

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA
PARA OBTENER NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN

Por

M.C. EILEEN SUSANA CARRILLO PEDRAZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTORADO EN CIENCIAS con orientación en
PROCESOS SUSTENTABLES

SEPTIEMBRE, 2010

**ESTUDIO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA PARA OBTENER
NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN**

Aprobación de la tesis:

Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola.

Directora de Tesis

Dra. María Teresa Garza González

**Subdirectora de Estudios de
Posgrado**

Comité de Tesis:

DRA. OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA

DRA. GEORGINA BELTRÁN PÉREZ

DR. JOSÉ ANGEL LOREDO MEDRANO

DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA

DR. CÉSAR ALBERTO SOSA BLANCO

RESUMEN

Eileen Susana Carrillo Pedraza Fecha de Graduación: Septiembre, 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio:

ESTUDIO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA PARA OBTENER
NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN.

Número de páginas: 147

Candidato para el grado de Doctorado en
Ciencias con Orientación en Procesos
Sustentables.

Área de Estudio: Nanotecnología, Pirólisis, Biomasa.

Propósito y Método de Estudio: En la actualidad la falta de recursos energéticos ha propiciado la búsqueda de materiales económicos y renovables pero con características de aplicación de conducción o almacenamiento de energía. En el presente trabajo el **objetivo general** fue la obtención de nanopartículas de carbón con aplicación energética. **Objetivos particulares:** 1) **Estudio del proceso de pirólisis de cáscara de nuez para obtener carbón grafitable** como precursor de la formación nanopartículas de carbón partiendo de la pirólisis de biomasa cáscara de nuez por dos vías la primera partiendo de la pirólisis directa a diferentes tiempos de residencia, de temperatura ambiente hasta 750°C a un flujo de 100 ml/min de gas inerte, la segunda por procesos seriados de pirólisis de temperatura ambiente a 850°C, a un flujo de 100 ml/min de gas inerte. 2) **Síntesis de nanopartículas de carbón** mediante dos vías, a) Por proceso de pirólisis de biomasa aunado al proceso de depositación química de vapor (DQV), utilizando SiO₃ como sustrato de temperatura ambiente a 1000°C, a un flujo de 60 ml/min de gas acarreador. b) Síntesis de nanopartículas de carbón con pretratamiento de la biomasa, mediante proceso de pirólisis acoplado a DQV, de temperatura ambiente a 1000°C a un flujo de 60 ml/min de gas inerte. 3) **Aplicación en el área energética de los carbones generados**, se construyeron electrodos con el carbón pirolítico evaluando su actividad en una celda electroquímica.

Contribuciones y Conclusiones: Partiendo del proceso de pirólisis a diferentes tiempos de residencia, se logro una composición de 84.5 % de carbón, se detectó carbón amorfo y la formación de grafito por DRX, además se encontró tendencia a la formación de macrofibras en un rango de 1 a 4 μm . En el proceso de pirólisis en serie, se obtuvo una composición de 72% de carbón, se detectó carbón amorfo y presencia de componentes inorgánicos por DRX, se encontraron partículas en un rango de 500 nm a 3 μm compuestas por carbón y componentes inorgánicos.

Para la síntesis de nanopartículas proceso de pirólisis acoplado a DQV, se genera la deposición de carbón en capas con una composición de carbón de 98.3%.

Se obtuvieron nanopartículas de morfología esférica, se obtuvieron formaciones de nanocinturones de carbón y hierro principalmente, se generó deposición de carbón con preformación de nanocebollas con una composición de 100% carbón. Además se depositaron películas de 6.13%Mg y 93.87% Al.

Con el objetivo de maximizar la composición de carbón en la muestra se le dio un pretratamiento a la biomasa, generando numerosas nanopartículas de carbón en forma de nanocristales con un tamaño de 20 a 80nm, de obtuvo un carbón poroso con presencia de nanopartículas esféricas en el orden de 30nm. Se observó la formación de cristales con geometría rectangular de un tamaño de 40 a 80nm y carbón amorfo.

Para la aplicación eléctrica se determinó la capacitancia de los materiales en una celda electroquímica las cuales fueron 9.52 F/g para la muestra porosa lavada con H_2SO_4 , 16.03 F/g para la muestra estructurada en esferas lavada con H_2O y 12.72 F/g para la muestra si lavar. Con lo cual se demuestra la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos y que esta se incrementa con respecto a la estructura del material.

Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola: _____

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios, por la vida, por todo lo que me ha dado, por permitirme continuar mis estudios, por darme tantas bendiciones inmerecidas. Gracias a Dios por crear tantas maravillas en el mundo, puesto que no podemos descubrir nada que Él no haya creado.

Gracias a mi esposo Luis Ahmed, gracias amor mío, por darme las fuerzas y el ánimo para no dejarme vencer, gracias por creer en mí, por el amor que me das que realmente es la fortaleza que logra que pueda ser mejor, por tí, por mí y por nuestra familia. Te amo mucho.

Gracias a mis Papitos por su apoyo incondicional, por estar siempre a mi lado preocupándose y siempre al pendiente de mi, gracias papi por tu ejemplo y tus palabras que siempre me han ayudado a continuar, gracias mami por demostrarme que se puede dar más de uno mismo, como mamá y como esposa, gracias papitos por darme las bases que hoy me permiten seguir adelante. Los amo mucho.

A mis hermanas un gran estímulo de vida, gracias Stephy por tu alegría que me hace ver que la vida no valdría la pena si no nos divertimos y compartimos lo que somos, a Anacecilia gracias porque muchas veces me has sorprendido, por ser la pequeña grande de la familia, gracias por apoyarme, las quiero muchísimo, doy gracias a Dios por que cuento con ustedes.

A mi Abuelita Chelito, gracias por estar conmigo y cuidarme desde chiquita, gracias por ser firme y educarme para que el arbolito no crezca torcido.

A mi Asesora Dra. Rosy Miranda gracias por todo su apoyo, su motivación para sacar éste proyecto adelante, por la paciencia que me ha tenido, por su ejemplo y todo el conocimiento que me ha transmitido.

A la Mtra. Diana Bustos, por sus ánimos, observaciones y por estar siempre al pendiente. Al Dr. Javier Rivera, por todas sus contribuciones al proyecto y su apoyo.

Agradezco mucho a Dra. Oxana, por su apoyo, por su tiempo y por permitirme aprender de su experiencia pero sobre todo gracias por su disposición.

Agradezco al Director de la Facultad de Ciencias Químicas, Dr. Sergio Fernández Delgadillo, por brindarme el apoyo y la oportunidad de continuar con mi preparación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la cristalización de este proyecto.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo otorgado con el proyecto "Dirección de Tesis entre la UANL, University of Texas at Austin y/o Instituciones de Educación Superior de la ANUIES" que tiene como clave: N.L.-2006-C09-32652. Gracias por apoyar a quienes queremos trabajar por el orgullo de nuestra alma mater,

Agradezco a mis Maestros y mis compañeros, Nereyda Hernández, Karla Guevara, Carlos Lucio, Carolina, Fernando, Karina por su orientación y enseñanza, gracias también a todos los que me apoyaron a lo largo del proceso de investigación, a los alumnos de licenciatura: Francisco y Jorge de Luna, Noé Carrizales, Francisco Bernabé, Roberto, Félix, Yulia, Ana. Y a Karina, gracias por apoyarme en todo el proceso. Gracias a todos, con cariño.

