sus transformaciones.

La termobalanza es el instrumento que se utiliza para el análisis termogravimétrico y permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura o tiempo. La mayoría de las termobalanzas comerciales modernas constan de una balanza analítica sensible o electrobalanza, un horno que permite calentar la muestra según un programa de temperatura determinado, un sistema de entrada de gases tanto para inertizar partes de la termobalanza como para su utilización con la muestra de trabajo y un procesador para el control del instrumento, adquisición y visualización de datos.

La muestra se coloca dentro de una navecilla o crisol, que se sitúa en contacto o próximo a un sensor que detectará la temperatura y sus cambios a lo largo del experimento. Las navecillas o crisoles pueden ser de distinta geometría,

tamaño y composición según la muestra a analizar, siendo los más comunes de alúmina o platino. La muestra se coloca dentro de un horno donde se introducen los gases adecuados para la experiencia que se trata de llevar a cabo. La temperatura del horno es controlada y programada por un controlador de temperatura del que dispone el equipo y establece el operador. La termobalanza registrará las variaciones de masa que se produzcan en la muestra por efecto del calentamiento así como del gas que se introduce. Los datos recogidos por el sensor de temperatura y la información sobre la variación de masa son procesados por el sistema (Alonso et al., 2010).

Existen diversos factores que influyen en los experimentos termogravimétricos, que se pueden dividir en instrumentales y en aquellos debidos a las características de la propia muestra sometida a estudio. Dentro del primer grupo, algunas de las variables a tener en cuenta son la velocidad de calentamiento del horno, el flujo y tipos de gases empleado, la geometría y composición de la navicilla de la muestra, etc., muchas de las cuales son constante cuando los experimentos se realizan en la misma termobalanza. En el segundo grupo se incluyen variables tales como la naturaleza y cantidad de muestra, tamaño de partícula, grado de empaquetamiento de la muestra y difusividad de los gases que se desprenden a través de la muestra, conductividad térmica, etc.

Dispositivo y procedimiento

La Tabla 3.3 muestra las condiciones de operación utilizadas en este trabajo para el análisis termogravimétrico haciendo uso de las termobalanzas TA INSTRUMENTS modelos SDT-Q600 y TGA-Q5000 que se muestran en la Figura 3.18. La cantidad de muestra utilizada está en el rango de 10-20 mg.

Tabla 3.3. Condiciones de operación en el análisis termogravimétrico.

Modelo de termobalanza	Flujo (ml/ min)	Gas	Rampa de Temperatura (°C/min)	Navecilla
SDT-Q600	100 ó 25	N ₂ (pirólisis)	10	Alúmina
		Aire (oxidación)		
TGA-Q5000	10 (cabeza de la balanza)	N ₂ (pirólisis)	10	Platino HT
	90 ó 25 (en la muestra)	Aire (oxidación)		

**Figura 3.18.** Termobalanzas empleadas. **a)** TGA-Q5000 y **b)** SDT-Q600

3.4.4. Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de las especies cristalinas que componen la materia mineral del residuo sólido de macroalga se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina y se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Atkins, 2005).

Existen tres métodos en la producción de difracción de rayos X siendo el método de polvo cristalino uno de los más importantes en la identificación de fases cristalinas. La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas está recogidos en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los recogidos en la base de datos.

Dispositivo y procedimiento

En este trabajo, las cenizas del residuo de macroalga (Harina de algas) obtenidas a baja temperatura han sido caracterizada mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino, utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance, con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ equipado con monocromador de grafito y patrón interno de silicio en polvo. Está equipado además con un espejo goebel, con una configuración de θ - 2θ y radiación de haz paralelo.

La Tabla 3.4 muestra los diferentes parámetros utilizados para la técnica y la Figura 3.19 muestra una imagen del equipo utilizado.

Tabla 3.4. Parámetros de medida usados en el análisis por DRX de la muestra

Parámetro	Valor
Intensidad	40 mA
Voltaje	40kV
Tamaño de paso	0,02 °
Tiempo de paso	3 s
Posición Inicial	5 °
Posición final	75 °
Detector	Centelleo



Figura 3.19. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance

3.4.5. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X de alta energía. Esa radiación incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra (Skoog et al., 2008).

Dispositivo y procedimiento

El equipo utilizado en este trabajo es un Espectrómetro 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 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) en una proporción 12:1 de cenizas (calcinadas a 1000 °C). Esta 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. La Figura 3.20 muestra una imagen del dispositivo utilizado.



Figura 3.20. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Siemens SRS 3000.

3.4.6. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas: por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de Argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado excitado. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados (Thomas, 2013).

Dispositivo y procedimiento

La muestra analizada para este trabajo (cenizas obtenidas en una estufa a 815 °C del residuo industrial de macroalga) se digiere en un horno microondas MILESTONE modelo ETHOS 1, con una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico en proporción 1:3 (agua regia). El programa utilizado consiste en varios pasos de tiempo y potencia (máx. 600w) con una duración de 35 minutos en total. Terminado el programa, la muestra se enfría por debajo de la temperatura ambiente en un baño de agua.

La determinación de los elementos se lleva a cabo por ICP-MASAS en un equipo Agilent modelo 7700x. Se diluye la muestra y mediante el método de calibración externa comprendido entre 0 y 1000 ppb con patrón interno (Sc) y la celda de colisión de He (para eliminar las posibles interferencias de matriz) se cuantifican los elementos. La Figura 3.21 muestra el equipo que se utilizó para el análisis de la muestra mediante ICP-MASAS.



Figura 3.21. Equipo 7700x Agilent para el análisis por ICP-MASAS

3.4.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Se barre la superficie del sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de alta energía. De este haz primario, una parte experimenta un choque elástico con la muestra y rebota (electrones retrodispersados). Otra parte arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) y proporciona información sobre su topografía. Además, dependiendo de la muestra, es posible obtener imágenes con una resolución máxima de 3-5 nm. Para la preparación de las muestras la mayoría de equipos de SEM sólo requieren que los materiales sean conductores. En el caso de que no lo sea, la muestra se recubre con una fina capa metálica para aumentar su conductividad eléctrica (Echlin, 2009).

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos: disponen de un cañón que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada y de lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. Además dispone de un sistema de vacío para que los electrones no puedan ser desviados por las moléculas del aire. Por último, cuentan con un sistema que registra la imagen que producen los electrones.

Dispositivo y procedimiento

En este trabajo el equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Quanta FEG 650. Dispone de un detector S/TEM y lleva acoplado un analizador de energía dispersiva de Rayos X (Ametek-EDAX. Detector: Apollo X) tal y como se muestra en la Figura 3.22.



Figura 3.22. Equipo Quanta FEG 650 con detector EDX

3.4.8. Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica desarrollada hace cinco décadas y se utilizaba anteriormente para separar compuestos volátiles que no se descompusieran al calentarse. En la actualidad la técnica se ha extendido a la separación de aquellos polímeros que al calentarse se descomponen en monómeros volátiles.

Las principales aplicaciones de la cromatografía de gases derivan en el análisis de mezclas complejas de hidrocarburos, pesticidas, productos vegetales, drogas, solventes de uso industriales, contaminantes ambientales, saborizantes empleados en alimentos, fragancias en la industria del perfume y sustancias inflamables causantes de incendios (Quirós, 2006).

En cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica, por ello, la muestra debe ser volátil y térmicamente estable.

La elución se produce por el flujo de un gas inerte, como He, N₂, H₂, aunque de acuerdo con el tipo de detector es necesario emplear gases específicos.

Existen dos tipos de técnicas disponibles: **cromatografía de gas-sólido (CGS)** y **cromatografía de gas-líquido (CGL)**, (Quirós, 2006).

- **CGL:** es la técnica más usada en gases. Como fase estacionara se utiliza un líquido inmovilizado sobre un soporte sólido inerte, que debe ser estable, no volátil a las temperaturas empleadas en el análisis, y de naturaleza similiar a las muestras que se desea separar en ella. Fue la técnica utilizada para los gases obtenidos en el proceso de pirólisis de esta investigación.
- **CGS:** se trata de una técnica limitada a moléculas polares, donde la fase estacionaria es un sólido sobre el que se retienen los analitos por adsorción física. Dado que la retención de las moléculas activas o polares no es permanente se presentan colas. Fue la técnica utilizada para los aceites obtenidos del proceso de pirólisis de este trabajo.

Es habitual, como es el caso de los aceites del proceso de pirolisis estudiados en esta investigación, que el cromatógrafo de gases se una con un espectrómetro de masas. Se trata de una combinación muy frecuente para el análisis de mezclas en los laboratorios modernos; el espectrómetro de masas, en conjunto, funciona como detector del cromatógrafo de gases. Los componentes de la mezcla, según son separados por el cromatógrafo, pasan al espectrómetro, donde son analizados secuencialmente. En algunos casos es necesaria una válvula intermedia que reduzca el caudal de gases salientes del cromatógrafo, si es excesivo para el espectrómetro. Es clave la función de la interface de conexión entre ambos aparatos, donde no se pueden volver a mezclar los componentes. Otra cuestión fundamental es el tiempo entre dos análisis de masa consecutivos, para evitar el solapamiento de los espectros de emisión de dos o más sustancias. Los equipos modernos pueden realizar un barrido de masa cada segundo, aproximadamente, y almacenar los datos en el disco duro de un ordenador. El resultado final es un cromatograma con una serie de picos (componentes) numerados, de manera que seleccionado cada uno de ellos se pueden acceder al correspondiente espectro de emisión. El análisis final puede estar asistido por una biblioteca informática de espectros de emisión. Los espectrómetros de masas acoplados a cromatógrafos de gases suelen tener analizadores cuadrupolares; son,

pues, aparatos de uso rutinario en los laboratorios pero no instrumentos de alta resolución.

Dispositivo y procedimiento

La identificación de los compuestos mayoritarios presentes en los **gases de pirolisis** del horno convencional se realizó mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica empleando un cromatógrafo de gases modelo Agilent 7890A, provisto de cinco columnas y tres canales: canal con detector de ionización de llama (FID) para análisis de hidrocarburos de C₁ a C₅, canal con detector de conductividad térmica (TCD) y con nitrógeno como gas portador y de referencia para al análisis de hidrógeno, y canal con detector TCD (gas helio) para el análisis de gases permanentes. La composición se determinó mediante la comparación del patrón interno establecido y para cada muestra se inyectaron volúmenes comprendidos entre 10 y 250 µl.

Para el caso de los productos del horno microondas el equipo utilizado fue un cromatógrafo Agilent 3000A equipado con detector de conductividad térmica y dos columnas de relleno. La composición se determinó mediante la comparación del patrón interno establecido inyectando volúmenes superiores a 100 µl.

La identificación de los compuestos mayoritarios, presentes en los aceites de pirólisis (tanto para el horno convencional como para el microondas) se realizó mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS) tipo cuadrupolo, empleando un cromatógrafo de gases modelo Agilent 7890A acoplado a un espectrómetro Agilent-MS 5975C y automuestreador 7693A. La separación se llevó a cabo en una columna capilar HP-DMS con 5% fenil-metilpolisiloxano y con dimensiones de 30 mm de altura, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 mm de espesor. Se utilizaron dos programas de temperatura: el primero fue de 50°C durante 10 min, 4°C/min hasta 300°C y 10 min a 300°C; el segundo fue de 40°C durante 10 min, 3°C/min hasta 210°C y 8°C/min hasta 300°C. Se inyectó un volumen de muestra de 0.3 µL. Se utilizó un divisor de flujo en una relación de 140:1. Los picos fueron identificados por comparación con las librerías con NIST08, Wiley 7N y Wiley. Previo al análisis, fue necesario separar la fracción acuosa de la fracción orgánica (los aceites de pirólisis) y eliminar la humedad que

podiera quedar presente. La fracción acuosa se separó de la fracción orgánica por decantación. La fracción orgánica se disolvió en diclorometano y después se secó utilizando sulfato de sodio anhidro. Una vez secada y filtrada la disolución se evaporó a temperatura ambiente durante 24 horas y se procedió a su análisis por CG-MS. La figura 3.23 muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 3.23. CG-MS Agilent 7890A

3.4.9. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases y vapores es la técnica más utilizada para la caracterización de la textura porosa de adsorbentes de todo tipo (Lowell et al., 1984; Rouquerol et al., 1999a). Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas a una presión definida, comienza la adsorción de gas por parte del sólido, por interacciones tipo de Van der Waals, observándose, hasta alcanzar el equilibrio, un decrecimiento en la presión gaseosa y un incremento de masa en el sólido. El material realmente adsorbido por el sólido o adsorbente, se denomina adsorbato, dejando el término adsorbible para el material en fase gas capaz de ser adsorbido. Las características que hacen adecuada a la adsorción física para la determinación del área superficial, de los volúmenes y de la distribución de tamaños de poros, son:

- La fisisorción es un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$), pero que apenas ocurre a temperaturas altas.
- Los calores de adsorción son bajos debido a la débil interacción adsorbente-adsorbato, siendo del orden de la energía de condensación del adsorbato (salvo en el caso de adsorción en poros muy estrechos, en los cuales la energía de adsorción es más elevada).
- La adsorción física se puede producir en multicapas (a presiones relativas altas), lo que conduce al llenado de los poros, permitiendo el cálculo de su volumen.
- Como no se establecen interacciones específicas entre el adsorbente y el adsorbato, las moléculas no están restringidas a adsorberse en sitios concretos de la superficie, estando libres para cubrir toda la superficie del sólido.
- En general, no existe energía de activación para que se produzca la adsorción, por lo que el proceso está controlado termodinámicamente y el equilibrio se alcanza rápidamente. Esto es cierto excepto en el caso de poros muy estrechos, en los que el proceso puede estar controlado por la difusión del adsorbato dentro de los mismos.
- La adsorción física es reversible ($\Delta G \sim 0$), por lo que se puede realizar el estudio de los procesos de adsorción y desorción.

Por otro lado, el gas utilizado como adsortivo debe cumplir las siguientes características:

- Ser químicamente inerte.
- Tener una presión de saturación relativamente alta a la temperatura de trabajo.
- Tener una forma lo más esférica posible para minimizar la incertidumbre al calcular la sección transversal de sus moléculas.

El N_2 a -196 °C cumple todas las características anteriores y por ello es el adsortivo más utilizado en esta memoria de tesis.

Otro adsortivo muy utilizado, complementario al N_2 , es el CO_2 . Debido a la mayor temperatura a la que se realizan las medidas (0 o 25 °C) tiene menos

problemas de difusión para entrar en los microporos estrechos (si bien las dimensiones críticas de las moléculas de N_2 y CO_2 son muy similares), ya que las moléculas de CO_2 a 0 ó a 25 ° C tienen una energía cinética promedio más elevada que las de N_2 a -196 °C.

Otro de los gases utilizado fue el vapor de agua, que, además de su facilidad de manejo, permite no solamente estudiar las características texturales sino también el tipo de grupos superficiales presentes en los materiales debido a la tendencia a formar puentes de hidrógeno con ciertas especies superficiales.

La porosidad es una característica de gran interés en materiales adsorbentes (Rouquerol et al., 1999a). Los poros de los adsorbentes se clasifican en tres grandes grupos, según la IUPAC, en base al proceso que tiene lugar en cada uno de ellos y al tamaño de poro. En función del tamaño:

- microporos: poros con un ancho menor de 2 nm,
 - supermicroporos: microporos mas anchos (2-0.7 nm)
 - ultramicroporos: microporos mas estrechos (<0.7 nm)
- mesoporos: poros con un ancho comprendido entre 2 y 50 nm,
- macroporos: poros con un ancho superior a 50 nm

El llenado de los macroporos se produce por condensación líquida de los vapores, el de los mesoporos por condensación capilar y el de los microporos por adsorción “exaltada” debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción de las dos paredes del poro.

La cantidad de gas que toma una muestra de sólido es proporcional a la masa de la muestra, **m**, y depende de la temperatura, **T**, de la presión del gas, **p**, y de la naturaleza tanto del sólido como del gas. Si **n** es la cantidad de gas adsorbido expresada en moles por gramo de sólido se tiene:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

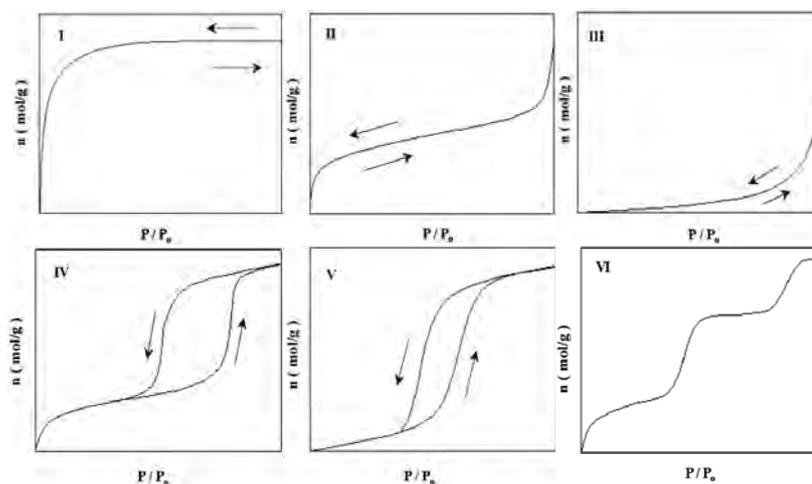
Para una pareja adsorbente-adsorbato determinada, mantenida a una temperatura fija e inferior a la temperatura crítica del gas, el número de moles de gas adsorbido, n , viene dado por:

$$n = f(p / p^{\circ})_{T, \text{gas}, \text{solido}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

siendo, p° la presión de saturación del adsorbible puro a la temperatura de la medida y p / p° su presión parcial. Esta ecuación constituye la expresión de la isoterma de adsorción.

Tipos de isotermas

Una isoterma es la forma en la que se obtiene la información de la adsorción física de gases. 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



suelen distinguir 6 tipos de isotermas de adsorción (Rouquerol et al., 1999b) que se presentan en la Figura 3.24 .

Figura 3.24. Clasificación de las isotermas de adsorción de gases según la IUPAC.

- **Tipo I:** se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.
- **Tipo II:** es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

- **Tipo III:** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- **Tipo IV:** es característica de sólidos mesoporosos y se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- **Tipo V:** al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- **Tipo VI:** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

Ciclos de histéresis

Los ciclos de histéresis pueden presentar diferentes geometrías, clasificándose generalmente de acuerdo con la IUPAC en cuatro categorías, como se puede ver en la Figura 3.25. Aunque no se puede establecer correspondencia exacta, cada una de estas categorías está asociada con una estructura porosa distinta:

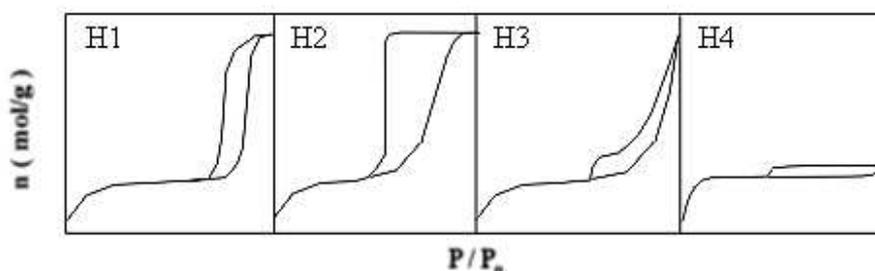


Figura 3.25. Ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C

Los bucles de **tipo H1** están asociados con distribuciones estrechas de tamaño de poro, presentes en aglomerados de esferas uniformes. En los bucles de **tipo H2**, la distribución de tamaños de poro y su forma no está bien definida; en el pasado se atribuían a poros con forma de cuello de botella, aunque hoy en día se atribuye más bien a efectos de interconexión en la red porosa. Por otro lado, los

bucles de **tipo H3** se asocian a poros en forma de rendija en aglomerados laminares. Por último, los de **tipo H4** se asocian a poros estrechos en forma de rendija, típicos de carbones activos.

Los ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción de N₂ a - 196 °C normalmente se cierran a una presión relativa de 0,42 salvo en casos de histéresis a baja presión (fenómeno debido a la penetración irreversible de adsorbato en poros con entradas estrechas donde queda atrapado).

Métodos de análisis

Existen diferentes métodos para el análisis de las isothermas de adsorción de gases. Mediante este análisis se extraen los parámetros texturales de los materiales estudiados. El término de textura porosa engloba tres conceptos generales: **superficie específica, distribuciones de tamaños de poro y volumen de poros.**

La cuantificación de estos parámetros texturales se realiza mediante la aplicación de diferentes teorías y métodos a las isothermas de adsorción-desorción. A continuación se describen los métodos empleados en este estudio para la determinación de los parámetros texturales a partir de la adsorción física de N₂.

Superficie específica: Teoría BET

El procedimiento estándar más ampliamente utilizado en la determinación del área superficial de sólidos aplicado a las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C es el método de Brunauer, Emmett y Teller (teoría BET) (Brunauer, 1970; Brunauer et al., 1940; Brunauer et al., 1938). El modelo se basa en una serie de premisas:

- La adsorción se realiza en condiciones tales que la adsorción química no es relevante.
- El mecanismo de adsorción se interpreta con una ecuación tipo Langmuir, suponiendo homogeneidad total de la superficie.

- El estado físico de las moléculas adsorbidas se identifica al líquido, y de los datos de este estado se obtienen los parámetros que se emplean en los cálculos.
- El calor de adsorción de la segunda capa, menor que el de la primera e igual al de las sucesivas, es igual al calor de licuefacción del adsorbato.

Es por tanto un modelo semiempírico que supone la adsorción en multicapas, sin limitación en el número de capas de gas que se puedan adsorber.

A pesar de que los postulados del modelo BET han sido objeto de numerosas críticas su aplicación es, con gran diferencia, el método más usado en la determinación del área superficial. Mediante consideraciones cinéticas se llega a la ecuación BET:

$$\frac{x}{V^a(1-x)} = \frac{1}{V_m^a \cdot C} + \frac{C-1}{V_m^a \cdot C} x \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde, $x = p/p^0$ es la presión relativa, V_m^a es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una capa monomolecular de adsorbato sobre el sólido, V^a es el volumen de gas adsorbido a la presión p y C es una constante, un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

De la representación gráfica de $\frac{x}{V^a(1-x)}$ frente a x se obtiene una línea recta a partir de la cual se obtienen gráficamente los valores de la pendiente y la ordenada en el origen y a partir de éstos se deducen los valores de V_m^a y C .

El rango de linealidad de la ecuación BET sólo abarca una parte limitada de la isoterma, generalmente dentro del intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,30 siendo necesario en cada caso particular escoger como intervalo más adecuado el que permita obtener una línea recta.

Conocido el valor de V_m^a , bastará conocer la superficie ocupada por una molécula adsorbida, para determinar el área superficial del sólido. Actualmente, se

considera el nitrógeno el adsorbible más adecuado para la determinación del área superficial y se supone que la monocapa BET tiene un empaquetamiento compacto, con $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ a 77 K.

El área superficial del sólido viene dado por la siguiente expresión:

$$A_S = n^a_m N_A a_m \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde, A_S es el área superficial del sólido, n^a_m es la capacidad de la monocapa, cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa completa de moléculas, y N_A la constante de Avogadro.

Si la expresión anterior se refiere a la unidad de masa de sólido, se tendrá el área superficial específica del sólido, a_s , frecuentemente denominada área específica o superficie específica.

$$a_s = A_S / m \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde m es la masa del sólido.

Distribución de tamaños de poro. Método DFT

Existen diferentes métodos para calcular la distribución de tamaños de poro de un material. La teoría de la función de densidad no localiza (Density Function Theory: DFT), es uno de los muchos modelos de simulación numérica por ordenador que se han desarrollado en los últimos años para describir la adsorción y comportamiento de un fluido heterogéneo confinado en el interior de un sólido poroso. Estos métodos permiten el cálculo del perfil de densidad de equilibrio de un fluido adsorbido en la superficie y en las paredes de los poros a partir del cual se puede obtener la isoterma de adsorción y parámetros termodinámicos.

Volumen de microporos: Teoría de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (ecuación DR) se basa en la teoría del potencial de Polanyi. Esta teoría considera que existe un campo de potencial en la

superficie de los sólidos, de modo que todos los puntos situados a la misma distancia de la superficie tienen en mismo potencial. Sus postulados son (Dubinin, 1975):

1. Invarianza de la curva característica (potencial de adsorción vs cantidad de adsorbato) con la temperatura.
2. El potencial de adsorción es independiente de la cantidad de adsorbato presente en el espacio de adsorción.
3. En iguales condiciones, la interacción entre las moléculas adsorbidas es idéntica a la existente entre las moléculas no adsorbidas.

Estos tres postulados son propiedades características de las fuerzas de dispersión de Van der Waals, por lo que esta teoría será aplicable a sistemas en los que existan este tipo de fuerzas.

La teoría DR se basa en estos tres postulados y además introduce uno nuevo:

En el proceso de adsorción física, los microporos se caracterizan por el llenado de su volumen por el adsorbato como líquido, por lo tanto: $V = n \cdot V_{\text{líquido}}$; donde “n” es el número de moles.

Con estos postulados se deduce la ecuación DR:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \frac{p^0}{p} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde: “V” es el volumen adsorbido, “V₀” es el volumen de microporos y “D” es la medida del tamaño medio de los poros del sólido, que tiene la siguiente expresión:

$$D = 2,303K \left(\frac{RT^2}{\beta} \right) \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Siendo “β” un coeficiente de afinidad y “K” la constante que caracteriza la distribución gaussiana de tamaño de poros.

De la representación gráfica de los datos experimentales en la forma $\log V$ frente a $\log^2 \frac{p^0}{p}$ se obtiene una recta cuya ordenada en el origen permite obtener el volumen de microporos.

Dispositivo y procedimiento

El dispositivo utilizado para realizar las isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C de los materiales presentes en esta memoria es un equipo automático Micromeritics ASAP 2420, con seis estaciones de análisis, pudiendo trabajar con diferentes gases (N_2 , CO_2 , Argon, Kripton), si bien para este trabajo sólo se utilizó para realizar isotermas de adsorción de N_2 a $77K$ (-196 °C). Permite hacer muestras de área superficial y porosidad manteniendo máxima exactitud y reproducibilidad. La Figura 3.26 muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 3.26. Equipo automático Micromeritics ASAP 2420

En todas las caracterizaciones, unos 0,2 g de muestra se desgasificaron a vacío a 120 °C durante 18 horas para eliminar la humedad y los gases fisiorbidos con anterioridad a la medida. A partir de los datos de adsorción de N_2 se obtuvo el área superficial específica, S_{BET} , calculada siguiendo el método BET. El volumen total de poros, V_T , se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0,95, suponiendo que éste se encuentra en forma líquida (regla de Gurvitsch). Las distribuciones de tamaños de poro correspondientes a las isotermas de adsorción de N_2 se obtuvieron aplicando del método DFT (Density functional Theory).

Por otro lado, para la determinación de las isothermas de CO₂ a 0°C se utilizó el equipo Quantachrome Instruments NOVA 4200e. Se trata de un analizador de sorción rápida con cuatro estaciones de análisis, calibrado para trabajar con CO₂ a varias temperaturas (0°C, 25°C, 50°C) o Nitrógeno líquido. Los valores para la densidad de CO₂ y el parámetro β (factor de afinidad característico de cada adsorbato) fueron 1,023 g/cm³ y 0,36 respectivamente. . A partir de los datos de adsorción de CO₂ es posible calcular el volumen de microporos más estrechos (<0,7 nm), W_0 , así como el tamaño de los microporos L_0 , y la energía característica utilizando la ecuación de Dubinin-Raduskevich antes citada. La Figura 3.27 muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 3.27. Equipo Quantachrome Instruments NOVA 4200e

Las isothermas de vapor de agua fueron obtenidas a 25°C con actividad de agua de 0 a 1. La actividad del agua fue evaluada mediante el equipo Quantachrome Instruments Hydrosorb HS-12-HT. El contenido de humedad se expresa como gramo por gramo de sólido. La densidad real de los materiales fue evaluada mediante un picnómetro de Helio Micromeritics AccuPyc 1330 pycnometer (Figura 3.28).



Figura 3.28. Equipo Quantachrome Instruments HYDROSORB HS-12-HT

3.4.10. Balanza de suspensión magnética a alta presión

La adsorción de gases a alta presión se fundamenta en los mismos principios que la adsorción a presiones sub-atmosféricas. Sin embargo, hay diferentes consideraciones que deben ser tenidas en cuenta a la hora de realizar este tipo de medidas así como en el tratamiento de los datos. Al trabajar a altas presiones los gases tienen un comportamiento alejado de la idealidad por lo que es necesaria la utilización de Ecuaciones de estado que describan correctamente el comportamiento de cada gas.

Conceptos y definiciones

La cantidad de gas adsorbido (n) en la superficie de un sólido es proporcional a la masa de éste y depende de la presión (P), de la temperatura (T) y de la naturaleza del adsorbente así como del gas. Por tanto:

$$n = f(P, T, \text{gas}, \text{sólido}) \text{ (Ec. 6)}$$

Para un sólido y un gas dados a una determinada temperatura, la cantidad adsorbida es sólo función de la presión y la ecuación 6 queda:

$$n = f(P)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \text{ (Ec. 7)}$$

La representación de la cantidad adsorbida (n) frente a la presión de equilibrio (P) o la presión relativa (P/P^0) da la isoterma de adsorción donde P^0 es la presión de vapor o de saturación del gas a la temperatura de adsorción.

Hay que diferenciar dos tipos de isotermas: la isoterma experimental (isoterma en exceso, n_e) y la isoterma o cantidad adsorbida absoluta (que es la isoterma real de la muestra, n_a). Una representación esquemática de las mismas se observa en la Figura 3.29. En esta figura, la Región I representa la adsorción en exceso o isoterma experimental mientras que las regiones II y III representan el gas que tiene una densidad dada por las condiciones de presión y temperatura dentro y fuera del volumen de adsorción, respectivamente. La adsorción absoluta es la suma de las regiones I y II.

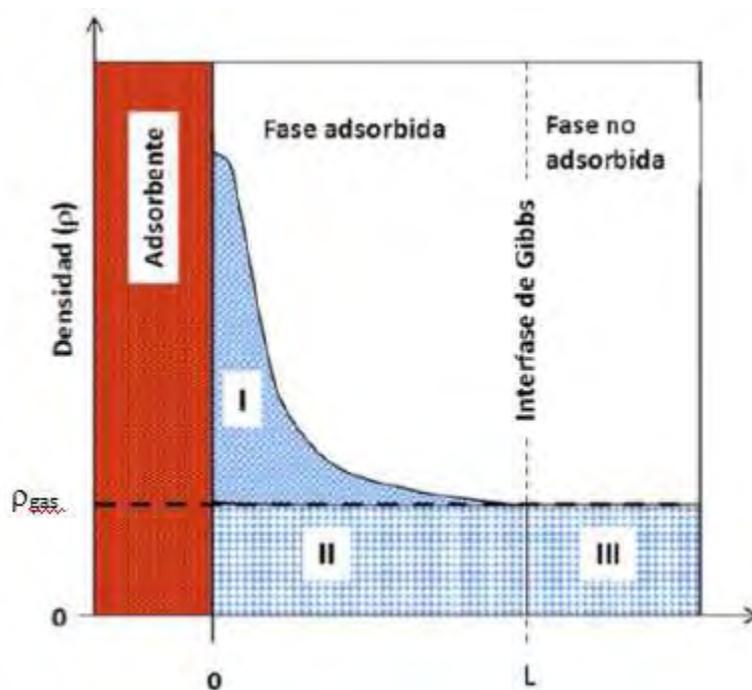


Figura 3.29. Representación esquemática de las isotermas en exceso y la cantidad adsorbida absoluta (García)

La isoterma o cantidad adsorbida absoluta (n_a) se expresa a partir de la siguiente ecuación:

$$n_a = n_e + \rho_{\text{gas}} \cdot V_{\text{ad}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde, ρ_{gas} es la densidad del gas y V_{ad} es el volumen de la fase adsorbida, obteniendo finalmente la Ecuación 9:

$$n_a = n_e / (1 - \rho_{\text{gas}} / \rho_{\text{ads}}) \quad (\text{Ec. 9})$$

Las isotermas de adsorción a alta presión se realizan utilizando equipos similares a los que se utilizan para las medidas subatmosféricas, con la particularidad de que pueden trabajar a altas presiones. En la práctica, los sistemas experimentales más utilizados son los basados en métodos gravimétricos y volumétricos. Los primeros (utilizados en esta investigación) se basan en la medida de la cantidad adsorbida mediante el seguimiento de la masa, a medida que se realizan cambios en la presión del sistema. En el caso de los métodos volumétricos la medida de la cantidad adsorbida se realiza de manera indirecta mediante el seguimiento de las variaciones de presión del gas en un volumen conocido y mediante la aplicación de la ecuación de estado de los gases que relaciona la presión y el volumen con los moles del gas.

Uno de los dispositivos utilizado para determinar las isotermas de adsorción a alta presión es la **balanza de suspensión magnética**. La Figura 3.30 muestra un esquema de los principales componentes que conforman la balanza.

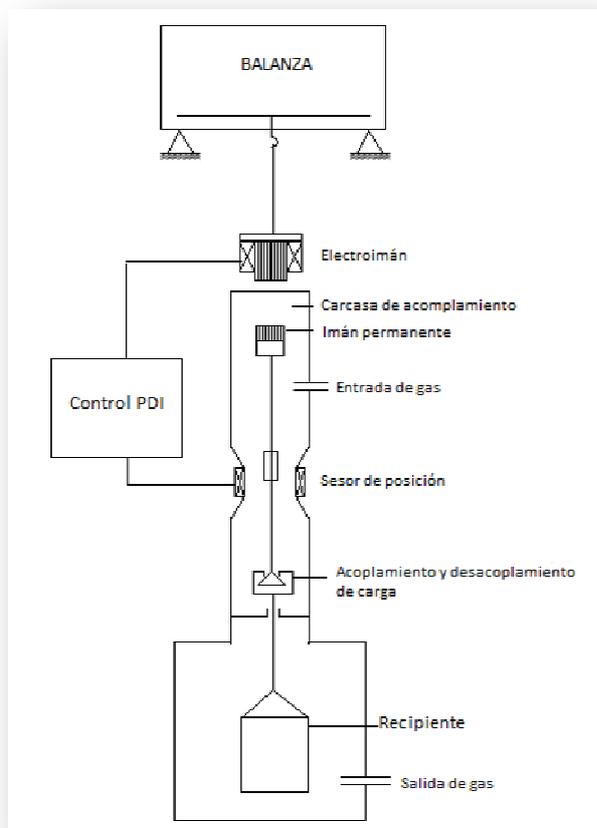


Figura 3.30. Esquema experimental de la balanza de suspensión magnética

La muestra a analizar está unida a un imán de suspensión magnética que consiste en un imán de suspensión que consiste en un imán permanente, un sensor de posición y un dispositivo para acoplar y desacoplar la medición de la carga. El electroimán que está conectado con el gancho de pesaje mantiene en estado de suspensión permanente la carga a través del controlador PID. De esta manera, la fuerza se transmite sin contacto desde la cámara de medición a la microbalanza que se encuentra fuera de la carcasa de acoplamiento.

En estos equipos es necesario realizar la corrección por efecto del empuje al peso que mide la microbalanza. Además de la muestra, cada uno de los componentes de la balanza ocupan un volumen y por lo tanto, desplazan un volumen de gas siguiendo el principio de Arquímedes. Este desplazamiento del gas se manifiesta como una fuerza ascendente en la balanza. La corrección del empuje se puede realizar de varias maneras. La más habitual consiste en realizar una isoterma con un gas que no se adsorba en la muestra (p. ej. He) en el rango de presiones que se va a medir, de manera que se restarían estos valores de peso debido al empuje a la isoterma experimental. En este caso, la corrección se llevó a cabo también con bolas de vidrio a fin de comprobar que bajo ese rango de presiones y temperatura el He no quedaba adsorbido por los materiales.

Dispositivo y procedimiento

El dispositivo utilizado para la determinación de las isotermas de CO₂, H₂ y CH₄ es la balanza de suspensión magnética Rubotherm-VTI. El equipo puede trabajar hasta 9 MPa, a temperaturas comprendidas entre 0-100°C. La máxima cantidad de muestra posible son 8 gramos, con una sensibilidad de 1 µg y reproducibilidad de ±2 µg.

Las condiciones aplicadas fueron:

- Régimen estático
- 1 g de muestra
- Temperatura ambiente
- Presiones máximas de 3MPa para CO₂, 4MPa para H₂ y 8MPa para CH₄.

La Figura 3.31 muestra una imagen del dispositivo utilizado.

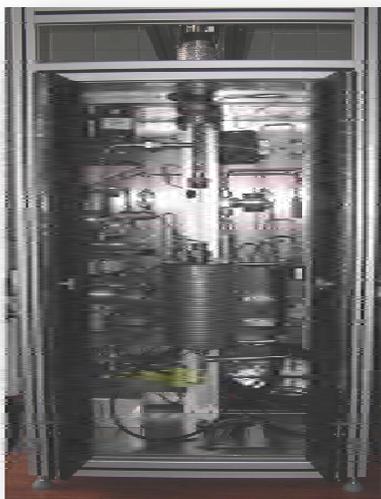


Figura 3.31. Balanza de suspensión magnética Rubotherm-VTI

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, I.S., Quintanilla, D.P., Ruiz, S.G., Zarcero, S.M. 2010. *Análisis Instrumental*. Netbiblo, España.
- Brunauer, S. 1970. Surface Area Determination.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, **62**(7), 1723-1732.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319.
- Domínguez, A., Menéndez, J.A., Fernández, Y., Pis, J.J., Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R. 2007. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**(1-2), 128-135.
- Dubinin, M. 1975. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. *Progress in Surface and Membrane Science*, **9**, 1-70.
- Echlin, P. 2009. *Handbook of Sample Preparation of Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, United Kindog.
- García, F.S. Apuntes del curso: Técnicas de adsorción avanzadas. Adsorción de gases a alta presión. Instituto Nacional del Carbón.
- Levine, I.N. 1994. *Química física*. Mc Graw-Hill, Madrid.
- Lowell, S., Shields, J., Scarlett, B. 1984. *Power surface area and porosity*. Chapman and Hall, London.
- Menéndez, J.A., Menéndez, E.M., García, A., Parra, J.B., Pis, J.J. 1999. Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical heating. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **34**(3), 137-143.
- Quirós, M.B. 2006. *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*. UCR, Costa Rica.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. 1999a. *Adsorption by Powers & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, New York.
- Rouquerol, F.o., Rouquerol, J., Sing, K. 1999b. Chapter 9 - Adsorption by Active Carbons. in: *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press. London, pp. 237-285.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2008. *Principios de Análisis Instrumental. Sexta Edición ed.* Cengage Learning, México D.F.
- Thomas, R. 2013. *Practical Guide to ICP-MS*. Taylor & Francis Group, Florida.
- YPF, F.R. 2004. El refinado del petróleo, Díaz de Santos. Madrid.

4. RESULTADOS

"Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo"

Albert Einstein



4.1. Pirólisis de la Harina de algas

“Artículo I: Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar-Agar”

“Artículo II: Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects for bio-fuel production”

Conceptos y líneas clave

- Valorización energética de un residuo de macroalga de la industria de Agar-Agar.
- Aprovechamiento energético de los productos de pirólisis: gases, aceites y carbonizado.
- Comparación de metodologías de calentamiento: pirólisis convencional vs pirólisis microondas
- Estudio cinético del proceso de pirólisis a partir de la Ecuación de Arrhenius

4.1.1. Justificación y objetivo

Este trabajo nace al observar que existe una creciente demanda de energía, que aunque hasta la fecha ha sido cubierta por combustible fósiles, las normativas ambientales cada vez más estrictas, unidas a las limitadas reservas de combustibles fósiles, han hecho que se busquen otras alternativas como son las tecnologías de conversión de biomasa, especialmente cuando ésta proviene de residuos agrícolas o industriales.

Dentro de las numerosas tecnologías de conversión de biomasa residual, la pirólisis es un buen método de tratamiento de estos residuos ya que aprovecha al máximo el valor energético de los mismos. Además, se trata de una tecnología muy versátil: permite optimizar variables como son la temperatura, rampa de calentamiento, tiempo, etc, en función de si el objetivo es maximizar la fracción gaseosa, líquida o sólida de los productos de pirólisis.

Por tanto, el **OBJETIVO** de este apartado fue determinar la máxima valorización energética del residuo industrial de macroalga “Harina de algas” mediante procesos de pirólisis. Para ello se hizo uso de dos metodologías de calentamiento: pirólisis convencional y pirólisis microondas.

Este **apartado 4.1** está formado por dos bloques que contemplan cada uno de los artículos, de manera que el **artículo I** comprende la caracterización química del residuo de algas y su comportamiento termoquímico, tanto en la termobalanza como en el horno eléctrico convencional, mientras que el **artículo II** se corresponde con la pirólisis en horno microondas y la comparación de esta metodología de calentamiento con la del horno eléctrico convencional. Además se incluye como información complementaria (no incluida en los artículos I y II) el *estudio cinético de la pirólisis de la Harina de algas* y la utilización de la técnica de obtención de cenizas a baja temperatura LTA (Low Temperature Ash) para la *especiación de la materia mineral*, resultados que actualmente están pendientes de su publicación.

4.1.2. Metodología

Como ya se ha explicado en el apartado 3.1.1, la Harina de algas se genera durante el procesado industrial de macroalgas del tipo “*Gelidium Sesquipedale*” para la obtención de Agar-Agar. La empresa “Industrias Roko S.A.” suministró una importante cantidad del residuo (recogido a diario en la fábrica durante un mes) así como de las algas de partida previo a su procesado industrial, procedentes de Santander, Luanco, Portugal, Llanes, San Sebastian y Marruecos.

Antes de realizar la caracterización química del residuo y de las algas, fue necesario realizar un cuarteo y desmuestre de la Harina de algas, con el objetivo de obtener una cantidad representativa del total (en torno a 2 kg) que se pudiera manejar a escala de laboratorio. Una vez obtenida dicha cantidad se realizó la caracterización química mediante análisis inmediato, elemental y mediante la determinación de los elementos presentes en la materia mineral por ICP-MS y fluorescencia de rayos X. Además para la especiación de la materia mineral se ha utilizado la técnica de obtención de cenizas a baja temperatura (LTA) y la difracción de rayos X (DRX).