*Para
Luis Ahmed
Con todo mi amor
Y para nuestros hijos
Que sepan con cuanto amor
los estamos esperando*

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPITULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Marco Teórico	3
1.1.1. Transformación de la Biomasa.	3
1.1.2. Carbón	10
1.1.3. Nanopartículas	16
1.1.4. Nanopartículas de carbón	17
1.2 OBJETIVOS	23
1.3 IMPORTANCIA DE LA TESIS DOCTORAL Y JUSTIFICACIÓN	25
1.4 CONTENIDO DE LA TESIS DOCTORAL	26
1.5 REFERENCIAS	28
CAPÍTULO 2	31
2. PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE NUEZ: BALANCE DE MATERIA	31
2.1 RESUMEN	31
2.2 INTRODUCCIÓN	32
2.3 ANTECEDENTES	33
2.3.1. Análisis de termogravimetría	36
2.3.2. Proceso de pirólisis a escala banco.	37
2.3.3. Biocarbón.	38
2.4 METODOLOGÍA	39
2.4.1. Materiales.	39
2.4.2. Caracterización de la muestra.	39
2.4.3. Proceso de Pirólisis	40
2.4.4. Caracterización de Producto sólido	42
2.5 RESULTADOS	43
2.5.1. Balance de materia.	43
2.5.2. FRX, Fluorescencia de rayos X.	47
2.5.3. Difracción de Rayos X	49
2.5.4. Espectroscopia infrarroja (IR)	54
2.5.5. Fisorción de Nitrógeno Método BET	58
2.5.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	59
2.6 CONCLUSIONES	62
2.7 REFERENCIAS	64

CAPÍTULO 3	66
3. OBTENCION DE CARBÓN DE BIOMASA MEDIANTE PROCESOS SERIADOS DE PIRÓLISIS	66
3.1 RESUMEN.....	66
3.2 INTRODUCCION	67
3.3 ANTECEDENTES.....	68
3.4 METODOLOGÍA	71
3.4.1. Materiales	71
3.4.2. Proceso de Pirólisis por repeticiones	71
3.4.3. Caracterización de muestra	73
3.5 RESULTADOS.....	74
3.5.1. Balance de Materia	74
3.5.2. Análisis elemental	75
3.5.3. Difracción de rayos X.....	76
3.5.4. Microscopia Electrónica de Barrido. (SEM).....	76
3.6 CONCLUSIONES	80
3.7 REFERENCIAS	81
CAPÍTULO 4	83
4. OBTENCION DE NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN MEDIANTE EL PROCESO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA Y DEPOSITACIÓN QUÍMICA DE VAPOR.....	83
4.1 RESUMEN.....	83
4.2 INTRODUCCION	84
4.3 ANTECEDENTES.....	86
4.3.1 Síntesis de Nanopartículas	86
4.4 METODOLOGÍA	89
4.4.1. Materiales	89
4.4.2. Proceso de Pirólisis con Depositación química de Vapor. ...	89
4.5 RESULTADOS.....	91
4.5.1. Proceso de Pirólisis y Depositación de Vapor.....	91
4.6 CONCLUSIONES	105
4.7 REFERENCIAS	106

CAPÍTULO 5	107
5. SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE CASCARA DE NUEZ ACOPLADA A DQV CON TRATAMIENTOS DE BIOMASA.....	107
5.1 RESUMEN.....	107
5.2 INTRODUCCION	108
5.3 ANTECEDENTES.....	109
5.3.1 Síntesis de Nanopartículas	109
5.4 METODOLOGÍA	113
5.4.1. Análisis de Termogravimetría.	115
5.4.2. Difracción de rayos X.....	117
5.4.3. Microscopía de trasmisión electronica.	120
5.5 CONCLUSIONES	128
5.6 REFERENCIAS	129
CAPÍTULO 6	131
6. NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN A PARTIR DE PIRÓLISIS DE CASCARA DE NUEZ Y SU APLICACIÓN ENERGETICA.....	131
6.1 RESUMEN.....	131
6.2 INTRODUCCIÓN	132
6.3 ANTECEDENTES.....	134
6.4 METODOLOGÍA	136
6.4.1. Procedimiento	137
6.5 RESULTADOS.....	139
6.6 CONCLUSIONES	140
6.7 REFERENCIAS	141
CAPÍTULO 7	142
7. CONCLUSIONES GENERALES.....	142

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 2.1. Análisis elemental de diversas biomásas de literatura.....	34
Tabla 2.2. Rendimientos del Proceso de Pirólisis de Biomasa	37
Tabla 2.3. Balance de materia por tiempo de residencia	43
Tabla 2.4 Análisis último del carbón de biomasa cáscara de nuez a diferentes tiempos de residencia	45
Tabla 2.5. Determinación de componentes inorgánicos mediante técnica de Fluorescencia.	48
Tabla 2.6. Especies presentes en la muestra de 2 horas tiempo de residencia.	50
Tabla 2.7. Presencia de compuestos detectados por DR al carbón de 4h.	52
Tabla 2.8. Presencia de los componentes detectados por DRX.	53
Tabla 2.9. Fases identificadas en el carbón de 8 horas tiempo de residencia. ..	54
Tabla 2.10. Registro de bandas resultado del espectro infrarrojo.	55
Tabla 2.11. Registro de bandas resultado del espectro infrarrojo Cáscara de nuez sin tratamiento	57
Tabla 2.12. Registro de bandas resultado del espectro infrarrojo a 8 horas.	57
Tabla 2.13. Área superficial del carbón a diferentes tiempos de residencia por el método BET	58
Tabla 3.1 Balance de materia a 5, 15 y 30 repeticiones del proceso de pirólisis.	74
Tabla 3.2. Análisis de C, H para las muestras a 5, 15 y 30 repeticiones.	75
Tabla 3.3. EDS muestra de carbón a 30 repeticiones.	79
Tabla 4.1. Síntesis de nanopartículas de carbón a partir de diversos precursores.	87
Tabla 4.2. Análisis elemental de la muestra depositada en la celda.	91
Tabla 4.3. Especies correspondientes a la composición de los espectros de la fig. 4.8.	95
Tabla 4.4. Especies correspondientes a la composición de los espectros de la fig. 4.9.	96
Tabla 4.5. Especies correspondientes a la composición solo de la nanocinta.	101
Tabla 5.1. Especies correspondientes a la composición de la muestra lavada con H ₂ SO ₄	117
Tabla 5.2. Especies correspondientes a la composición de la muestra lavada con H ₂ O.	118
Tabla 5.3. Especies correspondientes a la composición de la muestra sin lavar.	119
Tabla 6.1. Características principales de los tres capacitores principales	135
Tabla 6.2. Capacitancias de algunas biomásas.	136
Tabla 6.3. Capacitancia de electrodos.	139

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1 Estructura química de la celulosa. Mohan <i>et al</i> 2006.....	6
Figura 1.2 Estructura química de la hemicelulosa, Mohan <i>et al.</i> , 2006.....	8
Figura 1.3 Estructura parcial de una molécula de la lignina de madera dura del haya en Europa (<i>Fagus sylvatica</i>). Mohan <i>et al</i> 2006.....	9
Figura 1.4 Modelo esquemático para la estructura de: a) carbono grafitado y b) carbono no grafitado Adaptado de Tascón, 2007.....	11
Figura 1.5 a) Transformación de un carbón no grafitico pero grafitizable. b) ordenamiento de diversos tipos de carbonos (Adaptado de Yasuda <i>et al.</i> , 2003).	12
Figura 1.6 A) Estructuras de Grafito, B) Romboédrica, C) Hexagonal.....	14
Figura 1.7 Esquema de diversas nanopartículas de carbón. A) Carbón negro de humo,.....	15
Figura 1.8 A) Esquema de formación de nanocristales; B) Diferentes tipos de nanopartículas inorgánicas.	16
Figura 1.9 Estructuras grafiticas precursoras de nanopartículas de carbón.	17
Figura 1.10 Estructuras encontradas por Panchakarla 2007, A) Caracterización SEM, B) Caracterización TEM.	18
Figura 1.11 Formación de nanocebollas o multifullerenos (Uemura <i>et al.</i> , 2008).	19
Figura 1.12 Diferencia entre las diferentes nanopartículas de carbón (Adaptado de Picardi <i>et al.</i> , 2009).	20
Figura 1.13 Caracterización SEM de nanoesferas de carbón (Adaptado de Krueger 2010).....	20
Figura 2.1 DTG, de cáscara de nuez pecanera (extraído Miranda <i>et al.</i> , 2008)	36
Figura 2.2. Diagrama del proceso de pirólisis de biomasa	41
Figura 2.3. Termograma del carbón de cáscara de nuez a, obtenido a diferentes tiempos de residencia.....	46
Figura 2.4 Patrón de difracción a 0.75 h tiempo de residencia.	49
Figura 2.5. Patrón de Difracción correspondiente a un tiempo de residencia de 2 horas.....	50
Figura 2.6. Patrón de difracción correspondiente al carbón obtenido de pirólisis con tiempo de residencia de 4 horas. Patrón de difracción carbón negro de humo Adaptado de Dasgupta <i>et al.</i> , 2007	51
Figura 2.7. Patrón de difracción correspondiente a una muestra de 6 horas tiempo de residencia.....	52
Figura 2.8. Patrón de difracción correspondiente a la muestra de 8 horas tiempo de residencia. Grafito sintético y carbón de lignina adaptados de Bourke <i>et al.</i> , 2007.	53
Figura 2.9. Espectro infrarrojo a 2, 4 y 6 horas tiempo de residencia	55
Figura 2.10. A) Espectro IR de carbón de cáscara de nuez a sin tratamiento. Comparado con B) Espectro IR a 8 h de tiempo de residencia.	56
Figura 2.11. Imagen de la muestra de 2 horas tiempo de residencia.	59
Figura 2.12. Micrografía muestra de 6 horas tiempo de residencia.	60
Figura 2.13. Imagen SEM de la muestra a 8 horas tiempo de residencia.....	61

Figura 3.1. Patrón de difracción de la muestra a 30 repeticiones.	76
Figura 3.2 Muestra de carbón de 30 repeticiones, A) Micrografía, B) Análisis elemental, C) Mapeo general por elemento encontrado.	77
Figura 3.3. Mapeo elemental A) K, B) S, C) O, D) Si, E) C. Image size: 1093 x 684, Mag: 90000x, HV: 0.0kV	78
Figura 4.1. Esquema del proceso de pirólisis y deposición química de vapor.	90
Figura 4.2. Análisis elemental por TEM	91
Figura 4.3 Micrografías de Trasmisión electrónica, A) Zona 1, Capas de carbón, Magnificación 27500X, B) Magnificación de A, 238 nm	92
Figura 4.4 Micrografías de Trasmisión electrónica,, A) Zona 2, Capas de Carbón a magnificación 11500 X, B) Zona 3, Magnificación 90 nm.	92
Figura 4.5 Corte transversal de la muestra se observan líneas, deposición en capas de carbón.	93
Figura 4.6. Acercamiento de la figura anterior, deposición en capas de carbón.	93
Figura 4.7. Micrografía de material depositado en una segunda celda de cuarzo.	94
Figura 4.8. Micrografía de material depositado en una segunda celda de cuarzo, nano esferas	94
Figura 4.9. Micrografía de material depositado en una segunda celda de cuarzo, nano esferas análisis elemental de las zonas denominadas spectrum. ...	95
Figura 4.10. Tabla de especies del espectro 4.	96
Figura 4.11 Micrografías de Trasmisión electrónica, A) Magnificación se observan líneas de grafito con tendencia esférica, B) Separación de 2 nanocebollas , C) formación de una nanocebolla de 20nm, D) Conglomerado de precursores a multifullerenos.	97
Figura 4.12. Muestra de Celda (sustrato de cuarzo) nanopartículas de 40-100 nm.....	98
Figura 4.13 Micrografía electrónica de Barrido a, A) Muestra depositada en celda de cuarzo B) Zona 1 Magnificación de A, 500nm, C) Medición del tamaño de las nanopartículas D) Zona 2 se muestran sinterizados de nanopartículas.	99
Figura 4.14. Micrografía de nanopartículas depositadas en celdas de cuarzo en forma de nano cinturones A) Contraste Claro, B) contraste oscuro.....	100
Figura 4.15. Análisis elemental de la nanocinta EDAX.....	101
Figura 4.16 Micrografías de microscopía de barrido, muestras como hojuelas de componentes inorgánicos.	102
Figura 4.17 Análisis EDS del material depositado a L ₄	103
Figura 4.18 Mapeo general de la muestra del material depositado a L ₄	103
Figura 4.19 Mapeo de los diferentes componentes del material depositado a L ₄ , A) Aluminio, B) Magnesio, C) Sin presencia de Carbón , D) potasio en my baja cantidad.....	104
Figura 5.1. Fotografía del equipo para la síntesis de nanopartículas de carbón.	114
Figura 5.2. Diagrama del proceso para la síntesis de nanopartículas de carbón.	114
Figura 5.3. TGA % Peso, DTG % peso / min, A) Muestra lavada con H ₂ O, B) Muestra lavada con H ₂ SO ₄ , C) Comparativo de ambos tratamientos. ...	115

Figura 5.4. Patrón de Difracción correspondiente a la muestra lavada con H_2SO_4	117
Figura 5.5. Patrón de Difracción correspondiente a la muestra lavada con H_2O	118
Figura 5.6. Patrón de Difracción correspondiente a la muestra sin lavar.	119
Figura 5.7. Cristal de 40 nm de la muestra sin tratamiento.....	120
Figura 5.8. Carbón amorfo de la muestra sin tratamiento o sin lavar.....	121
Figura 5.9 A) y B) Nanocristales de la muestra de carbón lavado con H_2O ...	122
Figura 5.10. Nanocristal de la muestra lavada con H_2O	123
Figura 5.11 A) y B) Nanocristales hexagonales con crecimiento de caras o planos.	124
Figura 5.12. Muestra lavada con H_2SO_4 , con zonas porosas.	125
Figura 5.13. Muestra lavada con H_2SO_4 , en capas.....	125
Figura 5.14 Muestra caracterizada por SEM lavada con H_2O	126
Figura 5.15 Muestra caracterizada por SEM lavada con H_2O en sinterizados.	126
Figura 6.1 Electrodo de carbón proveniente del proceso de pirólisis de Biomasa con pretratamientos de biomasa inicial.....	136
Figura 6.2 Esquema de la construcción de una celda electroquímica para la evaluación de las propiedades eléctricas del material.	138