Posteriormente, a fin de estimar el comportamiento pirolítico del residuo se realizó un análisis termogravimétrico a diferentes rampas de calentamiento y se determinó el comportamiento cinético mediante la ecuación de Arrhenius. En base a estos resultados se estableció el rango de temperaturas, tiempo, rampa de calentamiento y flujo de nitrógeno para la pirólisis en horno eléctrico convencional.

Se realizaron una serie de experimentos de pirólisis sin captura de fase condensable, con objeto de obtener un carbonizado con buenas propiedades para ser utilizado como precursor de carbones activados. Tras estos experimentos y en base a los resultados obtenidos, se establecieron las condiciones de pirólisis con captura de fase condensable para el horno eléctrico convencional y para el horno microondas. La composición de las fracciones líquidas y gaseosa se analizó por cromatografía de gases.

La Figura 4.1 muestra el esquema experimental que se siguió para la pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa utilizando los dos dispositivos de calentamiento descritos en el apartado 3.2.

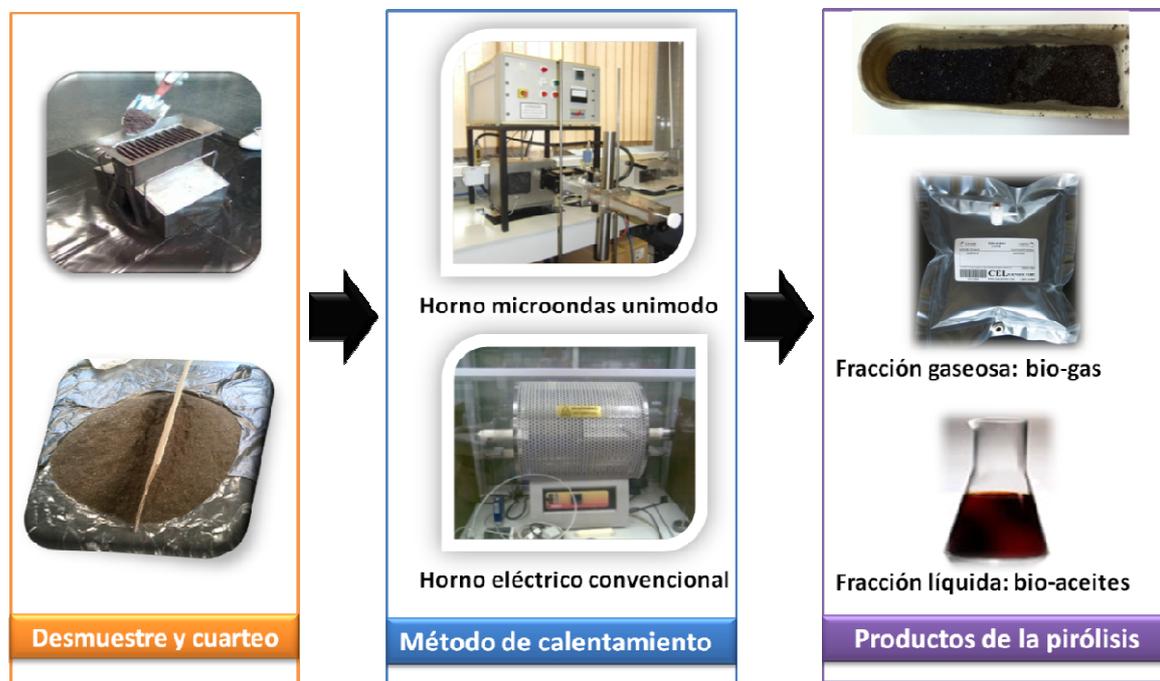


Figura 4.1. Esquema experimental del proceso de pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa

4.1.3. Resultados y conclusiones

Artículo I: "Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar-Agar"

El tratamiento industrial de macroalgas para obtener Agar-Agar produce un residuo denominado "Harina de algas" que tiene mejores propiedades químicas que las propias algas de partidas, es decir, un contenido mayor en carbono, hidrógeno, nitrógeno y un menor contenido en cenizas, además de estar exento de metales pesados.

El análisis termogravimétrico fue utilizado para estimar el comportamiento pirolítico de las algas a diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 25, 50 °C/min). La descomposición química se puede dividir en tres rangos de temperatura que coinciden para todas las rampas de calentamiento y son: primera etapa (0-200 °C),

segunda etapa (200-600°C) y tercera etapa (600-800°C). La primera de ellas corresponde con la pérdida de agua; la segunda con la degradación de proteínas y carbohidratos (200-450°C) así como la descomposición de compuestos de metales volátiles y carbonatos (450-600°C); y la tercera corresponde con la descomposición de la materia inorgánica. Por otro lado, al comparar el comportamiento termogravimétrico a las diferentes rampas de calentamiento se observó que la pérdida de peso (mayor del 70%) prácticamente no dependía de la rampa de calentamiento. Estos resultados indicaron que las condiciones más adecuadas para el posterior proceso de pirólisis sin captura de fase condensable y gaseosa eran una temperatura final de pirólisis de 750°C y una rampa de calentamiento de 5°C/min.

Las condiciones experimentales de rampa de calentamiento, tiempo de recocido, flujo de nitrógeno y temperatura final de pirólisis de los experimentos llevados a cabo en el horno eléctrico convencional para la pirólisis sin captura de fase condensable y gaseosa fueron seleccionados aleatoriamente estableciendo el valor mínimo y máximo de cada variable del proceso a partir del programa de diseño de experimentos "Desing Expert" que permite reducir el número de experimentos para hacer un estudio preliminar de las variables que más influyen en el proceso. Los resultados indicaron que había un ligero aumento del contenido de carbono y un leve descenso del rendimiento de los productos con la temperatura, y que en general el resto de variables no ejercían demasiada influencia. Debido a la poca variabilidad de los resultados y en base a los experimentos en termobalanza se concluyó que las condiciones óptimas para el proceso de pirólisis con captura de fase condensable y gaseosa fueron una **temperatura final de pirólisis de 750°C**, una **rampa de calentamiento de 5°C/min**, un **tiempo de recocido de 60 minutos** y un **flujo de nitrógeno de 150 ml/min**.

Una vez seleccionadas estas condiciones, se realizó el proceso de pirólisis con captura de fase condensable en el horno eléctrico convencional y se caracterizaron las diferentes fracciones sólida, líquida y gaseosa obtenidas. Los resultados fueron los siguientes:

- El rendimiento de la fracción sólida “char” fue del 30,6%. Es de destacar el alto contenido en carbono (70%) y en nitrógeno (5,42%) que presenta, lo que lo convierte en un buen precursor de carbones activados, especialmente si éstos son aplicados a procesos de captura de CO₂ dado su alto contenido en nitrógeno. Por otro lado también podría ser utilizado como combustible debido a su alto poder calorífico (CPS: 25,49 MJ/Kg)
- El rendimiento de la fracción líquida fue del 35,6%. Los bio-aceites se caracterizaron por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS). Los resultados indican que dicha fracción está formada principalmente por fenoles, pirroles y furanos seguido de nitrilos, pirazoles, piridinas, bencenos y alcanos. Estos bio-aceites también tienen un alto poder calorífico (CPS: 26,21 MJ/Kg) y podrían ser utilizados en síntesis orgánica o como combustible tras un tratamiento de eliminación de compuestos nitrogenados ya que éstos podrían derivar en compuestos contaminantes como el óxido nitroso.
- El rendimiento de la fracción gaseosa fue del 33,6%. Esta fracción fue analizada por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica conteniendo elevadas proporciones de hidrógeno, dióxido y monóxido de carbono y metano. El alto contenido en gas de síntesis (CO+ H₂) (41,19%) lo convierte en un producto muy interesante para su uso como combustible o como materia prima para la producción de otros productos químicos como el metanol.

La conclusión general que se deriva del **artículo I** es que sería posible realizar un aprovechamiento energético del residuo de Harina de algas, dado que todos los productos obtenidos en el proceso de pirólisis bajo esas condiciones experimentales pueden tener una aplicación industrial. Así, el char puede ser utilizado como precursor de carbones activados o como combustible por su alto poder calorífico, los bio-aceites podrían ser aplicados como combustible si se realiza un pre-tratamiento de retención de compuestos nitrogenados y el bio-gas podría también ser utilizado como combustible o en la síntesis de productos químicos dado su alto contenido en gas de síntesis.

Artículo II: Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects for bio-fuel production

En este trabajo se compararon los dos métodos de calentamiento diferentes: la pirólisis convencional, cuyos resultados quedan reflejados en el **artículo I**, y la pirólisis microondas.

Al comparar el rendimiento de las fracciones obtenidas por pirólisis en horno microondas con la pirólisis en horno convencional no se observaron prácticamente diferencias en lo que respecta a los bio-aceites (35,58% en horno eléctrico y 35,02% en horno microondas). Sin embargo, hay ligeras diferencias en el rendimiento del char, presentando un valor mayor el del horno convencional (30,77%) respecto a lo obtenido en el del microondas (27,83%). Por el contrario el rendimiento en bio-gas es superior en el horno microondas (37,15% frente al 33,65% del convencional). La explicación a este hecho podría tenerla el char utilizado como el receptor de microondas, que, como se explicó en el apartado 3.2.3, es quien absorbe las microondas al principio del proceso de pirólisis. Dicho carbonizado podría favorecer reacciones secundarias dando lugar a la formación de gas.

Las condiciones de pirólisis seleccionadas fueron las mismas utilizadas en la pirólisis convencional descritas en el **artículo I**: temperatura final de pirólisis de 750°C, rampa de calentamiento de 5°C/min, tiempo de recocido de 60 minutos. Los resultados más relevantes son los siguientes:

- Al comparar las características químicas y el poder calorífico del char obtenido por pirólisis microondas con el convencional se observó que el primero posee un menor contenido en carbono (65% frente a 70%), en nitrógeno (3,9% frente a 5%) y un poder calorífico inferior (24,23MJ/kg frente a 25,49MJ/kg). Este resultado indicó que si se quisiera utilizar como precursor de carbones activados o como combustible, el char del horno convencional tendría mejores propiedades que el del horno microondas.
- Al comparar la composición de los bio-aceites obtenidos por pirólisis microondas con los obtenidos por pirólisis convencional se observó como los primeros presentan una mayor cantidad de compuestos bencénicos y

piridinas mientras que los segundos contienen más compuestos fenólicos, pirroles y alcanos. Además, también se observó como la pirólisis con horno microondas genera compuestos más ligeros que la pirólisis convencional, hecho que sugiere que las microondas causan más reacciones de craqueo. En cualquier caso, la composición de los aceites y su poder calorífico fue muy similar para ambas metodologías de calentamiento, por lo que también sería posible utilizar los bio-aceites procedentes de la pirólisis como combustibles o para síntesis orgánicas.

- Al comparar la composición del bio-gas obtenido por pirólisis microondas con el obtenido por pirólisis convencional se observó como el primero tiene un mayor contenido en gas de síntesis (74,91% frente a un 41,19%) mientras que el segundo posee un mayor contenido en CO₂ (36,09% frente a 17,64%). Además, este último presentó un mayor poder calorífico (17,24 MJ/kg frente a 23,90 MJ/kg). Todo ello implica que el bio-gas obtenido por microondas es más adecuado como combustible o como producto para la síntesis de metanol, amoníaco, etc.

La conclusión general que se deriva del **artículo II** es que todos los productos de la pirólisis convencional y microondas muestran buenas propiedades para su posterior aplicación energética, siendo el char obtenido en el horno convencional más apropiado como precursor de carbones activados (dado su mayor contenido en carbono y nitrógeno) y el bio-gas obtenido en el horno microondas más adecuado como combustible y para la síntesis de productos químicos (dado su mayor contenido en gas de síntesis).

4.1.4. Información complementaria

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HARINA DE ALGAS

La pirólisis de Harina de algas es un proceso complejo debido a la diferente composición química que poseen sus componentes. Aunque no hay estudios cinéticos de este tipo de residuo, existen diversos trabajos relacionados con estudios cinéticos de la pirólisis de macroalgas y microalgas (Anastasakis et al., 2011; Kim et al., 2012; Kirtania & Bhattacharya, 2012; Li et al., 2011).

El enfoque de esta investigación para calcular los parámetros cinéticos está basado en la ecuación de Arrhenius (Ecuación 4.1), que ha sido ampliamente utilizada por muchos investigadores, p. ej. (Caballero et al., 1998; Gil et al., 2010; Gil et al., 2012; Quek & Balasubramanian, 2012).

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

En esta ecuación, “k” es la constante cinética, “A” el factor pre-exponencial (min^{-1}), “E” es la energía de activación (KJ/mol), R la constante de los gases (8,314 J/K·mol) y “T” la temperatura absoluta (K).

La velocidad de descomposición se puede describir con la Ecuación 4.2:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde “f(x)” es la función diferencial dependiente de “x”, “t” es el tiempo (min) y “x” la fracción de pérdida de masa o la conversión.

Para una rampa de calentamiento constante β (K/min) durante el proceso de pirólisis, $\beta = dT/dt$, por tanto, la Ecuación 4.2 se puede transformar en la Ecuación 4.3:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\beta}(T)f(x) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

La fracción de pérdida de masa o conversión (x) se puede definir a partir de la Ecuación 4.4.:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde “ m_0 ” es la masa inicial de la muestra, “ m ” la masa de la muestra en el tiempo especificado y “ m_∞ ” la masa final de la muestra

Integrando la Ecuación 4.3 se obtiene la Ecuación 4.5:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = A/\beta \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{Ec. 4.5})$$

El método utilizado para la integración fue el método de Coats-Redfern (Coats & Redfern, 1965) expresado como se observa en la Ecuación 4.6:

$$\ln \left[\frac{g(x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)} \right] - E/RT \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Si se representa $\ln \left[\frac{g(x)}{T^2} \right]$ frente a $1/T$, se obtiene una línea recta con un alto coeficiente de regresión lineal, donde la energía de activación se determina a partir de la pendiente de la recta y el factor pre-exponencial (A) de la expresión

$$\ln \left[\frac{AR}{\beta E \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)} \right].$$

La función $g(x)$ depende del mecanismo que controla la reacción y del tamaño y forma de las partículas que reaccionan (Gil et al., 2010; Mamleev & Bourbigot, 2005). El modelo utilizado en este caso es el modelo de orden de reacción dado por la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Modelos cinéticos más utilizados para las reacciones de sólidos

Mecanismos y modelos de reacción		Función g(x)
Modelos de órdenes de reacción		
O1		$-\ln(1-x)$
O2		$(1-x)^{-1}$
O3		$(1-x)^{-2}$
Modelo de reacción límite de la fase controlada		
R2		$1-(1-x)^{1/2}$
R3		$1-(1-x)^{1/3}$
Modelo de difusión		
D1		x^2
D2		$(1-x) \cdot \ln(1-x) + x$
D3		$[1-(1-x)^{1/3}]^2$
D4		$1-2x/3-(1-x)^{2/3}$

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de las diferentes energías de activación y el factor pre-exponencial en cada etapa para cada rampa de calentamiento utilizada a partir del modelo escogido de la Tabla 4.1.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos y modelo utilizado durante la pirólisis de Harina de algas

Modelo	Rampa de calentamiento (°C/min)	A(min ⁻¹)	E(kJ/mol)	R ²
Primer orden		Etapa 1 (0-200°C)		
g(X)= -ln(1-X)	5	1.01E+09	92,18	0,9933
	10	1.01E+09	93,08	0,9979
	25	4.52E+08	91,24	0,9978
	50	1.60E+08	86,77	0,9976
Tercer orden		Etapa 2 (200-600°C)		
g(X)= (1-X) ²	5	4.29E+12	151,16	0,9811
	10	4.29E+12	151,16	0,9811
	25	1.67E+13	162,52	0,9819
	50	5.37E+13	169,05	0,9768
Primer orden		Etapa 3 (600-750°C)		
g(X)= -ln(1-X)	5	1.11E+09	149,44	0,9942
	10	1.12E+09	151,66	0,9935
	25	2.27E+10	176,33	0,9963
	50	7.73E+09	168,55	0,9948

De la tabla 4.2 se observa como los valores están dentro de los rangos encontrados en la bibliografía (Amin, 2009; Jeguirim & Trouvé, 2009; Li et al., 2011). La primera (0-200°C) y tercera etapa (600-750°C) están gobernadas por mecanismos de reacción de primer orden, mientras que la segunda por un modelo de tercer orden. Por otro lado, de los resultados se puede concluir que la rampa de calentamiento no afecta significativamente en la energía de activación para ninguna de las tres etapas del proceso de pirólisis.

La Figura 4.2 muestra las curvas teóricas (representas por símbolos) que fueron calculadas a partir de los parámetros cinéticos y sus respectivas curvas obtenidas experimentalmente (representadas por líneas). Se observa como el modelo se ajusta en prácticamente todo el rango de temperaturas, con factores de correlación en torno a 0,99 (Tabla 4.2)

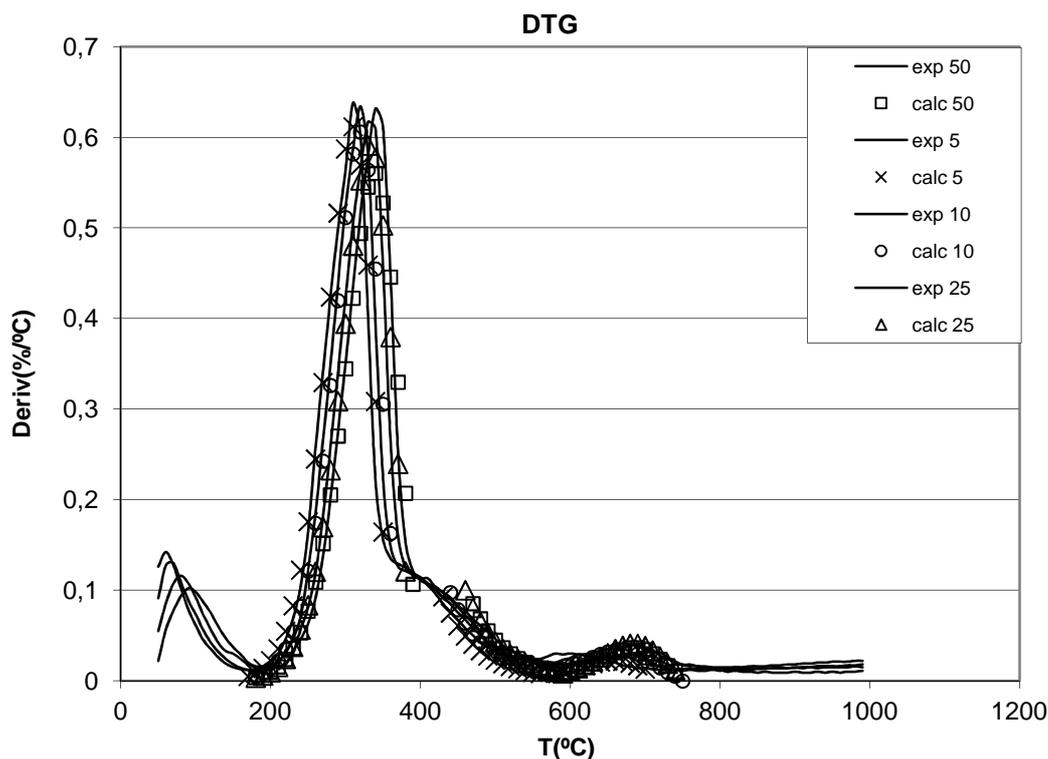


Figura 4.2. Curvas DTG experimentales y calculadas de la Harina de algas a diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 25, 50 °C/min).

ESPECIACIÓN DE LA MATERIA MINERAL

La determinación de las especies minerales presentes en la Harina de algas se llevó a cabo mediante la obtención de cenizas a baja temperatura (LTA). La materia orgánica se eliminó por oxidación a baja temperatura en un reactor de plasma de oxígeno generado por radiofrecuencia (LTA), quedando al final del proceso solamente la materia mineral. Mediante este tratamiento, la materia inorgánica de la muestra queda prácticamente inalterada; lo que permite la caracterización de los minerales presentes en la Harina de algas sin la posible interferencia de la materia orgánica (Vera L.V. Fallavenaa et al., 2014).

La identificación de las especies cristalinas que componen la materia mineral de la Harina de algas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X por el método de polvo y utilizando un estándar interno de silicio. La Figura 4.3 muestra el difractograma de las cenizas obtenidas a baja temperatura por LTA.

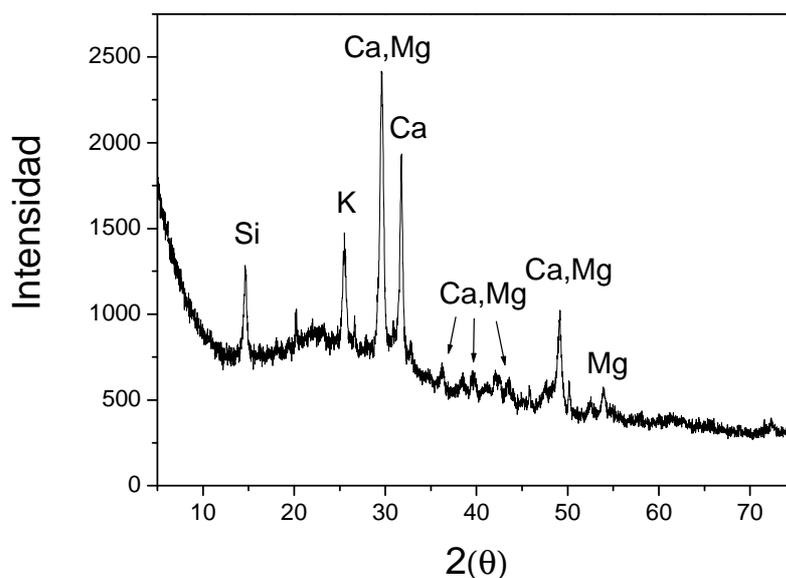


Figura 4.3. Difractograma de las cenizas obtenidas por LTA de la Harina de algas.

La muestra de cenizas obtenidas por LTA presenta las siguientes especies minerales:

Si: SiO_2 , Óxido de silicio

K: K_2O , Óxido de potasio

Ca: CaCO_3 , Carbonato cálcico

Mg: MgCO_3 , Magnesita

Ca, Mg: $\text{Mg}_x\text{Ca}_y(\text{CO}_3)$, Dolomita

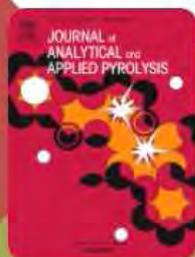
Bibliografía

- Amin, S. 2009. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*, **50**(7), 1834-1840.
- Anastasakis, K., Ross, A.B., Jones, J.M. 2011. Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae. *Fuel*, **90**(2), 598-607.
- Caballero, J.A., Font, R., Esperanza, M.M. 1998. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **47**(2), 165-181.
- Coats, A.W., Redfern, J.P. 1965. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, **3**(11), 917-920.

- Gil, M.V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F. 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technology*, **101**(14), 5601-5608.
- Gil, R.R., Girón, R.P., Lozano, M.S., Ruiz, B., Fuente, E. 2012. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **98**(0), 129-136.
- Jeguirim, M., Trouvé, G. 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, **100**(17), 4026-4031.
- Kim, S.-S., Ly, H.V., Choi, G.-H., Kim, J., Woo, H.C. 2012. Pyrolysis characteristics and kinetics of the alga *Saccharina japonica*. *Bioresource Technology*, **123**(0), 445-451.
- Kirtania, K., Bhattacharya, S. 2012. Application of the distributed activation energy model to the kinetic study of pyrolysis of the fresh water algae *Chlorococcum humicola*. *Bioresource Technology*, **107**(0), 476-481.
- Li, D., Chen, L., Zhang, X., Ye, N., Xing, F. 2011. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. *Biomass and Bioenergy*, **35**(5), 1765-1772.
- Mamleev, V., Bourbigot, S. 2005. Modulated thermogravimetry in analysis of decomposition kinetics. *Chemical Engineering Science*, **60**(3), 747-766.
- Quek, A., Balasubramanian, R. 2012. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **95**, 1-13.
- Richaud, R., Herod, A.A., Kandiyoti, R. 2004. Comparison of trace element contents in low-temperature and high-temperature ash from coals and biomass. *Fuel*, **83**(14-15), 2001-2012.
- Vera L.V. Fallavenaa, Cristiane S. de Abreu, Taísi D. Inácioa, Carla M.N. Azevedoa, Marçal Piresa, Lizete S. Ferretb, Iolanda D. Fernandesb, Tarazona, R.M. 2014. Determination of mineral matter in Brazilian coals by thermal treatments. *Fuel Processing Technology*, **125**, 41-50.

Artículo I

*Pyrolysis characteristics of a macroalgae
solid waste generated by the industrial
production of Agar-Agar*



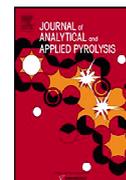
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

105, 209-216 (2014)



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar



N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente*, I. Suárez-Ruiz, R.R. Gil, B. Ruiz

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2013

Accepted 12 November 2013

Available online 22 November 2013

Keywords:

Macroalgae industrial waste

Gelidium sesquipedale

Pyrolysis

Bio-oil

Bio-gas

ABSTRACT

A biomass solid waste (algae meal) generated by the industrial production of Agar–Agar was used as a pyrolysis precursor for this work. The optimal pyrolysis conditions for obtaining energy from the fractions generated (char, oil and gas), and for preparing adsorbent materials from the char were established. Chemical analysis of the algae meal showed that its high carbon, hydrogen and nitrogen content together with its low ash content make it a potential precursor of activated carbons. The optimal pyrolysis conditions were selected by means of thermogravimetric analysis and a study of the carbonization process of the algae meal. These conditions were: final temperature: 750 °C; heating rate: 5 °C/min, time at final temperature: 60 min; flow of inert gas (N₂): 150 ml/min. The char obtained from the pyrolysis process presents properties that make it suitable as a solid fuel and as a precursor of activated carbon. Analysis of the oil fraction by the chromatographic technique (GC–MS) showed compounds such as phenols, pyrroles and furanes. The gas fraction had a high syngas content enhancing its high heating value.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of biomass as an energy source is becoming increasingly common, especially when it is obtained from agricultural, urban or industrial wastes. Partly because it is considered to have a net zero CO₂ impact [1]. Among the various processes of biomass conversion, pyrolysis is a good way of waste processing, as it is able to process a wide variety of residues including municipal solid waste [2], plastic waste [3], agricultural residues [4], sludges [5], etc. The pyrolysis process is defined as the thermal decomposition of a material in the absence of oxygen or any other oxygen-containing reagent (air, water, carbon dioxide). As a result of this decomposition, a solid material (char), gas and condensable liquids fractions (oils) are obtained which in their turn can be used as fuel. Pyrolysis is seen as a highly versatile process that allows optimization of variables such as temperature, heating rate, annealing time, etc., depending on whether the aim is to maximize the char, oils, or gases yields [6–9]. Moreover, the solid material (char) can be used as a potential precursor of activated carbon.

The main objective of this paper is to determine the potential energetic uses of chars, and the condensable and gaseous products generated from the pyrolysis of marine biomass waste (solid waste originated in the industrial production of Agar–Agar from

alga *Gelidium sesquipedale*). Moreover, their potential use as precursors for activated carbons of char obtained from waste algae pyrolysis will also be investigated.

The origin of the material used in this research work is called “seaweed meal” obtained from an industry located in north-eastern Spain. This industry is one of the largest world producers of Agar–Agar, with a production of 2000–2400 kg/day of this waste. Currently, a portion of this residue is used for fodder and fertilizer although most of it is disposed off. For this reason a rational utilization of this waste is an interesting proposition.

Although many studies have been conducted on microalgae, little research has been focused on the use of macroalgae as a source of energy. However, there are no reports in the literature on the processing of residues from the industrial production of Agar–Agar. Ross et al. [10] evaluated the behavior of “Brown algae” when subjected to pyrolysis, using the TGA technique PY–GC/MS, before and after treatment with acid water. Yanik et al. [7] analyzed the pyrolysis yields of “*Laminaria digitata*” algae as well as different mixtures of algae from the Black sea. Bae et al. [11] studied the behavior of two types of brown seaweed *Laminaria japonica* and *Undaria pinnatifida*, and *Porphyra tenera* red seaweed during the pyrolysis, to determine the properties of the resulting bio-oil. Li et al. [12] studied the pyrolysis and the kinetic behavior of three types of algae: *Porphyras yezoensis*, *Harv* and *Corallina telfairiae*, *Plocamium pilulifera*. Chaiwong et al. [13] analyses the bio-oil and char fraction from algae by slow pyrolysis.

* Corresponding author. Tel.: +34 985118976; fax: +34 985297662.
E-mail address: enriquef@incar.csic.es (E. Fuente).

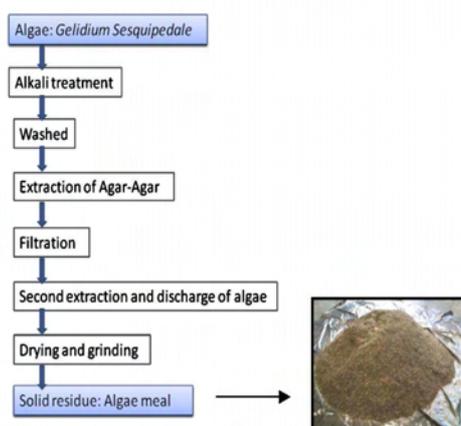


Fig. 1. The industrial process used to obtain Agar-Agar and the macroalgae residues.

2. Experimental

2.1. Biomass. Industrial process

Algae meal is generated from the industrial processing of macroalgae of the *Gelidium* variety, generally *Sesquipedale* to obtain Agar-Agar, which is a polysaccharide used to obtain a gelatinous product employed at the laboratory and culinary scale. The industrial process employed to obtain Agar-Agar and the resulting macroalgae residues is summarized in Fig. 1.

Once the seaweed is dried and packed in bales it is subjected to alkaline treatment with NaOH. Next, it is washed with cold water containing a bleaching agent. After this process, the seaweed is cooked and the Agar-Agar product is extracted, filtered and extracted again. After this second extraction, the obtained residue is dried and ground to obtain the precursor (algae meal) used in this work.

2.2. Experimental techniques

The algae meal was sampled by the plant for a period of one month. The material was quartered until a representative sample of about 2 kg was obtained. This sample was ground to <212 μm for chemical and thermogravimetric analysis. For the others experimental tasks the sample was used as received (Fig. 1).

2.2.1. Chemical characterization

The moisture content of the sample was obtained following the UNE 32002 norm, on the basis of weight loss at 105 °C over a period of 1 h and the ash content was determined by calcining the sample in a muffle at 815 °C for 1 h in the presence of oxygen, according to the UNE 32004. The carbon, hydrogen and nitrogen contents of the samples were determined using LECO CHN-2000 equipment. Determination of the sulphur content was carried out on a LECO S-144-DR equipment. The high heating value (HHV) was measured using an adiabatic IKA-calorimeter C4000.

The inorganic composition of the biomass (algae meal) was determined by ICP-MS and X-ray fluorescence (XRF). For the ICP-MS analysis the sample was dissolved in inorganic acids (HNO_3 , 4 N and concentrated HCl). Elemental analysis was carried out on an Agilent 7700x. For this purpose the sample was diluted and measured by the external calibration method between 0 and 1000 ppb internal standard (Sc). The beads for XRF analysis were prepared by fusing 6 g of lithium tetraborate for each 0.5 g of biomass ash sample (1000 °C) in a PHILIPS Model PERL X'3 automatic fusion bead machine. Elemental analysis was performed in standard conditions

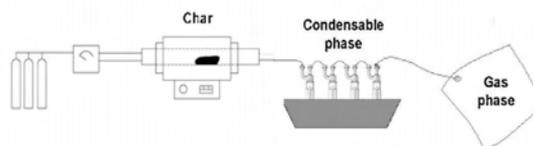


Fig. 2. Experimental set-up for pyrolysis in the electrical furnace.

in a SIEMENS SRS 3000 XRFWD-XRF spectrometer fitted with an Rh target tube.

2.2.2. Thermogravimetric analysis

The experiments were carried out on a TA Instruments thermobalance (TGA-Q5000IR). Pyrolysis was performed under a nitrogen atmosphere with a sample mass of approximately 10–20 mg, which was heated up to 1000 °C at a heating rate of 5, 10, 25, 50 °C/min. The experiments were performed under a carrier gas flow (N_2) of 90 ml/min in the sample.

A thermobalance SDTQ600 brand TA Instruments coupled to a mass spectrometer model Thermostat brand PFEIFFER VACUUM was used. Pyrolysis was performed under an argon atmosphere with a sample mass of approximately 10–20 mg, which was heated up to 1000 °C at a heating rate of 5 °C/min. Alumina capsules containing 90 μl of the sample were employed for this purpose. The gases released during the thermal process were analyzed in the mass spectrometer following multiple ion detection method (MID).

2.2.3. SEM-EDX

The algae meal and the char were examined using a scanning electron microscope (ZEISS Model DMS-942) equipped with an energy-dispersive X-ray analyzing system (Link-Isis II).

2.2.4. Pyrolysis process

The pyrolysis process provoked the thermal decomposition of the algae meal, as a result of which, three different products were obtained: a solid residue (char), a fraction of the condensable volatile matter (bio-oils and water) and a gaseous fraction (bio-gas).

The experimental set-up employed for the carbonization of the material, included a horizontal tubular furnace (Carbolite CTF 12/65/550), a mass flow controller (N_2 or Ar) and a series of cooling condensers for capturing the condensable phase and Tedlar sample bags for retaining gaseous phase (Fig. 2). For each experiments, approximately 20–30 g of algae meal was introduced into a small alumina annealed vessel which was placed in a quartz reactor.

The carbonaceous residue and the condensable fraction (bio-oil and water) were weighed in order to calculate the yields. The non-condensable fraction (bio-gas) were collected in 5–12 L capacity Tedlar sample bags and the gas yield was evaluated by difference.

2.2.5. Chromatographic analysis

The chromatographic analysis of the oil fraction was carried out on an Agilent 7890A chromatograph equipped with an Agilent-MS 5975C mass spectrometer. Separation was conducted on a HP-DMS capillary column (5% phenyl-methylpolysiloxane) (30 mm 0.25 mm ID \times 0.25 μm), at an initial temperature of 50 °C which was maintained for 10 min up to the final temperature. 0.3 μl (splitless) of the sample was injected into the equipment. The peaks were identified by comparison with NIST08, Wiley 7n and Wiley 275 library data. Prior to analysis, the water of the condensable fraction was separated from the organic fraction by decantation. The organic fraction was dissolved in dichloromethane and the solution was dried, using anhydrous sodium sulphate and then filtered. The filtered solution was evaporated at room temperature during 24 h and then analyzed by GC-MS.

Table 1
Proximate and ultimate analysis and high heating value (HHV) of the seaweed meal.

Moisture (%)	7.92
Ash (% dry)	7.7
C (% dry)	43.99
H (% dry)	5.95
N (% dry)	5.21
S (% dry)	1.02
O (% dry)	36.13
pH	7.17
HHV (MJ/kg)	18.35

Chromatographic analysis of the gaseous fraction was performed on a Hewlett-Packard 5890 chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and two packed columns (molecular sieve and Porapack N). Quantification was carried out by comparison with established composition patterns. Each sample was injected at least three times, employing volumes ranging from 10 to 250 μ l [14].

3. Results and discussion

3.1. Chemical composition of the algae meal

Table 1 shows the results obtained from the proximate and ultimate analyses and the heating values of the algae meal. Especially worthy of note the high carbon and hydrogen contents, and the low ash content of this residue which make it a potential precursor of adsorbents materials. Moreover, the residue has a significant nitrogen content that exceeds 5%. This is of a great importance because if the chars from algae meal pyrolysis still keep a high nitrogen content, will have a positive effect on the potential applications of the activated carbons prepared from this char (e.g., CO₂ capture). The chemical composition of the algae residue shows higher contents of carbon, hydrogen and nitrogen as well as a lower content in ash than the quantities in the original seaweed. The same having occurs when the chemical composition of this waste is compared with those of other macroalgae reported in the bibliography [7,10–12,15–17].

The mineral content of algae depends on their location, residence time in the ocean and time of the year as well as the characteristics of each individual algae species [15]. Table 2 includes the major and minor elements present in the algae meal. This residue shows a high content in some major elements such as: Ca, Si, Mg, P, Na and K. The calcium content is the highest (23,960 ppm). Studies of the inorganic composition of macroalgae found in the literature show a certain similarity to the results of

Table 2
Inorganic composition of the algae meal (ppm).

Na	2410
Mg	4390
Al	620
Si	4380
P	3260
K	960
Ca	23,960
Ti	30
Fe	510
S	5330
Zn	239
Pb	15
Cu	14
Ni	<6
Mn	104
Pd	53
Cr	27
V	42
Co	<1

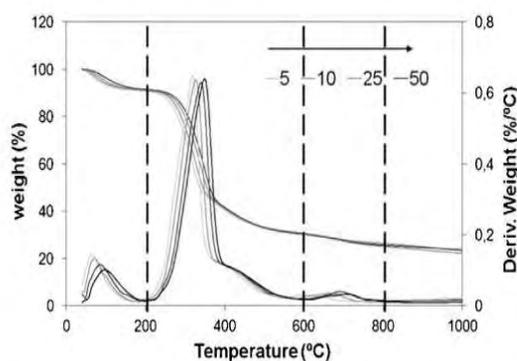


Fig. 3. TG and DTG data for the pyrolysis of algae meal at different heating rates.

this study for most of the major elements with the exception of two alkali (Na, K) [7,15]. The macroalgae waste used in this work, display Na and K contents of about ~2410 and 960 ppm, respectively, much lower than values found in previous works (2000–54,000 ppm for Na, and 7000–68,000 ppm for K). The lower alkali content found in the industrial waste of macroalgae (seaweed meal) may have been caused by the chemical pre-treatment applied to obtain the Agar–Agar product. The minor element content (Al, Fe, Zn and Mn) are similar to those reported in the literature, with the exception of Fe (510 ppm) which is present in lower concentrations than those reported by Ross et al. [15] in their study of various kinds of seaweed. A few trace elements such as Ti, Pb and Ni have been identified in very low concentrations. Considering the inorganic composition of the algae meal in Table 2, it can be inferred that this industrial waste is substantially free of heavy metals. This opens up a wide range of possible potential uses for this residue as precursor of activated carbons.

3.2. Thermal behavior of the algae meal

In order to estimate the pyrolysis behavior of the algae meal, thermo-gravimetric analysis (TGA) was carried out. Fig. 3 shows the mass loss (%) and the derivate of the mass loss (%/°C) curves obtained during the pyrolysis of the algae meal.

It can be seen that the percentage of total weight loss (>70%) only minimally depends on the heating rate. On the other hand, the maximum thermal decomposition (Fig. 3) shifts to higher temperatures when the heating rate increases.

Thermal decomposition of the material can be divided into three stages of temperature corresponding to each heating rate: stage (1) 0–200 °C, stage (2) 200–600 °C, stage (3) 600–800 °C.

Stage (1) corresponds to moisture loss. The second stage (2) (200–600 °C) can be attributed to the degradation of the proteins and carbohydrates (200–450 °C) and the decomposition of volatile metals and carbonates (450–600 °C) [7,15]. Stage (3) can be assigned to the decomposition of inorganic material such as metal carbonates [10,12,15,18].

Because the algae waste was derived from the standard industrial process employed to obtain Agar–Agar from macroalgae (alkaline treatment with water and acid), the thermal decomposition of this waste can be compared with that of other studies such as that of Ross et al. [10]. These authors studied the pyrolysis behavior of brown algae before and after treatment with acid and water. The material obtained from the acid pre-treatment bears a strong similarity to the algae meal studied in this work.

The results shown in Fig. 3 indicate that the most suitable conditions (considering that the deviations in the weight loss are minimal for the various heating rates) are a temperature of 750 °C

Table 3

Chemical composition of the chars obtained in the different experimental conditions and solid yields of the pyrolysis processes.

Sample ^a AM-T-t-R-FN ₂	Moisture (%)	Ash (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Yield (%)
AM-600-30-15-500	2.21	20.11	66.99	1.81	6.69	1.15	32.3
AM-600-60-10-150	2.99	20.16	65.00	1.73	6.41	1.20	33.5
AM-600-120-5-250	1.29	19.77	67.05	1.58	6.39	1.07	33.5
AM-750-30-5-150	2.32	20.94	68.93	1.00	6.00	1.25	30.8
AM-750-60-5-150	1.73	20.41	70.00	1.07	5.42	1.02	30.6
AM-750-60-15-250	2.78	21.55	69.40	0.97	6.22	1.28	29.0
AM-750-120-10-500	1.08	22.39	69.03	0.77	6.34	1.18	30.8
AM-900-30-10-250	1.90	25.54	66.10	0.67	4.68	1.35	28.5
AM-900-60-5-500	0.36	21.73	72.81	0.53	5.61	1.16	30.0
AM-900-120-15-150	2.53	25.99	69.64	0.61	4.09	1.46	27.5

^a % dry basis.^{**} Nomenclature: AM – algae meal; T – temperature; t – time at final temperature; R – heating rate; FN₂ – flow of inert gas.

and a heating rate of 5 °C/min. This needs to be confirmed using a conventional electrical furnace.

3.3. Pyrolysis process

On the basis of the results obtained from the thermogravimetric analysis and given the large number of variables that need to be optimized, an experimental design program (Design Expert) that would reduce the number of experiments to be carried out in the electrical furnace (Fig. 2), was selected. The reason for choosing this program was to prepare a series of random experiments to obtain an initial approximation to the variables that have the greatest influence on the process. Another work in the literature that uses this type of design program is that of Hernandez-Motnya et al. [19] for preparing low-cost carbons following a Taguchi L₄ orthogonal array. The experimental conditions applied to optimize the pyrolysis process were: final temperature (°C), heating rate (°C/min), time at the final temperature (min) and flow of inert gas (N₂) (ml/min). The amount of sample used in each pyrolysis experiment was about 20–30 g of algae meal.

Table 3 shows the chemical composition of the char obtained in the different experimental conditions including the solid yields from the pyrolysis.

From these results it can be observed that the char yields are higher for low values of pyrolysis temperature (600 °C) and higher still if the heating rate is low (5 °C/min). The values of the char yields are between 27.5 and 33.5 and the liquid and gaseous fraction yields (potential alternative fuels) range from 72.5 to 67.5%.

The carbon percentages of the chars (Table 3) are higher for higher values of final pyrolysis temperature, while the hydrogen and nitrogen contents are higher for low values of final pyrolysis temperature.

Apart from the need to establish the optimal pyrolysis conditions for obtaining a condensable and a gaseous fraction for energy purposes, another factor has to be considered is the need to obtain enough solid yield (chars) to prepare activated carbons. In light of the results obtained from the thermal analysis in the thermobalance and the data in Table 3, the following parameters were selected: a final temperature of 750 °C; a heating rate of 5 °C/min, a residence time at final pyrolysis temperature of 60 min, and flow of inert gas (N₂) of 150 ml/min. In these conditions, the gaseous fraction was collected in a range of temperatures from 180 °C to 750 °C which is the final temperature of the pyrolysis. The condensable fraction was collected throughout the entire pyrolysis.

Table 4 shows the yields for the various products obtained during the pyrolysis under the selected experimental conditions: the char and the condensable and gas phases. The results are similar to those found in the literature for the pyrolysis of various species of macroalgae. Yanik et al. [7] carried out a comparative pyrolysis of different species of macroalgae and terrestrial biomass and

Table 4

Products yields from pyrolysis of algae meal.

Phase	Yield (%)
Char	30.6
Condensable phase	35.6
Gas phase	33.6

obtained results similar to that achieved with the algae meal used in this work.

3.4. Characterization of the pyrolysis fractions

3.4.1. Solid residue: char

The results in Tables 1 and 3 show a significant increase in the carbon content of the char (70.0%) compared to the original seaweed meal (43.99%). The nitrogen also experiences an increase in the char obtained under most of the different experimental conditions, reaching values of 6.7% at low pyrolysis temperatures. In the case of the optimized conditions, the nitrogen content is slightly higher (5.42%) than in the algae meal (5.21%), which is important considering that these residues can be used as precursors of activated carbons for various applications, e.g. retention of contaminants such as H₂S, CO₂, etc. [20–22].

The SEM analysis (Fig. 4) shows the surface morphology of the algae meal and its corresponding char. In Fig. 4a a fibrous structure typical of plant tissue is observed. The char (Fig. 4b) retains the fibrous structure of the algae meal which remains intact even after pyrolysis at 750 °C. This differs from other biomaterials, such as biocologenic waste [14], which goes through a fluid phase (plastic phase) during pyrolysis, and is left with large vacuoles on its surface due to devolatilization.

3.4.2. Condensable fraction: bio-oil

Table 5 presents the chemical composition and high heating values of the bio-oil (organic fraction) obtained during the pyrolysis of algae meal. The results are similar to those reported for

Table 5

Chemical composition and high heating value of the bio-oil from pyrolysis of the algae meal.

wt.% dry basis	Bio-oil
C	60.84
H	6.05
N	9.45
S	0.56
O	23.1
H/C ^a	1.19
H/O	4.19
HHV (MJ/kg)	26.21

^a Molar ratios.

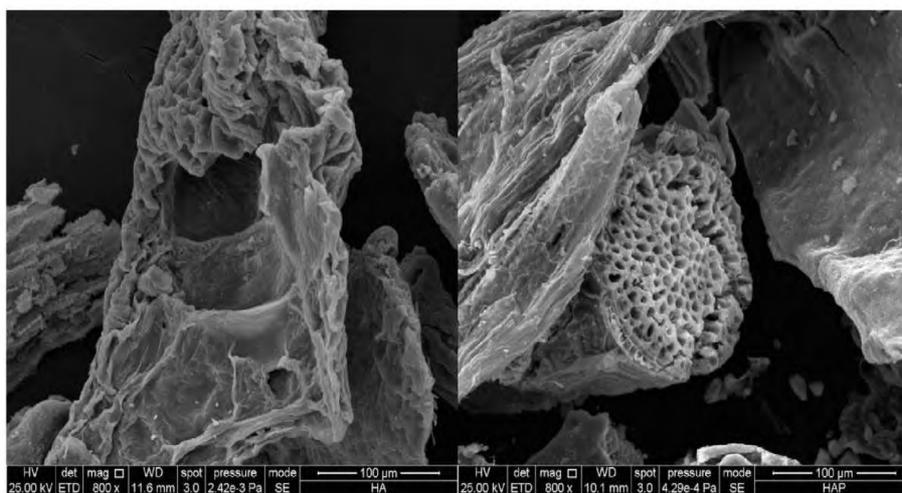


Fig. 4. SEM micrograph of the algae meal (a)(AM) and the char (b) (AMP).

oils obtained from pyrolysis of different types of algae by Wang et al. and Yanik et al. [7,17]. As can be seen (Table 5), the oil has high carbon (60.84%) and nitrogen (9.45%) contents, whereas there is a slight increase in the hydrogen (6.05%) content. These values are generally higher than those found by the authors mentioned above. Furthermore, the same happens if these results (Table 5) are compared with those reported in the literature for microalgae [23].

The bio-oil was analyzed by chromatographic analysis (Table 6). The chemical characterization of all the compounds of oil is impossible given the limitations of the technique. For this reason it has been marked with italics the compounds with a high probability of identification (80–100%) referred to the match with library MS data. This table shows the presence of phenols, pyrroles, furans and benzene, etc. In the oil chromatogram presented in Fig. 5 and Table 6, large amounts of nitrogenous compounds can be observed. These are derived from the pyrolysis of peptides or the decomposition and condensation of amino acids [17]. On the other hand, the phenol content comes from the pyrolysis of proteins or also from the pyrolysis of the lignin, since there are researches suggesting the possibility of the existence of the lignin in red algae [24]. The formation of benzene ring structure is produced by a polycondensation reaction between aldehydes and ketones, or by the decomposition of amino acids [17]. There are a number of studies in the literature that contain an analysis of the condensable fraction obtained from

pyrolysis of microalgae [25–28] and some of macroalgae, including those of Balakrishna et al. [18] who carried out a comparative study on the pyrolysis of algae and lignocellulosic biomass; Bae et al. [11] who analyzed the characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three kinds of seaweed, and Ross et al. [15] who studied the characteristics of the oil obtained from the flash-pyrolysis of various types of macroalgae. Ross et al. also studied the pyrolysis of brown seaweed before and after pre-treatment with acid and water [10].

Fig. 6 presents a possible classification of the compounds present in the bio-oil. The major compounds are phenols, pyrroles and furans followed by nitriles, pyrazoles, pyridines, benzenes, alkanes and the group referred to as “other” which includes acids, amides and compounds such as cycloalkanes that have not been grouped into families. The 1,4:3,6-dianhydro alpha-D-glucopyranose is a typical compound that is obtained from the pyrolysis of cellulose [29] and appears in other works related to the pyrolysis of algae [18].

The results of this study suggest that due to the high nitrogen content the bio-oil cannot be used as a fuel but its nitriles content would be suitable for organic synthesis.

3.4.3. Gaseous fraction

In general, the pyrolysis of biomass produces a gas rich in carbon oxides due to the high oxygen content of the feed material [7]. The formation of the gaseous compounds is a consequence of cracking reactions and the reactions between the species formed

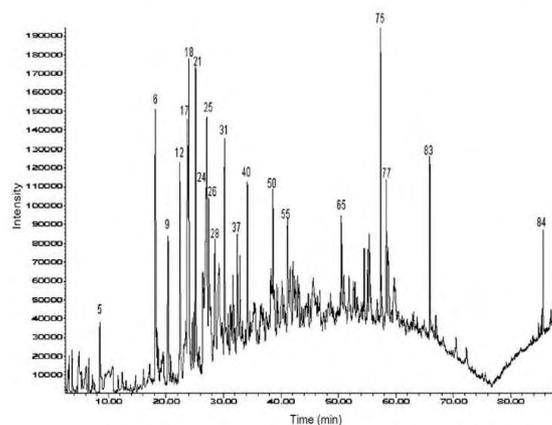


Fig. 5. GC-MS chromatogram of the bio-oil obtained from the algae meal pyrolysis (according to Table 6).

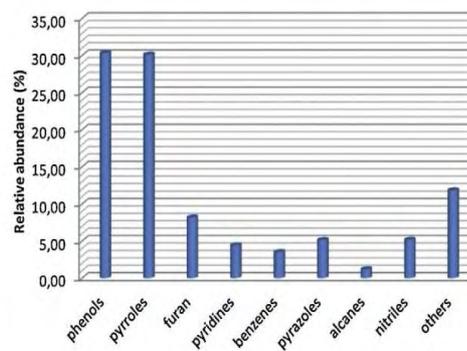


Fig. 6. Relative abundance of the compounds detected by GC-MS in the bio-oil for the pyrolysis of the algae meal.

Table 6

Composition of the pyrolysis oils of algae meal by GC–MS.

Peak	Retention time (min)	Percentage quantified area	Compound
1	3.16	0.4	Propanoic acid
2	3.66	0.3	Propynol
3	4.87	0.7	Acetamide
5	8.49	0.9	Furanmethanol
6	18.09	4.9	Phenol
7	18.39	0.6	Methoxy pyridine
8	18.63	0.2	Methoxy pyridine
9	20.34	2.9	Methyl cyclopentanedione
10	20.78	0.3	Dimethyl cyclopentenone
11	22.24	0.2	Aminomethyl pyrimidine
12	22.39	4.1	Methylphenol
13	23.10	0.5	Methyl pyridinamine
14	23.25	0.4	Pyrrolidinone
15	23.37	0.8	Pyrrolidinone
16	23.53	0.4	Pyrrolidinone
17	23.73	4.5	Methyl phenol
18	23.93	5.6	Methyl phenol
19	24.60	0.7	Benzenediamine
20	24.89	0.6	Dymethyl phenol
21	25.14	4.2	Maltol
22	26.41	1.0	Dihydromethyl Pyridinone
23	26.51	1.1	Benzeneacetonitrile
24	27.00	4.7	Pyrrolidinedione
25	27.10	2.7	Dimethylethyl Pyrazolol
26	27.43	1.9	Dimethyl Phenol
27	28.27	0.4	Ethyl Pyridone
28	28.48	2.4	Ethyl Phenol
29	29.19	4.6	Amino Phenol
30	29.73	0.6	Dimethylcyclohexene
31	30.21	3.3	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose
32	30.82	0.5	Butoxydodecylphenylsulfide
33	31.21	0.6	Isoquinoline
34	31.36	0.5	Ethylmethyl Phenol
35	31.61	1.1	Benzenepropanenitrile
36	31.82	0.6	Ethylmethyl Phenol
37	32.41	2.1	Quinazolinol
38	32.74	0.2	Hydrazinopyridine
39	32.88	0.9	Dimethoxymethylbibenzyl
40	34.16	2.2	Indole
41	34.56	0.3	Methylquinoline
42	35.25	0.2	Trimethylheptanone
43	35.41	0.2	Dimethyl Imidazolidinedione
44	36.47	0.5	Methyl Quinoline
45	36.63	0.6	Methyl Azacinnoline
46	37.45	0.3	Diethenyldimethyl Cyclohexane (1. α ,2. α ,3. α ,5. α .)
47	38.19	0.5	Methyl Indole
48	38.31	0.4	Methyl Indole
49	38.42	0.3	Methyl Indole
50	38.61	1.1	Methyl Xylopyranose
51	39.27	0.5	Methylenedioxyphenylpropene
52	39.48	0.5	Dimethyl Naphthalene
53	40.16	1.3	Hydroxy-propenyl-methoxy Phenol
54	40.50	0.7	Benzocinnoline
55	41.15	2.2	Hydroxyphenylfuranone
56	41.61	1.8	Nitroso Pyrrolidine
57	42.07	1.0	Tetramethylmannose
58	42.36	0.7	Dimethyl Indole
59	42.55	0.8	Dimethyl Indole
60	42.94	0.2	Pentadecane
61	45.19	0.4	Isopropylquinoline
62	45.45	0.3	Imidazolidinedione
63	45.65	0.6	Dimethyl Oxazolidineethanol
64	50.34	0.3	Dodecanenitrile
65	50.49	0.8	Heptadecane
66	50.61	1.0	Phenoxy Phenol
67	50.97	0.8	imidazoisquinoline
68	51.87	0.7	Dimethylnitroso Pyrrolidine,
69	52.63	1.0	Hexahydro Pyrrolopyrazinedione
70	52.89	0.5	Phenanthrene
71	54.50	1.1	Dimethoxy Phenol
72	55.09	0.7	Carbazole
73	55.39	1.1	Hexahydromethylpropyl Pyrrolopyrazinedione,
74	55.53	0.1	Hexadecene-tetramethyl
75	57.34	2.4	Octadecanenitrile
76	57.48	0.3	Octylfuran
77	58.35	2.6	Cyclodiproyl Diazatricyclododecandione

Table 6 (Continued)

Peak	Retention time (min)	Percentage quantified area	Compound
78	58.63	1.0	Hexahydromethylpropyl Pyrrolopyrazinedione
79	58.73	0.9	Methyl Carbazole
80	59.57	0.3	Hydroxy-dimethoxy-Benzaldehyde
81	59.68	0.6	Hexadecanamide
82	59.82	1.0	Pyridindole
83	65.91	1.8	Hexadecanamide
84	85.63	0.8	Cholestadiene

Compounds marked with italics have a probability of identification between 80–100%.

during pyrolysis. Table 7 shows the main gases produced (H_2 , CH_4 , CO and CO_2) during the pyrolysis of algae meal. The origin of CO_2 is mainly dependent on the carboxy groups present in the protein and saccharides in the macroalgae. CO is mainly formed from the secondary cracking of volatiles and by a reduction of CO_2 [14]. The formation of methane is due to the release of methyl radicals. On the other hand, the high hydrogen content is probably caused by the polycondensation of free radicals generated during the pyrolysis process and by dehydrogenation reactions in the char and oil, such as aromatization, condensation and the formation of alkenes [16].

The gas fraction in this study shows a hydrogen content (22.81 vol.%, Table 7) higher than that reported by other authors such as Bae et al. [11]. These authors consider the hydrogen content a minor compound. The CO content (18.38%, Table 7) is also much higher than in the gases from pyrolysis of macroalgae [11] whose contents range between of 4.3 and 14.0%. On the other hand, the CO_2 content (36.09%, Table 7) is much lower than that reported by Bae et al. [11].

Fig. 7 shows the TG-MS analysis results for the gases produced from the pyrolysis of algae meal under an inert atmosphere (argon) up to a temperature of 1000 °C. It can be seen that thermal decomposition begins at around 200 °C. This is a complex process where the highest weight losses occur between 200 and 600 °C (Fig. 3). The release of CO_2 takes place within a temperature range of 200–450 °C, with a maximum loss at around of 370 °C, as can be seen from the fragments 44 and 28 (Fig. 7). However most of the CO is released between 420 and 600 °C (fragment 28). The H_2 starts to break free at 290 °C this continues until the end of the process which is not the case for the other gases. The CH_4 (fragment 15) and C_xH_y (fragment 27) decompose between 300 and 700 °C, and show maxima at 540 and 490 °C respectively. No other mass fragments were detected in the mass-spectrum. The formation of nitrogen oxides should also take place because of the high nitrogen content in the alga (Table 1). However, the TG-MS data show no evidence of the formation of these compounds because the fragmentation pattern overlap with those of

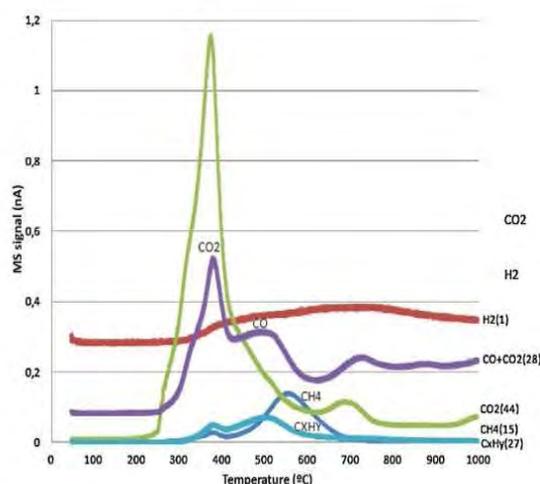


Fig. 7. MS analysis of the volatiles of algae meal in an inert atmosphere (argon) at a heating rate of 5 °C/min.

CO_2 and H_2O . Similar decomposition profiles have been observed by other authors for different macroalgae species, but no assignments of peaks have been reported [30]. Babich et al. [25] in their work on the thermal decomposition of microalgae in two atmospheres (air and nitrogen), showed the decomposition profiles together with peak assignments. Their results are similar to those obtained in this study for gas compounds with the exception of nitrogen [30]. Babich et al. [25] reported a maximum nitrogen loss at 700 °C. However, in the present work (Fig. 7) the loss of nitrogen is continuous and does not show a pronounced maximum.

3.4.4. Heating values of algae meal and the pyrolysis fractions

In general, the pyrolysis products from biomass can be used as fuel or a feedstock for petrochemicals and other applications. Table 8 shows the high heating values obtained for the algal meal and corresponding pyrolysis fractions. The calorific value of the algae meal is 18.35 MJ/kg (Table 8), a value which is within the values found in the literature, for both macroalgae and other types of biomass such as wood, fruit waste, agricultural waste, etc. [31,32]. The heating value of the bio-oil obtained in this work was calculated

Table 7

Composition (vol.%) and high heating value (HHV) of the gases produced from the pyrolysis of the algae meal.

Compounds	(%, vol.)
H_2	22.81
CH_4	15.79
CO	18.38
CO_2	36.09
C_2H_4	1.25
C_2H_6	2.42
C_3H_8	0.92
C_3H_6	0.75
C_4H_{10}	0.17
$N-C_4H_{10}$	0.25
$1-C_4H_{10}$	0.25
$H_2 + CO$	41.19
H_2/CO	1.24
HHV (MJ/kg)	13.90

Table 8

Heating values of the algae meal and the pyrolysis fractions.

	HHV (MJ/Kg)
Algae meal	18.35
Char	25.49
Bio-oil	26.21
Gas	13.90

from following equation [33].

$$\text{HHV}(\text{MJ}/\text{kg}) = (3.55 \cdot C^2 - 232 \cdot C - 2230 \cdot H + 51.2C \cdot H + 131 \cdot N + 20,600) \times 10^{-3}$$

The bio-oil and the char high heating values (26.21 and 25.49 MJ/kg, respectively) are higher than those of the gas fraction and algae meal. The high heating value of the char obtained in this work is similar to that of other types of biomass, brown coal and lignin [34,35]. The high heating value of the bio-oil is also high and comparable to that of bioethanol and other vegetable oils [11,36,37], although it is lower than the values corresponding to fuel oil, gasoline or diesel. The high heating value of the bio-gas is low compared to that of the other fossil fuels, such as natural gas, but it is similar to that of blast furnace gas or synthetic coal gas [38]. All these results show that the pyrolysis of algae meal generates products which have higher heating values than the original algae meal indicating that these materials could be used as fuels.

4. Conclusions

The industrial treatment of macroalgae of type the *Gelidium sesquipedale* type to obtain the Agar-Agar, produces a residue "Algae meal" which has better chemical properties than the raw material (a higher content of carbon, hydrogen and nitrogen content, and low ash content). As part of the search for new potential uses for this residue which is produced in great amounts, the thermal decomposition of algae meal was investigated and the main conclusions of which are as follows:

- (1) Thermogravimetric analysis was used to "a priori" estimate the pyrolysis behavior of algae meal and the results obtained showed that the divergences in weight loss are minimal for different selected heating rates (from 5 to 50 °C/min).
- (2) The pyrolysis of the algae meal was carried out in a tubular furnace in order to establish the most suitable conditions. The conditions selected were: a final temperature of 750 °C/min; a heating rate of 5 °C/min; a time at final pyrolysis temperature of 60 min; and a flow rate of inert gas (N₂) of 150 ml/min.
- (3) The solid residue (char) from the pyrolysis of the algae meal shows good properties as a solid fuel (HHV = 25.49 MJ/kg) and as a precursor for activated carbon (high contents in carbon: 70%, and nitrogen: 5.42%).
- (4) The bio-oil has the highest heating value (26.21 MJ/kg) of all the pyrolysis fractions. The main compounds present in this bio-oil are: phenols, pyrroles and furanes, as well as significant amounts of nitrogenated compounds. Therefore, this bio-oil could be used for organic synthesis.
- (5) Finally, the pyrolysis gaseous fraction has a significant amount of H₂, CO₂, CO and CH₄, and a high heating value of 13.90 MJ/kg which is similar to that of blast furnace gas or synthetic coal gas. The H₂ and CO contents (22.81 and 18.38 vol.%, respectively) are much larger than those found in gases from pyrolysis of macroalgae. These large high contents ensure a gaseous fraction with a high syngas content (H₂ + CO: 41.19 vol.%).

Acknowledgements

The financial support for this work was provided by the operating program FEDER of PCTI of Principado de Asturias 2007–2013 under the Project PC10-40 and by the CSIC intramural Project 20133OE056. The authors thank the industry for providing the macroalgae residue used in this work.

References

- [1] H.L. Chum, R.P. Overend, Fuel Processing Technology 71 (2001) 187.
- [2] L. Velghe, R. Carleer, J. Yperman, S. Schreurs, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011) 366.
- [3] A. Adrados, I. de Marco, B.M. Caballero, A. López, M.F. Laresgoiti, A. Torres, Waste Management 32 (2012) 826.
- [4] P. Fu, S. Hu, J. Xiang, P. Li, D. Huang, L. Jiang, A. Zhang, J. Zhang, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88 (2010) 117.
- [5] I. Fonts, M. Azuara, G. Gea, M.B. Murillo, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 184.
- [6] W. Xiaohua, J. Jiancheng, Energy Procedia 14 (2012) 1648.
- [7] J. Yanik, R. Stahl, N. Troeger, A. Sinag, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103 (2013) 134.
- [8] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Z. Luo, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91 (2011) 183.
- [9] A.V. Bridgwater, Biomass Bioenergy 38 (2012) 68.
- [10] A.B. Ross, K. Anastasakis, M. Kubacki, J.M. Jones, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 3.
- [11] Y.J. Bae, C. Ryu, J.-K. Jeon, J. Park, D.J. Suh, Y.-W. Suh, D. Chang, Y.-K. Park, Bioresource Technology 102 (2011) 3512.
- [12] D. Li, L. Chen, X. Zhang, N. Ye, F. Xing, Biomass Bioenergy 35 (2011) 1765.
- [13] K. Chaiwong, T. Kiatsinroat, N. Vorayos, C. Thararax, Biomass Bioenergy 56 (2013) 600.
- [14] R.R. Gil, R.P. Girón, M.S. Lozano, B. Ruiz, E. Fuente, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 98 (2012) 129.
- [15] A.B. Ross, J.M. Jones, M.L. Kubacki, T. Bridgeman, Bioresource Technology 99 (2008) 6494.
- [16] S. Wang, X.M. Jiang, N. Wang, L.J. Yu, Z. Li, P.M. He, Energy & Fuels 21 (2007) 3723.
- [17] S. Wang, Q. Wang, X. Jiang, X. Han, H. Ji, Energy Conversion Management 68 (2013) 273.
- [18] B. Maddi, S. Viamajala, S. Varanasi, Bioresource Technology 102 (2011) 11018.
- [19] V. Hernández-Montoya, L.A. Ramírez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, Biochemical Engineering Journal 62 (2012) 1.
- [20] M.A. Nahil, P.T. Williams, Chemical Engineering Journal 184 (2012) 228.
- [21] A.D. Budaeva, E.V. Zoltoev, Fuel 89 (2010) 2623.
- [22] M. Sevilla, C. Falco, M.-M. Titirici, A.B. Fuertes, RSC Advances 2 (2012) 12792.
- [23] S. Amin, Energy Conversion Management 50 (2009) 1834.
- [24] P.T. Martone, J.M. Estevez, F. Lu, K. Ruel, M.W. Denny, J. Ralph, Current Biology 19 (2009) 169.
- [25] I.V. Babich, M. van der Hulst, L. Lefferts, J.A. Moulijn, P. O'Connor, K. Seshan, Biomass Bioenergy 35 (2011) 3199.
- [26] Z. Du, B. Hu, X. Ma, Y. Cheng, Y. Liu, X. Lin, Y. Wan, H. Lei, P. Chen, R. Ruan, Bioresource Technology 130 (2013) 777.
- [27] X. Miao, Q. Wu, C. Yang, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 855.
- [28] K. Kebelmann, A. Hornung, U. Karsten, G. Griffiths, Biomass Bioenergy 49 (2013) 38.
- [29] A. Ohnishi, K. Katō, T. Hori, M. Nakayama, Carbohydrate Research 96 (1981) 161.
- [30] A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, C. Gomis, E. Chápuli, M.C. Catalá, F.J. Valdés, Thermochimica Acta 484 (2009) 41.
- [31] D.R. Nhuchhen, P. Abdul Salam, Fuel 99 (2012) 55.
- [32] A. Demirbaş, Fuel 76 (1997) 431.
- [33] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, K. Varmuza, Analytica Chimica Acta 544 (2005) 191.
- [34] P. Fu, S. Hu, J. Xiang, L. Sun, S. Su, J. Wang, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 98 (2012) 177.
- [35] K. Raveendran, A. Ganesh, Fuel 75 (1996) 1715.
- [36] D. Turner, H. Xu, R.F. Cracknell, V. Natarajan, X. Chen, Fuel 90 (2011) 1999.
- [37] A. Demirbaş, Fuel 77 (1998) 1117.
- [38] R.H. Perry, D.W. Green, Perry' Chemical Engineers Handbook, 8th ed., McGraw-Hill, New York, 2007.

Artículo II

**Conventional and microwave
pyrolysis of a macroalgae waste
from the Agar-Agar industry.
Prospects for bio-fuel production**



Bioresource Technology

151, 199-206 (2014)



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. Prospects for bio-fuel production



N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente*, J.M. Bermúdez, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- Valorization of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry.
- Energy use of char/bio-oil/bio-gas obtained in conventional and microwave pyrolyses.
- The bio-oils show the highest heating value of all the pyrolysis fractions.
- Microwave pyrolysis generates lighter compounds than the conventional pyrolysis.
- Microwave pyrolysis generates gas fraction with elevated proportions of syngas.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2013

Received in revised form 14 October 2013

Accepted 15 October 2013

Available online 22 October 2013

Keywords:

Algae meal

Microwave furnace

Conventional electrical furnace

Bio-fuels

Pyrolysis

ABSTRACT

A comparative study of the pyrolysis of a macroalgae industrial solid waste (algae meal) in an electrical conventional furnace and in a microwave furnace has been carried out. It was found that the chars obtained from both pyrolyses are similar and show good properties for performing as a solid bio-fuel and as a precursor of activated carbon. Bio-oils from conventional pyrolysis have a greater number of phenolic, pyrrole and alkane compounds whereas benzene and pyridine compounds are more predominant in microwave pyrolysis with a major presence of light compounds. The bio-gas fraction from microwave pyrolysis presents a much higher syngas content ($H_2 + CO$), and a lower CO_2 and CH_4 proportion than that obtained by conventional pyrolysis. Yields are similar for both treatments with a slightly higher gas yield in the case of microwave pyrolysis due to the fact that microwave heating favors heterogeneous reactions between the gases and the char.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Until now the growing demand for energy has been largely satisfied by fossil fuels. However, the legislation in this field is becoming stricter and fossil fuel reserves are limited, stimulating the search for sources of energy such as biomass, especially when this is obtained from agricultural, urban or industrial wastes which have a net zero CO_2 impact.

Among the various processes of biomass conversion, pyrolysis is a good method of waste treatment, as it is able to process a wide variety of residues such as municipal solid waste, plastic waste, agricultural residues, sludges, etc. Pyrolysis involves heating the biomass in an inert atmosphere. This process leads to the production of a volatile fraction consisting of bio-gases, a condensable liquids fraction (bio-oils) and a carbon rich solid residue (char). Pyrolysis is seen as a highly versatile process in which it is possible

to optimize a variety of variables such as temperature, heating rate, annealing time, etc., depending on whether the desired aim is to maximize the char, oils, or gases (Yanik et al., 2013). Moreover, the solid material (char) can be used as potential precursor for activated carbon.

In this study the characteristics of three different pyrolysis fractions (char, bio-oil and bio-gas) obtained from two different methods of heating (conventional and microwave pyrolysis) have been analyzed. The first method involves heating in a conventional electrical furnace, whereas the second one consists in subjecting the sample to radiation in a microwave furnace. The main difference between microwave and conventional pyrolysis systems is the heating pattern. In a microwave device, the energy is supplied directly to the carbon bed. The conversion of microwave energy is not by conduction or convection as in conventional heating, but by dipole rotation and ionic conduction inside the particles (Deng et al., 2009). The integration of microwaves is a novel conceptual design which could potentially provide an attractive way of pyrolyzing waste and biomass feedstocks (Luque et al., 2012; Yin, 2012).

* Corresponding author. Address: Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain. Tel.: +34 985 11 89 76; fax: +34 985 29 76 62.
E-mail address: enriquef@incar.csic.es (E. Fuente).

The material used in this research work, which was obtained from an industry located in northern Spain, is called "algae meal". This industry is one of the highest world producers of Agar-Agar, with the generation of an amount of 2000–2400 kg/day of this waste. Currently, a considerable portion of this residue is used for fodder and fertilizer although most of it is disposed off. For this reason a comprehensive and rational utilization of this waste would lead to considerable economic benefits.

Until now pyrolysis of this kind of marine biomass, has been carried out in conventional electrical furnaces, (Ross et al., 2009; Yanik et al., 2013). However, the use of microwaves as a heating method is becoming increasingly widespread, as well noted in some reviews such as the microwave-assisted pyrolysis technique (Motasemi and Afzal, 2013) or the microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production (Yin, 2012). As can be seen, there are several types of biomass and residues which are used for pyrolysis, noting the pyrolysis of oil shales (El harfi et al., 2000), wood (Miura et al., 2004), scrap tyres and plastic waste (Appleton et al., 2005) or sewage sludge (Domínguez et al., 2006; Menéndez et al., 2002). However there are a few works related on the microwave pyrolysis of microalgae (Beneroso et al., 2013; Hu et al., 2012), and no one of macroalgae. Furthermore, microwave-assisted pyrolysis offers the advantage that it saves time and is highly efficient. The disadvantage of this method is that not all materials absorb microwave radiation. The biomass used for this work, for example, is highly transparent to microwaves. Consequently it is necessary to use a microwave receptor such as the char produced in an electrical conventional furnace.

The main objective of this research study is to determine the potential energy use of the chars, and condensable and gaseous products generated from the pyrolysis of marine biomass waste (solid waste originated in the industrial production of Agar-Agar from the algae *Gelidium sesquipedale*) by means of two treatments: microwave pyrolysis and conventional pyrolysis.

2. Experimental

2.1. Biomass

The algae meal studied in this work is a waste generated from the industrial processing of macroalgae of the *Gelidium* variety, generally *sesquipedale* for the production of Agar-Agar. Industrial process stages for obtaining Agar-Agar consist mainly in alkali treatment, washing with acid and water and filtration to remove the Agar-Agar. The resulting product is a residue called "algae meal" that is free of this polysaccharide. This process has been described in detail in a previous work (Ferrera-Lorenzo et al., 2013).

2.2. Experimental techniques

2.2.1. Chemical characterization

The moisture content of the sample was determined following the UNE 32002 norm, based on the determination of weight loss at 105 °C for 1 h. The ash content was determined by calcining the sample in a muffle at 815 °C for 1 h in the presence of oxygen (UNE 32004). For the determination of the carbon, hydrogen and nitrogen contents of the samples a LECO CHN-2000 instruments was employed. The sulfur content was measured using a LECO automatic equipment Determination Sulfur S-144-DR. The high heating values (HHV) were determined on an adiabatic IKA-calorimeter C4000.

The inorganic composition of the biomass (algae meal) was analyzed by ICP-MS and X-ray fluorescence (XRF). For the ICP-MS analysis the sample was dissolved in inorganic acids (HNO₃ 4N and concentrated HCl). Identification of the elements was carried out

on an Agilent 7700× by diluting the sample and applying external calibration method between 0 and 1000 ppb internal standard (Sc) and a collision cell of He (to eliminate possible matrix interferences). The beads for XRF were prepared by fusing 6 g of lithium tetraborate for each 0.5 g of biomass sample (1000 °C) in a PHILIPS Model PERL X3 automatic fusion bead machine. Elemental analysis was performed in standard conditions on a SIEMENS SRS 3000 XRFWD-XRF spectrometer fitted with an Rh target tube.

2.2.2. Pyrolysis process

The pyrolysis process led to the thermal decomposition of alga meal resulting in three different products: a solid residue (char), a fraction of the condensable volatile matter (oils) and a gaseous fraction.

In this work, pyrolysis was carried out in a microwave furnace and the results obtained were compared with those of conventional pyrolysis from a previous study (Ferrera-Lorenzo et al., 2013).

The experimental arrangement employed for the pyrolysis of the marine biomass included a unimode-microwave cavity oven. Details of this experimental device have been described previously (Domínguez et al., 2005; Menéndez et al., 2004). The sample was placed in a quartz reactor (40 cm length × 3 cm i.d.) and a flow of N₂ (100 mL/min) was used as inert gas. The reactor with the sample was introduced in the center of the microwave guide (Fig. 1).

The carbonaceous residue and the condensable fraction obtained from the pyrolysis in the microwave furnace were weighed in order to calculate yields. The non-condensable gases were collected in Tedlar sample bags of 5–12 L and the gas yield was evaluated by difference.

Algae meal has a very high transparency to microwaves. It was therefore necessary to mix it with an appropriate microwave receptor to achieve the high temperatures required for pyrolysis (Menéndez et al., 2002). About 6 g of char, obtained in previous experiment in a conventional electrical furnace (Ferrera-Lorenzo et al., 2013) for use as microwave receptor was mixed with 6 g of raw material. The mixture was then subjected to microwave treatment.

The required pyrolysis temperature was reached by regulating the microwave power. In order to allow comparison between the results of the conventional and microwave pyrolysis, the operational conditions used were the same as those of the previous work: a final temperature of 750 °C and an annealing time of 60 min (Ferrera-Lorenzo et al., 2013).

The temperature of the sample in the microwave experiments was monitored by an infrared optical pyrometer. Accurate measurement of the evolution of temperature during the process was very difficult due to difficulties inherent in measuring this parameter in microwave devices (Menéndez et al., 1999). For this purpose, it was necessary to calibrate the optical pyrometer by switching off the microwaves and introducing a thermocouple in the center of the receptor sample. The emissivity parameter was set in the pyrometer in such a way that the temperature measured by both the optical pyrometer and thermocouple would be the same. Once the steady state temperature was reached, this would represent the average temperature of the receptor sample reasonably accurately.

2.2.3. Chromatographic analysis

The chromatographic analysis of the oil fraction was carried out on an Agilent 7890A chromatograph equipped with an Agilent-MS 5975C mass spectrometer. The separation was conducted on a HP-DMS capillary column (5% phenyl-methylpolysiloxane) (30 mm 0.25 mm ID × 0.25 μm), at an initial temperature of 50 °C which was maintained for 10 min at the final temperature.

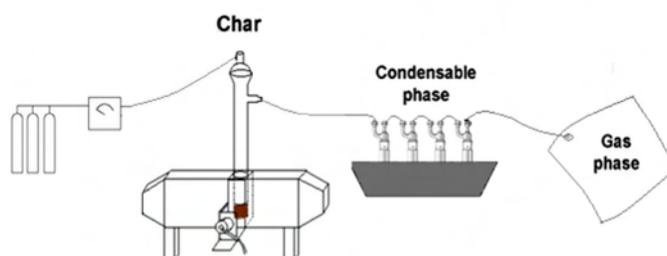


Fig. 1. Experimental set-up for the pyrolysis of algae meal in a microwave furnace.

0.3 μl of the sample was injected into the equipment for analysis. The peaks were identified by comparison with NIST08, Wiley 7n and Wiley 275 library data. Prior to analysis, the moisture of the condensable fraction was removed. The aqueous fraction was separated from the organic fraction by decantation. The organic fraction was dissolved in dichloromethane, then dried, using anhydrous sodium sulfate and finally filtered. The filtered solution was evaporated at room temperature during a period of 24 h and then analyzed by CG-MS.

The chromatographic analysis of the gaseous fraction was performed on a Agilent Technologies 3000A micro-gas chromatograph, equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and two packed columns. Quantification was carried out by comparison with established composition patterns. Each sample was injected in volumes ranging up to 100 μl .

3. Results and discussion

3.1. Chemical analysis of the raw material

Table 1 shows the results for the proximate and ultimate analyses of the algae meal and the raw algae. It should be noted that in all cases the different macroalgae from the north of Spain, Morocco and Portugal that gave rise to algae meal have with a high carbon content (between 37% and 45%), a hydrogen content of around 5%, a high nitrogen content (3–5%) and an ash content of 5–18%. The industrial treatment of macroalgae results in a residue “algae meal” which has better chemical properties than the raw material (higher carbon, hydrogen and nitrogen contents (43.99%, 5.95% and 5.21%, respectively), and a low ash content 7.7%.

The chemical composition of this residue was compared with the results published in the literature for other macroalgae (Ross et al., 2008, 2009). The results of the comparison show a striking similarity.

The mineral content of algae depends on their location, oceanic residence time and the season as well as on the characteristics of each individual algae species (Ross et al., 2008). From the analysis by ICP-MS and X-ray fluorescence, the most important mineral elements present in the algae meal were established. Table 2

compares the main inorganic element composition of the algae meal in this study with that of other types of algae investigated by Ross et al. (2008). In the case of some major elements such as Ca, Mg and Si the results are similar. However the macroalgae waste presents Na and K contents of 2410 and 960 ppm, respectively, which are much lower than the values found in the literature that range from 2000 to 54,000 ppm for Na, and 7000 to 68,000 ppm for K (Ross et al., 2008; Yanik et al., 2013) (Table 2). The lower alkali content in the algae meal may be the result of the chemical pretreatment applied to obtain Agar-Agar, as explained in a previous work (Ferrera-Lorenzo et al., 2013). On the other hand, elements such as Al, Fe, Zn and Mn also present results similar to those reported in the literature, except in the case of Fe (510 ppm) whose concentration is lower than those obtained by Ross et al. (2008).

In addition, trace elements were also identified for Ti (30 ppm), Pb (15 ppm) and Ni (<6 ppm) in very low concentrations. Thus it can be concluded that the industrial waste is substantially free of heavy metals. This fact could be an advantage if this waste is considered as a possible precursor of activated carbons to be used in the pharmaceutical and food industry.

3.2. Product yields

Two very different methods of pyrolysis have been compared: conventional pyrolysis in an electrical furnace as studied in a previous work (Ferrera-Lorenzo et al., 2013) and pyrolysis in a single mode microwave. The char, oil and gas yields are presented in Table 3. Comparison of microwave (PMW) and conventional pyrolysis (PC) fraction yields shows that the bio-oil yields are similar whereas the char yield is higher in conventional pyrolysis and the gas yield is higher in microwave pyrolysis. This is due to the presence of char as a microwave receptor which favors secondary reactions leading to the formation of gas, as explained Domínguez et al. (2007).

3.3. Char

The optimal pyrolysis conditions (temperature: 750 $^{\circ}\text{C}$; heating rate: 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, time at final temperature: 60 min; flow of inert gas (N_2): 150 mL/min) were selected from the experiments carried out in the thermobalance as well as a previous study of pyrolysis of algae meal as described in a previous work (Ferrera-Lorenzo et al., 2013).

The results of the proximate and ultimate analyses as well as the H/C and H/O atomic ratios of the chars obtained from the conventional (PC) and microwave pyrolysis (PMW) of algae meal, are presented in Table 4. It can be seen that there is a significant increase in the carbon content of the char (65.48–70.0%) compared to the original seaweed meal (43.99%). However, whereas nitrogen maintains a constant value in the sample pyrolyzed in the PC, it undergoes a decrease in the PMW sample. This result would

Table 1
Proximate and ultimate analysis of macroalgae and algae residue.

Origin	Moisture (%)	Ash (%)	$^{\circ}\text{C}$ (%)	$^{\circ}\text{H}$ (%)	$^{\circ}\text{N}$ (%)	$^{\circ}\text{S}$ (%)
Llanes	16.22	18.02	37.16	5.18	3.57	1.05
Luanco	15.03	14.6	39.1	5.39	5.39	3.47
Santander	14.47	7.92	43.16	5.78	3.93	0.57
S. Sebastian	14.23	5.53	44.53	6.01	3.93	0.97
Marruecos	13.76	16.84	37.55	5.33	3.72	1.36
Portugal	14.59	13.11	39.01	5.46	3.28	1.42
Algae meal	7.92	7.7	43.99	5.95	5.21	1.02

^a %, Dry basis.

Table 2

Comparison of the proportion of inorganic elements between different species of macroalgae studied by A.B. Ross and the algae meal.

	<i>Fucus vesiculosus</i>	<i>Chorda filum</i>	<i>Laminaria digitata</i>	<i>Fucus serratus</i>	<i>Laminaria hyperborea</i>	<i>Macrocystis pyrifera</i>	Algae meal
<i>Macrominerals abundance (ppm)</i>							
Ca	10,650	13,450	10,600	21,750	11,600	31,950	23,960
Si	3060	1275	1215	3705	1835	5875	4380
Mg	7710	8185	9325	8435	7545	10,600	4390
P	24,970	9770	8750	14,410	4870	12,650	3260
Na	29,350	20,850	43,300	23,050	25,150	54,300	2410
K	37,450	6885	36,600	24,900	68,450	26,250	960
<i>Minor elements abundance (ppm)</i>							
Al	1275	294	186	1520	545	1830	620
Fe	2420	2095	1980	2860	2095	3500	510
Mn	66.2	7.6	29.3	291	45	24.9	104
Zn	282	84	205	288	1225	70	239

Table 3

Comparison of conventional and microwave pyrolysis fractions yields.