NOMENCLATURA

A	Angstrom
°C	Grados Celsius
g	Gramo
h	Hora
in	Pulgada
nm	Nanómetro
µm	Micra
min	Minuto
SEM	Microscopía electrónica de Barrido
TEM	Microscopía de Trasmisión Electrónica
TGA	Análisis Termogravimétrico, % en peso
DTG	Termogravimetría Diferencial o curva DTG, % en peso/min
TG	Termogravimetría o curva TG, %peso
T	Temperatura, °C
%T	Transmitancia, %
DRX	Difracción de Rayos X
GCS	Cromatografía de gases y Espectroscopia de Masas
EDS	Análisis de energía dispersiva (Rayos X)
FTIR	Espectroscopia Infraroja-Transformada de Fourier
BET	Fisisorción de nitrógeno de Brunauer, Emmet y Teller.
DQV	Deposición química de vapor
L ₁	Longitud correspondiente a 10cm de la muestra
L ₂	Longitud correspondiente a 30cm de la muestra
L ₃	Longitud correspondiente a 80cm de la muestra en el segundo reactor.
L ₄	Longitud a 110cm de la muestra en el segundo reactor.
MT	Millones de toneladas

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El uso de biomasa con fines de generación de nuevos materiales puede tener grandes beneficios económicos y hacia el medio ambiente. La conversión de biomasa por el proceso de pirólisis, transformación termoquímica en ausencia de oxígeno, en forma lenta o procesos de carbonización favorecen la conversión, de biomasa hacia sólidos, mientras que la pirólisis rápida es aplicada para altas conversiones a líquidos. Bajo las condiciones de carbonización también se generan productos como gas no condensable y biolíquidos los cuales pueden ser utilizados como energía para el mismo proceso de conversión (Stresov *et al.*, 2007).

El carbón producido por pirólisis ha sido asociado como fuente de energía, como carbón reductivo para el proceso del acero, en años recientes el uso del carbón pirolítico se ha ampliado, este puede ser utilizado como carbón activado en los procesos de adsorción, de contaminantes, colorantes etc (Stresov *et al.*, 2007., Pandolfo *et al.*, 2006).

Materiales de carbón grafitizables con área superficial entre 100-200 m²/g son de interés debido a sus aplicaciones potenciales en: separaciones como biofiltros, almacenamiento de energía, electrocatálisis (Wang *et al.*, 2008).

Los materiales porosos de carbón con morfologías estructuradas han atraído más atención de los investigadores debido a su aplicación electroquímica y soporte de catalizadores (Wang *et al.*, 2008).

El estudio del carbón se encamina hacia la detección y síntesis de nanopartículas de carbón, debido a su estabilidad térmica, conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación.

Para la generación de nanomateriales se han aplicado diversos métodos de pirólisis como: la pirólisis al vacío y pirólisis catalítica de compuestos orgánicos, depositación química de vapor (Gherghel *et al.*, 2002) incluso la aplicación de calentamiento por microondas, en horno de microondas convencional (Méndez *et al.*, 2003). El precio de estos materiales es elevado por ello implica la búsqueda de métodos más económicos y eficientes (Vasilievna, *et al.*, 2007).

La ruta de formación de nanomateriales más estudiada ha sido mediante el uso de fullerenos como fuente de carbón. Actualmente existe poca información sobre la formación de nanomateriales a partir de pirólisis de biomasa (Kang *et al.*, 2005) y no existe información de obtención de nanopartículas de carbón a partir de la pirólisis de cascara de nuez.

1.1 Marco Teórico

1.1.1. Transformación de la Biomasa.

En la actualidad la aplicación de Biomasa en la búsqueda de energía altera ha proporcionado un camino hacia el desarrollo sostenible. La biomasa está ocupando, especialmente en los últimos años, un importante papel, tanto por su carácter de energía renovable y no contaminante, como por sus posibilidades de generación de empleo (Fernández y Guerrero 2005).

La biomasa en tiempos recientes se ha posicionado como una fuente de energía y es a su vez un recurso renovable. El concepto de biomasa comprende todo tipo de materia orgánica, de origen vegetal o animal. La biomasa, es empleada en procesos de transformación, de tipo Bioquímico como, biodigestión anaerobia, fermentación y en procesos termoquímicos como combustión directa, gasificación y pirólisis. El proceso de pirólisis de biomasa, se considera un proceso de generación de productos que presentan una alternativa energética, atractiva por su disponibilidad, bajo costo y beneficios ambientales (Mohan *et al.*, 2006). Se define como la ruptura de los enlaces químicos por el uso de energía térmica (Wampler., 2007) y como la transformación de un componente en uno o más sustancias por calentamiento sin oxidación, es decir en atmósfera inerte.

En resumen el proceso de pirólisis de biomasa, es la descomposición térmica de compuestos orgánicos (macromolécula de biomasa en ausencia de

oxígeno, sus productos principales son: carbón (carbón pirolítico y negro de humo), líquido pirolítico (bioaceite y fase acuosa) y fracción gaseosa.

Existen diferentes tipos de biomasa entre los que se incluyen diversos derivados y materiales naturales, como madera y especies herbáceas, residuos leñosos (por ejemplo, los bosques, la cosecha, la producción de madera y residuos de carpintería), residuos agrícolas e industriales, residuos de papel, residuos sólidos municipales, los residuos de la elaboración de alimentos, desechos animales (Klass., 1998).

Entre las biomásas de residuos agrícolas, se encuentra la cascara de nuez, de la cual existen diversas variedades (López , 2005):

- Almendra (Prunas Amigdalus)
- Avellana (Corylus Avellana)
- Macadamia (Macadamia SSP)
- Nuez encarcelada , Nuez pecanera (Caryaillinoensis)
- Nuez de Castilla (Juglans Regia)
- Nuez mantequilla (Juglans cinerea)
- Pistacho (Pistachia vera L.)

En el presente estudio se utilizó la cáscara de nuez pecanera (Carya illinoensis). En México la superficie cosechada de nogal pecanero se localiza en el norte del país, en su mayor parte en cinco estados: Chihuahua, Coahuila, Sonora, Nuevo León y Durango. La superficie cosechada promedio es de

34,464 ha (Ojeda *et al.*, 2009). Esto genera grandes desechos de cáscara a la que no se le da ninguna utilidad el principal motivo de la aplicación de la cáscara de nuez en este proyecto es que se trata de un residuo de la zona norte del país, la cual debido a la demanda de exportación de nuez sin cáscara, incrementa mas la problemática, puesto que más del 50% de la nuez que se exporta se envía sin cáscara, solo en el 2007 la exportación sin cáscara en México fue de 96, 000MT (FAO 2010).

La nuez pecanera es la semilla de su fruto, que se encuentra dentro de una cáscara indehisciente o endocarpio leñoso, formada de dos lóbulos carnosos comestibles. (COMENUEZ 2010) México es el segundo productor mundial de Nuez Pecanera después de Estados Unidos, se cosecha entre octubre y diciembre.

La cáscara de nuez pecanera equivale al 50% en peso de la nuez siendo el primer subproducto de la industria comercializadora de nuez (López *et al.*, 2004). Un porcentaje de la cáscara de nuez pecanera es utilizada en nogales como composta como ya que cuenta con características que ayudan a regenerar la tierra de cultivo, además de ser utilizado también como material de relleno para la construcción (López *et al.*, 2004). Sin embargo solo se utiliza el 20% para estas prácticas, dejando un 80% de cáscara de nuez sin aplicación.

1.1.1.1 Pirólisis de Biomasa

En cuanto a la pirólisis de biomasa, la biomasa está compuesta principalmente por biopolímeros, celulosa, hemicelulosa y lignina., los biopolímeros son más complejos, pero siguen el mismo tipo de procesos químicos que un polímero, produciendo durante su rompimiento térmico una distribución volátil compleja, pero representativa del material original (Wampler., 2006).

1.1.1.2 Componentes de la Biomasa

Uno de los principales componentes de la biomasa es la celulosa, es un polímetro lineal en la Figura 1.1 se observa la estructura de la celulosa que tiene un alto peso molecular (Mohan *et al* 2006) la celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo.

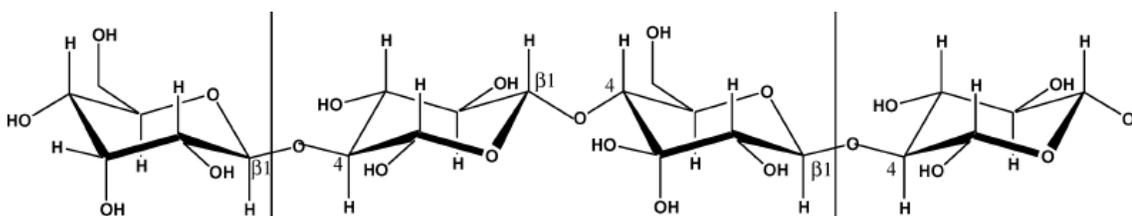


Figura 1.1 Estructura química de la celulosa. Mohan *et al* 2006.

Se han propuesto diversos modelos de transformación de esta macromolécula, uno de ellos es el denominado B-S, propuesto por Brodio- Shafizadeh (Antal 1995), el cual supone una formación competitiva de carbón y alquitrán por la de síntesis de anhidrocelulosa o celulosa activa como intermediario. El mecanismo de la pirólisis de celulosa, se puede simplificar en dos líneas principales, la deshidratación, la cual permite una serie de reacciones y la despolimerización,

la cual se define como la división de los enlaces glucosídicos (Chaiwat *et al.*, 2009).

Chaiwat *et al.*, (2009) analizaron el cambio en la estructura de la celulosa durante el proceso de pirólisis a diferentes tasas de calentamiento, elucidaron un patrón de reacción únicamente para la celulosa buscando demostrar que durante la pirólisis de la misma, existía un comportamiento en relación con la ruptura de los enlaces, Chaiwat *et al.*, 2009 proponen dos tipos de mecanismos relacionados con la tasa de calentamiento, es decir, a una tasa baja de calentamiento se obtiene una formación mayoritaria de enlaces tipo entrecruzamiento, observando una disminución considerable de los enlaces glucosídicos y de hidrógeno. A una tasa alta de calentamiento se obtiene una baja fracción de carbón, y el rompimiento por transglicosilación da lugar a la formación de levoglucosan.

Bourke, 2007, menciona que la degradación térmica de la celulosa ocurre entre 200 – 300 °C, identificó que el principal producto es levoglucosan junto con piranonas y furanos. Se produce carbón de celulosa a 310 °C cuyo contenido es principalmente de compuestos aromáticos, y detectables, benzofuranos, dibenzofuranos, y derivados de naftalenos.

Un segundo constituyente químico principal de la biomasa es la hemicelulosa, la cual es conocida como la poliosa. La Figura 1.2 muestra la estructura química de la hemicelulosa la cual es una mezcla de varios monosacáridos polimerizados, como glucosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa, ácido glucorónico. La Hemicelulosa se descompone a temperaturas de 200-260°C,

dando lugar a más volátiles, menos alquitranes y menos cadenas que la celulosa (Mohan *et al* 2006).

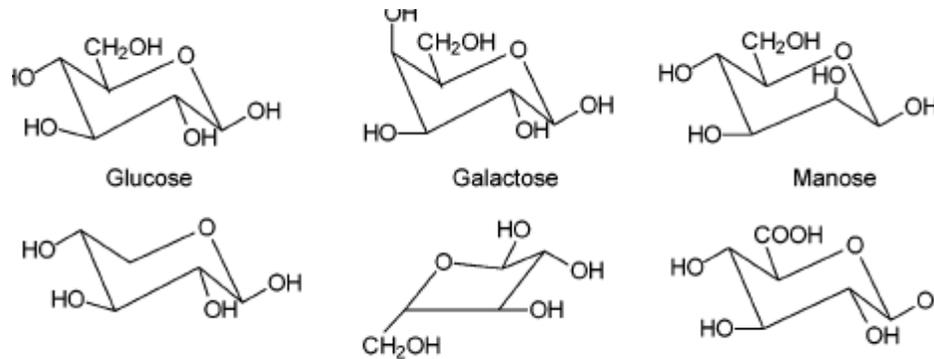


Figura 1.2 Estructura química de la hemicelulosa, Mohan *et al.*, 2006.

La lignina es el tercer componente principal de la biomasa (Mohan *et al* 2006). Mohan *et al.*, 2006, realizaron un análisis térmico donde observaron que la descomposición de la lignina inicia a 280°C y continúa hasta 450-500°C, con un máximo entre 350-450°C y concluyeron que la pirólisis de la lignina genera fenoles, es más difícil de deshidratar que la celulosa o hemicelulosa y que esta produce más carbón que la pirólisis de la celulosa. En la Figura 1.3 se observa la estructura parcial de la molécula lignina.

Yang *et al.*, 2006 proponen que la descomposición de la lignina ocurre en un amplio rango de temperaturas (de 160 a 900 °C) y la generación de residuos sólidos es alta (~40 porcentaje en peso).