Yields (%)	PC	PMW
Char	30.77	27.83
Bio-oil	35.58	35.02
Bio-gas	33.65	37.15

appear to favor PC pyrolysis since the presence of nitrogen in activated carbons is important for applications such as the retention of contaminants (e.g. H₂S, CO₂, etc.) where nitrogen plays an important role to their retention (Budaeva and Zoltoev, 2010; Sevilla et al., 2012).

The char resulting from microwave pyrolysis also has a lower carbon content than that obtained from conventional pyrolysis due to the following gasification reaction (Domínguez et al., 2007):



The condensation reactions in the carbonaceous structure during pyrolysis are mainly due to the loss of hydrogen and oxygen, and judging from the oxygen values of the chars, the degree of condensation is higher in the microwave furnace.

From all results it can be concluded that the char from both pyrolysis is a suitable material as precursor of activated carbon given its high carbon content (65–70%). Moreover, the nitrogen content (3.9–5.4%) makes it suitable for some applications such as CO₂ capture. Additionally, the char yield of both pyrolysis (27–30%) and the high heating values (24.23–25.49 MJ/kg) of the char, are good values that allow these materials can be used as solid fuel.

3.4. Oil fraction

Table 5 shows the values of the elemental composition, the H/O and the H/C atomic ratios of the algae meal and the bio-oils

Table 4

Chemical composition and high heating values of the char from the conventional (PC) and microwave (PMW).

% Dry basis	PC	PMW	Algae meal
	Char		Raw material
C	70.00	65.48	43.99
H	1.07	0.77	5.95
N	5.42	3.92	5.21
S	1.02	1.37	1.02
O	21.16	28.46	36.13
H/C	0.20	0.14	1.63
H/O	0.91	0.43	2.63
HHV (MJ/kg)	25.49	24.23	18.35

Table 5

Chemical composition and high heating values of the bio-oil from the conventional (PC) and microwave (PMW).

% Dry basis	PC	PMW	Algae meal
	Bio-oil		Raw material
C	60.84	62.84	43.99
H	6.05	6.42	5.95
N	9.45	9.39	5.21
S	0.56	1.06	1.02
O	23.10	20.29	36.13
H/C	1.19	1.23	1.63
H/O	4.19	5.06	2.63
HHV (MJ/kg)	26.21	27.54	18.35

resulting from pyrolysis in the microwave and conventional electrical furnaces. In all cases, the bio-oils have a lower oxygen content and a higher H/O atomic ratio than the raw material. The decrease in oxygen content suggests that a large number of functional groups were lost during pyrolysis at high temperature. The H/C values are lower than those for the algae meal, which indicates that aromatization reactions must have occurred (Domínguez et al., 2005). When comparing both methods no major differences were observed, except for a slight increase in carbon content and sulfur in the case of pyrolysis in the microwave furnace. These results are similar to those obtained from the conventional pyrolysis of different types of algae by Wang et al. (2013), Yanik et al. (2013). As can be seen in Table 5 the oil obtained from the microwave furnace shows high carbon (62.84%) and nitrogen (9.39%) contents whereas there is only a slight increase in the hydrogen (6.42%) content. These values are generally higher than those reported by the above mentioned authors. The same trend can be observed when these results are compared with those reported in the literature for microalgae (Amin, 2009).

Chromatographic analysis was employed to carry out a semi-quantitative analysis of the distribution of the compounds present in the bio-oils, on the basis of the peaks area percentage (Table 6). As already explained in a previous work (Ferrera-Lorenzo et al., 2013) carboxylic groups are formed from the pyrolysis of cellulose, whereas phenols and methoxy groups originate from the pyrolysis of lignin (Wang et al., 2013). There are many studies in the literature devoted to the analysis of the condensable fraction obtained from the pyrolysis of microalgae in a conventional furnace (Babich et al., 2011) but only a few related to macroalgae. Works related to the pyrolysis of macroalgae include those of Madi et al. (2011) who performed a comparative study of the pyrolysis of algae and lignocellulosic biomass in which they performed a very thorough analysis of chromatographic materials, Bae et al. (2011) who analyzed the characteristics of bio-oil produced in the pyrolysis of three kinds of seaweeds and Ross et al. (2008)

Table 6
Composition of the microwave pyrolysis bio-oils of algae meal by GC-MS.

Peak	Retention time (min)	Percentage quantified area	Compound
1	3.51	0.39	Pyrazine
2	3.64	0.41	2-Propyn-1-ol
3	3.74	2.39	Pyridine
4	4.13	1.55	1H-Pyrrole
5	4.36	1.17	Toluene
6	5.10	0.33	Cyclopentanone
7	6.03	1.87	Pyridine, 2-methyl-
8	6.38	0.81	Pyrazine, methyl-
9	7.29	0.27	Ciclohexanona
10	7.51	0.88	Pentanenitrile, 4-methyl
11	7.52		1H-Pyrrole
12	8.02	0.82	1H-Pyrrole, 3-methyl-
13	8.36	0.53	Pyridine, 3-methyl-
14	8.47	2.13	Ethylbenzene
15	9.01	0.60	p + m-Xylene
16	10.11	0.47	Pyridine, 2,6-dimethyl-
17	10.59	1.89	Styrene
18	11.59		Ethane, diazo
19	11.62	0.68	Pyridine, 2-ethyl-
20	11.84	0.89	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl
21	12.29	2.67	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
22	13.45	1.16	Pyridine, 2,4-dimethyl-
23	13.78	1.13	1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-
24	14.42	0.25	Pyridine, 2,3-dimethyl-
25	16.00	0.42	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
26	16.06	0.82	Pyridine, 2-ethyl-6-methyl
27	17.34	0.88	Benzonitrile
28	17.84	0.66	Benzene, 1,3,5-trimethyl
29	18.05	6.00	Phenol
30	18.26	0.83	Methyl ethyl pyrazine
31	18.35	0.86	Pyridine, 4-methoxy
32	18.87	0.49	2-Pyridinamine
33	18.95	0.83	N-butyl methyl ether
34	19.40	0.52	1H-Pyrrole, 2-ethyl-4-methyl
35	19.92	0.71	1H-Pyrrole, 2,3,5-trimethyl-
36	20.20	0.66	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
37	20.84	1.72	Indene
38	22.36	3.44	Phenol, 2-methyl-
39	22.95	0.21	Cyclooctene
40	23.62	9.00	Phenol, 4-methyl-
41	24.02	1.08	1,2-Benzenediamine
42	24.36	0.43	Benzofuran, 7-methyl-
43	24.49	0.75	Benzene derivade
44	24.83	0.62	Phenol, 2,6-dimethyl-
45	25.88	0.29	Benzene, (2-methylpropyl)
46	26.40	0.37	4(1H)-Pyridinone, 2,3-dihydro-1-methyl
47	26.51	1.33	Benzeneacetoneitrile
48	26.75	0.96	2-Methylindene
49	27.05	2.00	Benzene, 1-butynyl-
50	27.40	2.54	Phenol, 2,4-dimethyl-
51	28.20	0.59	E-1,4-dimethyl-1,4-dihydroxy-cyclohexan-2,5-diene
52	28.44	3.39	Naphthalene
53	28.87	0.89	Phenol, 2,3,5-trimethyl
54	29.29	0.61	5-Dodecene, (E)-
55	30.07	0.53	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose
56	30.22	0.46	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
57	30.76	0.46	1-Hexyne, 3-ethoxy-3,4-dimethyl-
58	31.16	0.52	Isoquinoline
59	31.60	0.70	Benzenepropanenitrile
60	32.39	0.46	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl
61	32.88	0.53	5,4'-Dimethoxy-2-methylbibenzyl
62	33.82	0.81	Naphthalene, 2-methyl-
63	34.16	3.06	Indole
64	34.43	0.23	Tridecane
65	34.56	0.53	Naphthalene, 1-methyl-
66	36.47	0.42	1H-Indole, 1,3-dimethyl
67	36.76	0.66	Quinoline, 6-methyl
68	38.20	0.83	1H-Indole, 5-methyl-
69	38.30	0.57	1H-Indole, 1-methyl-
70	38.48	1.24	2-Tetradecene, (E)-
71	38.58	0.68	1H-Indole, 2-methyl-
72	39.33	0.46	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
73	39.47	0.28	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
74	39.97	0.45	1-Methyl-5-amino-d2-1,2,4-triazole

(continued on next page)

Table 6 (continued)

Peak	Retention time (min)	Percentage quantified area	Compound
75	41.59	1.44	2,4-Imidazolidinedione
76	42.14	0.38	1H-Indole, 1-ethyl-
77	42.62	0.96	1-Pentadecene
78	42.93	0.59	Pentadecane
79	44.78	0.62	2-Naphthalenamine
80	45.43	0.40	2,4-Imidazolidinedione
81	47.51	0.78	2-Methyl-3-(3,4,5-trimethylphenyl)-2-butene
82	49.67	0.33	(E)-1-butylidene-2,3-dihydro-4-methylinden-7-ol
83	49.81	0.44	2,4,4-Trimethyl-3-phenyldihydropyran
84	50.49	0.93	Heptadecane
85	50.61	0.39	Phenol, 3-phenoxy-
86	51.57	0.21	Cyclohexane, 2-butyl-1,1,3-trimethyl
87	52.90	0.23	Anthracene
88	54.45	0.50	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-
89	55.11	0.40	9H-Carbazole
90	55.30	1.26	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol
91	55.53	0.86	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R',R''-(E)]]-
92	56.71	0.66	13-Heptadecyn-1-ol
93	57.35	1.18	Octadecanenitrile
94	57.47	0.30	Octylfuran
95	58.19	0.49	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-
96	58.33	0.63	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
97	58.62	0.46	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-
98	59.79	0.56	9H-Pyrido[3,4-b]indole
99	65.90	1.04	Hexadecanamide
100	83.86	0.24	Cholesta-3,5-diene
101	85.21	0.18	Cholesta-3,5-diene
102	85.37	0.26	Cholesta-4,6-dien-3-ol, (3 β)-
103	85.63	1.50	Cholesta-3,5-diene

who analyzed the characteristics of the bio-oil obtained from the flash pyrolysis of different types of macroalgae. This research group also studied the pyrolysis of brown seaweed before and after pre-treatment with acid and water (Ross et al., 2009). Of the studies based on microwave pyrolysis, worth noting the work of Domínguez et al. (2005) which analyzes the characteristics of bio-oils produced from the microwave pyrolysis of sewage sludge and their study on the pyrolysis of coffee hulls to produce a hydrogen rich fuel gas (Domínguez et al., 2007).

The compounds identified in the microwave pyrolysis of algae meal can be grouped into the following classes: phenols and their derivatives including methyl-phenol, ethyl-phenol, etc., pyrroles and their derivatives including carbazoles, indoles, dimethyl-pyrroles or pyrroles joined to pyrazines; furans, naphthalene and their methyl derivatives; pyridine and their derivatives (mainly methyl pyridine); steroids such as cholestadiene and their isomers; monoaromatic compounds such as benzenes and their derivatives; pyrazoles; aliphatic compounds such as alkenes or alkanes and others that cannot be classified into any group as they are minority compounds such as nitriles, ethers or amides. Also worth noting is the presence

of nitrogen compounds such as benzonitriles, pentanenitrile, octadecanenitriles, etc. due to the high nitrogen presence in the algae meal.

Fig. 2 shows the relative abundances of the above grouped compounds detected by GC-MS in the bio-oils obtained from the algae meal by microwave and conventional pyrolysis. There is a greater presence of phenolic compounds, pyrroles and alkanes in the bio-oils from conventional pyrolysis, but a higher content of benzene and pyridine compounds in those obtained from microwave heating. Moreover, comparison of the chromatogram with that of a previous PC study (Ferrera-Lorenzo et al., 2013) shows that PMW generates far more lighter compounds than PC, suggesting that microwaves cause more cracking reactions than the conventional furnace. The same observation is made by other authors in the literature such as the study by Domínguez et al. (2005).

3.5. Gaseous fractions

The compositions of the gas product from conventional (PC) and microwave pyrolysis (PMW) are shown in Table 7. The main gases produced were H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ and C₂H₆. The formation of

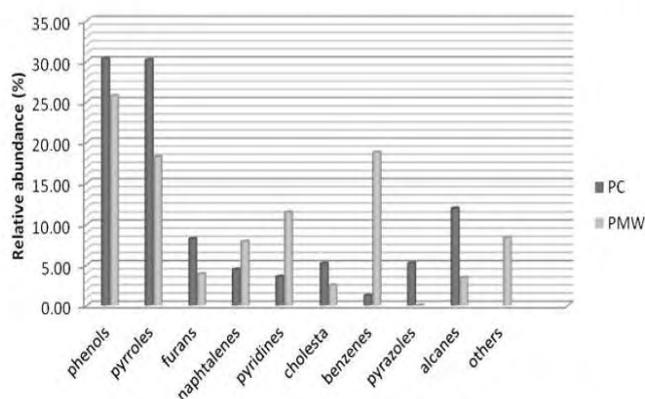


Fig. 2. Comparison of the relative abundance of the compounds detected by GC-MS in the bio-oils of algae meal by microwave and conventional pyrolysis.

Table 7
Composition (vol.%) and HHV of the gases produced from the conventional (PC) and microwave (PMW) pyrolysis.

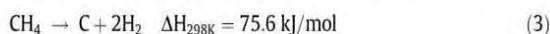
	PC (vol.%)	PMW
H ₂	22.81	51.78
CH ₄	15.79	6.38
CO	18.38	23.13
CO ₂	36.09	17.64
C ₂ H ₆	2.42	0.46
C ₂ H ₄	1.25	0.60
C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	0.52	1.30
H ₂ + CO	41.19	74.91
H ₂ /CO	1.24	2.24
HHV (MJ/kg)	13.90	17.24

these gaseous compounds is a consequence of cracking reactions and the reactions between the species formed during pyrolysis. The origin of CO₂ mainly depends on the carboxy groups in the proteins and saccharides present in the macroalgae. CO is mainly formed from the secondary cracking of volatiles and the reduction of CO₂ (Gil et al., 2012). The formation of methane is due to the release of methoxy groups. On the other hand, the higher hydrogen content is most probably caused by the polycondensation of free radicals generated during the pyrolysis and by dehydrogenation reactions in the char (such as the dehydrogenation of ethane to ethylene) and in the bio-oils, such as aromatization, condensation and alkene formation (Wang et al., 2007).

If the results obtained for the gas fraction are compared, it can be seen that the microwave produces a gas with lower CO₂, CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ contents than the electrical conventional furnace as well as a higher content in H₂ and CO. This finding is very important as it shows that microwave pyrolysis contributes to an increase in the production of syngas (H₂ + CO) (Domínguez et al., 2007).

These results can be attributed to the different types of heating: microwave pyrolysis and conventional pyrolysis. The final pyrolysis temperature is the same in both types of heating employed. However during microwave heating not all the particles are at the same temperature. In the first stage of the process the particles of char used as microwave receptors are at a much higher temperature than the biomass (algae meal), which is heated by the receptor through conduction and convection. This is bound to favor heterogeneous reactions between the organic carbon of the char and the vapors released from the algae meal Eq. (1). As the pyrolysis proceeds more char from the algae meal is formed, which in turn increases the amount of material that absorbs microwaves and also the amount of char which is at a high temperature, thereby favoring the conditions for further heterogeneous reactions (Domínguez et al., 2007).

The results in Table 7, suggest that heterogeneous reaction is more favored by microwave than by conventional pyrolysis. The dry-reforming of hydrocarbons with CO₂ or methane decomposition are other possible reactions that might to the formation of H₂ and CO production (Domínguez et al., 2007) as follows:



These reactions are more favored in microwave pyrolysis due the presence of a higher content of CO and H₂ and a lower content of CH₄ and CO₂. Alternatively, the homogeneous methane reaction could therefore have a negative effect on H₂ production:

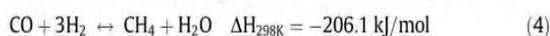


Table 8
Heating values of the algae meal and the pyrolysis fractions from the conventional (PC) and microwave (PMW).

HHV(MJ/kg)	Algae meal	Char	Bio-oil	Bio-gas
PC	18.35	25.49	26.21	13.90
PMW	18.35	24.23	27.54	17.24

Therefore the heterogeneous reaction (1) is favored by microwave pyrolysis (MWP) whereas the homogeneous reaction (4) is favored in conventional pyrolysis (Menéndez et al., 2004).

3.6. Heating values

Table 8 shows the high heating values (HHV) obtained for the algae meal and the corresponding pyrolysis fractions from conventional and microwave process. The calorific value of the algae meal is 18.35 MJ/kg, which is in agreement with the values found in the literature, for macroalgae and other types of biomass such as wood, fruit waste, agricultural waste, etc. (Demirbaş, 1997).

The high heating value of the bio-oil obtained in the present work was calculated from following equation (Friedl et al., 2005):

$$\text{HHV (MJ/kg)} = (3.55 \cdot \text{C}^2 - 232 \cdot \text{C} - 2230 \cdot \text{H} + 51.2\text{C} \cdot \text{H} + 131 \cdot \text{N} + 20,600) \times 10^{-3}$$

As can be seen, the high heating values for the bio-oils and chars are higher than those of the gas fractions and the algae meal. The HHV of the bio-oils and gases are higher when PMW is used, and those of the char are lower compared to CP, which coincides with the findings reported in the literature (Domínguez et al., 2007) in their study of the microwave pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. The high heating values of the chars obtained in this work are similar to those shown by other types of biomass, brown coal and lignin (Fu et al., 2012). The high heating values of the bio-oil fraction are high and similar to those of bioethanol and other vegetable oils (Demirbaş, 1998), although lower than the values of fuel oil, gasoline or diesel. The heating value of the gas fraction is rather low compared to those of the other fossil fuels, such as natural gas, but they are similar to the values of blast furnace gas or synthetic coal gas (Perry, 2007). All of these results show that the pyrolysis of the algae meal generates products with greater high heating values than the algae meal and that these materials could therefore be used as fuels.

The total energy content in each pyrolysis fraction was obtained by multiplying each yield fraction by the corresponding high heat-

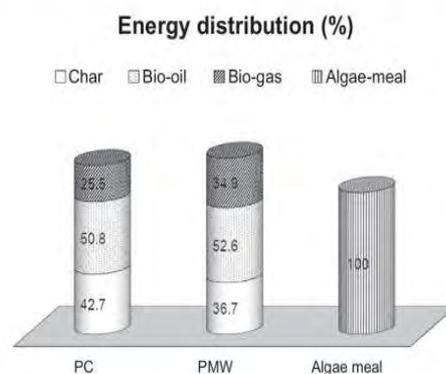


Fig. 3. Energy distribution (%) in each fraction from conventional (PC) and microwave (PMW) pyrolysis.

ing value of that particular product (Raveendran and Ganesh, 1996) as follows:

$$E_i = \text{HHV}_i \cdot Y_i \quad (5)$$

where E_i is the energy content of biomass pyrolysis product i (char, liquids or gas), HHV is the corresponding high heating value and Y_i is the corresponding yield for each fraction.

The percentage distribution of energy in each pyrolysis fraction can be calculated from the equation:

$$\text{Energy distribution (\%)} = E_i / \text{HHV}_{\text{algae meal}} \quad (6)$$

Fig. 3 shows the values of energy distribution (%) in each fraction for conventional (PC) and microwave pyrolysis (MWP). It should be noted that the main energy contribution is the bio-oil fraction in both treatments, followed by char. There is a greater contribution of energy by the bio-gas when it is subjected to microwave treatment, as a result of the higher syngas content.

4. Conclusions

Comparison of the conventional and microwave pyrolysis fractions of algae meal shows that the chars obtained from both pyrolyses show good properties as solid fuel and as a precursor for activated carbon. The bio-oils show the highest heating value of all the pyrolysis fractions. Microwave pyrolysis generates lighter compounds than the conventional furnace. The gases of conventional pyrolysis are rich in CO_2 whereas the gases generated by microwave pyrolysis contain elevated proportions of syngas (74.91%). This suggests that the microwave furnace would be more suitable than conventional pyrolysis if the gaseous fraction is being targeted as a source of energy.

Acknowledgements

The financial support for this work was provided by the operating program FEDER of Principado de Asturias 2007–2013 under the Project PC10-40. The authors thank the industry for providing the macroalgae industrial residue used in this work.

References

Amin, S., 2009. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Convers. Manage.* 50, 1834–1840.

Appleton, T.J., Colder, R.L., Kingman, S.W., Lowndes, I.S., Read, A.G., 2005. Microwave technology for energy-efficient processing of waste. *Appl. Energy* 81, 85–113.

Babich, I.V., van der Hulst, M., Lefferts, L., Moulijn, J.A., O'Connor, P., Seshan, K., 2011. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy* 35, 3199–3207.

Bae, Y.J., Ryu, C., Jeon, J.-K., Park, J., Suh, D.J., Suh, Y.-W., Chang, D., Park, Y.-K., 2011. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresour. Technol.* 102, 3512–3520.

Beneroso, D., Bermúdez, J.M., Arenillas, A., Menéndez, J.A., 2013. Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production. *Bioresour. Technol.* 144, 240–246.

Budaeva, A.D., Zoltov, E.V., 2010. Porous structure and sorption properties of nitrogen-containing activated carbon. *Fuel* 89, 2623–2627.

Demirbaş, A., 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 76, 431–434.

Demirbaş, A., 1998. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. *Fuel* 77, 1117–1120.

Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J., 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 166, 1514–1521.

Dominguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J., 2005. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process. Technol.* 86, 1007–1020.

Dominguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J., 2006. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresour. Technol.* 97, 1185–1193.

Dominguez, A., Menéndez, J.A., Fernández, Y., Pis, J.J., Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., 2007. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 128–135.

El harfi, K., Mokhlisse, A., Chanãa, M.B., Outzourhit, A., 2000. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation. *Fuel* 79, 733–742.

Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., Gil, R., Ruiz, B., 2013. Pyrolysis characteristics and kinetics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar-Agar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (accepted for publication).

Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Anal. Chim. Acta* 544, 191–198.

Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Su, S., Wang, J., 2012. Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: effects of pyrolysis temperature and heating rate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 98, 177–183.

Gil, R.R., Girón, R.P., Lozano, M.S., Ruiz, B., Fuente, E., 2012. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 98, 129–136.

Hu, Z., Ma, X., Chen, C., 2012. A study on experimental characteristic of microwave-assisted pyrolysis of microalgae. *Bioresour. Technol.* 107, 487–493.

Luque, R., Menéndez, J.A., Arenillas, A., Cot, J., 2012. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? *Energy Environ. Sci.* 5, 5481–5488.

Maddi, B., Viamajala, S., Varanasi, S., 2011. Comparative study of pyrolysis of algal biomass from natural lake blooms with lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 102, 11018–11026.

Menéndez, J.A., Menéndez, E.M., García, A., Parra, J.B., Pis, J.J., 1999. Thermal treatment of active carbons: a comparison between microwave and electrical heating. *J. Microwave Power Electromagn. Energy* 34, 137–143.

Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J., 2002. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Res.* 36, 3261–3264.

Menéndez, J.A., Dominguez, A., Inguanzo, M., Pis, J.J., 2004. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 657–667.

Miura, M., Kaga, H., Sakurai, A., Kakuchi, T., Takahashi, K., 2004. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 187–199.

Motamedi, F., Afzal, M.T., 2013. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 28, 317–330.

Perry, R.H., Green, D.W., 2007. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, eighth ed. McGraw-Hill, New York.

Raveendran, K., Ganesh, A., 1996. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. *Fuel* 75, 1715–1720.

Ross, A.B., Jones, J.M., Kubacki, M.L., Bridgeman, T., 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresour. Technol.* 99, 6494–6504.

Ross, A.B., Anastasakis, K., Kubacki, M., Jones, J.M., 2009. Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 3–10.

Sevilla, M., Falco, C., Titirici, M.-M., Fuertes, A.B., 2012. High-performance CO_2 sorbents from algae. *RSC Adv.* 2, 12792–12797.

Wang, S., Jiang, X.M., Wang, N., Yu, L.J., Li, Z., He, P.M., 2007. Research on pyrolysis characteristics of seaweed. *Energy Fuels* 21, 3723–3729.

Wang, S., Wang, Q., Jiang, X., Han, X., Ji, H., 2013. Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed. *Energy Convers. Manage.* 68, 273–280.

Yanik, J., Stahl, R., Troeger, N., Sinag, A., 2013. Pyrolysis of algal biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 134–141.

Yin, C., 2012. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresour. Technol.* 120, 273–284.

4.2. Preparación y caracterización de carbones activados

“Artículo III: KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry”

Conceptos y líneas clave

- Activación química de un residuo de macroalga de la industria de Agar-Agar
- Obtención de carbones activados a partir de dos tipos de precursores: Harina de algas y su carbonizado
- Obtención de carbones activados mediante activación química convencional y activación por microondas
- Estudio de optimización de variables de activación como la temperatura y la relación de agente activante/precursor

4.2.1. Justificación y objetivo

Esta investigación nace al advertir de una creciente demanda en carbones activados para la retención de contaminantes debido a las normativas medioambientales cada vez más estrictas. Esto, unido a los elevados costes de las materias primas actuales que se usan como precursores de los carbones activados comerciales ha hecho que se estudien otras alternativas, como son los residuos biomásicos. En este campo, el grupo de investigación en el que se ha realizado esta Tesis Doctoral tiene amplia experiencia y a raíz de ello se le fue concedido un proyecto nacional de colaboración con Industrias Roko S.A. proyecto que versa sobre el aprovechamiento del residuo sólido industrial, Harina de algas, que dicha empresa genera en su proceso de extracción de Agar-Agar como precursor de carbones activados.

Por tanto, el **OBJETIVO** de este apartado fue la preparación y caracterización de carbones activados a partir del residuo industrial de macroalga, Harina de algas, para su posterior aplicación en la retención de gases y contaminantes gaseosos. Para ello se realizó un estudio de optimización de las variables involucradas en el proceso activación química: tipo de precursor, tiempo y temperatura de activación, relación de agente activante/precursor y método de calentamiento.

Este apartado 4.2 lo conforma el **Artículo III** de la presente memoria de tesis. La Figura 4.4 muestra el graphical abstract de este artículo.

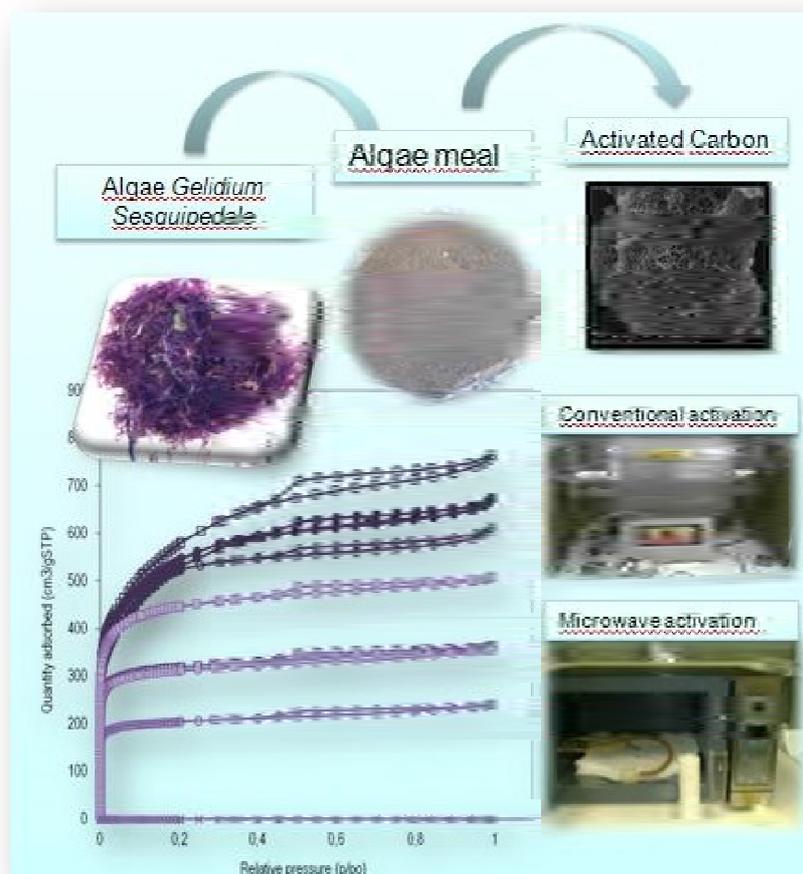


Figura 4.4. Graphical abstract del Artículo III

4.2.2. Metodología

Este estudio es complementario a los anteriores relacionados con la pirolisis de Harina de algas, por tanto, la caracterización química del residuo y su carbonizado queda reflejada en el **Artículo I** de la presente memoria.

Una vez caracterizado el residuo se llevó a cabo el proceso de activación química. El procedimiento experimental sigue el esquema que se observa en la Figura 4.5.

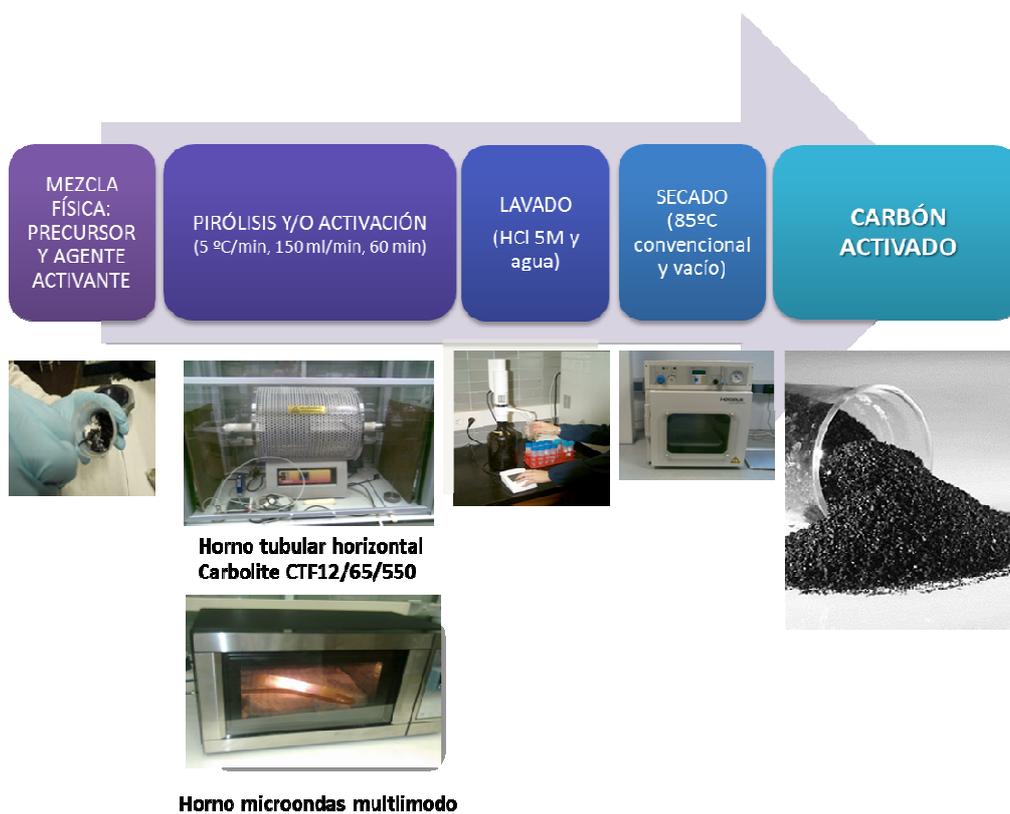


Figura 4.5. Procedimiento experimental en la preparación de carbones activados.

Una cantidad determinada de Harina de algas (en torno a 15 gramos para el horno convencional y 3 gramos para el microondas) se mezcló físicamente con el agente activante (KOH), se depositó sobre navcillas de alúmina recocida altamente resistentes a la corrosión (para el caso de la activación convencional) o sobre un reactor de cuarzo (para el caso de la activación microondas) y se introdujo en el horno para su proceso de activación química. Las condiciones de activación fueron las siguientes:

- Horno microondas: Temperatura de activación de 750°C, rampa de calentamiento 25°C/min y tiempo de activación de 30 minutos.
- Horno convencional: Temperatura de activación entre 500-900°C, rampa de calentamiento 5°C/min y tiempo de activación de 60 minutos.

Tras el proceso de activación se obtuvo un material poroso pero que tiene dicha porosidad obstruida por el agente activante, por lo que fue necesario realizar una etapa de lavado, ya explicada en el **apartado 3.3.2**, en la cual se eliminan estas impurezas mediante un lavado con ácido y agua. Tras el proceso de lavado, se

eliminó la humedad mediante una estufa convencional y otra de vacío y se obtuvo el carbón activado para su aplicación a la retención de contaminantes. Dichos carbones activados fueron caracterizados químicamente mediante el análisis inmediato y elemental, y texturalmente por adsorción física con nitrógeno a -196°C .

4.2.3. Resultados y conclusiones

Los precursores de los carbones activados estudiados fueron la Harina de algas y su carbonizado. Dicho material se caracterizó químicamente en el **Artículo I** de esta memoria de tesis. En cuanto a la caracterización textural los resultados indicaron que tanto la Harina de algas como su carbonizado no presentaban prácticamente desarrollo textural (valores de S_{BET} por debajo de $4 \text{ m}^2/\text{g}$).

Una vez que los precursores fueron caracterizados química y texturalmente, se estudiaron los parámetros más importantes en el proceso de activación química, como son:

- Efecto de la temperatura de activación ($500\text{-}900^{\circ}\text{C}$)
- Efecto de la relación agente activante/precursor (0.5:1 y 1:1)
- Efecto del tipo de precursor (Harina de algas y su carbonizado)
- Efecto del método de calentamiento (Horno convencional y Horno microondas)

Efecto de la temperatura de activación

El efecto de la temperatura fue estudiada en los carbones activados obtenidos en el horno convencional, utilizando la Harina de algas como precursor. El rango de temperaturas considerado fue desde 500 a 900°C .

Al realizar la caracterización química se observó como todos los carbones activados presentaban un alto contenido en carbono ($73,62\text{-}83,31\%$) y que este valor aumentaba con la temperatura de activación. Por otro lado, estos materiales presentaron contenidos en nitrógeno variables (desde $1,55$ hasta $6,26\%$) que decrecían con la temperatura de activación.

De la caracterización textural se obtuvieron varias conclusiones. Por un lado se observó como todos los materiales presentaban isothermas tipo I-IV, según la clasificación BDDT y que el bucle de histéresis se reflejaba en mayor medida para temperaturas altas (750-900 °C). Además se advirtió que, un incremento en la temperatura de activación implicaba un mayor desarrollo textural de los materiales con áreas comprendidas entre 264 y 2118 m²/g y volúmenes de poros, V_{TOT} (p/p⁰ =0,95), entre 0,123 y 1,144 cm³/g. Por otro lado, del estudio de la distribución del tamaño de poros por DFT se concluyó que los materiales en estudio son materiales altamente microporosos con cierto grado de mesoporosidad.

Efecto de la relación agente activante/precursor

De la caracterización química de los materiales se concluyó que en general, el contenido en carbono y nitrógeno decrecía con el aumento de la relación agente activante/precursor.

La caracterización textural de los materiales adsorbentes indicó que el efecto del agente activante/precursor en las condiciones de estudio (0.5:1 y 1:1) no era tan importante como el de la temperatura. En la mayoría de los casos un incremento en la relación agente activante/precursor implicó un mayor desarrollo textural. Sin embargo, si las condiciones de activación eran demasiado severas (relación agente activante/precursor de 1:1 y temperatura de activación de 900°C), la textura porosa se destruía dando lugar a valores de área superficial S_{BET} más bajos de lo esperado (1955 m²/g frente 2118 m²/g del carbón activado obtenido a 900°C con una relación agente activante de 0.5:1).

Efecto del tipo de precursor

En este caso se estudió el efecto de los dos tipos de precursores utilizados: Harina de algas y su carbonizado, descritos en el **Artículo I**. Los carbones activados obtenidos a partir del carbonizado también muestran altos contenidos en carbono (85,45-91,29%), mayores que los obtenidos a partir del residuo de Harina de algas.

Las isothermas de los carbones activados cuando el precursor es el carbonizado son isothermas de tipo I de acuerdo con la clasificación BDDT. Dichas

isotermas presentan una rodilla más pronunciada a bajas presiones que los carbones activados obtenidos a partir de la Harina de algas, lo que implica una distribución de poros más estrecha. Por otro lado, estos materiales tienen un menor desarrollo textural bajo las mismas condiciones de activación que los carbones activados de la Harina de algas, con valores de áreas S_{BET} y volúmenes de poro, V_{TOT} ($p/p^0 = 0,95$), de hasta $1727 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.774 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente).

Del estudio comparativo de la distribución del tamaño de poros obtenida por DFT para los carbones activados producidos mediante ambos precursores se observó como el volumen de la ultramicroporosidad ($<0,7 \text{ nm}$) es mayor en los carbones activados obtenidos del carbonizado mientras que la microporosidad más ancha ($0,7\text{-}2\text{nm}$) y mesoporosidad ($2\text{-}50 \text{ nm}$) se desarrolló más en los obtenidos a partir de la Harina de algas.

Efectos del método de calentamiento

En este caso se estudió el efecto del calentamiento usando el horno convencional y el horno microondas en el proceso de activación. La activación en el horno microondas se llevó a cabo a 750°C , con los dos tipos de precursores considerados y con relaciones de agente activante/precursor de 0.5:1 y 1:1.

La caracterización porosa de los carbones activados indicó que los obtenidos por activación con microondas presentaban un menor desarrollo textural que los obtenidos por activación convencional, con áreas S_{BET} de hasta $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ y volúmenes de poro, V_{TOT} ($p/p^0 = 0,95$), de hasta $0,603 \text{ cm}^3/\text{g}$. En cuanto al efecto del agente activante y el tipo de precursor, los resultados demostraron que, al igual que sucedía para la activación en horno convencional, la relación agente activante/precursor no es una variable con demasiada influencia en las proporciones agente activante/precursor estudiadas (0.5:1 y 1:1) mientras que sí lo es el tipo de precursor.

Del estudio de la distribución de tamaños de poro por DFT se observó que todos los carbones activados obtenidos por activación en microondas presentaban un desarrollo muy importante de la microporosidad estrecha (ultramicroporsidad).

La conclusión general que se deriva del **Artículo III** es que el residuo de macroalga, Harina de algas, es un buen precursor de carbones activados, obteniendo materiales adsorbentes con buenas propiedades texturales en la mayoría de los casos, siendo las mejores condiciones de activación las siguientes: temperaturas comprendidas entre 750-900°C, relaciones de agente/activante precursor de 0.5:1 y 1:1, precursor Harina de algas y activación convencional.

Artículo III

***KOH activated carbon from
conventional and microwave heating
system of a macroalgae waste from
the Agar-Agar industry***



Fuel Processing Technology

121, 25-31 (2014)



KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry



N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente*, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 November 2013

Received in revised form 20 December 2013

Accepted 23 December 2013

Available online 21 January 2014

Keywords:

Activated carbon

Algae meal

Char

Microwave activation

Conventional activation

ABSTRACT

In this research the use of a macroalgae waste, algae meal, from the Agar–Agar industry is studied as precursor of activated carbon. Algae meal has a high carbon and nitrogen content, low ash content and absence of heavy metals. Activated carbons were prepared by KOH chemical activation by conventional and microwave heating system. The precursors studied were: algae meal and the carbonized waste obtained by pyrolysis at 750 °C in previous works of energy use of this marine biomass waste. The nature of the precursor, the influence of the activation temperature and KOH/precursor weight ratio were investigated and discussed. Furthermore the effect of conventional and microwave activation, was studied. The best activated carbons were obtained by conventional activation using algae meal as precursor. Under appropriate activation conditions it is possible to obtain adsorbent materials with S_{BET} surface areas and pore volume as high as 2118 m^2/g and 1.14 cm^3/g respectively. Microwave activation favours the development of ultramicroporosity whereas medium-size micropore and mesopore formation was predominant in the material obtained by means of the electrical conventional furnace. Converting this macroalgae waste in activated carbon could solve environmental problems since a considerable portion of this residue is disposed of by landfill.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the numerous applications of activated carbons, the current demand for these adsorbents is high and is expected to grow due to increasingly strict environmental regulations. The manufacturing technology of activated carbons uses mainly peat and coal as precursor. The sales cost of commercial activated carbon varies between 0.8 and 10 €/kg [1,2]. To solve the cost problems associated with the production of activated carbons many researchers have started to look for alternative precursors such as agricultural and industrial waste. By means of these wastes it may be possible to obtain adsorbent materials with similar characteristics to commercial activated carbons at a lower-cost. The use of waste as a precursor of activated carbons has a double benefit: on the one hand economic because of the high value-added product that can be obtained from a waste, and on the other, environmental because the waste is disposed of in an effective way.

In the present research study, a macroalgae industrial waste from the Agar–Agar industry is used as precursor of activated carbon. The material used is called “algae meal” and it was obtained from an industry located in northern Spain. This industry is one of the largest world producers of Agar–Agar, generating 2000–2400 kg of this waste per day. Currently, a considerable portion of this residue is used for fodder and fertiliser, although most of it is disposed of by landfills. For this

reason a comprehensive and rational utilization of this waste would lead to considerable economic benefits.

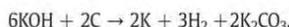
For this reason an energy use of this waste, as has been the obtaining of bio-oil, bio-gas and char from conventional and microwave pyrolysis studied in previous works [3,4], and the potential use of this char as precursor of activated carbon, would lead to considerable economic benefits.