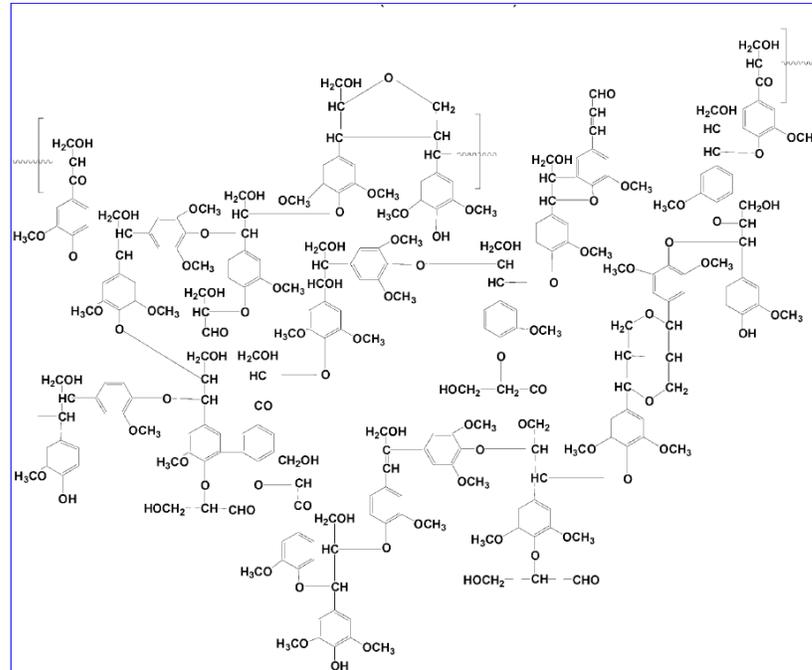


Figura 1.3 Estructura parcial de una molécula de la lignina de madera dura del haya en Europa (*Fagus sylvatica*). Mohan *et al* 2006.

Orfao *et al.*, 2001, propuso un método de determinación de materiales lingnocelulósicos, para ello probó biomásas lingnocelulósicas como madera de pino eucalipto y piñas de pino, encontró una degradación de tres componentes los primeros, hemicelulosa, y celulosa, principales en temperaturas de 126 a 430 °C, por último la degradación de la lignina la cual ocurre a temperaturas superiores a los 430 °C.

1.1.2. Carbón

El carbono sólido presenta dos estructuras principales llamadas formas alotrópicas que son estables a temperatura ambiente: el grafito y el diamante.

El grafito se compone de una red completamente trigonal planar sp^2 , el diamante es tetraedral, hibridación sp^3 , enlaces C-C. Existen diversas películas de carbón que pueden formarse dependiendo de la cantidad de enlaces con una hibridación específica. En los procesos de pirólisis de biomasa se genera como producto carbón o denominado biocarbón. El biocarbón se obtiene de diversas biomásas conformada de azúcares puros en formación de monosacáridos en la forma cíclica de cinco o seis miembros, configuración Furanosa y piranosa, lignina, residuos agrícolas.

1.1.2.1 Carbón grafitico

Existen dos tipos de carbón, el grafitico y el no grafitico, esta división fue propuesta Rosalind Franklin (1951) estableció una clasificación en estos dos grupos basándose en si los sólidos carbonosos se convierten o no en grafito por tratamiento térmico y propuso los modelos estructurales que se reproducen en la Figura 1.4 de acuerdo con las ideas de Franklin, los sólidos grafitizables contienen un conjunto de unidades turbostráticas orientadas de modo aproximadamente paralelo entre sí (pre-grafítico), mientras que en los no grafitizables esas unidades están dispuestas de modo aleatorio, encontrándose puenteadas unas con otras por especies de carbón desordenado.

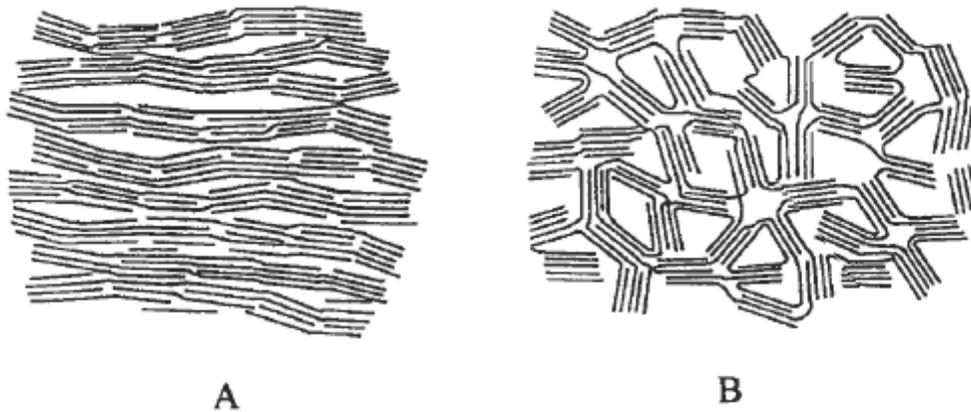
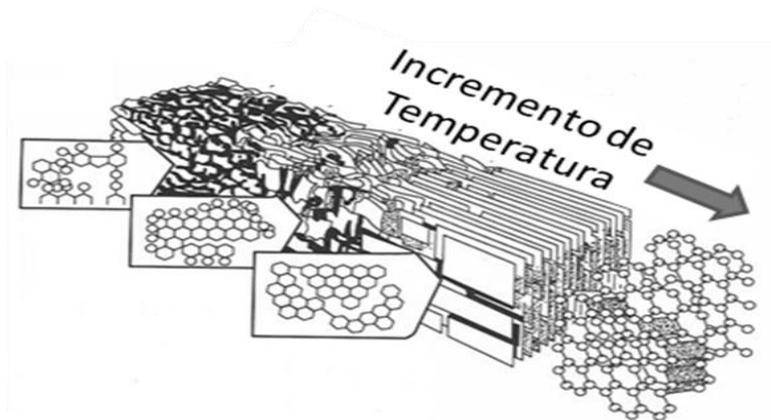


Figura 1.4 Modelo esquemático para la estructura de: a) carbono grafitado y b) carbono no grafitado Adaptado de Tascón, 2007.

En definición el carbón no grafitico es todo tipo de sustancia que están constituida principalmente por el elemento carbono, en donde no hay ningún orden cristalográfico. Se deriva de carbonos ricos en oxígeno, o bien pobres en hidrógenos, resultando una conformación orientada aleatoriamente. A su vez, los carbonos no grafiticos pueden ser: grafitizables: 1) A partir de carbón no grafitico que se convierte en carbón grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización los cuales se caracterizan por tener estructuras de conformación paralela, que les confiere una alineación grafitica. 2) Partiendo del carbón negro de humo (carbon black) el cual presenta unidades cristalinas grafiticas, las cuales pueden conformar fibras de carbón de varios tipos dependiendo del tipo de ordenamiento de los planos grafiticos ver **Figura 1.4 Modelo esquemático para la estructura de: a) carbono grafitado y b) carbono no grafitado Adaptado de Tascón, 2007.** (Tascón, 2007).

El carbón gráfico con una alta estructura cristalina muestra una alta estabilidad térmica y una excelente conductividad electrónica y resistencia a la oxidación comparada con el carbón amorfo. En la figura 1.5 se observa el arreglo estructural esquemático de carbón proveniente de madera con respecto al incremento de temperatura, hasta formar un estructura gráfica. La cual puede formar alguno de los tres tipos de grafito, grafito pirolítico, grafito isotrópico y negro de carbón o también denominado negro de humo.

A)



B)



Figura 1.5 a) Transformación de un carbón no gráfico pero grafitizable. b) ordenamiento de diversos tipos de carbonos (Adaptado de Yasuda *et al.*, 2003).