Many studies have reported the utilization of algae as a precursor of activated carbon. Pintor et al. [5] prepared activated carbon from brown seaweeds for use as a supercapacitor electrode material; Salima et al. [6] applied green and brown algae-based activated carbons to remove dyes from industrial effluents; Altemor et al. [7] analysed the chemical and textural properties and adsorption efficiencies of the activated carbons from a Caribbean alga; Rathinam et al. [8] studied the adsorption properties of activated carbon from algae for the removal of phenol; El-Sikaily et al. [9] analysed the sorption of copper onto activated carbon from red algae. Aravindhan et al. [10] also prepared activated carbon from brown and red algae. Kirtania et al. make a comparison of CO_2 and steam gasification reactivity of algal and woody biomass char [11]. However, there are no works in the literature related to the use of this macroalgae industrial waste as a precursor of activated carbon and only a few related to the direct use of this waste as an adsorbent in the removal of copper, chromium, zinc, cadmium and lead [12–14].

The preparation of activated carbon generally involves physical or chemical activation methods. In physical activation, the raw material is first subjected to a carbonization process under an inert atmosphere

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: enrique@incar.csic.es (E. Fuente).

followed by activation of the resulting char in the presence of activating agents such as CO₂ or steam. An example of this is the paper reported by Valente Nabais et al. who prepared activated carbons from almond shell by physical activation by CO₂ [15]. In chemical activation, the raw material is physically mixed or impregnated with activating agents such as ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, and K₂CO₃ followed by thermal activation to create the pore structure [16]. In this work, KOH was used as activating agent and the development of porosity obtained in the AC by KOH is attributed to a gasification reaction. The global gasification reaction between KOH and carbon occurs according to the following reaction [17] where KOH is reduced to metallic potassium [18]:



For the preparation of activated carbons, a conventional heating method is usually adopted, in which the energy is produced by an electrical furnace. Nevertheless, microwave heating technology has also been applied to fabricate activated carbons due to its rapid and uniform mode of heating [19]. Yagmur et al., Calvo et al., Lui et al., Deng et al., Foo et al., and Xin-hui et al. [20–25] have reported the preparation of activated carbons by chemical activation and physical activation using microwave energy.

In the present research study, a macroalgae industrial waste, algae meal (AM), and the char obtained from algae meal (AMP) obtained by conventional pyrolysis were used as a precursor of activated carbon. Activated carbons were prepared via KOH activation through conventional and microwave heating. Variables such as the temperature of activation, weight ratio, and type of precursor or the heating method were studied in order to use these adsorbents in the retention of pollutants.

2. Experimental

2.1. Biomass residue: macroalgae industrial waste

The algae meal studied in this work is a waste generated from the industrial processing of macroalgae of the *Gelidium* variety, generally *Sesquipedale*, for the production of Agar-Agar. The industrial process stages for obtaining Agar-Agar consist mainly in alkali treatment, washing with acid and water and filtration to obtain the Agar-Agar. The resulting residue of this industrial process is called “algae meal” which is free of the polysaccharides that constitute the Agar-Agar. This process has been described in detail in a previous work [3]. The algae meal was sampled for a period of one month by the personnel of the plant. The material was quartered until a representative sample of about 2 kg was obtained. Fig. 1 shows the image of the alga “*Gelidium sesquipedale*” and its waste “algae meal” after industrial treatment.



Fig. 1. Algae “*Gelidium sesquipedale*” variety and its industrial waste “algae meal”.

2.2. Preparation of ACs

The activated carbons obtained were prepared by means of two different heating methods: conventional chemical activation in a Carbolite CTF12/65/550 horizontal electrical furnace and microwave chemical activation in a multimode microwave.

Two precursors were selected for the activation process: the algae meal (AM) and its char (AMP) obtained by pyrolysis at 750 °C in a conventional furnace as described in a previous work [3]. The precursors were physically mixed with the activating agent (KOH) in activating agent/precursor proportions of 0.5:1 and 1:1. The mixture was placed into an annealed alumina vessel “Alsint” that was introduced in the furnaces for activation. In both devices there is a thermocouple, which is in contact with the sample connected to a PID controller, enabling the activation temperature to be controlled and monitored. In the case of the microwave, it is known from previous works [4] that algae meal is transparent to microwave radiation. Therefore, initially the activating agent is the only microwave absorber. As activation progresses, the pore structure develops, enabling the activated carbon itself receive the microwave energy [22]. The activation experimental conditions used in both heating methods are presented in Table 1.

Once the activated materials were obtained under different experimental conditions, they were washed to eliminate the products blocking the pores. For this purpose the sample was first treated with an acidic solution of HCl (5 M) and then washed with deionized water until the pH of the solution approached neutrality. After a final drying stage in a conventional and a vacuum stove, the activated carbons were considered ready to use in environmental applications.

2.3. Experimental techniques

The moisture content of the sample was obtained following the UNE 32002 norm, on the basis of weight loss at 105 °C over a period of 1 h and the ash content was determined by calcining the sample in a muffle at 815 °C for 1 h in the presence of oxygen, according to the UNE 32004 norm. The carbon, hydrogen and nitrogen contents of the samples were determined using a LECO CHN-2000 equipment. Determination of the sulphur content was carried out on a LECO S-144-DR equipment.

Textural characterization was carried out by measuring the N₂ adsorption at –196 °C on an automatic apparatus (Micromeritics ASAP 2420). Isotherms were employed to calculate the specific surface area, S_{BET}, and total pore volume, V_{TOT}, at a relative pressure of 0.95. The micropore and mesopore size distributions were calculated on the basis of the density functional theory (DFT). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120 °C overnight to remove any adsorbed moisture and/or gases. The surface morphology of the

Table 1

Experimental conditions of the activation process in the experimental devices.

Furnace	Sample quantity (g)	N ₂ flow (ml/min)	Activation temperature (°C)	Heating rate (°C/min)	Annealing time (min)
Microwave	3	100	750	25	30
Conventional	15	150	500–900	5	60

materials was studied using a scanning electron microscope (ZEISS Model DMS-942).

3. Results and discussion

3.1. Chemical and textural analyses of the precursors

Table 2 shows the results obtained from the proximate and ultimate analyses of the algae meal and its char. Worthy of special note are the high carbon and hydrogen contents, the low ash content and the absence of heavy metals in the residue (which are analysed in a previous work [3]) making it a potential precursor of adsorbent materials. Moreover, the residue and the char have a significant nitrogen content of more than 5%, which makes them suitable for uses as activated carbons for CO₂ capture. The chemical composition of the algae residue shows higher contents of carbon, hydrogen and nitrogen, as well as a lower content in ash, than in the original seaweed [4]. This may be due to the fact that in all the chemical stages of the industrial process to obtain Agar–Agar from the “*Gelidium sesquipedale*” seaweed, a certain

percentage of the inorganic compounds present in the macroalgae are dissolved at different stages of the process, resulting in a residue (algae meal) with a lower ash content and higher carbon, hydrogen, and nitrogen content than in the original algae. The macroalgae residue studied also presents a better chemical composition than other macroalgae reported in the bibliography [26–32].

On the other hand, the textural development of both precursors shows that AM and AMP have a low nitrogen adsorption capacity with S_{BET} values of less than 4 m²/g (Table 2).

3.2. Chemical and textural analyses of the ACs obtained

Many experimental variables play a role in the activation process. Of these, the type of precursor and the activating agent are critical. Other variables such as activation temperature, activation time, heating rate, activating agent/precursor ratio, type of contact between the activating agent and the precursor, flow rate during the heating treatment or the final washing step of the material obtained may affect the textural development.

Table 2

Chemical and textural analyses of the activated carbons obtained.

Nomenclature	Moisture (%)	Ash (%)	%C	%H	%N	%S	S _{BET} (m ² /g)	V _{TOT} (cm ³ /g) p/p ⁰ = 0.95	**V _{umi} (cm ³ /g) <0.7 nm	**V _m (cm ³ /g) 0.7–2 nm	**V _{me} (cm ³ /g) 2–50 nm
AM	7.92	7.7	43.99	5.95	5.21	1.02	<1				
AMP	1.17	20.41	70.00	1.07	5.42	1.02	3.88				
<i>Conventional activation</i>											
a) Precursor: AM											
AMAC-0.5:1-500	10.21	5.00	73.62	2.34	6.26	1.37	264	0.123	0.034	0.050	0.023
AMAC-0.5:1-550	12.32	7.85	72.99	1.88	5.40	1.88	550	0.238	0.127	0.049	0.010
AMAC-0.5:1-650	16.40	9.86	71.33	1.17	5.39	1.83	1121	0.507	0.192	0.171	0.030
AMAC-0.5:1-750	3.00	7.29	83.16	0.63	3.53	1.33	1982	0.914	0.205	0.412	0.100
AMAC-0.5:1-900	2.28	8.21	83.31	0.57	2.01		2118	1.144	0.168	0.403	0.346
AMAC-1:1-650	17.61	9.22	66.54	1.22	4.06	4.93	1306	0.598	0.141	0.269	0.068
AMAC-1:1-750	5.67	8.70	82.64	0.65	3.74		2014	1.006	0.184	0.392	0.226
AMAC-1:1-900	2.99	9.67	82.21	1.01	1.55	1.22	1955	1.009	0.124	0.396	0.291
b) Precursor: AMP											
AMPAC-0.5:1-750	1.75	5.65	85.45	0.65	3.73	1.21	813	0.364	0.199	0.060	0.034
AMPAC-0.5:1-900	1.75	3.81	90.67	0.29	1.78	1.11	1258	0.553	0.247	0.156	0.044
AMPAC-1:1-750	9.02	2.20	88.43	0.51	2.69	0.51	1230	0.542	0.244	0.151	0.044
AMPAC-1:1-900	1.33	2.71	91.29	0.23	1.45	0.93	1727	0.774	0.238	0.318	0.074
<i>Microwave activation</i>											
c) Precursor: AM											
AMAMW-0.5:1-750	17.48	12.72	62.74	1.63	3.33	1.22	1100	0.519	0.218	0.131	0.034
AMAMW-1:1-750	14.61	21.83	50.84	1.82	2.42	0.86	1044	0.603	0.183	0.130	0.064
d) Precursor: AMP											
AMPAMW-0.5:1-750	11.36	8.86	78.26	1.12	4.47	0.97	535	0.258	0.135	0.056	0.034
AMPAMW-1:1-750	13.68	8.23	74.29	1.24	3.41	0.79	778	0.389	0.176	0.078	0.052

*% dry base.

V_{umi}: volume ultramicroporous.V_m: volume medium-microporous.**V_{me}: volume mesoporous.**Nomenclature:**

AM: algae meal.

AMP: algae meal pyrolyzed.

AMAC: activated carbon from AM by conventional activation.

AMAMW: activated carbon from AM by microwave activation.

AMPAC: activated carbon from AMP by conventional activation.

AMPAMW: activated carbon from AMP by microwave activation.

0.5:1 and 1:1: KOH/precursor.

500–550–650–750–900: temperature (°C).

The present work studies a novel AC precursor: a macroalgae industrial waste and the carbonized form of this waste. This carbonized material was obtained in a previous work by conventional pyrolysis [3]. The effect of both types of precursor in the ACs obtained was studied. KOH was selected as activating agent since it is one of the most frequently used hydroxides in chemical activation. Initially, the effect of the activation temperature was studied employing conventional activation and algae meal as precursor. After that, the activated agent/algae meal (KOH/AM) ratio was included as another variable. When the optimum range of temperatures and KOH/AM ratio were determined, experiments in the electrical conventional furnace using two different kinds of precursors (AM and AMP) were carried out. Finally, given the good adsorbent materials obtained in conventional chemical activation, a temperature of 750 °C was selected to conduct studies of microwave activation.

Table 2 shows the results of the ultimate, proximate and textural analyses of the materials.

3.2.1. Effects of the activation temperature

Section a) of Table 2 shows the chemical and textural analysis results for the activated carbon obtained by conventional activation using algae meal as precursor at different temperatures: from 500 to 900 °C for a KOH/AM ratio of 0.5:1 and from 650 to 900 °C for a KOH/AM ratio of 1:1. It can be seen that the carbon content of the ACs increases up to 83.31% with temperature. On the other hand, the nitrogen decreases from 6.26 to 2.01% as the temperature increases. This behaviour is comparable with other works from the literature, such as that of Turgay Tay et al. who carried out a study on the preparation and characterization of lignocellulosic materials by chemical activation with KOH and K_2CO_3 [33].

The ACs obtained using algae meal as precursor with a low activation temperature display an adsorption isotherm of type I according to the BDDT classification [34]. With increasing activation temperature the ACs begin to show an adsorption isotherm of types I–IV. The nitrogen adsorption capacity at low relative pressures ($p/p^0 < 0.1$) is high for the materials obtained, especially when the activation temperature is higher than 550 °C. The materials activated at temperatures from 750 to 900 °C show a broad knee at low relative pressures ($p/p^0 < 0.2$), suggesting the presence of wide micropores. The N_2 adsorption isotherms from ACs obtained at high temperatures (750–900 °C) also show a hysteresis loop (type H4 [35]) and an increase in the slope of the isotherm, which indicate a developed mesoporosity. The adsorption capacity of the ACs increases with the rise in the activation temperature except in the case of the AC obtained at 900 °C with a KOH/AM ratio of 1:1. It is at this point that the severer conditions begin to destroy the textural development (this information can be verified in Fig. s1.a. of the Supplementary data).

In general, an increase in activation temperature involves an increase in the textural development of ACs obtained, being it one of the most influential experimental variables. The specific surface area (S_{BET}) of the ACs varies from 264 to 2118 m^2/g with temperature (500–900 °C). This effect can be observed in Fig. 2. It should be noted that at the activation temperature of 650 °C the ACs obtained present a high surface area ($S_{BET} > 1121 m^2/g$). A similar behaviour is exhibited in V_{TOT} ($p/p^0 = 0.95$) (Table 2), with rising values of $V_{TOT} = 1.144 cm^3/g$. These values are similar to, and usually higher than, those of many works in the literature as can be seen in the review of Ioannidou and Zabaniotou [16] who studied the properties and activation conditions of agricultural residues as precursors of activated carbon.

Section a) of Table 2 shows the pore size distribution by DFT for the ACs obtained at different temperatures and KOH/AM ratios when algae meal is used as precursor. It can be observed that most of the adsorbents are mainly microporous materials with a certain mesoporosity development when the activation temperature is high (750–900 °C). It can also be seen that microporosity increases, up to 0.205 cm^3/g in the case of ultramicroporosity (<0.7 nm) and 0.412 cm^3/g in the case of

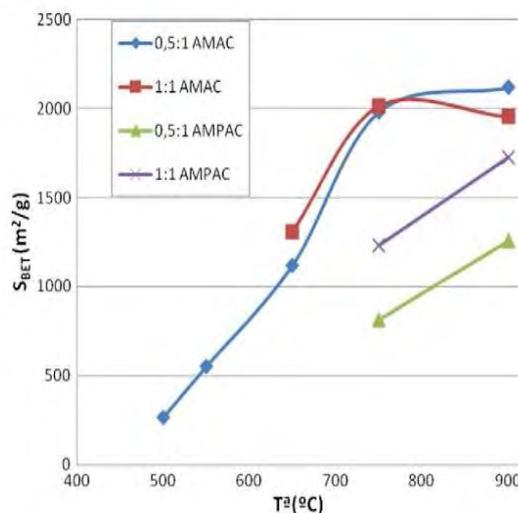


Fig. 2. Influence of the temperature activation, weight ratio and type of precursor on the S_{BET} of the ACs obtained by conventional activation.

medium-microporosity (0.7–2 nm) with the rise in activation temperature to 750 °C. For higher temperatures microporosity decreases, in particular ultramicroporosity. Furthermore, mesoporosity development (2–50 nm) increases with the activation temperature, especially from 750 to 900 °C, reaching a value of 0.346 cm^3/g in the case of the AC obtained at 900 °C and at a weight ratio of 0.5:1 (this information can be verified in Fig. s2. of the Supplementary data).

3.2.2. Effects of the KOH/AM ratio

The activating agent/precursor ratio is known to be an important parameter in a chemical activation process [36] and hence it was one of the variables selected for the present study.

In section a) of Table 2, it can be seen that, in general, the carbon and nitrogen contents of the ACs decrease with the KOH/AM ratio. It can be observed that for moderately activation temperatures (650 °C and 750 °C) an increase in the KOH/AM ratio (0.5:1 to 1:1) induces a major textural development in the ACs obtained. However, for very high temperatures (900 °C) an increase in the KOH/AM ratio leads to the opposite effect, and textural development starts to be undermined (this information can be verified in Fig. s1.a. of the Supplementary data).

The effect of the KOH/AM ratio when algae meal is used as precursor of the ACs varies. A slight increase in S_{BET} (1121–1306 m^2/g) when the KOH/AM ratio increases (0.5:1–1:1) is observed at low temperatures (650 °C) (section a) of Table 2). Nevertheless, there are no important changes in S_{BET} when the activation is carried out at higher temperatures (750 °C). As can be seen in Fig. 2, the material activated at 900 °C with a KOH/AM weight ratio of 1:1 presents a S_{BET} (1955 m^2/g) that is lower than expected. Therefore, it seems that very severe activation conditions mainly destroy not only the ultramicroporosity but also some of the mesoporosity (Table 2). The same trend was observed in the V_{TOT} of the ACs (Table 2). This behaviour at high activation temperatures (900 °C) has been reported in the literature when materials such as carbon, or biomass are chemically activated [5,36,37]. The adsorbents obtained in the present study by chemical activation at temperatures from 650 to 900 °C have a S_{BET} between 1121 and 2118 m^2/g but with a lower weight ratio than in many works from the literature [20,37–40].

An examination of the pore-size distribution by DFT for the ACs obtained from AM shows that an increase in the weight ratio entails a decrease in the narrower microporosity (<0.7 nm) at any activation temperature (650–900 °C). On the other hand, an increase in the KOH/AM ratio at a low activation temperature (650 °C) involves an increase in wide microporosity and mesoporosity volume, whereas at

high temperatures (900 °C) the opposite behaviour is observed, especially in the case of the mesoporosity volume which descends from 0.346 to 0.291 cm³/g for ACs obtained with a KOH/AM ratio of 0.5:1 and 1:1, respectively (Table 2).

3.2.3. Effect of precursor type

Selection of a suitable precursor is critical for the textural development of ACs. In this study algae meal (AM) and its char (AMP) were selected as precursor. The AMP was obtained in a previous work based on the energy use of algae meal in the following pyrolysis conditions: temperature: 750 °C; time of annealing: 60 min; heating rate: 5 °C/min [3].

From the study carried out in Sections 3.2.1 and 3.2.2, 750–900 °C and 0.5:1–1:1 were selected as experimental variables for chemical activation with AMP as precursor.

Section b) of Table 2 shows the chemical and textural characteristics of the ACs obtained from char. These ACs have a low or moderate ash content (~2–10%) and a high carbon content (~82–91%). Moreover, they have a significant nitrogen content, up to 3.74%.

The isotherms of the ACs obtained from AMP are of isotherm type I according to the BDDT classification [34] and present a more pronounced knee at low relative pressures than the ACs from AM (see Fig. s1.b of the Supplementary data) which signifies that there is a narrower pore distribution of micropores as can be seen in Table 2 and in Fig. 3. Additionally these materials (ACs from AMP) have a lower nitrogen adsorption capacity than the ACs from AM. From the comparative study of the pore-size distributions by DFT for the ACs obtained from AM and AMP, it can be seen that the volume of ultramicroporosity is higher in the ACs activated from AMP whereas the medium microporosity and mesoporosity volume is higher in the ACs from AM (Fig. 3, Table 2). Furthermore when AMP is used as precursor there is no change in the ultramicroporosity and mesoporosity development with the increase in activation temperature and weight ratio. However, there is a rise in medium-microporosity volume when the temperature and weight ratio increase.

Table 2 shows the S_{BET} and V_{TOT} values for the ACs obtained from these two types of precursor (AM and AMP). It can be seen that ACs obtained from AMP also present a high textural development (S_{BET} up to 1727 m²/g and V_{TOT} (p/p⁰ = 0.95) up to 0.774 cm³/g) but lower than the ACs activated from AM (S_{BET} up to 2118 m²/g and V_{TOT} (p/p⁰ = 0.95) up to 1.114 cm³/g). Unlike the adsorbent materials obtained from AM at activation temperatures of 750 and 900 °C, the ACs obtained from AMP show a significant textural development with an increase in activation temperature and the activating agent/precursor ratio.

3.2.4. Effects of heating method

The reason for comparing the microwave-induced activation process with the conventional thermal method was to obtain ACs with comparable or better physical–chemical characteristics. Both precursors

(AM and AMP) and a KOH/precursor ratio of 0.5:1 and 1:1 were used to obtain the adsorbent materials by means of microwave activation. An activation temperature of 750 °C was selected given that the ACs obtained from AM by conventional activation seem to pass through a maximum at this temperature. A microwave activation time lower than that employed in conventional activation was chosen for the following reasons: in light of a previous study on carbon xerogels where the materials exhibited the highest textural development at an activation time of 30 min [21], based on a literature review where activation times oscillated from 30 s to 30 min [20,22,23,37] and with the aim of saving time and energy.

The chemical and textural characteristics of the ACs obtained by microwave activation are summarized in section c) of Table 2.

In general, the isotherms are of type I for the materials which present a lower nitrogen adsorption and of types I–V for the more developed materials such as AMAC-1:1–750 and AMAMW-1:1–750. The ACs obtained by microwave activation present a lower nitrogen adsorption capacity than those obtained by conventional activation (see Fig. s1.c of the Supplementary data). From the study of the pore-size distribution by DFT, it can be seen that the ACs obtained from both precursors by microwave activation present a major development in ultramicroporosity, whereas medium-size micropore formation was predominant in the ACs obtained by conventional activation only when the precursor was algae meal (Table 2). On the other hand, the ACs obtained by conventional activation when the precursor was AMP show mainly ultramicroporosity development.

The specific surface area (S_{BET}) and V_{TOT} (p/p⁰ = 0.95) values of the ACs are shown in section c) of Table 2. The best results were obtained when algae meal was used as precursor for both weight ratios reaching values of S_{BET} = 1100 m²/g and V_{TOT} = 0.603 cm³/g. Fig. 4 shows a comparison of the S_{BET} of the ACs obtained from both precursors by conventional and microwave activation at 750 °C. In the case of microwave activation, there does not appear to be any effect on the S_{BET} of the ACs obtained with a rise in the KOH/AM ratio in microwave activation. In contrast, there is an increase in S_{BET} with the increase in KOH/AMP ratio when carbonized algae meal is used as precursor. As occurs with conventional activation, a better textural is observed in the ACs obtained from microwave activation when AM is used as precursor. On the other hand, if the microwave and conventional heating methods are compared it can be seen that the ACs from conventional activation present better textural properties (Fig. 4 and Table 2). Contradictory findings have been reported in some works of the literature, where the activated carbons prepared have higher or comparable S_{BET} values with microwave activation than with the conventional electrical furnace

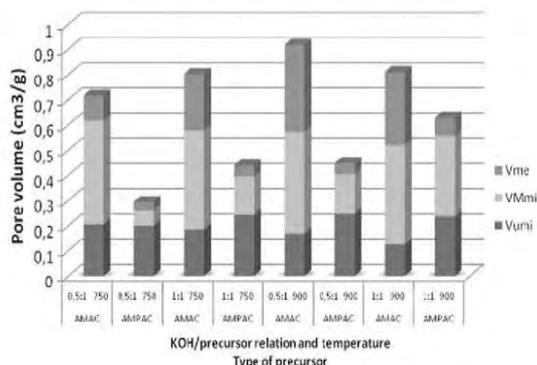


Fig. 3. Pore-size distribution of the ACs from precursors (AM and AMP), weight ratio (0.5:1 and 1:1) and temperatures (750–900 °C) with conventional activation.

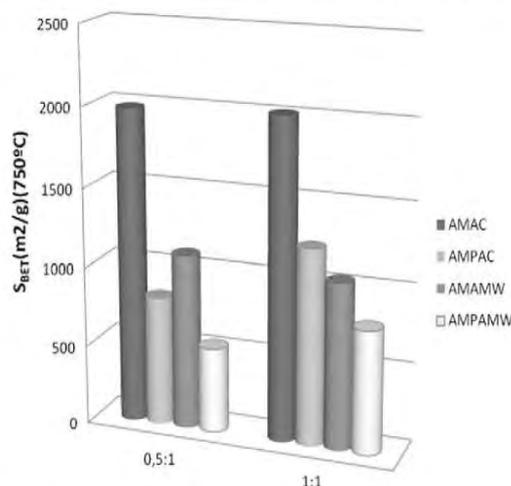


Fig. 4. Influence of activation weight ratio, type of precursor and heating method on the S_{BET} of the ACs obtained at 750 °C.

[20,22,37]. A possible explication for this is that during activation electric arcs are formed. These arcs are at a higher temperature than 750 °C and reach the boiling point of potassium (800 °C). The potassium then diffuses into the layer of carbon resulting in an excess of porosity and therefore destroying the textural development of the ACs [18].

As a general conclusion on the analysis of the effects studied in the activated carbons obtained it can be deduced that with both activation methods it is possible to obtain ACs with a great potential for environmental applications such as retention of mercury, CO₂ capture or separation of gas mixtures, in which it is currently working by the research group.

3.2.5. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 5. shows microphotographs of the precursors (AM and AMP) and some of the ACs obtained by chemical activation at 750 °C in the conventional electrical furnace and microwave furnace. As can be seen, the AM (Fig. 5a) has a typical plant tissue structure which is

destroyed during the carbonization process (Fig. 5b) and chemical activation, resulting in a material adsorbent with porosity (Fig. 5c, d, e).

4. Conclusions

The effect of the activation temperature, activating agent/precursor ratio, type of precursor and heating method of the ACs obtained was analysed and the main conclusions are the following.

4.1. ACs obtained from AM by conventional activation

Activation temperature is the experimental variable that has the greatest effect on the textural development of the ACs, with good textural properties from 650 °C to 900 °C of activation temperature ($S_{BET} = 1121 \text{ m}^2/\text{g}$ to $2118 \text{ m}^2/\text{g}$ and V_{TOT} up to $1.114 \text{ cm}^3/\text{g}$ at 900 °C). On the other hand, the KOH/precursor ratio does not have

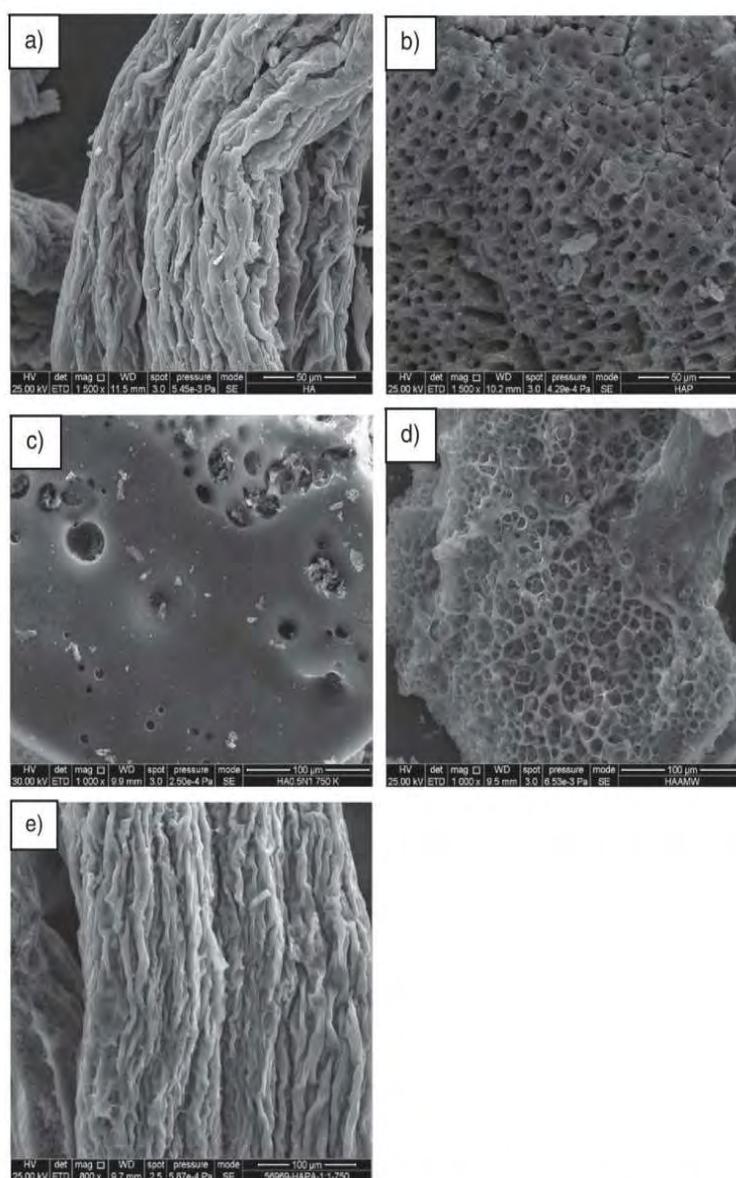


Fig. 5. Scanning electron microscopy of the precursors and ACs obtained: a) AM, b) AMP, c) conventional activated carbon from AM, d) conventional activated carbon from AMP, e) microwave activated carbon from AM.

much effect on the ACs under the conditions studied (0.5:1 and 1:1 weight ratio).

4.2. ACs obtained from AMP by conventional activation

Both the activation temperature and weight ratio have a significant effect on the textural development of the ACs obtained from AMP. The ACs obtained show a good textural development but which is lower than those of AM (S_{BET} and V_{TOT} values up to 1727 m²/g and 0.774 cm³/g, respectively, at 900 °C).

4.3. Type of precursor

ACs obtained from AM have a textural development that is much higher than that of AMP, with differences in the value of S_{BET} higher than 1100 m²/g, in some cases, under the same activation conditions.

4.4. Heating method

ACs obtained from the conventional furnace have better physico-chemical properties than the ACs produced by microwave activation for both precursors. A possible explanation is that during the microwave activation, the textural development has been destroyed under the activation conditions selected (750 °C of activation temperature and 0.5:1 of weight ratio).

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.017>.

Acknowledgements

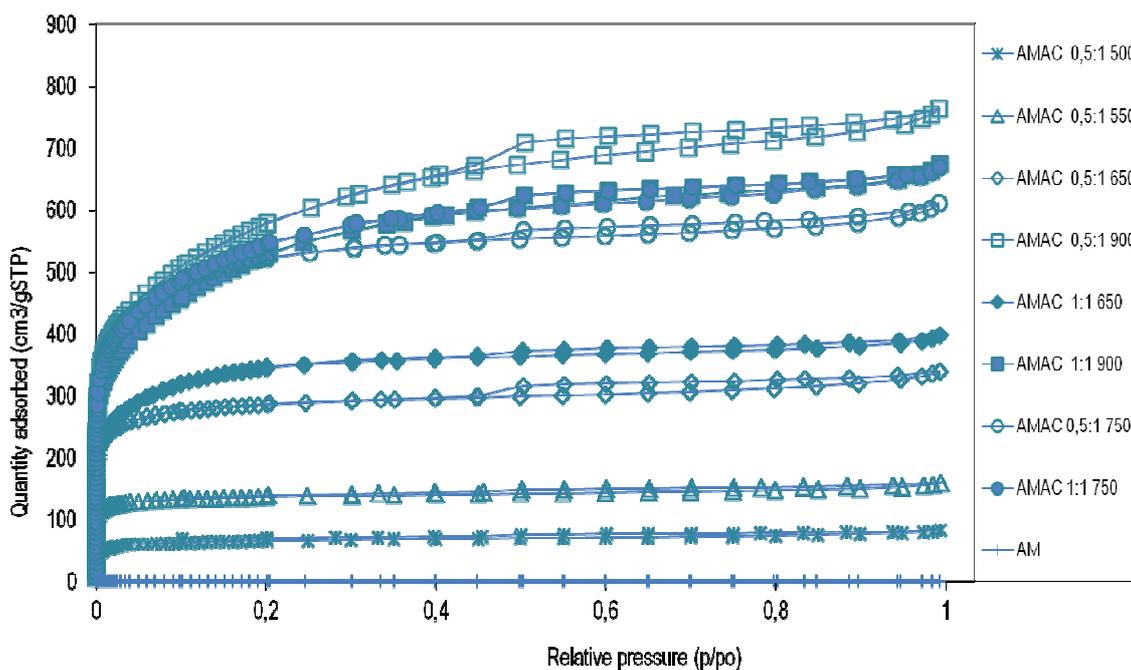
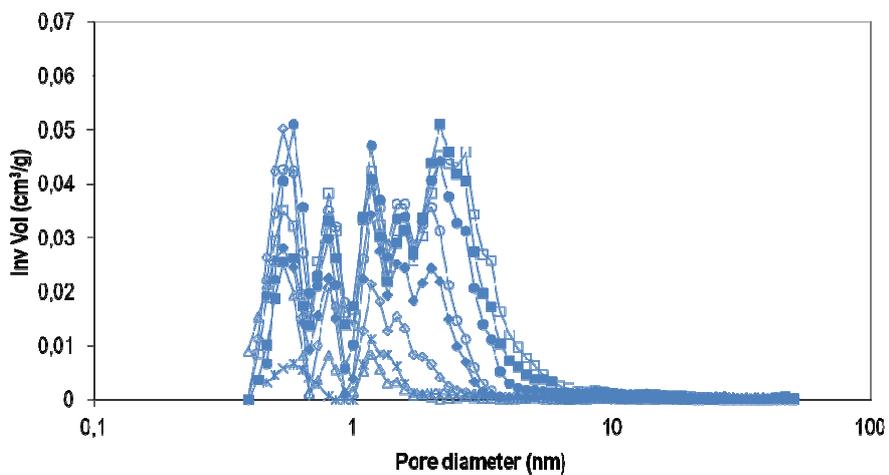
The financial support for this work was provided by the operating programme FEDER of the Principado de Asturias 2007–2013 under the Project PC10-40 and the CSIC intramural Project 20133OE056. The authors thank the Agar–Agar company for providing the macroalgae industrial residue used in this work.

References

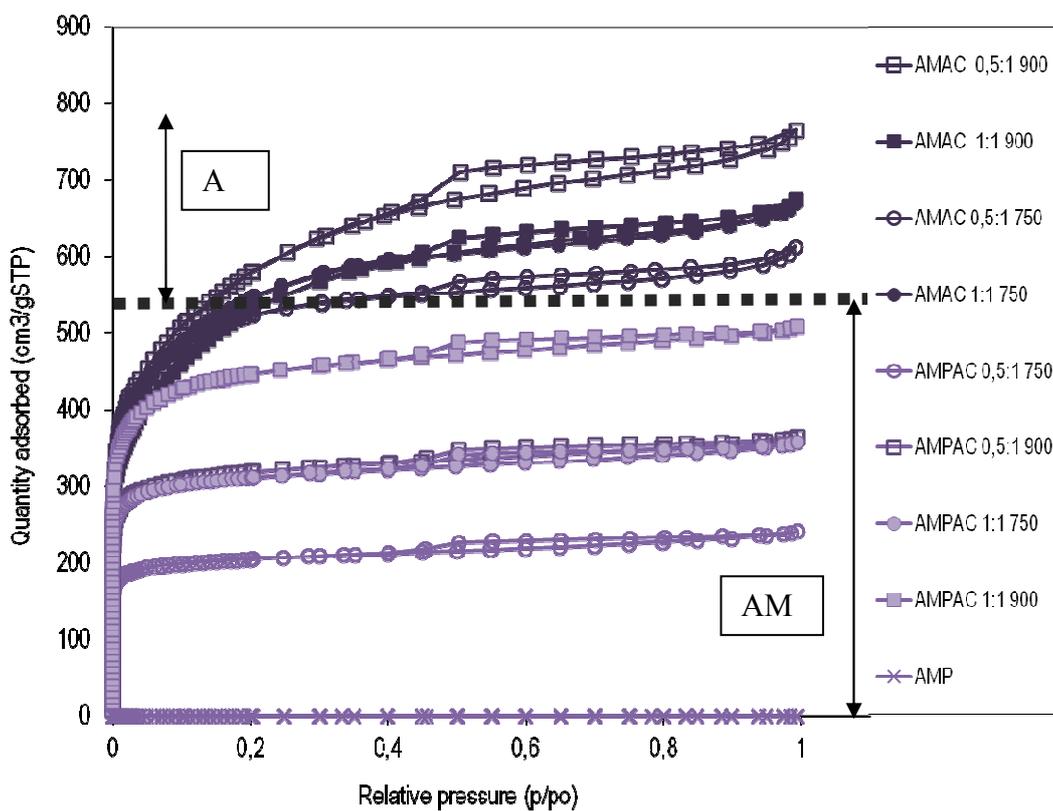
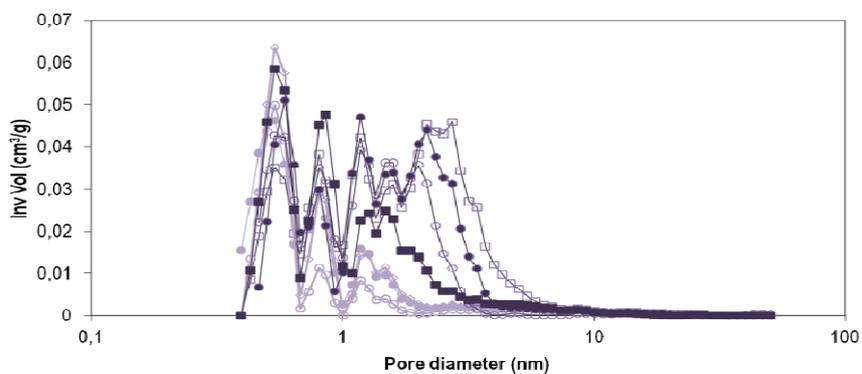
- [1] H. Marsh, F.R. Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, London, 2006.
- [2] G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Minimizing activated carbons production cost, Fuel Processing Technology 90 (2009) 952–957.
- [3] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, R. Gil, B. Ruiz, Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar, J. Anal. Appl. Pyrol. 105 (2013) 209–216.
- [4] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, J.M. Bermúdez, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry, Prospects for bio-fuel production, Bioresource Technology 2013.
- [5] M.-J. Pintor, C. Jean-Marius, V. Jeanne-Rose, P.-L. Taberna, P. Simon, J. Gamby, R. Gadiou, S. Gaspard, Preparation of activated carbon from *Turbinaria turbinata* seaweeds and its use as supercapacitor electrode materials, Comptes Rendus Chimie 16 (2013) 73–79.
- [6] A. Salima, B. Benaouda, B. Noureddine, L. Duclaux, Application of *Ulva lactuca* and *Systocera stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, Water Research 47 (2013) 3375–3388.
- [7] S. Altenor, M.C. Ncibi, E. Emmanuel, S. Gaspard, Textural characteristics, physicochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga *Turbinaria turbinata* and its derived carbonaceous materials for water treatment application, Biochemical Engineering Journal 67 (2012) 35–44.
- [8] A. Rathinam, J.R. Rao, B.U. 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 42 (2011) 952–956.
- [9] A. El-Sikaily, A. El Nemr, A. Khaled, Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon, Chemical Engineering Journal 168 (2011) 707–714.
- [10] R. Aravindhhan, 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.
- [11] K. Kirtania, J. Joshua, M.A. Kassim, S. Bhattacharya, Comparison of CO₂ and steam gasification reactivity of algal and woody biomass chars, Fuel Processing Technology 117 (2014) 44–52.
- [12] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium, Bioresource Technology 99 (2008) 750–762.
- [13] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Kinetics and equilibrium modelling of lead uptake by algae *Gelidium* and algal waste from agar extraction industry, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 396–408.
- [14] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: kinetics and equilibrium, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 643–649.
- [15] J.M.V. Nabais, C.E.C. Laginhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Production of activated carbons from almond shell, Fuel Processing Technology 92 (2011) 234–240.
- [16] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1966–2005.
- [17] M.A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, Carbon 42 (2004) 1371–1375.
- [18] H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, J. Tang, Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation, Chemical Engineering Journal 163 (2010) 373–381.
- [19] J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, Microwave heating processes involving carbon materials, Fuel Processing Technology 91 (2010) 1–8.
- [20] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, Fuel 87 (2008) 3278–3285.
- [21] E.G. Calvo, N. Ferrera-Lorenzo, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors, Microporous and Mesoporous Materials 168 (2013) 206–212.
- [22] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, Industrial Crops and Products 31 (2010) 233–238.
- [23] H. Deng, L. Yang, G. Tao, J. Dai, Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 1514–1521.
- [24] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue, Fuel Processing Technology 99 (2012) 103–109.
- [25] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, P. Jin-hui, Z. Li-bo, Z. Zheng-yong, Preparation of activated carbon from *Jatropha* hull with microwave heating: optimization using response surface methodology, Fuel Processing Technology 92 (2011) 394–400.
- [26] A.B. Ross, K. Anastakis, M. Kubacki, J.M. Jones, Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 3–10.
- [27] J. Yanik, R. Stahl, N. Troeger, A. Sinag, Pyrolysis of algal biomass, Anal. Appl. Pyrolysis (2013) 134–141.
- [28] A.B. Ross, J.M. Jones, M.L. Kubacki, T. Bridgeman, Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour, Bioresource Technology 99 (2008) 6494–6504.
- [29] V.J. Bae, C. Ryu, J.-K. Jeon, J. Park, D.J. Suh, Y.-W. Suh, D. Chang, Y.-K. Park, The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae, Bioresource Technology 102 (2011) 3512–3520.
- [30] D. Li, L. Chen, X. Zhang, N. Ye, F. Xing, Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae, Biomass and Bioenergy 35 (2011) 1765–1772.
- [31] S. Wang, X.M. Jiang, N. Wang, L.J. Yu, Z. Li, P.M. He, Research on pyrolysis characteristics of seaweed, Energ. Fuels 21 (2007) 3723–3729.
- [32] S. Wang, Q. Wang, X. Jiang, X. Han, H. Ji, Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed, Energy Conversion and Management 68 (2013) 273–280.
- [33] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 481–485.
- [34] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 1723–1732.
- [35] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienińska, Reporting physisorption data for gas/solid system, Pure and Applied Chemistry 57 (1985) 603–619.
- [36] A. Linares-Solano, D. Lozano-Castelló, M. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, Carbon activation by alkaline hydroxides: preparation and reactions, porosity and performance, Chemistry and physics of carbon, 2008.
- [37] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, Q. Lin, Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation, Applied Surface Science 254 (2007) 506–512.
- [38] Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, Bioresource Technology 97 (2006) 734–739.
- [39] C.-C. Wang, C.-C. Hu, F.-C. Wu, S.-K. Tseng, R.-L. Tseng, Effects of micropore development on the physicochemical properties of KOH-activated carbons, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 39 (2008) 37–47.
- [40] C. Duran, D. Ozdes, A. Gundogdu, M. Imamoglu, H.B. Senturk, Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium, Analytica Chimica Acta 688 (2011) 75–83.