Yasuda *et al.*, 2003 ha aplicado la denominación “aleaciones del carbono” para designar a los materiales constituidos principalmente por átomos de carbono en

sistemas, en los que existen diversos componentes y cada uno tiene interacciones físicas o químicas con los demás.

Los carbones en su mayoría contienen heteroátomos de oxígeno los cuales proveen de una amplia área superficial y estos mismos le confieren propiedades de conducción eléctrica (Franco *et al.*, 1998).

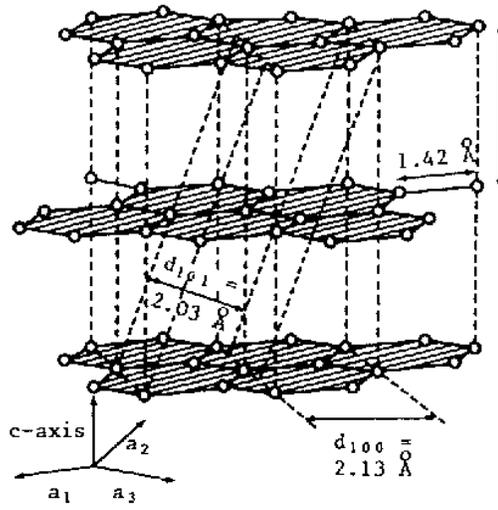
Se ha referido que el biocarbón presenta una buena conducción de la electricidad, las propiedades del mismo son únicas variando según las condiciones de operación del proceso, la estructura de de los carbonos (Bourke *et al.*, 2007).

1.1.2.2 Grafito

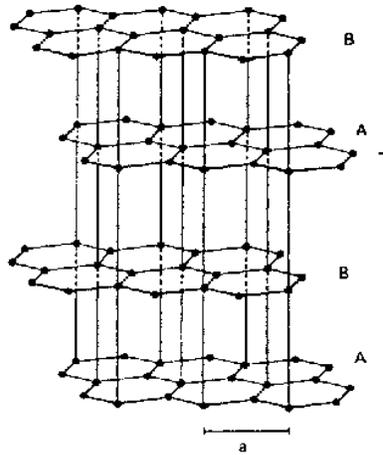
Los átomos de carbono en el grafito están colocados en láminas, de forma que cada átomo está rodeado de otros tres a una distancia de 0.142 nm. Como se observa en la Figura 1.6 las láminas están situadas paralelamente en el cristal, siendo la distancia entre ellas de 0.335 nm, demasiado grande como para que pueda existir un verdadero enlace, es decir, dichas láminas están unidas por fuerzas mucho más débiles (Kang *et al.*, 2005).

La distancia que corresponde a un enlace sencillo carbono-carbono es 0.154 nm, mientras que la que corresponde a un doble enlace es 0.133 nm, así pues, la distancia entre los átomos de carbono de las láminas del grafito es intermedia, por lo que existe un carácter parcial de doble enlace. Por otra parte, el grafito presenta dos modificaciones estructurales, una hexagonal y otra romboédrica (b y c de la Figura 1.6, respectivamente).

A)



B)



C)

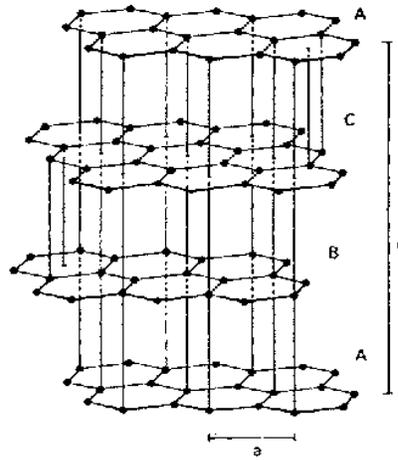


Figura 1.6 A) Estructuras de Grafito, B) Romboédrica, C) Hexagonal.

1.1.2.3 Polimorfismo y estructura de carbón

El carbón puede formar diferentes arreglos moleculares como los que se muestran en la Figura 1.7, corresponden a grafenos, nanoconos, carbón negro de humo y fullerenos.

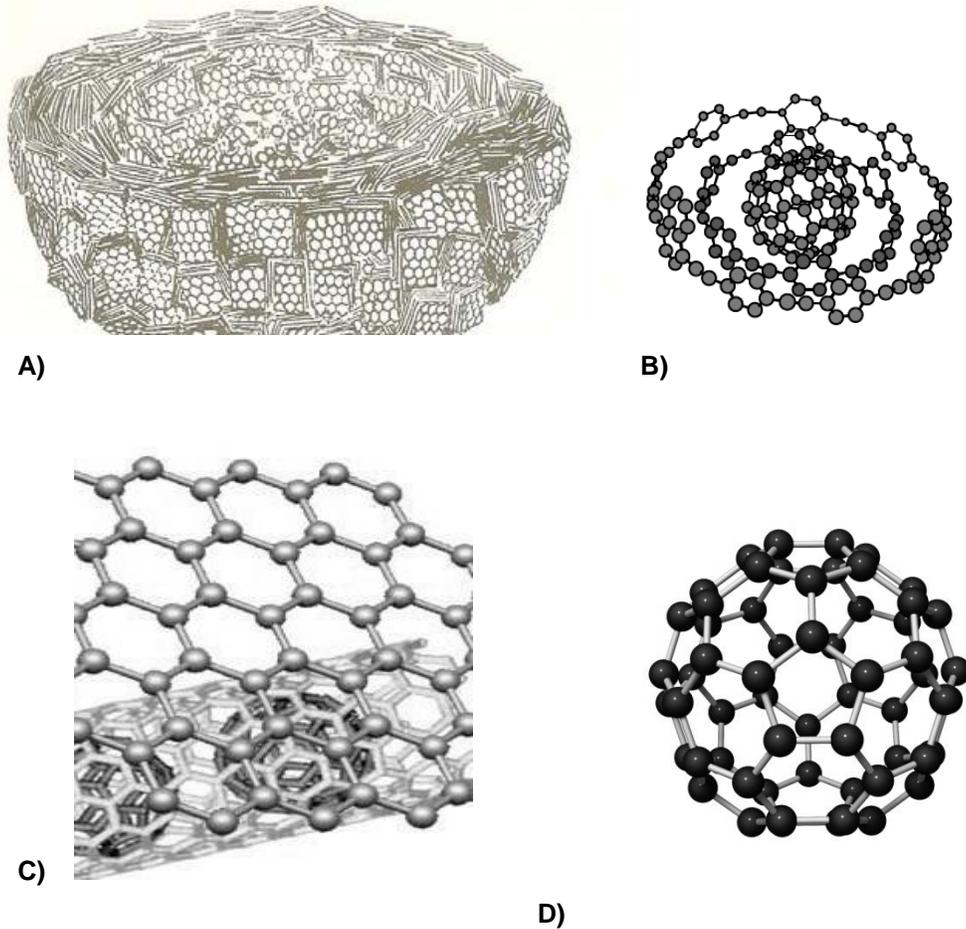


Figura 1.7 Esquema de diversas nanopartículas de carbón. A) Carbón negro de humo, B) Fullerenos, C) Grafeno, nanotubo y fullerenos, D) Fullerenos C₆₀.