Como información suplementaria del **Artículo III** se adjunta la Figura S1 y S2.

a)



b)



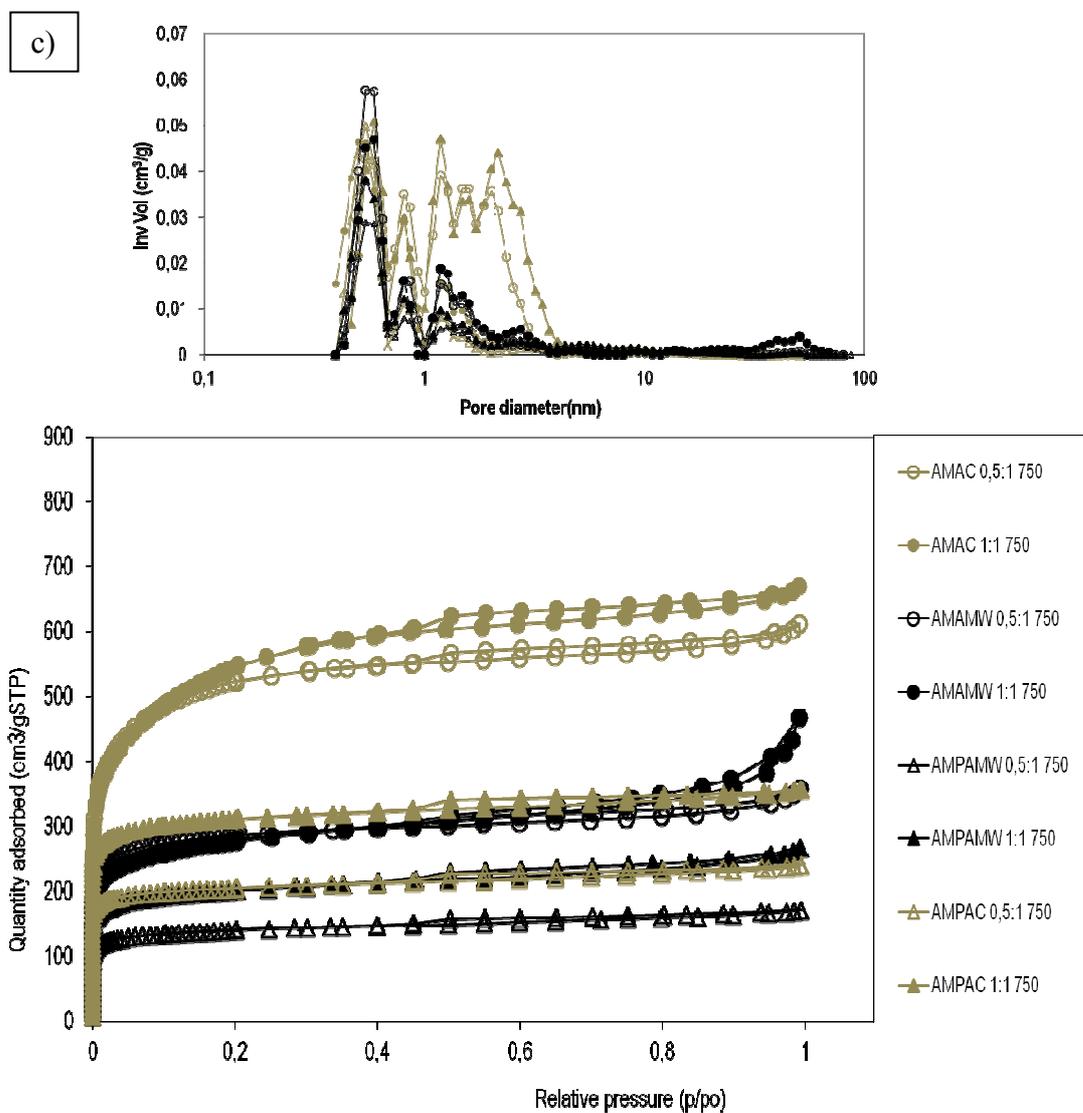


Fig s1. N_2 adsorption isotherms of the ACs obtained. a) N_2 adsorption isotherms of the AM and the ACs from AM at different temperatures and weight ratios. b) N_2 adsorption isotherms of the AMP and the ACs from AM and AMP at different temperatures and weight ratios. c) N_2 adsorption isotherms of the ACs from AM and AMP at 750°C by different heating methods.

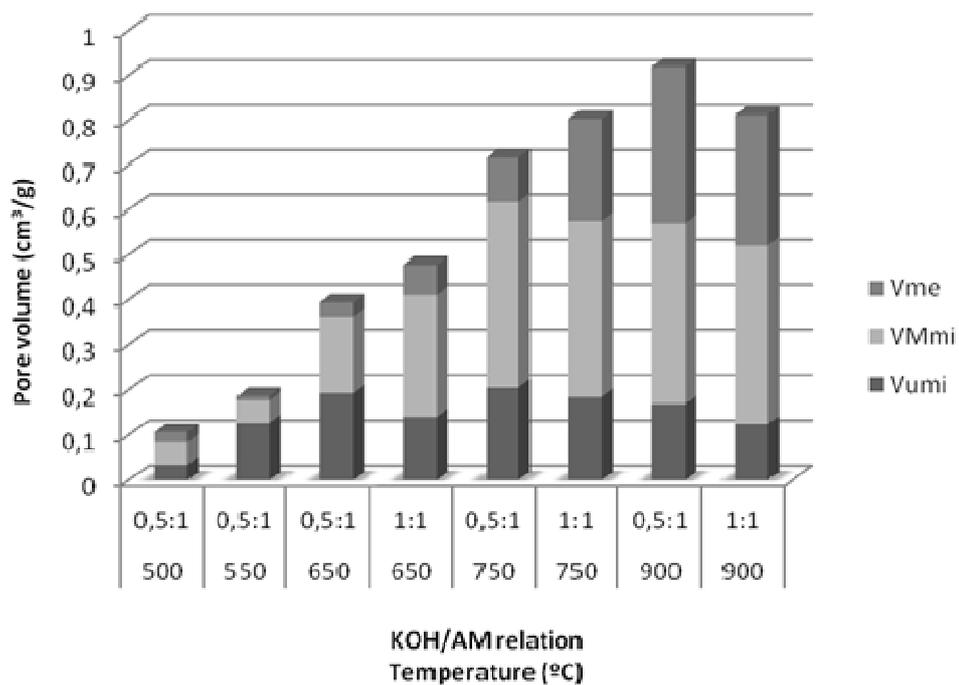


Fig.s2. Pore-size distribution of the ACs obtained from algae meal at different temperatures and KOH/AM ratio with conventional activation.

4.3. Aplicación de carbones activados en la retención de contaminantes gaseosos.

“Artículo IV: Sustainable activated carbons of macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects as adsorbent for gas storage at high pressures”

“Artículo V: Novel sorbents from a macroalgae waste from the Agar-Agar industry for mercury retention: impact of gases from oxy-fuel technology”

Conceptos y líneas clave

- Caracterización de carbones activados obtenidos por activación convencional y microondas utilizando KOH y K₂CO₃ como agente activante.
- Estudio de las isothermas de CO₂/CH₄/H₂ a alta presión de los carbones activados obtenido para su aplicación en proceso de captura de CO₂ y/o purificación o separación de mezclas CO₂/H₂ y CO₂/CH₄.
- Aplicación de los carbones activados obtenidos en la retención de mercurio gaseoso bajo dos diferentes atmósferas: de aire y de oxi-combustión con y sin vapor de agua.

4.3.1. Justificación y objetivo

Como ya se explicó en el apartado 4.2, las normativas medioambientales cada vez más estrictas hacen que la demanda de materiales adsorbentes esté aumentando. Dentro de las diversas aplicaciones medioambientales de estos materiales, la captura de CO₂ es una técnica que tiene cada vez más importancia debido a las grandes emisiones de dicho gas a la atmósfera con su consecuente e importante contribución en el cambio climático.

Por otro lado y a raíz del proyecto CTM2011-22921 del MICINN surgió la posibilidad de colaborar con otro grupo de investigación en la retención de mercurio gaseoso, del cual surge el Artículo V .

Por lo tanto, el **OBJETIVO** de esta investigación fue la aplicación de los carbones activados obtenidos en el trabajo reflejado en el Artículo III en la separación de gases como el CO₂/CH₄/H₂ haciendo uso de una balanza de suspensión magnética a alta presión así como en la retención de mercurio gaseoso bajo atmósferas de aire y de oxi-combustión.

Este apartado 4.3 lo conforman los **Artículo IV y V** de la presente memoria de tesis. La Figura 4.6 y 4.7 muestran el graphical abstract de dichos artículos.

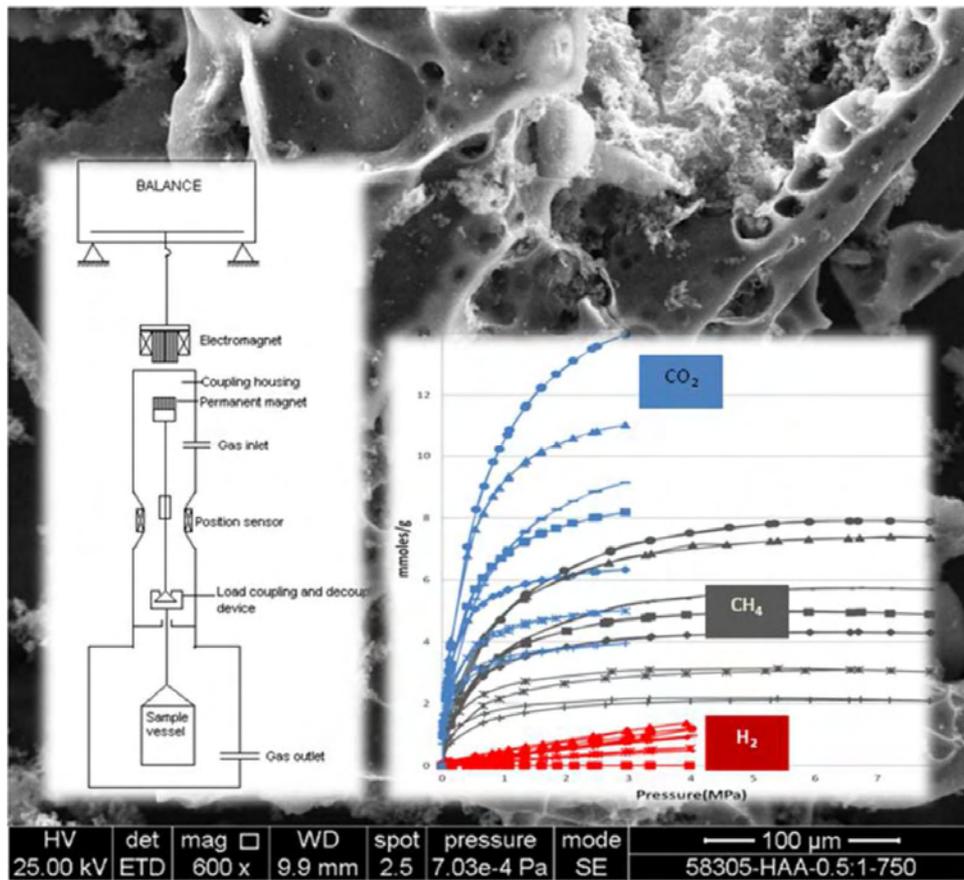


Figura 4.6. Graphical abstract del Artículo IV



Figura 4.7. Graphical abstract del Artículo V

4.3.2. Metodología

Artículo IV

Los carbones activados utilizados en este trabajo para el estudio de retención de los diferentes gases $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ han sido previamente caracterizados química y texturalmente en el Artículo III de esta memoria de tesis, a excepción de dos de ellos que han sido activados con K_2CO_3 , y por lo que su proceso de obtención así como los resultados de su caracterización química y textural quedan reflejados en este Artículo IV.

Los carbones activados seleccionados para esta aplicación se muestran en la Tabla 4.3. Todos ellos han sido activados a una temperatura de 750°C , con un tiempo de activación de 60 minutos y una relación agente activante/precursor de 0.5:1. Además de éstos, también se han utilizado dos carbones de referencia: el carbón activado comercial F400 y el carbón activado MAXSORB.

Tabla 4.3. Carbones activados utilizados en la retención de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$

Material	Tipo de precursor	Agente activante	Tipo de activación
AMA-C-KOH	Harina de algas	KOH	Convencional
AMA-MW-KOH	Harina de algas	KOH	Microondas
AMPA-C-KOH	Carbonizado	KOH	Convencional
AMPA-MW-KOH	Carbonizado	KOH	Microondas
AMA-C- K_2CO_3	Harina de algas	K_2CO_3	Convencional
AMPA-C- K_2CO_3	Carbonizado	K_2CO_3	Microondas
F400	Carbón bituminoso	H_2O	Convencional
MAXSORB	Coque de petróleo	KOH	Convencional

Las isothermas de adsorción de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ se obtuvieron mediante una balanza de suspensión magnética, modelo Rubotherm-VTI, en condiciones ambientales y en régimen estático. Las presiones máximas utilizadas para el CO_2 , CH_4 e H_2 fueron 3MPa, 8MPa y 4MPa, respectivamente.

Artículo V

Los carbones activados utilizados para este trabajo también han sido previamente caracterizados química y texturalmente en el Artículo III. La novedad de este trabajo radica en el estudio de las isotermas de CO₂ y vapor de agua de los carbones activados obtenidos así como la aplicación de dichos materiales en la retención de mercurio gaseoso bajo diferentes atmósferas: de aire y de oxidación con y sin vapor de agua.

Las condiciones experimentales de activación de los carbones activados seleccionados para este trabajo son las que se muestran en la Tabla 4.4. Dichos materiales han sido obtenidos mediante activación química convencional con KOH a partir de la Harina de algas y de su carbonizado. Además se incluye como carbón de referencia, el carbón activado comercial Norit RBHG3 activado físicamente con vapor de agua e impregnado con azufre, que ha sido especialmente diseñado para la retención de Hg⁰.

Tabla 4.4. Carbones activados utilizados para la retención de mercurio gaseoso

Material	Tipo de precursor	Relación Agente activante/precursor	Temperatura de activación (°C)
AMA0,5:1-750	Harina de algas	0,5:1	750
AMPA0,5:1-750	Carbonizado	0,5:1	750
AMPA0,5:1-900	Carbonizado	0,5:1	900
AMPA1.1-750	Carbonizado	1:1	750
AMPA1.1-900	Carbonizado	1:1	900
RBHG3	---		

La evaluación de la retención de mercurio elemental se realizó en un dispositivo a escala de laboratorio. En este dispositivo, el sorbente se dispone en un lecho fijo en el interior de un reactor. Consta, fundamentalmente, de una fuente de mercurio elemental en fase gas (tubo de permeación), un lecho fijo donde se dispone el sorbente y un analizador de Hg⁰ (VM3000). El lecho del sorbente fue preparado mezclando 30 mg de carbón activado con 500 mg de arena. El mercurio elemental pasa a través del sorbente en un flujo de aire de 0.5 l/min con una

concentración de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La posible oxidación de mercurio es evaluada colocando una resina de intercambio aniónico que permite retener selectivamente el Hg^{2+} . La resina empleada fue la Dowex 1x8. Para garantizar las condiciones de seguridad adecuadas durante el trabajo, este dispositivo se colocó en el interior de un espacio aislado con un sistema de extracción de gases, con filtración previa.

4.3.3. Resultados y conclusiones

Artículo IV

Como ya se estudió en el Artículo III los carbones activados a partir del residuo industrial de macroalga, Harina de algas, tienen altos contenidos en carbono que van desde 72,30% hasta el 85,45% (incluyendo los obtenidos a partir de K_2CO_3). Además, poseen mayores contenidos en nitrógeno (2,57-4,94%) que los carbones activados utilizados como referencia, F400 (1,00%) y MAXSORB (0,25%) convirtiéndolos en materiales muy adecuados para la retención de contaminantes como el CO_2 .

En cuanto a la caracterización textural, del Artículo III se sabe que los carbones activados obtenidos son esencialmente microporos, con cierto grado de mesoporosidad. Los materiales adsorbentes obtenidos a partir de K_2CO_3 mostraron valores de S_{BET} muy variables ($287 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1409 \text{ m}^2/\text{g}$). Esta diferencia radica principalmente en el tipo de precursor utilizado, ya que, como ocurría en la activación con KOH, los carbones activados a partir de la harina de alga mostraron un mejor desarrollo textural que los obtenidos a partir del carbonizado, siendo, en este caso el efecto muy importante. Por otro lado, al comparar estos carbones activados con los obtenidos con KOH bajo las mismas condiciones de activación, se observó como los primeros tiene un menor desarrollo textural que los segundos. A pesar de ello, el carbón activado obtenido con K_2CO_3 a partir de Harina de algas (y no a partir de su carbonizado) junto con el obtenido con KOH bajo las mismas condiciones de activación mostraron las mejores propiedades texturales, con valores de S_{BET} y volumen total de poros por encima de los valores obtenidos para el F400 (S_{BET} de $1982 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1409 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a $1271 \text{ m}^2/\text{g}$; V_{TOT} de $0,914 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0,642 \text{ cm}^3/\text{g}$ frente a $0,641 \text{ cm}^3/\text{g}$) aunque por debajo del carbón activado MAXSORB (S_{BET} de $3420 \text{ m}^2/\text{g}$ y V_{TOT} de $1,681 \text{ cm}^3/\text{g}$), ya que éste procede de

coque de petróleo y ha sido activado en una muy elevada relación de agente activante/precursor (4:1).

Del estudio de las isotermas de adsorción de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ se llegó a diversas conclusiones: por un lado se observó como las formas de las isotermas de los tres gases eran diferentes, indicando la existencia de diferentes interacciones adsorbato-adsorbente; Por otro lado, todos los materiales mostraron una alta selectividad hacia el CO_2 , poca selectividad hacia el CH_4 y prácticamente ninguna hacia el hidrógeno en todo el rango de presiones estudiado, sugiriendo la posibilidad de ser utilizados para la purificación de mezclas de CO_2/H_2 ó CH_4/CO_2 .

Al comparar la capacidad de adsorción de los materiales para adsorber CO_2 y CH_4 se observó como existían diferentes comportamientos en función de si el precursor utilizado para la obtención de los carbones activados era la Harina de algas o su carbonizado, ya que los primeros mostraban una mayor capacidad de adsorción que los segundos. Esto es debido a que la capacidad de adsorción de los carbones activados está gobernada principalmente por su textura y química superficial, teniendo los primeros una mayor área superficial específica que los segundos.

Los mejores carbones activados obtenidos para la retención de CO_2 y CH_4 son los obtenidos mediante activación convencional utilizando la Harina de algas como precursor con ambos agentes activantes. Las isotermas para los tres gases de estos materiales presentan una mayor adsorción que la del F400 pero menor que para el MAXSORB. Por otro lado, hay un entrecruzamiento entre las isotermas del F400 y el obtenido mediante activación microondas a partir de la Harina de algas. Aunque el F400 tiene un S_{BET} mayor que el activado con microondas, la capacidad de adsorción de los tres gases a bajas presiones es superior. Una posible explicación dada está relacionada con el alto contenido en nitrógeno que tiene este material (3,41%) comparado con el del F400 (1,00%).

La conclusión general que deriva de este Artículo IV es que todos los carbones activados a partir de la Harina de algas poseen alta selectividad hacia el CO_2 y baja selectividad hacia el CH_4 y H_2 pudiendo ser utilizados para procesos PSA y para separación de mezclas CO_2/H_2 en plantas de gasificación de ciclo

combinado (IGCC) donde el CO₂ puede ser extraído de la corriente de gas de síntesis, así como para la separación o concentración de mezclas de gases como el CO₂/CH₄ de corrientes de gas natural utilizado como combustible fósil.

Artículo V

El análisis químico así como el estudio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C de los carbones activados utilizados para la retención de mercurio gaseoso también fue ampliamente explicada en el Artículo III. Se sabe ya por tanto, que son materiales con alto contenido en carbono y bajo en cenizas y con áreas superficiales específicas que van de 813 a 1982 m²/g. Por otro lado, se incluyó para esta publicación la determinación del contenido en cloro, por ser un elemento condicionante para la retención de mercurio gaseoso.

En este trabajo se realizó un estudio más detallado de las propiedades texturales, incluyendo las isotermas de adsorción de CO₂ a 0°C y vapor de agua a 25°C. El estudio de las isotermas de adsorción de CO₂ fue utilizado para calcular el volumen de microporos más estrechos (poros más pequeños de 0,7 nm). Los resultados indicaron que en general, todos los carbones activados obtenidos a partir de la Harina de algas y de su carbonizado presentan una gran adsorción de CO₂, con importantes volúmenes de microporos ($W_0=0.332-0.586$ cm³/g) mayores que el carbón activado utilizado como referencia RBHG3 ($W_0=0.266$ cm³/g). Por otro lado, las isotermas de vapor de agua también permiten estudiar la textura y el tipo de grupos superficiales presentes en los materiales. Los materiales obtenidos a partir de la Harina de algas y su carbonizado presentaron una gran capacidad de adsorción de vapor de agua, mucho mayor que el carbón activado RBHG3. Por otro lado, la forma de las isotermas indicó que se trataba de carbones activados que presentaban grupos superficiales hidrofílicos.

Por otro lado, se aplicaron estos materiales en la retención de mercurio gaseoso bajo diferentes atmósferas: de aire y de oxi-combustión con y sin vapor de agua. De los resultados se concluye lo siguiente:

- Bajo la atmósfera de aire (N₂+O₂), los carbones activados obtenidos presentaron una alta retención de mercurio (1037-1607 µg/g), comparable

con el carbón activado comercial utilizado como referencia RBHG3 (1649 $\mu\text{g/g}$). La textura no parece tener una relación directa con la capacidad de retención de mercurio. Sin embargo, si que la tiene el contenido en cloro de los materiales, presentando mayor retención de mercurio aquel que presenta un mayor contenido en Cloro (0,22%)

- Cuando los materiales son utilizados bajo una atmósfera de oxi-combustión la retención de mercurio gaseoso disminuye de manera muy importante. Esto es debido a la presencia de gases reactivos que provocan una oxidación del mercurio para formar Hg^{+2} que no se retiene en los carbones. Además, la presencia de vapor de agua provoca la formación de ácido sulfúrico que bloquea la porosidad. Sin embargo, bajo una atmósfera de oxi-combustión sin vapor de agua presente, el comportamiento de los materiales adsorbentes es muy diferente: la retención de mercurio aumenta (150-250 $\mu\text{g/g}$) y se hace comparable de nuevo con la del RBHG3 (250 $\mu\text{g/g}$). Ello es debido a que gran parte del vapor de agua queda retenido por los carbones activados obtenidos tal y como se demuestra a partir de las isotermas de adsorción de vapor de agua.

Por tanto, la conclusión general que se deriva de este Artículo V es que todos los carbones activados obtenidos presentan una buena retención de mercurio en atmósfera de aire, una moderada retención en atmósfera de oxi-combustión en ausencia de vapor de agua y una mala retención en atmósfera de oxi-combustión con vapor de agua presente.

Artículo IV
***Sustainable activated carbons of
macroalgae waste from the Agar-Agar
industry. Prospects as adsorbent for gas
storage at high pressures***



Chemical Engineering Journal
250, 128-136 (2014)



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cejChemical
Engineering
Journal

Sustainable activated carbons of macroalgae waste from the Agar–Agar industry. Prospects as adsorbent for gas storage at high pressures



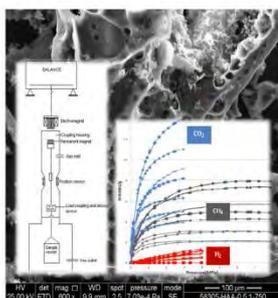
N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente*, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- ACs are obtained by conventional and microwave activation using KOH and K_2CO_3 .
- High-pressure adsorption of CO_2 , CH_4 and H_2 in ACs obtained was measured.
- The adsorption capacities of the gases on ACs obtained follow the order: $CO_2 > CH_4 > H_2$.
- ACs from macroalgae waste may be a new material for gas storage.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 February 2014

Received in revised form 28 March 2014

Accepted 31 March 2014

Available online 13 April 2014

Keywords:

Macroalgae industrial waste

Algae meal

Conventional and microwave activation

Activated carbon

Gas storage

High pressures

ABSTRACT

CO_2 capture with solid sorbents is one of the most promising options for reducing the consequences of climate change when large amounts of CO_2 are emitted into the atmosphere. The present study explores the possible use of macroalgae industrial waste, algae meal (AM), and its carbonised (AMP) to prepare activated carbons by means of KOH and K_2CO_3 activation in two different devices (an electrical conventional and a multimode microwave furnace) for CO_2 capture and for the separation or concentration of gas mixtures. The adsorbents obtained, at 750 °C, with a low weight ratio of KOH:AM (0.5:1), show in most cases a high specific surface area-BET (up to 1982 m^2/g). These materials are mainly microporous ($V_{micropore} > 80\%$) with a certain degree of mesoporosity and contain a significant amount of nitrogen. The adsorbents were subjected to a CO_2 , CH_4 and H_2 adsorption process at high pressure, showing a better selectivity towards CO_2 , than towards CH_4 and H_2 . This suggests they could be used for capturing CO_2 in pre-combustion processes or separating/concentrating mixtures of CO_2/CH_4 in natural gas feeds for use as fossil fuel. Some of the adsorbents proved to be more effective in adsorbing CO_2 than one of the commercial activated carbons used as reference (Chemviron Filtrasorb F400).

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The emission of greenhouse gases, such as CO_2 , has been increased so rapidly that it is causing serious environmental problems via global warming and climate change. The greenhouse gas with the largest impact on climate change is carbon dioxide. It is

for this reason that CO_2 capture is becoming an increasingly used technology. CO_2 capture can be performed by different routes, such as post-combustion (CO_2 capture from the flue gas stream) or pre-combustion (the CO_2 can be selectively separated from the shifted-syngas (CO_2/H_2) prior to the generation of electricity).

Dependence on fossil fuel and the energy shortage situation is increasing. As a result, biogas and other digester gases are being considered as possible attractive alternatives to natural gas due to their high methane content [1]. However, this alternative is

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.

E-mail address: enriquef@incar.csic.es (E. Fuente).

excluded by the presence of impurities such as, CO₂. Therefore, gas purification to remove CO₂ could be a possible solution.

Pressure swing adsorption technology (PSA) is considered as one of the potential options, not only for CO₂ capture in pre-combustion but also as a means of natural gas purification. However the success of this methodology depends on the development of a good adsorbent with a high CO₂ selectivity and adsorption capacity. Porous materials, like activated carbons (ACs), are suitable materials for CO₂ capture due to their highly developed porous structure. In order to reduce the production costs of these adsorbents, many research studies have been undertaken to find alternatives to the raw materials used in the activated carbon production, such as agricultural and industrial wastes, [2–4]. In this work, the precursor of the ACs is an industrial waste, algae meal (AM), generated in the production of Agar–Agar from the industrial processing of macroalgae (*Gelidium sesquipedale*). This residue (2000–2400 kg/day) comes from an industry located in the north of Spain which is one of the largest world producers of Agar–Agar. Currently, a portion of this algae residue is used for fodder and fertilizer, although most of it is disposed of by landfill or incineration. The use of this waste as a precursor of activated carbon would have a dual benefit: an economic reward because it would be possible to obtain ACs at a lower manufacturing cost and an environmental reward, since it would contribute to a more efficient management of wastes.

There are many works in the literature related to the preparation and characterisation of activated carbon from biomass using KOH and K₂CO₃ as activating agent [4–7]. There are also papers directed at obtaining activated carbon by microwave activation [5,8,9]. However, there are only a few works focused on the preparation of ACs from macroalgae, [10–14] and no one related to the use of this type of macroalgae waste as precursor of ACs. It is for this reason that it is a novel precursor.

The objectives of this study are: (i) to evaluate the chemical and textural characteristics of the activated carbon obtained from this macroalgae industrial waste (algae meal) by means of two different heating methods (conventional and microwave activation) and two different activating agents (KOH and K₂CO₃), and (ii) to evaluate the quality of the adsorbents obtained as an alternative method for CO₂ capture (pre-combustion processes) and for the purification of various gases (CO₂/CH₄ or CO₂/H₂).

2. Experimental

2.1. Materials

Algae meal waste (AM) is generated by an industrial process that consists of alkaline treatment of the macroalgae *Gelidium sesquipedale*, a washing process with cold water, followed by the baking and filtration of the seaweed to extract Agar–Agar. Details of this process are explained in a previous work [15]. The residue generated from this industrial process was dried and ground to obtain the AM for use in this work. The algae meal was sampled for a period of one month by the personnel of the plant in order to ensure their representativeness during the sampling period and following standard procedures. To obtain a representative sample of the total, it was quartered by division cone and partitions dividers or “riffles” until a representative sample of about 2 kg was obtained.

The activated carbons obtained were prepared by means of two different heating methods: conventional chemical activation in a Carbolite CTF12/65/550 horizontal electrical furnace and microwave chemical activation in a multimode microwave device. Details of the experimental arrangements are described in a previous work [16].

Two precursors were selected for the activation process: the algae meal (AM) and its char (AMP) obtained by pyrolysis at 750 °C in a conventional furnace as described in a previous work [15]. The precursors were physically mixed with two different activating agents: KOH and K₂CO₃ in activating agent/precursor proportions of 0.5:1. The mixture was placed in an annealed alumina vessel “Alsint” that was introduced into the furnaces for chemical activation at 750 °C. In both devices there is a thermocouple, which is in continuous contact with the sample. The sample is connected to a PID controller, enabling the activation temperature to be constantly controlled and monitored. In the case of the microwave, it is known from previous works [17] that algae meal is transparent to microwave radiation. Therefore, initially only the activating agent absorbs the microwaves. As activation progresses, the waste pore structure develops, enabling the activated carbon thus formed to adsorb the microwave energy [18].

Once the activated materials were obtained, they were washed with HCl 5M and deionized water to remove the products blocking the pores. Finally the materials were dried in a conventional and a vacuum stove, respectively.

In order to conduct a comparative study on the capacity of the obtained activated carbon for capturing CO₂, H₂ and CH₄, a Filtrasorb F400 commercial activated carbon, was selected since this material is homogeneous and readily available. Furthermore, F400 is resistant to high temperatures. The F400 has been used in previous CO₂-sorption studies [19–22]. On the other hand the commercial activated carbon “Maxsorb 3000” was selected since it is a material widely used in gas storage [23–26] provided with very good textural properties [27].

2.2. Chemical, morphology and textural analysis

The moisture and ash contents of the sample were obtained following the ISO 11722 and ISO 1171 norms, respectively. The carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur contents were determined in automatic LECO CHN-2000 and LECO S-144-DR instruments.

The surface morphology of the AM, AMP and their activated carbons were studied using a scanning electron microscope (SEM), ZEISS Model DMS-942. For the textural characterisation of the samples an automatic Micromeritics (ASAP 2420) apparatus was employed. Nitrogen isotherms adsorption were used to calculate the specific surface area S_{BET} , by the standard method of Brunauer, Emmett and Teller (BET theory) [28–30] and the Total Pore Volume (V_{TOT}) at a relative pressure of 0.95. The micropore and mesopore size distributions was calculated on the basis of the density functional theory (DFT). Before the experiments, the samples were out-gassed under vacuum at 120 °C overnight to remove any adsorbed moisture and/or gases.

2.3. CO₂, H₂ and CH₄ capture capacity

High pressure adsorption isotherms were obtained on a Rubotherm-VTI magnetic suspension balance at room temperature and under static conditions. CO₂, H₂ and CH₄ adsorption isotherms were determined up to 3 MPa. Fig. 1 shows a diagram of the magnetic suspension balance used in this work:

To perform the analysis, 1 g of the adsorbent material was placed into an aluminium cell. The sample to be analysed is linked to a suspension magnet which consists of a permanent magnet, a sensor core and a device for decoupling the measuring load. An electromagnet, which is connected to the weighing hook, maintains a state of free magnet suspension through electronic control. By means of this magnetic suspension coupling device the measuring force is transmitted, contactless, from the measuring chamber to the microbalance, which is located outside the chamber under ambient atmospheric conditions.

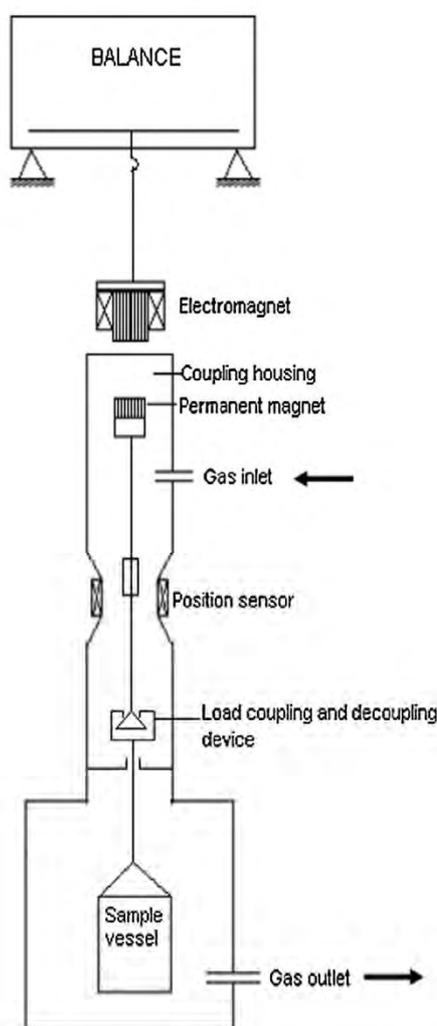


Fig. 1. Experimental device of the magnetic suspension balance.

Commonly used measuring techniques for adsorption equilibrium allow only differences to be measured, i.e., the mass of adsorbate minus the product of the volume of the atmosphere displaced by the adsorbent and the density of the atmosphere surrounding it. Thus, to obtain the quantity of interest, the mass of adsorbate (m), from the measured data, a buoyancy correction has to be performed. This effect is resulting from the variation on the density of the gas due to the effect of the pressure. This effect is resulting from the variation on the density of the gas due to the effect of the pressure. The amount of gas adsorbed is determined by the following expression [31]:

$$m(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_{sc} + V)\rho(P, T) \quad (1)$$

where “ Δm ” is the reading of the balance, “ ρ ” is the density of the atmosphere surrounding the sample, “ V ” the volume of the adsorbent sample displacing the atmosphere and “ V_{sc} ” is the volume of the balance components holding the sample. Assuming that “ V ” characterises only the volume of the adsorbent, “ m ” may account for the surface excess adsorbed.

In order to obtain a value for the volume of the adsorbent, the so-called helium-volume was determined. Therefore, it has been performed measurements with He as adsorptive gas. Applying

Eq. (1), assuming He is not adsorbed, the volume of the adsorbent can be calculated from the measured data.

3. Results and discussion

3.1. Chemical analyses of the materials

Table 1 shows the results of the chemical and textural analyses of the precursor materials, the activated carbons obtained, the F400 and the MAXSORB whose data have been collected from El-Sharkawy et al. in their work related on the adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders [32]. Algae meal (AM) is a waste which has a low ash content (7.7%). Furthermore, it can be seen from Table 1 that both precursors (AM and AMP) have significant carbon contents (43.99% and 70.00% respectively) and nitrogen contents (5.21% and 5.42%, respectively) making it a highly suitable material as a precursor of activated carbons (ACs). Likewise, the activated carbons obtained have a high carbon content (72.32–85.45%) and a higher nitrogen content (2.57–4.94%) than the commercial ACs such as F400, Maxsorb and others reported in the literature [33,34], making them highly effective materials for retaining contaminants such as CO₂ [35].

3.2. Textural analyses of the materials

Fig. 2 shows the N₂ adsorption isotherms obtained at –196 °C and the pore size distributions for the adsorbent materials obtained by DFT. As can be seen the AM and AMP samples do not show any signs of nitrogen adsorption. The ACs obtained display an adsorption isotherm of type I according to the BDDT classification [30].

From Fig. 2 and Table 1 it can be seen that the ACs obtained from the AM precursor have a higher nitrogen adsorption capacity than ACs derived from AMP with both types of heating and activating agents. Similar ACs from KOH activation have a better textural development than ACs from K₂CO₃ activation (Fig. 2 and Table 1). Of all of the ACs, the activated carbon obtained from algae meal waste by conventional activation using KOH as activating agent which has a $S_{BET} = 1982 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_{TOT} = 0.914 \text{ cm}^3/\text{g}$ is the most outstanding. In the same conditions when K₂CO₃ is used as activating agent, a high specific surface area is obtained ($S_{BET} = 1409 \text{ m}^2/\text{g}$). This result is remarkable considering that K₂CO₃ is much more manageable than KOH. Furthermore, from Fig. 2 and Table 1 it can be observed that the adsorbent materials obtained from AM by conventional activation present a better textural development than the commercial activated carbon F400 and others reported in the literature [33,36]. However, there are large differences in the textural development of the commercial activated carbon MAXSORB compared to the other materials studied, since this is a commercial activated carbon obtained from petroleum coke and chemically activated with a very high activating agent/precursor weight ratio (4:1) [27] compared with the activated carbons obtained which have been prepared from a waste with an activating agent/weight ratio of 0.5:1. For this reason, this material have a better textural development than the other materials studied ($S_{BET} = 3420 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{TOT(P/P_0=0.95)} = 1.681 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Table 1 also shows the pore-size distributions by DFT of the adsorbent materials obtained (ultramicropore, umi, <0.7 nm; medium-micropore, Mmi, 0.7–2 nm; mesopore, me, 2–50 nm) while Fig. 3 the proportions (in terms of percentages) of micro-mesoposity volume distribution in each adsorbent material.

It can be observed from Fig. 3 that all of the adsorbents are microporous materials, (in all the cases the micropore volume is higher than 80% of the total volume), except the MAXSORB which

Table 1
Chemical and textural characterisation of the materials.

Samples (P-H-A)	C (% dry)	H (% dry)	N (% dry)	S (% dry)	S _{BET} (m ² /g)	V _{TOT} (p/p ⁰ = 0.95)	V _{umi} (cm ³ /g) (<0.7 nm)	V _{Mmi} (cm ³ /g) (0.7–2 nm)	V _{me} (cm ³ /g) (2–50 nm)
AM	43.99	5.45	5.21	1.02	<1	–	–	–	–
AMP	70.00	1.07	5.42	1.02	3.88	–	–	–	–
AMA-C-KOH	83.16	0.63	3.53	1.33	1982	0.914	0.205	0.412	0.100
AMA-MW-KOH	74.29	1.24	3.41	0.79	1110	0.519	0.218	0.131	0.034
AMPA-C-KOH	85.45	0.65	3.73	1.21	813	0.364	0.199	0.060	0.034
AMPA-MW-KOH	78.26	1.12	4.47	0.97	535	0.258	0.135	0.056	0.034
AMAC-K ₂ CO ₃	77.08	1.63	2.57	1.3	1409	0.642	0.255	0.193	0.062
AMPAC-K ₂ CO ₃	72.32	1.28	4.94	0.74	287	0.146	0.067	0.036	0.025
F400	91.0	0.30	1.00	0.70	1271	0.641	0.163	0.229	0.114
MAXSORB	93.13	0.14	0.25	–	3420	1.681	0.071	0.708	0.645

(%, dry): % dry base.

Nomenclature:

(P-H-A): P - Type of precursor (AM: Algae meal//AMP: Algae meal pyrolyzed). H - Heating method (C: conventional activation//MW: microwave activation). A - Activating agent (KOH//K₂CO₃).

V_{umi}: Volume ultramicroporous.

V_{Mmi}: Volume medium-microporous.

V_{me}: Volume mesoporous.

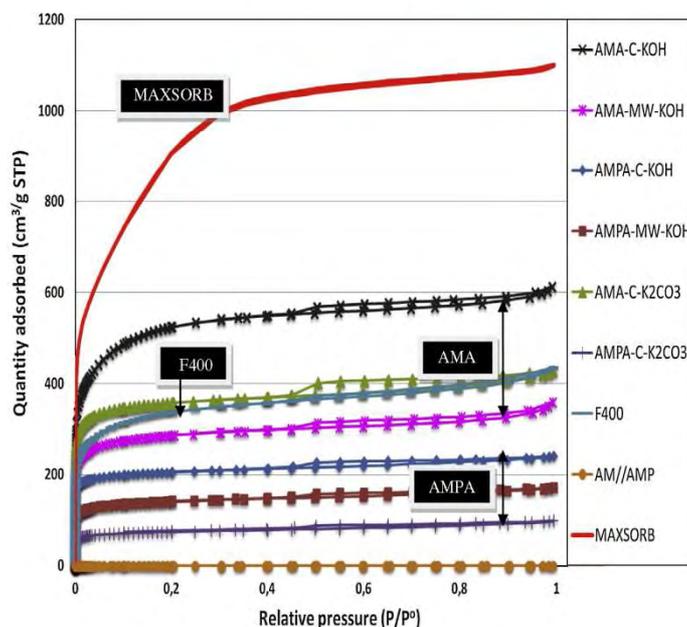
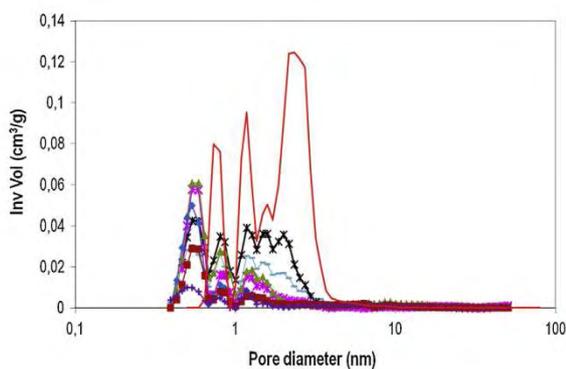


Fig. 2. N₂ adsorption isotherms and pore size distribution (DFT) of the materials.

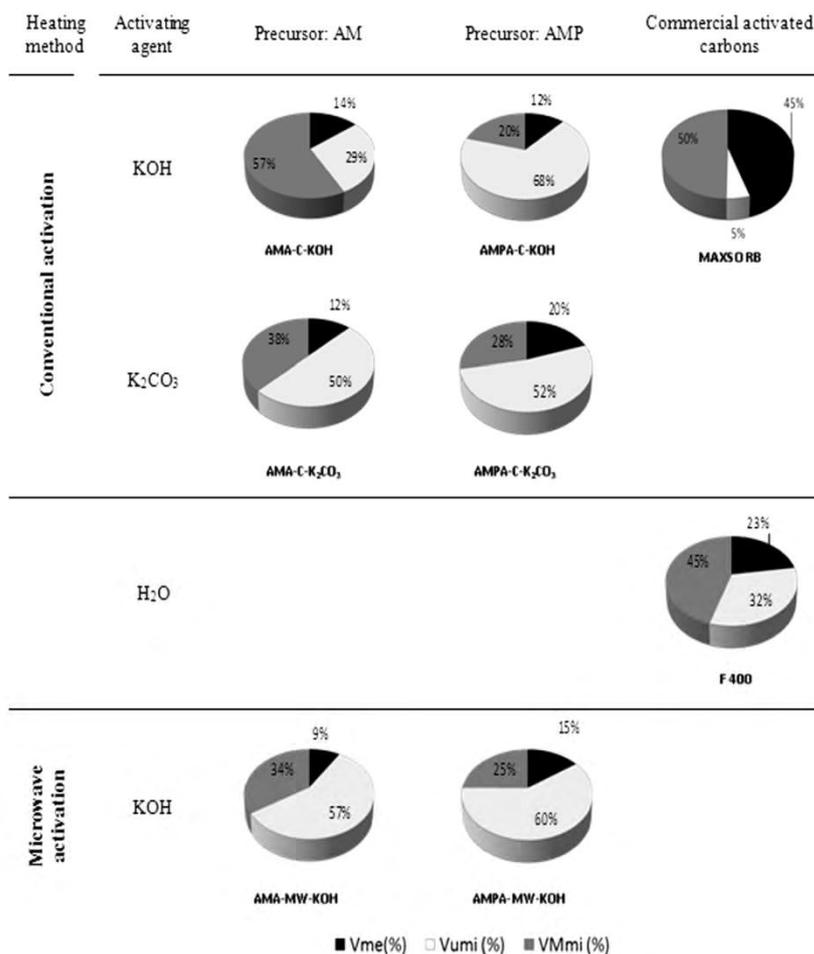


Fig. 3. Percentage of the ultramicroporosity (Vumi) medium-microporosity (VMmi) and mesoporosity (Vme) volume distribution from each adsorbent material, F400 and MAXSORB.

has an important mesoporous volume (45%). Furthermore, the adsorbent materials obtained are mainly ultramicroporous (Vumi: 50–67.9%), except for the AMA-C-KOH (Vumi: 28.6%). If the porosity distribution of the adsorbent materials are compared it can be seen that the volume of ultramicroporosity (<0.7 nm) is higher in the ACs obtained from AMP (Vumi: 52.3–67.9%) than those derived from AM (Vumi: 28.6–56.9%).

Fig. 4 shows SEM micrographs of the AM, AMP, all of the adsorbent material used in this work and the commercial activated carbons F400 and MAXSORB. The AM (Fig. 4a) has a typical plant tissue structure which has not been destroyed by the carbonisation process (Fig. 4b) although upon chemical activation, this characteristic structure is destroyed generating porosity in the adsorbent materials obtained (Fig. 4d–i).

3.3. CO₂/CH₄/H₂ adsorption capacity of the materials

Fig. 5 shows the CO₂, H₂ and CH₄ adsorption isotherms at high pressure for the materials developed in this work together with those of F400 and MAXSORB reference commercial activated carbons and an enlargement in the area of low pressures (<1 MPa). Table 2 shows the adsorption capacities of CO₂, H₂ and CH₄ in terms of the mass fraction (%) of these materials at air pressure ($P = 0.1$ MPa) and the maximum pressure studied ($P = 3$ MPa).

It can be seen from Fig. 5 that the isotherms of the three gases have distinct shapes, indicating that the adsorbate–adsorbent interactions are different. Neither the activated carbons prepared nor the F400 and MAXSORB show any selectivity towards hydrogen whereas they exhibit a high capacity for retaining CO₂. This selectivity towards CO₂ takes place in many ACs reported in the literature [1,37,38]. It is thought that this may be due to the presence of high contents of nitrogen in the precursor (>5%) since it has been suggested in some studies that the presence of nitrogen-containing functional groups on the activated ACs may contribute to a higher selectivity towards CO₂ [39,40]. On the other hand, all the materials have a low or moderate CH₄ adsorption capacity and a very low H₂ adsorption capacity (<0.28%, Table 2), as can be observed in Fig. 5, in conformity with other works of the literature [23,41] suggesting that it might be possible to separate gases over the entire pressure range, in order to obtain pure hydrogen or gas separation of CO₂/H₂ and CH₄/H₂.

If the capacities of the adsorbent materials obtained to adsorb CO₂, and CH₄ are compared, a different behaviour is observed depending on whether the precursor is AM or AMP. The former has a higher CO₂, and CH₄ adsorption capacity than the latter. Furthermore the shapes of their isotherms are different: the activated carbons from algae meal present adsorption isotherms with a steeper slope at low pressure ($P < 1$ MPa) than those corresponding to

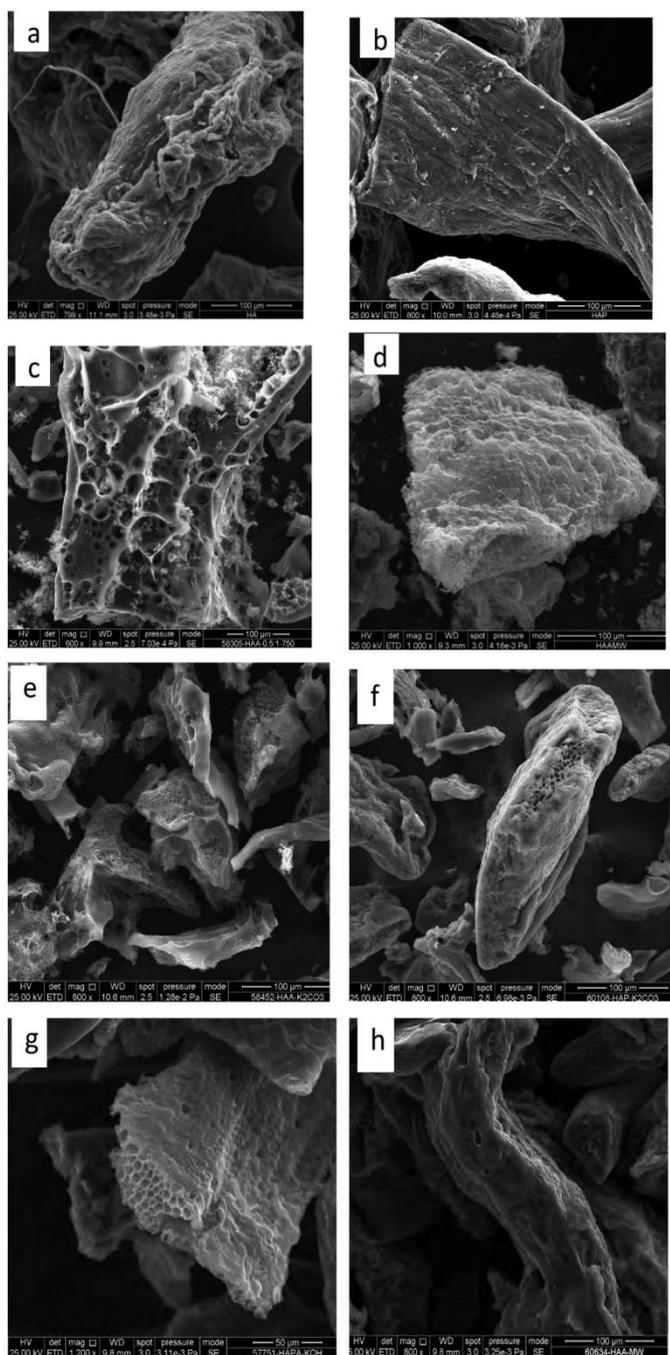


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) of the materials studied. (4a) AM 800 \times ; (4b) AMP 800 \times ; (4c) AMA-C-KOH 1000 \times ; (4d) AMA-MW-KOH 1000 \times ; (4e) AMA-C-K₂CO₃; (4f) AMA-C-K₂CO₃ 800 \times ; (4g) AMPA-C-KOH 1200 \times ; (4h) AMAP-MW-KOH; (4i) AMAP-MW-KOH 800 \times ; (4j) F400 800 \times ; (4j) MAXSORB 800 \times .

the adsorbent materials from AMP and a wider elbow, which indicates a higher specificity in their CO₂/CH₄-adsorbent material interaction.

It is well known that the adsorption capacity of an activated carbon is mainly governed by its texture and its surface chemistry. If the specific surface area of the materials obtained are compared

with their adsorption capacity it can be seen that a larger S_{BET} is indicative of a greater CO₂ and CH₄ retention capacity (Tables 1 and 2 and Fig. 5).

The AMA-C-KOH and AMA-C-K₂CO₃ adsorbent displays a CO₂ adsorption capacity (13.56 mmol/g at 2.94 MPa and 11.03 mmol/g at 2.94 MPa, respectively) which is much higher than F400

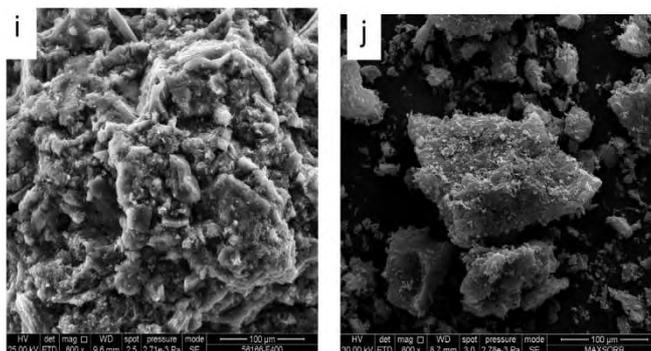


Fig. 4 (continued)

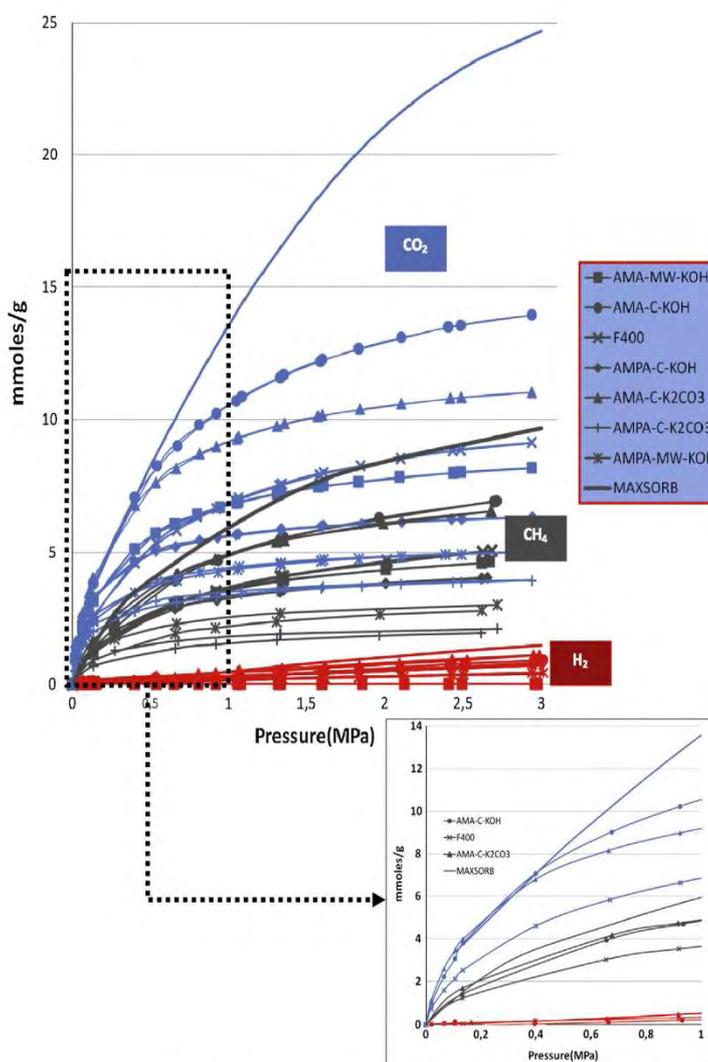


Fig. 5. High pressure CO₂, CH₄ and H₂ adsorption isotherms.

(9.13 mmoles/g at 2.94 MPa) but lower than the MAXSORB due to the high textural development which presents this commercial activated carbon (>3000 m²/g). On the other hand, there is cross-linking between the AMA-MW-KOH adsorbent and F400.

Although F400 has a higher S_{BET} than the AMA-MW-KOH, its CO₂ adsorption capacity at low pressure (P < 1 MPa) is lower. One possible explanation may be the higher nitrogen content of the AC obtained (3.41%) compared to that of F400 (1%). On the other hand, from

Table 2
CO₂, CH₄ and H₂ adsorption capacities of the adsorbent materials obtained and commercial activated carbons F400 and MAXSORB.

	P (MPa)					
	%CO ₂ adsorbed		%CH ₄ adsorbed		%H ₂ adsorbed	
	0.1	3	0.1	3	0.1	3
AMA-C-KOH	11.75	61.38	0.16	11.32	0.00	0.17
AMA-C-K ₂ CO ₃	12.88	48.55	1.70	10.70	0.02	0.23
F400	13.43	40.18	1.47	8.29	0.01	0.16
AMA-MW-KOH	12.68	35.99	1.68	4.80	0.00	0.00
AMPA-C-KOH	20.63	27.85	2.02	6.52	0.00	0.15
AMPA-MW-KOH	7.85	22.02	0.87	4.58	0.00	0.23
AMPA-C-K ₂ CO ₃	9.33	17.36	1.11	3.22	0.00	0.08
MAXSORB	12.00	110.00	1.8	15.5	0.01	0.3

* % mass fraction.

the enlargement in the area of low pressures ($P < 1$ MPa) of Fig. 5. it can be observed that for pressures lower of 0.4 MPa the CO₂ and CH₄ adsorption in the MAXSORB are in order to those of AMA-C-KOH and AMA-C-K₂CO₃ despite of the high textural development which it has, indicating that both AMA-C-KOH and AMA-C-K₂CO₃ have very good adsorption capacities at low pressures.

From the results it can be seen that the best adsorbent materials obtained from the macroalgae industrial waste for CO₂/CH₄/H₂ capture are the ACs produced by conventional activation with AM as precursor with either of the activating agents, but especially with KOH. The adsorbent materials obtained reflect a higher specificity in their CO₂-AC interaction than CH₄-AC and H₂-AC. This finding, suggests that these materials would serve a very useful role in PSA processes for separating mixtures of CO₂/H₂ in integrated gasification combined cycle (IGCC) plants, where the CO₂ can be selectively extracted from the shifted-syngas (CO₂/H₂) [36] and also for separating/concentrating mixtures of CO₂/CH₄ in natural gas feeds for use as fossil fuel [37,38].

4. Conclusions

Macroalgae industrial waste has a low ash but high carbon and nitrogen content making it a highly suitable material for preparing ACs. This is a very effective way of revalorising an industrial waste which is at present mainly disposed of by landfill or incineration. In general the activated carbons obtained have a chemical composition (high nitrogen content) and textural properties suitable for the retention of CO₂ and separation of gases such as CO₂/CH₄ or CO₂/H₂. They are microporous materials (>80%) with a S_{BET} surface area of up to 1982 m²/g. The best adsorbent materials are obtained when the precursor is AM, with conventional activation and with both activating agents, but particularly with KOH. Furthermore, these materials were activated using a low activation ratio (0.5:1) with the result that the ACs from AM show textural properties that are similar to, or better than, the commercial activated carbon F400 and lower than the MAXSORB. The ACs obtained from AM by conventional activation, exhibit the best CO₂ and CH₄ capture capacities. These materials would be highly suitable for capturing CO₂ in pre-combustion processes in order to separate mixtures of CO₂/H₂ by pressure swing adsorption (PSA). They could also be used to separate/concentrate mixtures of CO₂/CH₄ in natural gas feeds for use as fossil fuel.

Acknowledgements

The financial support for this work was provided by the operating program FEDER of the Principado de Asturias-Spain 2007–2013 under the Project PC10-40 and the CSIC-Spain intramural Project 201330E056. The authors thank the industry for providing the

macroalgae industrial residue used in this work and to the research group MCAT (INCAR) for providing the microwave device.

References

- [1] H. Yi, F. Li, P. Ning, X. Tang, J. Peng, Y. Li, H. Deng, Adsorption separation of CO₂, CH₄ and N₂ on microwave activated carbon, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 635–642.
- [2] A. Adrados, I. de Marco, B.M. Caballero, A. López, M.F. Laresgoiti, A. Torres, Pyrolysis of plastic packaging waste: a comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste, *Waste Manage. (Oxford)* 32 (2012) 826–832.
- [3] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833–846.
- [4] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 481–485.
- [5] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, Q. Lin, Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 506–512.
- [6] H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, J. Tang, Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 373–381.
- [7] M. Hunsom, C. Autthanit, Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₂PO₄, K₂CO₃ and KOH, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 334–343.
- [8] R.H. Hesas, A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, J.N. Sahu, Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: optimisation using surface response methodology, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 2447–2456.
- [9] R. Hoesinzadeh Hesas, W.M.A. Wan Daud, J.N. Sahu, A. Arami-Niya, The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 100 (2013) 1–11.
- [10] M.-J. Pintor, C. Jean-Marius, V. Jeanne-Rose, P.-L. Taberna, P. Simon, J. Gamby, R. Gadiou, S. Gaspard, Preparation of activated carbon from *Turbinaria turbinata* seaweeds and its use as supercapacitor electrode materials, *C. R. Chim.* 16 (2013) 73–79.
- [11] H. Zhang, Y. Tang, D. Cai, X. Liu, X. Wang, Q. Huang, Z. Yu, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 801–808.
- [12] A. Salima, B. Benaouda, B. Noureddine, L. Duclaux, Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, *Water Res.* 47 (2013) 3375–3388.
- [13] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by H₄P₂O₇ and KOH, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 582–590.
- [14] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Y. Gao, Q. Li, Y. Wang, Adsorption of hexavalent chromium on *Arundo donax* Linn activated carbon amine-crosslinked copolymer, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 240–247.
- [15] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, R. Gil, B. Ruiz, Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar-Agar, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 105 (2014) 209–216.
- [16] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry, *Fuel Process. Technol.* 121 (2014) 25–31.
- [17] N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, J.M. Bermúdez, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar-Agar, 151 (2014), 199–206 industry. Prospects for bio-fuel production, *Bioresour. Technol.*, 2013.
- [18] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 233–238.
- [19] Y. Gensterblum, P. van Hemert, P. Billemont, A. Busch, D. Charrière, D. Li, B.M. Krooss, G. de Weireld, D. Prinz, K.H.A.A. Wolf, European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I: activated carbon, *Carbon* 47 (2009) 2958–2969.
- [20] J.E. Fitzgerald, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem, Modeling high-pressure adsorption of gas mixtures on activated carbon and coal using a simplified local-density model, *Langmuir* 22 (2006) 9610–9618.
- [21] R. Humayun, D.L. Tomasko, High-resolution adsorption isotherms of supercritical carbon dioxide on activated carbon, *AIChE J.* 46 (2000) 2065–2075.
- [22] M. Sudibandriyo, Z. Pan, J.E. Fitzgerald, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem, Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa, *Langmuir* 19 (2003) 5323–5331.
- [23] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 2370–2381.
- [24] J.P. Marco-Lozar, M. Kunowsky, F. Suarez-Garcia, J.D. Carruthers, A. Linares-Solano, Activated carbon monoliths for gas storage at room temperature, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9833–9842.
- [25] M.A. Sheikh, M.M. Hassan, K.F. Loughlin, Adsorption equilibria and rate parameters for nitrogen and methane on Maxsorb activated carbon, *Gas Sep. Purif.* 10 (1996) 161–168.

Artículo V

Novel sorbents from a macroalgae waste from the Agar-Agar industry for mercury retention: impact of gases from oxy-fuel technology



Environmental Science & Technology

(enviada)

Novel sorbents from a macroalgae waste from the Agar-Agar industry for mercury retention: Impact of gases from oxy-fuel technology

M. A. Lopez-Anton, N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente*, M. Díaz-Somoano, I. Ruíz, M. R. Martínez-Tarazona, B. Ruiz

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, Spain

*Corresponding author: Enrique Fuente Alonso

Phone: +34 985 119090

Fax: +34 985 297662

Email: enriquef@incar.csic.es

Highlights

Activated carbons obtained from algae industry waste can retain mercury.

Mercury retention capacity is favoured by the presence of O₂ in the absence of other gases.

A high percentage of mercury oxidation but no retention in oxy-combustion.

The main gases involved in mercury oxidation are SO₂/SO₃ and water vapour.

Abstract

The aim of this study is to evaluate the capacity of activated carbons prepared from algae waste to retain mercury and oxidized mercury in a simulated flue gas typical of oxy-combustion conditions. Two novel aspects are considered in this work i) the use of biomass algae waste for preparing activated carbons and ii) the impact of oxy-combustion gases on the retention of mercury by activated carbons. The results obtained at laboratory scale indicate that the effect of the chemical and textural characteristics of the activated carbons on Hg capture is not as important as that of reactive gases, such as the SO_x, and water vapour present in the flue gas. Mercury retention was found to be much lower in the oxy-combustion atmosphere than in the O₂+N₂ atmosphere. However, oxidation of Hg⁰ to Hg²⁺ reached 60% resulting in an enhancement of mercury retention in the flue gas desulphurization units and a reduction in the amalgamation of Hg⁰ in the CO₂ compression unit. This is an issue of considerable importance for developing technologies based on activated carbon sorbents for mercury control in oxy-combustion processes.

Keywords: mercury; activated carbons; algae; oxy-combustion

1. Introduction

CO₂ is one of the main gases involved in global climate change and energy production is the main source of its emission.¹ Extensive research has been conducted to reduce CO₂ emissions from fossil fuel combustion for the generation of electricity² and, of the measures studied, oxy-fuel (O₂/CO₂) combustion appears to be a promising technology because it allows the capture and sequestration of CO₂ (CCS).³ The basic principle of oxy-combustion is to burn coal in a mixture of O₂ and recycled flue gas, so that the resulting flue gas is formed mainly by CO₂, H₂O and small quantities of O₂ and N₂ and trace gases such as SO_x and NO_x. Unlike air conventional combustion, oxy-combustion does not require the separation of CO₂ before its capture.^{3,4} In addition to the reduction of CO₂ emissions, oxy-fuel combustion creates new conditions which may modify the behaviour of other gases such as SO_x^{5,6} and NO_x^{7,8} and trace elements⁹ such as Hg.^{4, 10}

The high toxicity of mercury and its impact on health and the environment is well-known¹¹ and hence numerous governments and organizations have taken measures to bring it under control.¹²⁻¹⁵ At the Minamata and Kumamoto Conference in October 2013, the “Minamata Convention on Mercury”¹⁶ was formally adopted and opened for signature by States and regional economic integration organizations. The overall goal of UNEP, the Global Mercury Partnership, is to protect human health and the global environment from the release of mercury and its compounds by minimizing and, where possible, eliminating global, anthropogenic mercury releases to the air, water and land. The Partnership has so far identified eight Priorities for Action (or partnership areas), which reflect the major source categories. One of these priorities is “Mercury releases from coal combustion”. In addition to being an environmental problem, in the case of

oxy-combustion, Hg can cause corrosion of metal in the CO₂- processing units.¹⁷ For all these reasons, there is an increasing need to control mercury emissions.

There are basically two ways to capture mercury during coal combustion. One is to install systems specifically for mercury capture in the power station, which will entail the construction of mercury cleaning systems inside the power plant. The other possibility is to use the systems already operating in the plants for the capture of other contaminants, for, the simultaneous retention of mercury. For example, wet flue gas desulphurization technology used for the removal of SO₂ could be employed for the co-removal of highly-soluble oxidized Hg.

A large number of the systems studied for the retention of mercury species in gas phase are based on the use of solid sorbents capable of physically or chemically adsorbing the element. Solid sorbents for mercury have been evaluated not only at laboratory and pilot scale, but also at industrial scale.^{18,19} The efficiency of the sorbents is not easy to determine, since it depends on the characteristics of the sorbent itself, the conditions of the process (gas composition, temperature, etc.) and the mercury species.^{20, 21}

The most common solid mercury sorbents are activated carbons,²² whose efficiency depends on characteristics such as particle size, surface area, porosity, etc. (23). However, the behaviour of activated carbons for mercury retention also depends on the gas composition of the gas produced from coal combustion, because gas composition can influence mercury speciation. The main problem is how to evaluate the heterogeneous mercury oxidation mechanism on the carbon surface in the presence of gases such as HCl, O₂ and SO₂.²⁴⁻²⁶ The effect of SO₂ on elemental mercury adsorption has not yet been fully clarified. Some authors²⁷⁻²⁹ have concluded that SO₂ favors

mercury adsorption particularly in the presence of O_2 due to the formation of $HgSO_4$ on activated carbon surfaces, making them very good chemisorption sites for elemental mercury. However, other studies^{24,30-33} suggest that the SO_3 in flue gases leads to the formation of H_2SO_4 on the activated carbon surface, which accounts for in particular the poison for adsorption of Hg^0 flue gases. There are discrepancies in the literature due to different gas-solid contact times reflecting the kinetic limitations of the reaction between Hg and H_2SO_4 or due to the amount of H_2SO_4 on the surface which may produce pore blockage of the binding sites and inhibit mercury adsorption.³⁴ Neither is the role of vapor water fully understood which during oxy-combustion may be present in high concentrations. The presence of water in flue gas, even in the range of 5-10%, seems to obstruct mercury removal,^{30,35,36} probably due to the adsorption of water molecules by the micropore structure of the activated carbon, leading to a reduction in the number of the active sites available for Hg removal.³⁷ On the other hand, Li et al.³⁸ found that moisture on activated carbon surfaces favours Hg^0 adsorption at room temperature. In other cases however the effect of flue gas moisture on Hg capture by activated carbon injection seems to be less important than the effect of changes in the flue gas temperature.³¹

The retention of Hg^0 can be significantly enhanced by using activated carbons which are impregnated with sulfur, chlorine, bromine or iodine, and have active sites that can chemically adsorb Hg^0 .^{21,28,39-41} The disadvantage of using these materials is the high cost of their preparation.⁴² The use of solid wastes as precursors for the preparation of activated carbons has emerged as an effective way to produce activated carbons that are competitive with their commercial counterparts.⁴³ Satisfactory results for mercury retention have also been obtained using renewable sources such as bamboo charcoal, poultry manure, waste tires, chicken waste, etc.⁴⁴⁻⁴⁷ Although some of these sorbents

have been tested at a industrial scale,⁴⁸ most of the studies have so far been focused on the development of good textural and chemical properties of the activated carbons without taking into account the effect that the gases in a full coal combustion atmosphere have on mercury retention. In addition, the results can change greatly in an oxy-composition atmosphere where the gas composition is very different from that of air combustion. This study evaluates the behaviour of novel activated carbons prepared from biomass algal waste in an oxy-combustion atmosphere, focusing on the effect of reactive gases and vapour water. A comparative study has also been carried out under nitrogen and oxygen atmospheres.

2. Experimental

2.1. Materials

2.1.1. Precursors

Two types of precursor of activated carbon were selected for this study: a macroalgae industrial waste, and its carbonized product obtained by pyrolysis. The biomass algae waste originated from the Agar-Agar industry. The macroalgae from which the waste comes belong to the *Gelidium* variety, generally *Sesquipedale*. The industrial process stages for obtaining the Agar-Agar consists mainly in treating it with alkali, washing with acid and water and finally filtration to obtain the Agar-Agar. The residue resulting from this industrial process is called “Algae meal” (AM) which after the cleaning process is free of the polysaccharides that typically constitute Agar-Agar. This process has been described in detail in a previous work.⁴⁹ The algae meal was sampled for a period of one month by the personnel of the plant. The material was quartered until a representative sample of about 2 kg was obtained.

The other precursor of the activated carbon is a char (AMP) which was obtained by subjecting the algae meal to pyrolysis at 750°C. Details of the experimental conditions have been described in previous works.⁴⁹

2.1.2. Activated carbons

The activated carbons studied were obtained by KOH chemical activation. The precursors (AM and AMP) were physically mixed with the activating agent (KOH) in activating agent / precursor proportions of 0.5:1 and 1:1. The mixture was placed in an annealed alumina vessel “Alsint” that was introduced in the furnaces for activation. The activation temperatures selected were 750 and 900°C. The heating rate and N₂ flow, 5°C/min and 150 ml/min, were selected on the basis of previous studies.^{49,50} The activated carbons obtained were named AMA (activated carbon from AM) and AMPA (activated carbon from AMP).

After the materials had been subjected to the activation process under different experimental conditions, they were washed in order to eliminate the products blocking the pores. For this purpose the sample was first treated with an acidic solution of HCl (5M) and then washed with deionized water until the pH of the solution approached neutrality. After a final drying stage in a conventional stove and in a vacuum stove, the activated carbons were ready for use in the mercury retention device.

2.2. *Experimental techniques*

2.2.1. Chemical and textural characterization

The moisture content of the macroalgae waste was obtained following the UNE 32002 norm on the basis of weight loss at 105°C over a period of 1 hour. The ash content was determined by burning the sample in a muffle at 815°C for 1 hour in the

presence of oxygen, according to the UNE 32004 norm. The carbon, hydrogen and nitrogen contents of the samples were determined using a LECO CHN-2000 instrument. Determination of the sulphur content was carried out on LECO S-144-DR equipment. The concentration of chlorine was determined by means of an ion selective electrode.

Textural characterization of the precursors and the activated carbons was performed by measuring the N₂ adsorption at -196 °C on an automatic apparatus (Micromeritics ASAP 2420). Isotherms were employed to calculate the specific surface area, S_{BET}, and Total Pore Volume, V_{TOT}, at a relative pressure of 0.95. The micropore and mesopore size distributions were calculated on the basis of the density functional theory (DFT). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120 °C overnight to remove any adsorbed moisture and/or gases. The surface morphology of the materials was studied using a scanning electron microscope (ZEISS Model DMS-942).

In addition, the narrow microporosity (pore width smaller than 0.7 nm) was estimated from CO₂ adsorption isotherms at 0°C carried out in a Quantachrome NOVA 4000, taking 1.023 g cm⁻³ as the density of adsorbed CO₂ and 0.36 as β parameter. The CO₂ isotherms were used in conjunction with the Dubinin-Raduskevich equation to calculate the micropore volume, W₀, micropore size (L₀), and energy characteristic (E₀). The water vapour adsorption isotherms of the samples were determined at 25°C for water activity (aw) using a scale of 0 to 1. Water activity was evaluated by means of a Hydrosorb HS-12-HT model instrument (Quantachrome Instruments). The equilibrium moisture content was expressed as grams per g of dry solid.

2.2.2. Pyrolysis and activation experimental devices

Pyrolysis and activation process was conducted in a horizontal tubular furnace, Carbolite CTF 12/65/550, fitted with a mass flow controller for N₂ or Ar and the necessary devices for capturing the condensable and gaseous phases. The activation and pyrolysis temperature were monitored and controlled by a thermocouple connected to a PID controller, which was in continuous contact with the sample, enabling the activation or pyrolysis temperature to be controlled and monitored. Details of the experimental arrangements are described in a previous work.⁴⁹

2.2.3 Mercury retention device

The laboratory device used for the retention of mercury is shown in Figure 1. The experimental device consisted of glass reactor heated by a furnace and fitted with a thermocouple. The sorbent bed was prepared by mixing 30 mg of sample with 500 mg of sand. The elemental mercury in gas phase obtained by means of a permeation tube and it was passed through the sorbent bed at a rate of 0.5 L min⁻¹ in a concentration of 100 µg m⁻³. A synthetic gas mixture consisting of 4% O₂, 1000ppm SO₂, 1000ppm NO, 100 ppm NO₂, 25 ppm HCl, 12% H₂O, 64% CO₂ and 20% N₂ was employed as the simulated oxy-combustion atmosphere. To evaluate the effect of water vapour and reactive gases a series of experiments were carried out in the same atmosphere without water and O₂+N₂ (12.6% O₂) and N₂ atmospheres, respectively. The temperature of the sorbent was 150°C. The gas lines were heated to avoid possible condensation. The Hg adsorption curves were obtained by means of a continuous Hg emission monitor (VM 3000). The mercury content after the retention experiments was determined by means of an automatic mercury analyzer (AMA). The duration of the mercury experiments was the time needed for the samples to reach maximum retention capacity.

The oxidation of the mercury was evaluated by capturing the Hg^{2+} in an ion exchanger resin (Dowex[®] 1x8), especially designed for the selective extraction of Hg^{2+} species.⁵¹ The resin was placed at the exit of the reactor prior to the Hg^0 continuous analyzer (Figure 1). The Hg^{2+} in the resin at the end of the retention experiments was determined by AMA. The resin had previously been conditioned with a mixture of $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) at 90°C for 30 minutes and then filtered and dried.

The content of mercury condensate in the water and collected during the experiments before the analyzer was determined by AMA.

The mercury retention capacities of the activated carbons obtained were compared with those of a commercial sulphur-impregnated activated carbon specially designed for Hg^0 retention, Norit RBHG3.

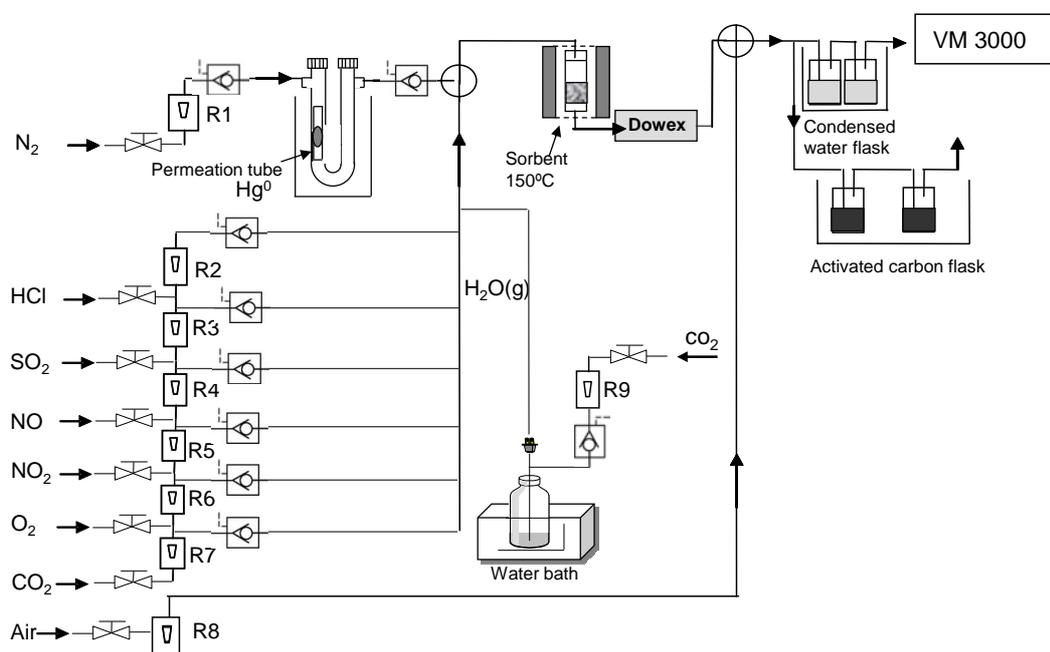


Figure 1. Schematic diagram of the experimental device for mercury retention

3. Results and discussion

3.1. Chemical analysis of the materials

The chemical analysis data for the precursors and activated carbon used in the present study were obtained from previous works.^{50,52} The algae meal (AM) and its char (AMP) have a low or moderate ash content (7.7% and 20.41%, respectively) and a significant carbon content (43.99% and 70.00%, respectively). These data, together with the high nitrogen content (5.21% and 5.42%, respectively) and the absence of heavy metals makes this residue highly suitable as precursor of activated carbons. It is important to note that the pyrolysis step previous to chemical activation for obtaining the char involves the thermal decomposition of the algae meal, and the consequent elimination of the volatile matter, which is why the char has a higher carbon and ash content than the algae meal.

The main characteristic of the activated carbons obtained is that not only do they have a low ash content (2.2-7.29%) and a high carbon content (83-91%) but also a high nitrogen content (> 3.4%), unlike RBHG3 (0.47%) and others reported in the literature.^{53,54} This makes these materials very effective in capturing contaminants such as CO₂.⁵⁵ The sulphur contents in the activated carbons and RBHG3 are approximately 1 and 6%, respectively. Chlorine content varying between 0.02-0.22%. For the sake of clarity these values are arranged in increasing order as follows: 0.02% for AMA0.5:1-750, 0.03% for AMPA1:1-900, 0.09% for AMPA1:1-750 and AMPA0.5:1-900 and 0.22% for AMPA0.5:1-750.

3.2. Textural and morphological analyses of the materials

3.2.1. N₂ adsorption isotherms at -196 °C

As pointed out in a previous work,⁵² the precursors, AM and AMP, exhibit no nitrogen adsorption capacity. The nitrogen adsorption isotherms of the activated carbons belong to type I of the BDDT classification (typical of microporous solids)⁵⁶ with only the minor participation of type IV. They show a narrow type H4 hysteresis loop, indicating the occurrence of slit-shaped mesopores. The nitrogen adsorption capacity at low relative pressures ($p/p^0 < 0.1$) is high for the materials obtained, especially in the case of the precursor AM. It can also be seen that the specific surface area (S_{BET}) of the activated carbons varies from 813 (AMPA0.5:1-750) to 1982 m²/g (AMA0.5:1-750) and that the total volume ranges V_{TOT} ($p/p^0=0.95$) from 0.364 (AMPA0.5:1-750) to 0.914 cm³/g (AMA0.5:1-750). These values are similar to those of many other works in the literature as can be confirmed from the review by Norhusna Mohamad Nor et al.⁵⁷ who studied the properties and activation conditions of lignocellulosic biomass and its applications to air pollution control.

Figure 2 shows the pore size distribution in terms of percentage. It can be observed that most of the adsorbents are mainly microporous materials with a certain degree of mesoporosity development. The microporosity varies from 29% to 68% in the case of ultramicroporosity (<0.7 nm) and from 20% to 57% in the case of medium-size microporosity (0.7-2 nm), mesoporosity development (2-50 nm) ranging between 10% and 14%. Important differences can be observed between the activated carbons from AM and AMP since the ultramicroporosity volume is higher in the activated carbon from AMP, whereas it is the development of medium microporosity and mesoporosity that is greater in the activated carbon from AM. The commercial activated carbon, on

the other hand, has a porosity distribution similar to that of the materials obtained with a prominent microporous development.

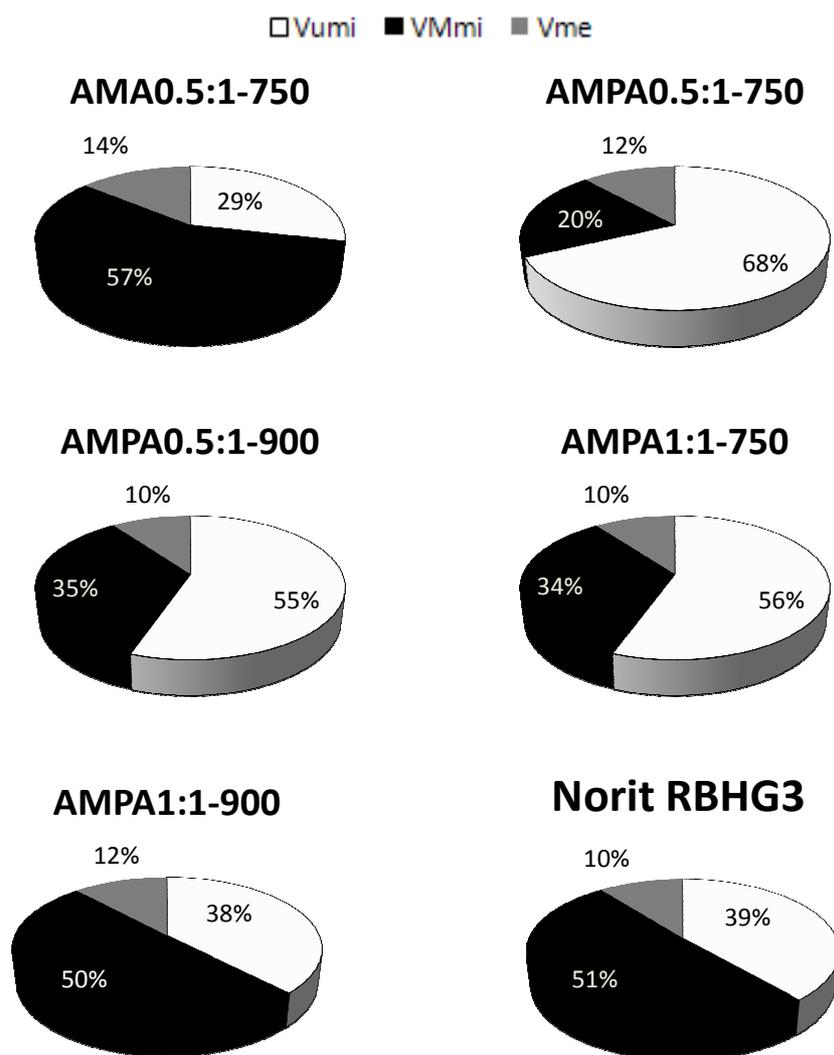


Figure 2. Percentage of the ultramicroporosity (Vumi) medium-microporosity (VMmi) and mesoporosity (Vme) volume distribution from each activated carbon obtained and RBHG3.

3.2.2. CO₂ adsorption isotherms at 0°C

The CO₂ adsorption isotherms at 0°C of all the materials are shown in Figure 3. In the case of porous carbons the carbon dioxide at 0°C can be employed to measure pore sizes, particularly the ultramicroporosity (pores smaller than 0.7 nm). The shape of

isotherms are different. AM does not present any CO₂ adsorption, whereas AMP present a slightly CO₂ adsorption, which is comparable with the activated carbon RBHG3. On the other hand, the activated carbon obtained from AM and AMP present similar CO₂ adsorption. The CO₂ isotherms were used to calculate the micropore volume, W_0 , energy characteristic (E_0) applying the Dubinin-Raduskevich equation. The AM presents practically not micropore volume ($W_0=0.038\text{cm}^3\text{g}^{-1}$) whereas for AMP is observed some of microporosity ($W_0=0.115\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). The activated carbon who present the most micropore volume is AMPA1:1-900 ($W_0=0.586\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) follow by AMA0.5:1-750 ($W_0=0.514\text{cm}^3\text{g}^{-1}$), AMPA1:1-750 ($W_0=0.449\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), AMPA0,5:1-900 ($W_0=0.410\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), AMPA0,5:1-750 ($W_0=0.332\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) and RBHG3 ($W_0=0.266\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). On the other hand, the energy characteristic of adsorption (E_0) allows differentiating between the strength of the interaction CO₂-adsorbent. As the energy characteristic E_0 for the adsorption of CO₂ of the materials increase the value of the surface area is lower, indicating that the strength to keep the molecules of CO₂ at the surface is greater for materials with low surface.

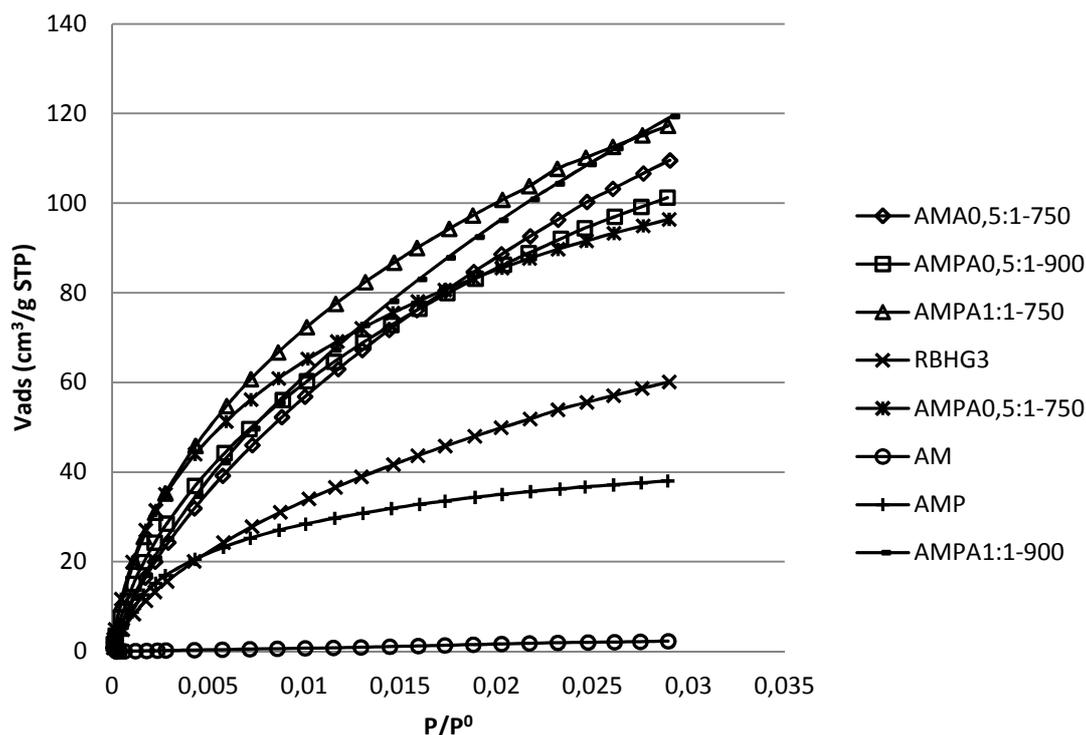


Figure 3. CO₂ adsorption isotherms (at 0°C) of some of the materials

3.2.3. H₂O adsorption isotherms at 25°C.

Figure 4 shows the water vapour adsorption-desorption isotherms for the samples AMPA0.5:1-750, AMPA0.5:1-900, AMA0.5:1-750 and RBHG3. The water vapour adsorption isotherms are of type V or S-shaped,⁵⁶ which is typical of microporous materials. The process of water adsorption is due to both physical adsorption and chemical interaction with the surface groups.⁵⁸⁻⁶⁰ All the isotherms in Figure 4 display similar water vapour adsorption capacities at low relative pressures ($p < 0.1$). If the slopes of the isotherms in the lower P/P^0 are carefully examined, it can be observed that all the isotherms have a convex shape, which suggests the presence of hydrophilic surface groups.⁶¹ The sample activated at 900°C shows a lower adsorption capacity at low pressure, suggesting that at a high activation temperature, the surface groups disappear. As the pressure increases the influence of the textural development

becomes more important. The isotherm which presents the highest adsorption capacity at moderate pressures corresponds to the activated carbon from the algae meal (AMA0.5:1-750), whereas RBHG3 displays the lowest adsorption capacity.

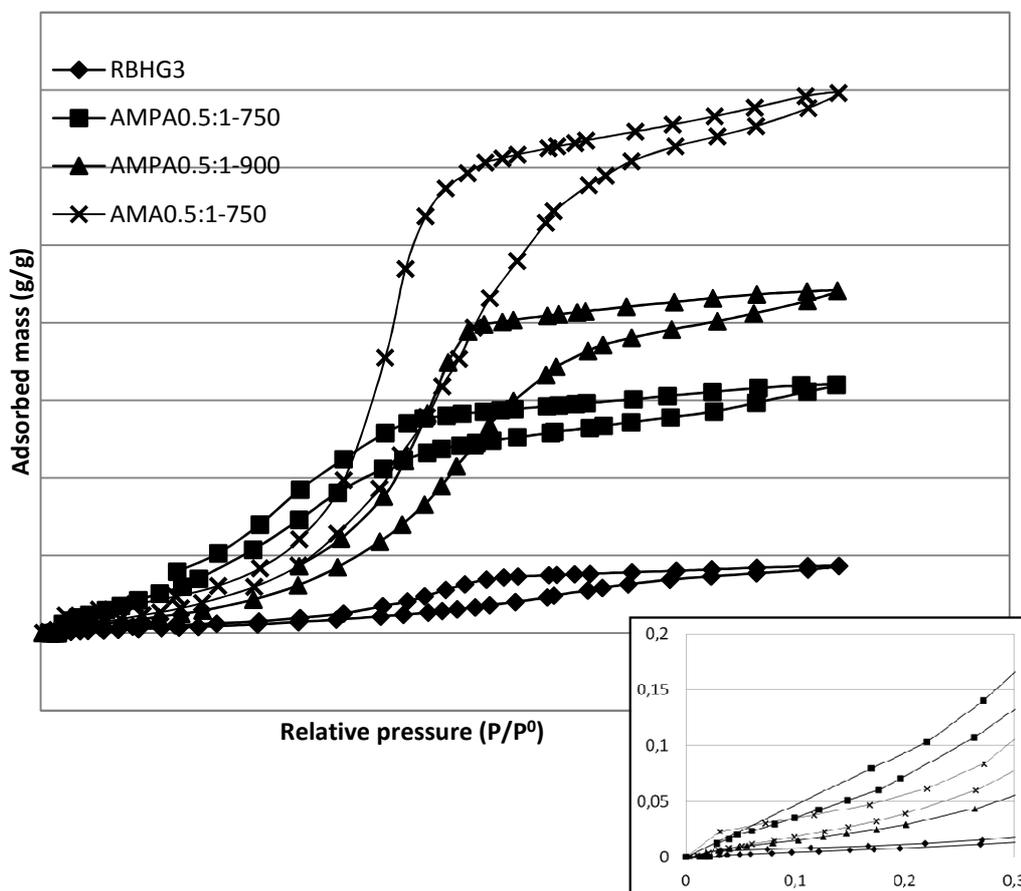
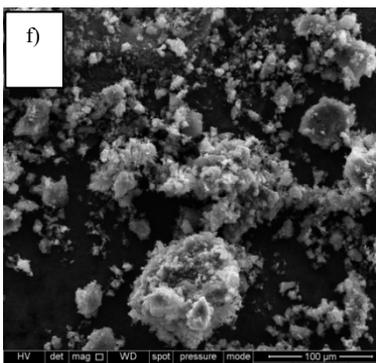
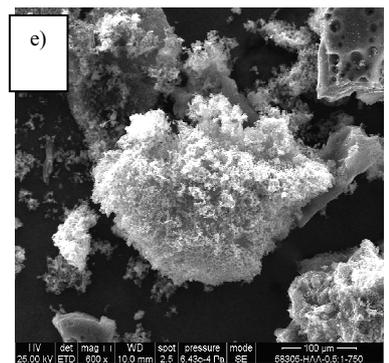
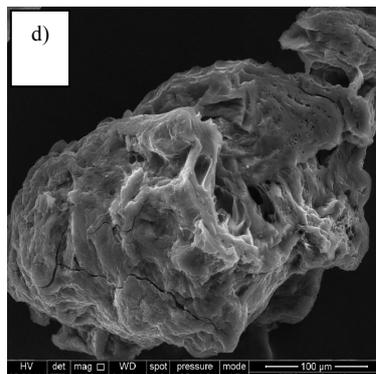
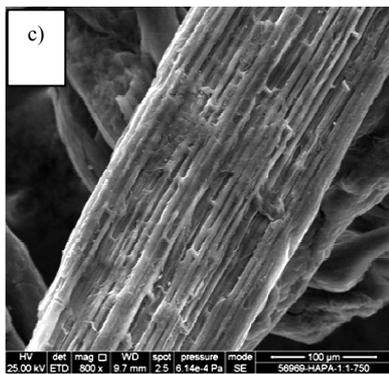
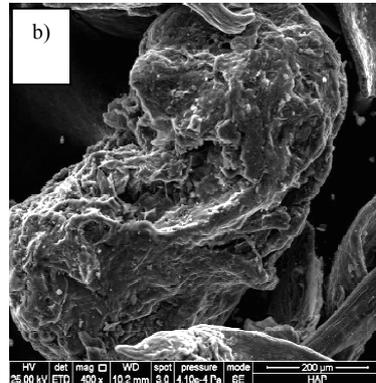
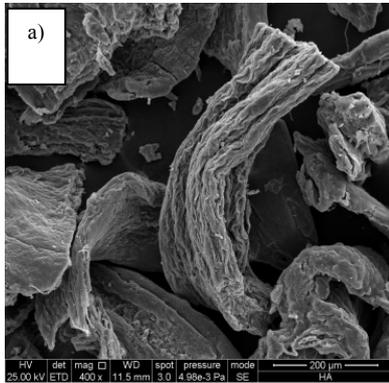


Figure 4. Water vapour adsorption isotherms (at 25°C) of the materials

3.2.4. Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 5 shows microphotographs of the precursors (AM and AMP) and the activated carbons obtained in this work and the commercial activated carbon Norit RBHG3. As can be seen, AM (Figure 5a) has a typical plant tissue structure which has not been destroyed by the carbonization process (Figure 5b), although upon chemical activation, this characteristic structure is destroyed and porosity is generated in the resulting adsorbent materials (Figures 5c, 5d, 5g, 5e and 5h). On the other hand, the

commercial activated carbon RBHG3 (Figure. 5f) has a different structure to the activated carbon obtained in that it has a smaller particle size and more uniform characteristics.



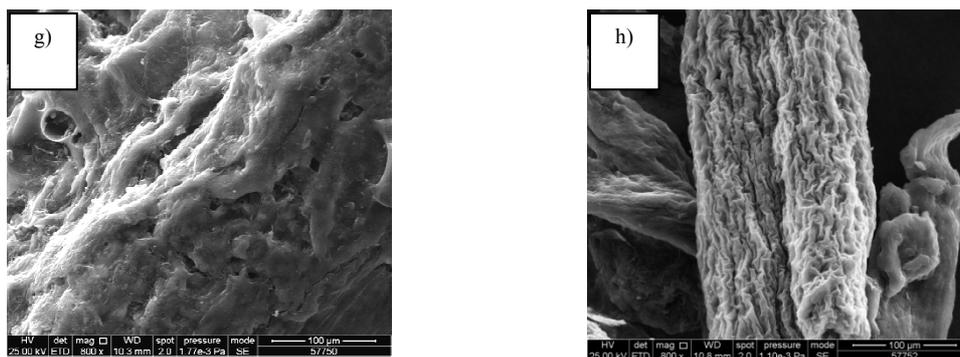


Figure 5. Scanning electron microscope (SEM) of the materials studied. (5a. AM 400x; 5b. AMP 400x; 5c. AMPA1:1-750 800x; 5d. AMPA0.5:1-750 800x; 5e. AMA0.5:1-750 800x; 5f. RBHG3 800x; 5g. AMPA0.5:1-900 800x; 5h. AMPA1:1-900 800x)

3.3. Mercury retention

To determine which characteristics in each activated carbon influence mercury retention all the sorbents were first tested in an atmosphere, made up of O₂ and N₂ without reactive gases. Table 1 shows the mercury retention capacities and the percentages of oxidized mercury (Hg²⁺) resulting from heterogeneous oxidation. The confidence limit of the results is given as the standard deviation. Mercury retention capacities range from 1000-1600 μg g⁻¹ for all activated carbons in this simple atmosphere. The char AMP shows the lowest mercury retention (20 μg g⁻¹). Varying the activation temperature and the proportion of activating agent/precursor led to activated carbons with different textural characteristics, and no correlation could be established between the surface area, ultramicropore volume, medium-microporous volume, mesoporous volume and mercury retention capacity. The differences that can be observed in the mercury adsorption curves (Figure 6) are mainly attributed to the variation in the chlorine content. It is worth noting that the activated carbon with the highest chlorine content (AMPA0.5:1-750) has the highest mercury retention.

Table 1. Capacities of mercury retention and percentages of heterogeneous oxidation by the activated carbons in O₂+N₂, oxy-combustion and oxy-combustion atmospheres without water vapour.

Sample	O ₂ +N ₂		Oxy-comb.		Oxy-comb/without H ₂ O	
	Hg ret. (μg g ⁻¹)	Hg ²⁺ (g) _{out} (%)	Hg ret. (μg g ⁻¹)	Hg ²⁺ (g) _{out} (%)	Hg ret. (μg g ⁻¹)	Hg ²⁺ (g) _{out} (%)
AMP	20±3	0	---	---	---	---
AMA0.5:1-750	1221±300	0	3.2±0.5	28	200±15	55
AMPA0.5:1-750	1607±100	0	---	---	---	---
AMPA0.5:1-900	1240±200	1	6.5±1.1	22	150±13	54
AMPA1:1-750	1428±200	0	12±2	32	250±18	60
AMPA1:1-900	1037±200	0	---	---	---	---
RBHG3	1649±200	1	127±10	20	250±15	55

Oxy-comb.: simulated flue gas of oxy-combustion; Hg ret.: mercury retention capacity; Hg²⁺(g)_{out}: oxidized mercury by heterogeneous oxidation

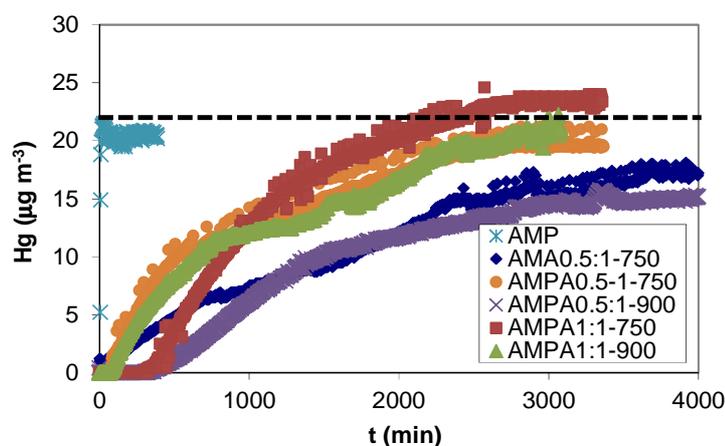


Figure 6. Mercury adsorption curves by the carbon samples in a O₂+N₂ atmosphere

It must be emphasized that the activated carbons prepared from algae meal and algae meal carbonized in the atmosphere of O₂+N₂ can reach retentions of the order of an activated carbon impregnated with sulfur. In an inert atmosphere (N₂) the retentions are much lower (<400 μg g⁻¹), in agreement with previous studies^{28,62} which have demonstrated that O₂ plays a critical role in mercury sorption on carbon surfaces. In the

absence of other oxidizing species the presence of O_2 increases the Hg uptake. It has been suggested that Hg^0 bonding on the carbon surface is associated with oxygenated groups, in particular, with lactone and carbonyl groups.^{38,63}

The behaviour of mercury on the activated carbons when other gases are present in the gas stream (Table 1) is very different. On the one hand the mercury retention capacity is much lower in reactive atmospheres than in O_2 and N_2 atmosphere and on the other, between 20 and 60% of Hg^{2+} results from heterogeneous oxidation in an oxy-combustion atmosphere. Figure 7 shows the mercury adsorption curves for a series of representative samples of activated carbons from algae meal in a simulated oxy-combustion flue gas (Figure 7a) and in the same atmosphere when it is dry (Figure 7b). The mercury analyzer, which only detects Hg^0 , registered that the mercury signal does not reach the baseline ($22 \pm 3 \mu g m^{-3}$). This could be because mercury was retained in the activated carbon and/or because of mercury oxidation (Figure 7).

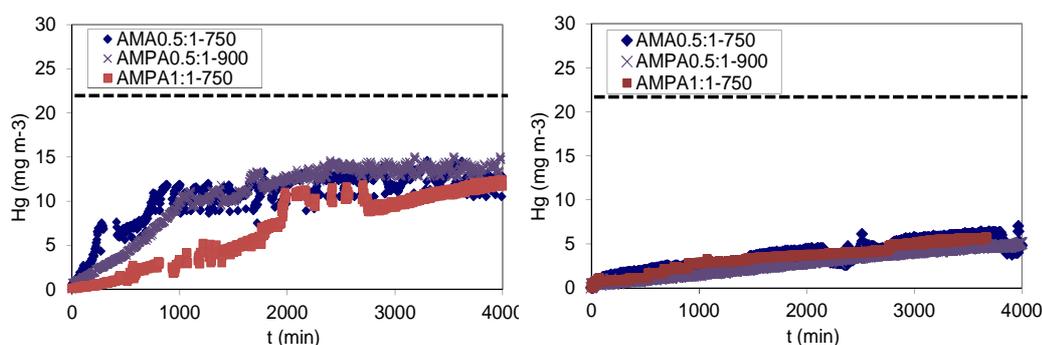
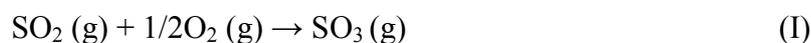


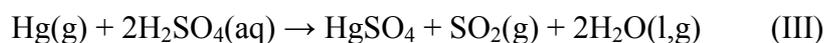
Figure 7. Mercury adsorption curves corresponding to the activated carbons in a) oxy-combustion and b) oxy-combustion atmospheres without water vapour

Mercury capture may decrease due to the presence of water vapour in the atmosphere.^{18,30,35-37} As can be observed (Table 1) retention is higher in the dry flue gas. On possible reason may be due to the great water vapour adsorption of the materials

obtained by the algae waste, as can be seen in Figure 4. From Table 1 it can be observed that the mercury retention for the materials obtained from the algae waste is lower than the activated carbon RBHG3 in oxy-combustion atmosphere with water. However, this retention is higher in oxy-combustion atmosphere for these materials which also present values comparable of mercury retention than the activated carbon used as reference. On the other hand previous results obtained by the authors, in similar conditions and from an analysis of the condensed water collected prior to the mercury analyzer (Figure 1), demonstrated that the presence of water vapor in the flue gas resulted in the formation of sulphuric acid according to reactions I and II, the reaction I being favored in the presence of CO₂. This might lead to a lower mercury retention in the presence of water (Table 1)³⁰ since the high concentration of H₂SO₄ could result in almost complete pore blockage.



However, according to Morris et al.²⁸ the formation of S⁶⁺ on the carbon surface would favor mercury retention through reaction III.



The mechanism proposed by Morris et al. assumes that after being physically adsorbed to the surface, Hg⁰ is oxidized to Hg²⁺. The oxidized Hg would then become bound to Lewis base surface sites either in carbon-oxygen or carbon-sulfur functional groups. The Hg would remain in these linkages or would be absorbed by the H₂SO₄ present on the surface. In the present study and in both the activated carbons from the algae waste and the activated carbon impregnated with sulphur, mercury oxidation was

observed. However, Hg^{2+} was not retained in any significant amount by the activated carbons, but remained in the gas phase and in the condensed water (Figure 1). Therefore, the factors that play a role against the retention of Hg by activated carbons in oxy-combustion processes can be summed up as follow:

i) The formation of a large amount of sulphuric acid due to the high concentration of water vapour produced in oxy-combustion (up to 30%,) which would block the Hg adsorption sites on the carbon surface

ii) The slow kinetics of Hg adsorption from HgSO_4 due to the short contact time between the activated carbons and gas, which is less than 1 second (similar to the contact times in the injection of activated carbon in coal-fired power plants).

It should also be noted that even in a dry atmosphere, the mercury retention capacities of the activated carbons decrease in the presence of reactive gases when compared with retention in O_2 and N_2 atmospheres. It is well known that NO_x might promote mercury oxidation,^{25,64-67} but it may also favour SO_2 sulfation through reaction IV below. This reaction has been observed by the authors of this study in previous experiments carried out under the same experimental conditions. The formation of SO_3 would then compete with the mercury for the same binding sites.



The results of this study confirm, the essential role of O_2 in mercury capture by activated carbons. The activated carbons obtained from biomass algae waste showed a mercury retention capacity of the same order as the activated carbon impregnated with sulphur in an atmosphere free of reactive gases. The presence of reactive gases, mainly

SO₂/SO₃, and vapor water enhanced mercury oxidation. The Hg²⁺ produced was retained to a limited extent in the carbons. It is clear that these results need to be taken into consideration when developing technologies for mercury control in oxy-combustion processes, where the presence of a large amount of water(vapour) may result in a large amount of S⁶⁺ and the consequent blockage of the active sites available for Hg adsorption. The results also make it clear that such minor differences in the textural properties of activated carbons as those reported in this work can be obscured by the chemical properties (S and Cl) of the materials and by the composition of the flue gas.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support provided by the National Research Program under the project CTM2011–22921 and Regional Research Program of Asturias (Spain) under project FICYT (PC10-40).

References

- (1) International Energy Agency, 2008. World Energy Outlook
- (2) Wall, T.; Stanger, R.; Liu, Y. Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage. *Fuel* **2013**, *108*, 85-90.
- (3) Buhre, B. J. P.; Elliott, L. K.; Sheng, C. D.; Gupta, R. P.; Wall, T. F. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Prog. Energ. Combust.* **2005**, *31*, 283-307.
- (4) Zhuang, Y.; Pavlish, J. H.; Lentz, N. B.; Hamre, L. L. Mercury measurements and control in a CO₂-enriched flue gas. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2011**, *55*, s136-s142.

(5) Liémans, I.; Alban, B.; Tranier, J.-P.; Thomas, D. SO_x and NO_x absorption based removal into acidic conditions for the flue gas treatment in oxy-fuel combustion.

Energy Procedia **2011**, *4*, 2847-2854

(6) Stanger, R.; Wall, T. Sulphur impacts during pulverized coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage. *Prog. Energ. Combust.* **2011**, *37*, 69-88.

(7) Normann, F.; Andersson, K.; Leckner, B.; Johnsson, F. Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. *Prog. Energ. Combust.* **2009**, *35*, 385-397.

(8) Ting, T.; Stanger, R.; Wall, T. Laboratory investigation of high pressure NO oxidation to NO₂ and capture with liquid and gaseous water under oxy-fuel CO₂ compression conditions. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2013**, *18*, 15-22.

(9) Roy, B.; Bhattacharya, S. Oxy-fuel fluidized bed combustion using Victorian brown coal: An experimental investigation. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *117*, 23-29.

(10) Roy, B.; Choo, W. L.; Bhattacharya, S. Prediction of distribution of trace elements under oxy-fuel combustion condition using Victorian brown coals. *Fuel* **2013**, *114*, 135-142.

(11) Environmental chemistry and toxicology of mercury. Ed. G Liu, Y Cai, N O'Driscoll. Wiley, New Jersey 2012, ISBN: 978-0-470-57872-8, p. 574.

(12) United States Environmental Protection Agency. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from Coal- and Oil-fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam

Generating Units; 2011; <http://www.epa.gov/airquality/powerplanttoxics/pdfs/proposal.pdf>;

(13) Council of the European Union. Council conclusions. Review of the Community Strategy concerning Mercury, 3075th ENVIRONMENT Council meeting, Brussels, 14 March 2011; http://www.consilium.europa.eu/uedocs/cms_data/docs/pressdata/en/envir/119867.pdf;

(14) UNEP (United Nations Environment Programme) 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland;

(15) UNEP (United Nations Environment Programme) 2013. Mercury-Time to Act 2013. ISBN: 978-92-807-3310-5, pp44

(16) <http://www.mercuryconvention.org/>

(17) Santos, S. Challenges in understanding the fate of mercury during oxyfuel combustion. In: MEC7 Workshop, June 16-18, DLCS, Strathclyde University, Glasgow, Scotland, 2010

(18) Pavlish, J. H.; Sondreal, E. A.; Mann, M. D.; Olson, E. S.; Galbreath, K. C.; Laudal, D.; Benson, S. A. Status Review of Mercury Control Options for Coal-fired Power Plants. *Fuel Process. Technol.* **2003**, *82*, 89-165.

(19) Pavlish, J. H.; Hamre, L. L.; Zhuang, Y. Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems, *Fuel* **2010**, *89*, 838-847.

(20) Zhuang, Y.; Thompson, J. S.; Zygarlicke, C. J.; Pavlish, J. H. Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas. *Fuel* **2007**, *86*, 2351-2359.

(21) Reddy, K. S. K.; Shoaibi, A. A.; Srinivasakannan, C. Elemental mercury adsorption on sulphur-impregnated porous carbon-A review. *Environ. Technol.* **2014**, *35*, 18-26.

(22) Sjostrom, S.; Durham, M.; Bustard, C. J.; Martin, C. Activated carbon injection for mercury control: Overview. *Fuel* **2010**, *89*, 1320-1322.

(23) López-Antón, M. A.; Tascón, J. M. D.; Martínez-Tarazona, M. R. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. *Fuel Process. Technol.* **2002**, *77-78*, 353-358.

(24) Granite, E. J.; Presto, A. A. Comment on the role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon. *Energy Fuel.* **2008**, *22*, 3557-3558.

(25) Miller, S. J.; Dunham, G. E.; Olson, E. S.; Brown, T. D. Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent. *Fuel Process. Technol.* **2000**, *65-66*, 343-363.

(26) Liu, W.; Vidic, R. D. Impact of flue gas conditions on mercury uptake by sulphur-impregnated activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 154-159.

(27) Uddin, Md. A.; Yamaha, T.; Ochiati, R.; Sasaoka, E.; Wu, S. Role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon. *Energy Fuel.* **2008**, *22*, 2284-2289.

(28) Morris, E. A.; Kirk, D. W.; Jia, C. Q. Roles of sulfuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulfur-impregnated activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7905-7912.

(29) Diamantopoulou, I.; Skodras, G.; Sakellariopoulos, G. P. Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 158-163.

(30) Presto, A. A.; Granite, E. J. Impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 6579-6584.

(31) Zhuang, Y.; Martin, C.; Pavlish, J.; Botha, F. Cobenefit of SO₃ reduction on mercury capture with activated carbon in coal flue gas. *Fuel* **2011**, *90*, 2998-3006.

(32) His, H-C.; Chen, C-T. Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon. *Fuel* **2012**, *98*, 229-235.

(33) Sjostrom, S.; Dillon, M.; Donnelly, B.; Bustard, J.; Filippelli, G.; Glesmann, R.; Orscheln, T.; Wahlert, S.; Chang, R.; O'Palko, A. Influence of SO₃ on mercury removal with activated carbon: Full-scale results. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1419-1423.

(34) Morris, E. A.; Morita, K.; Jia, C. Q. Understanding the effects of sulfur on mercury capture from coal-fired utility flue gases. *J. Sulfur Chem.* **2010**, *31*, 457-475.

(35) Richards, J. Capabilities and limitations of available control technologies for mercury emissions for cement Kilns. PCA R&D serial no. 2748a, 2005.

(36) Cudahy, J. J.; Helsel, R. W. Removal of products of incomplete combustion with carbon. *Waste Manage.* **2000**, *20*, 339-345.

(37) Zheng, Y.; Jensen, A. D.; Windelin, C.; Jensen, F. Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes. *Prog. Energ. Combust.* **2012**, *38*, 599-629.

(38) Li, Y. H.; Lee, C. W.; Gullett, B. K. The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption. *Carbon* **2002**, *40*, 65-72.

(39) Asasian, N.; Kaghazchi, T. Optimization of activated carbon sulfurization to reach adsorbent with the highest capacity for mercury adsorption. *Separ. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 2059-2072.

(40) Rupp, E. C.; Wilcox, J. Mercury chemistry of bromated activated carbons-Packed-bed breakthrough experiments. *Fuel* **2014**, *117*, 351-353.

(41) Lee, S-S.; Lee, J-Y.; Keener, T. C. Mercury oxidation and adsorption characteristics of chemically promoted activated carbon sorbents. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1314-1318.

(42) Pacyna, J.; Sundseth, K.; Pacyna, E. G.; Jozewicz, W.; Munthe, J.; Belhaj, M.; Astrom, S. An assessment of costs and benefits associated with mercury emission reductions from major anthropogenic sources. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2010**, *60*, 302-315.

(43) Klasson, K. T.; Lima, I. M.; Boihem Jr, L. L.; Wartelle, L. H. Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures. *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 2466-2470.

(44) Skodras, G.; Diamantopoulou, I.; Zabaniotou, A.; Stavropoulos, G.; Sakellariopoulos, G. P. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 749-758.

(45) Tan, Z.; Qiu, J.; Zeng, H.; Liu, H.; Xiang, J. Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H₂O₂. *Fuel* **2011**, *90*, 1471-1475.

(46) Yaji, H.; Baosheng, J.; Zhaoping, Z.; Wenqi, Z.; Rui, X. Characteristic and mercury adsorption of activated carbon produced by CO₂ of chicken waste. *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 291-296.

(47) Cui, H.; Cao, Y.; Pan, W-P. Preparation of activated carbon for mercury capture from chicken waste and coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 319-324.

(48) De, M.; Azargohar, R.; Dalai, A. K.; Shewchuk, S. R. Mercury removal by bio-char based modified activated carbons. *Fuel* **2013**, *103*, 570-578.

(49) Ferrera-Lorenzo, N.; Fuente, E.; Suárez-Ruiz, I.; Gil, R.; Ruiz, B. Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar-Agar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 209-216.

(50) Ferrera-Lorenzo, N.; Fuente, E.; Bermúdez, J. M.; Suárez-Ruiz, I.; Ruiz, B. Conventional and microwave pyrolysis of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects for bio-fuel production. *Bioresource Technol.* **2013**, *151*, 199-206.

(51) Fuente-Cuesta, A.; Diaz-Somoano, M.; Lopez-Anton, M. A.; Martinez-Tarazona, M. R. Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger. *Fuel* **2014**, *122*, 218-222.

(52) Ferrera-Lorenzo, N.; Fuente, E.; Suárez-Ruiz, I.; Ruiz, B. KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *121*, 25-31.

(53) Bermúdez, J. M.; Fidalgo, B.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A. Dry reforming of coke oven gases over activated carbon to produce syngas for methanol synthesis. *Fuel* **2010**, *89*, 2897-2902.

(54) Fernández, Y.; Arenillas, A.; Díez, M. A.; Pis, J. J.; Menéndez, J. A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *84*, 145-150.

(55) Sevilla, M.; Falco, C.; Titirici, M.-M.; Fuertes, A. B. High-performance CO₂ sorbents from algae. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12792-12797.

(56) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723-1732.

(57) Mohamad Nor, N.; Lau, L. C.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 658-666.

(58) Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Munecas, M. A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2707-2713.

(59) Vartenytyan, R. S.; Voloshchuk, A. M.; Dubinin, M. M.; Babkin, O. E. Adsorption of water vapor and microporous structures of carbonaceous adsorbents Communication 10. The effect of preliminary preparation conditions and the

modification of activated charcoals on their adsorption properties. *Russ. Chem. Bull.* **1986**, *35*, 1763-1768.

(60) Alcañiz-Monge, J.; Linares-Solano, A.; Rand, B. Mechanism of adsorption of water in carbon micropores as revealed by a study of activated carbon fibers. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3209-3216.

(61) Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *262*, 194-199.

(62) Karatza, D.; Lancia, A.; Prisciandaro, M.; Musmarra, D.; Mazziotti di Celso, G. Influence of oxygen on adsorption of elemental mercury vapors onto activated carbon. *Fuel* **2013**, *111*, 485-491.

(63) Li, Y. H.; Lee, C. W.; Gullett, B. K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. *Fuel* **2003**, *82*, 451-457.

(64) Fuente-Cuesta, A.; López-Antón, M. A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. Retention of mercury by low-cost sorbents: Influence of flue gas composition and fly ash occurrence. *Chem. Eng. J.* **2012**, *213*, 16-21.

(65) Wu, H.; Liu, H.; Wang, Q.; Luo, G.; Yao, H.; Qiu, J. Experimental study of homogeneous mercury oxidation under O₂/CO₂ atmosphere. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2013**, *34*, 2847-2857.

(66) Niksa, S.; Helble, J. J.; Fujiwara, N. Kinetic modelling of homogeneous mercury oxidation: the importance of NO and H₂O in predicting oxidation in coal-derived systems. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3701-3706.

(67) Rodríguez-Pérez, J.; López-Antón, M. A.; Díaz-Somoano, M.; García, R.; Martínez-Tarazona, M. R. Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *260*, 869-877.

5. CONCLUSIONES

“Buscando mi destino, concluyo por pensar que sólo en el buscar consiste mi destino”

Mario Sarmiento



En este trabajo se realizó una **valorización integral** de un residuo de macroalga industrial, Harina de algas. A continuación se presentan las conclusiones más importantes derivadas de esta investigación en base a los objetivos presentados en el **apartado 2**.

Apartado 4.1: Optimización las condiciones del proceso de pirólisis de la Harina de algas y determinación del posible uso energético de las fracciones obtenidas.

Conclusiones:

- Las condiciones óptimas para el proceso de pirólisis fueron una temperatura final de pirólisis de 750°C, una rampa de calentamiento de 5°C/min, un tiempo de recocido de 60 minutos y un flujo de nitrógeno de 150 ml/min.
- Al comparar las propiedades de los productos de pirolisis para ambos hornos se concluyó que:
 - El char de la pirólisis convencional posee mejores características como precursor de carbones activados que el obtenido por pirólisis microondas.
 - Los bio-aceites generados en el horno microondas presentan una mayor cantidad de compuestos bencénicos y piridinas mientras que los segundos lo presentan de compuestos fenólicos, pirroles y alcanos. También se observó como la pirólisis con horno microondas genera compuestos más ligeros que la pirólisis convencional.
 - El bio-gas obtenido por pirolisis microondas posee un mayor contenido en gas de síntesis por lo que sería más adecuado como combustible o como producto para la síntesis de metanol, amoniaco, etc que el obtenido por pirolisis convencional

Conclusión general: Sería posible realizar un aprovechamiento energético del residuo de Harina de algas, dado que todos los productos obtenidos en el proceso de pirólisis tanto en horno eléctrico convencional como en horno microondas, bajo las condiciones experimentales utilizadas, pueden tener una aplicación industrial: la fracción sólida puede ser utilizada como precursor de carbones activados o como combustible por su alto poder calorífico, los bio-aceites podrían ser

utilizados como combustible si se realiza un pre-tratamiento de retención de compuestos nitrógenados y el bio-gas podría también ser utilizado como combustible o en la síntesis de productos químicos dado su alto contenido en gas de síntesis.

Apartado 4.2: Preparación y caracterización de carbones activados a partir del residuo de Harina de algas y su carbonizado obtenido del proceso de pirolisis. Optimización de las condiciones de proceso de activación química.

Conclusiones:

- De los cuatro parámetros estudiados en el proceso de activación, el que mayor influencia tuvo en las propiedades texturales finales de los materiales fue el tipo de precursor utilizado, concluyéndose que los mejores carbones activados fueron los obtenidos a partir de la Harina de algas.
- La temperatura de activación tuvo también un importante efecto en las propiedades texturales finales del carbón activado, obteniendo mejores carbones activados cuanto mayor fuera la temperatura de activación.
- El método de calentamiento es otro de los efectos más importantes, concluyéndose que los mejores carbones activados fueron los obtenidos por activación convencional.
- Finalmente, la relación de agente activante/precursor fue la variable que menos influencia tuvo en el desarrollo de las propiedades texturales de los materiales obtenidos bajo esas condiciones experimentales. A pesar de ello, si que se observó que a altas relaciones de agente activante/precursor (1:1) y altos valores de temperatura (900°C) la textura porosa de los carbones activados se destruía.

Conclusión general: El residuo de macroalgas, Harina de algas, es un buen precursor de carbones activados, obteniendo materiales adsorbentes con buenas propiedades texturales (S_{BET} de hasta 2118 m²/g y V_{TOT} (p/p⁰ =0,95) de hasta 1,144 cm³/g). Se concluye que las mejores condiciones para el proceso de activación son las siguientes: temperaturas comprendidas entre 750-900°C, relación de agente/activante precursor de 0.5:1 y 1:1, tipo de precursor Harina de algas y activación convencional.

Apartado 4.3. Evaluación de la capacidad de adsorción de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ y la capacidad de retención de mercurio gaseoso bajo atmosfera de aire y oxi-combustión.

Conclusiones:

Adsorción de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$

- Las isothermas de adsorción a alta presión son diferentes para cada tipo de gas utilizado presentando mejor indicando la existencia de diferentes interacciones adsorbato-adsorbente. Todos los materiales mostraron una alta selectividad hacia el CO_2 , poca selectividad hacia el CH_4 y prácticamente ninguna hacia el hidrógeno en todo el rango de presiones estudiados, sugiriendo la posibilidad de ser utilizados para la purificación de mezclas de CO_2/H_2 ó CH_4/CO_2 .
- Los mejores carbones activados obtenidos para la retención de CO_2 y CH_4 son los obtenidos mediante activación convencional utilizando la harina de algas como precursor con ambos agentes activantes. Las isothermas de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ de estos materiales presentan una mayor adsorción que la del carbón activado comercial F400 pero menor que para el carbón activado comercial MAXSORB.

Retención de mercurio gaseoso

- Los carbones activados obtenidos presentaron una buena retención de mercurio gaseoso bajo la atmósfera de aire (N_2+O_2), comparable con el carbón activado comercial utilizado como referencia. La textura no parece haber tenido una relación directa con la capacidad de retención de mercurio. Sin embargo, si que la tuvo el contenido en cloro de los materiales, presentando mayor retención de mercurio aquel que presenta un mayor contenido en Cloro (0,22%)
- Cuando los materiales son utilizados bajo una atmósfera de oxi-combustión con vapor de agua, la retención de mercurio gaseoso disminuye de manera muy importante, debido a la presencia de gases reactivos que forman la oxidación de mercurio para formar Hg^{+2} que no queda retenido en los carbones activados y al vapor de agua, que no sólo queda adsorbido en los carbones activados sino que también puede formar ácido sulfúrico bloqueando la porosidad. Sin embargo, bajo una atmósfera de oxi-combustión sin vapor de agua presente, los materiales retenían una mayor cantidad de mercurio gaseoso comparable con el carbón activado utilizado como referencia.

Conclusión general: Los carbones activados aplicados a la retención de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ presentan una buena alta selectividad hacia el CO_2 y baja selectividad hacia el CH_4 y H_2 pudiendo ser utilizados para procesos PSA y para separación de mezclas o purificación de mezclas CO_2/H_2 CO_2/CH_4 . Por otro lado los carbones activados aplicados en la retención de mercurio gaseoso presentan una buena retención de mercurio en atmósfera de aire, una modera retención en atmósfera de oxi-combustión en ausencia de vapor de agua y una mala retención en atmósfera de oxi-combustión con vapor de agua presente.

ANEXOS

ANEXO: COMUNICACIONES A CONGRESOS

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han dado lugar a las siguientes comunicaciones en congresos:

Comunicaciones orales

Autores: N. Ferrera-Lorenzo, R.R. Gil, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, E. Fuente

Título: Carbones activados a partir de un residuo de macroalga de la industria de Agar-Agar

Congreso: XII Reunión del Grupo Español del Carbón

Lugar de celebración: Madrid (España)

Fecha: Octubre 2013

Comunicaciones en panel

Autores: N. Ferrera-Lorenzo, R. Gil, R. Girón, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, E. Fuente

Título: Residuo sólido de la obtención industrial de agar-agar y su potencial en la obtención de carbones activados

Congreso: XI Reunión del Grupo Español del Carbón

Lugar de celebración: Badajoz (España)

Fecha: Octubre 2011

Autores: N. Ferrera-Lorenzo, R.R. Gil, J. M. Bermúdez, I. Suárez-Ruiz, B. Ruiz, E. Fuente

Título: Comportamiento térmico de un residuo de macroalga de la industria del Agar-Agar. Utilización de horno eléctrico convencional y microondas

Congreso: XII Reunión del Grupo Español del Carbón

Lugar de celebración: Madrid (España)

Fecha: Octubre 2013