Una clasificación de las superficies curvas, en Geometría no-Euclidiana es la propuesta por Schwarz, un sencillo acercamiento que sirve para definir un

medio y curvas Gaussianas (H y K) inversamente proporcionales a la longitud y a la superficie, respectivamente. Como lo propuesto por Mackay y Terrones, 1993.

1.1.3. Nanopartículas

Con el paso de los años se ha trabajado con materiales simples obteniendo características particulares diversos tipos de métodos de formación a dimensiones de tamaño nano (10^{-9} mts.), estos nuevos materiales se han obtenido por medio de mezclas o compuestos que permiten la formación de nanopartículas.

Materiales que se han utilizado para formar nanopartículas se encuentran materiales metálicos Figura 1.8 (Oro, Plata, Cobre), no metálicos (Carbono, Silicio), compuestos (ZnO, CuCl, CuBr, CuI, CuO, CdSe, CdS, PbSe, CdTe) y mixtos ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$).

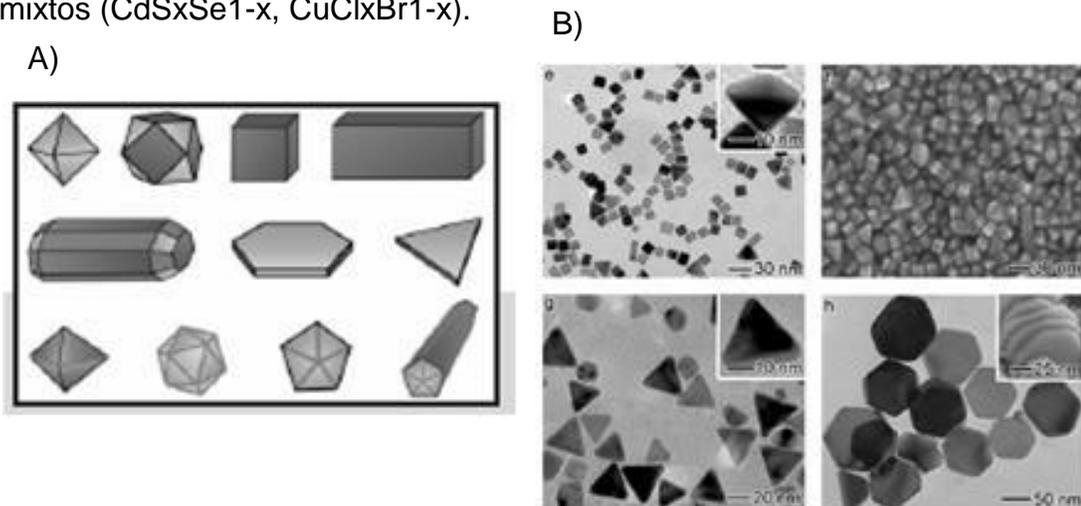


Figura 1.8 A) Esquema de formación de nanocristales; B) Diferentes tipos de nanopartículas inorgánicas.

1.1.4. Nanopartículas de carbón

El carbono tiene la habilidad de conformar numerosos materiales y moléculas de interés y para diversos rangos de aplicaciones. Estructuras alótropas al carbón: esferas de carbón (fullerenos), nanocebollas (multifullerenos), otras nanopartículas CFe, nanotubos de carbón y nanocristales los cuales si se componen en un 100% de carbono se denominan nanodiamantes. Las nanopartículas metálicas y nanofases son de gran interés científico y tecnológico, como el caso del Fe con propiedades muy interesantes: magnéticas, eléctricas, catálisis. Estructuras gráficas precedentes a las nanopartículas son grupos de grafito no alineados como se observa en la figura 1.9. Donde se muestra en A) una tendencia a la formación de fullerenos y B) la estructura esquemática del carbón negro de humo (carbón black).

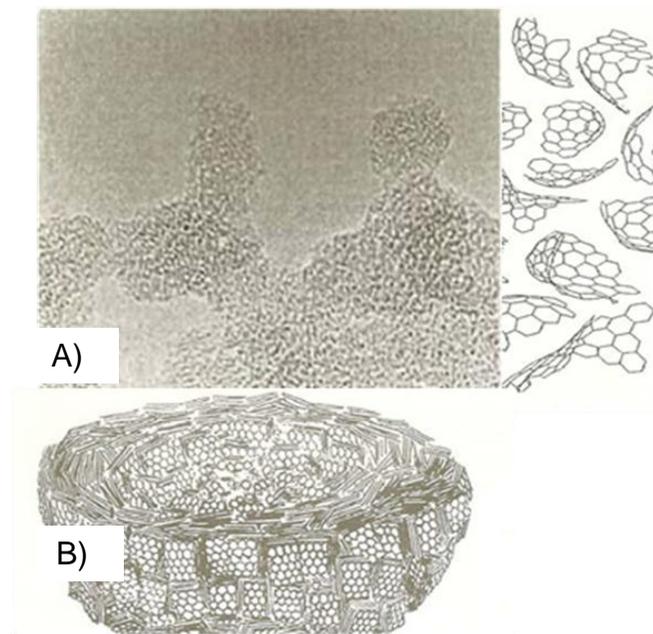


Figura 1.9 Estructuras gráficas precursoras de nanopartículas de carbón.

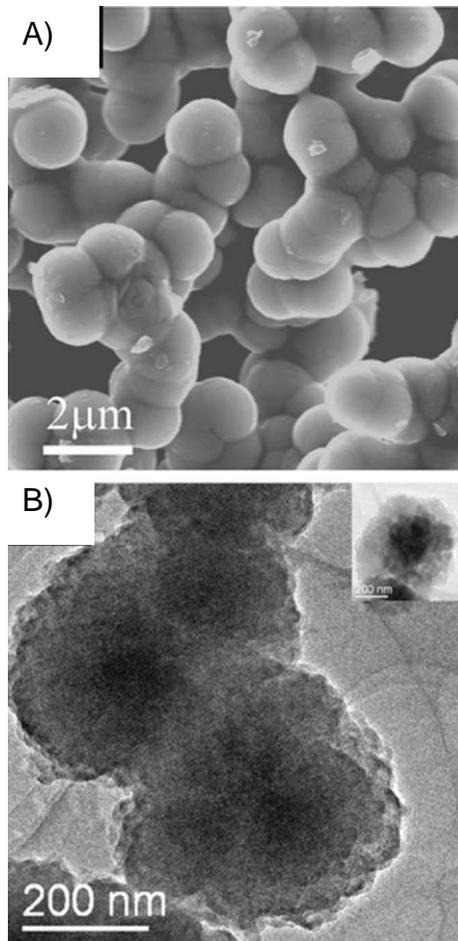


Figura 1.10 Estructuras encontradas por Panchakarla 2007, A) Caracterización SEM, B) Caracterización TEM.

En la figura 1.10 se observa la síntesis de estructuras de carbón a partir de ruteroceno y ferroceno por proceso de pirólisis a 1000-1300°C.

Estas estructuras son sintetizadas a partir de diversos precursores, métodos, sustratos y diversas condiciones de operación como los siguientes:

- Depositación Química de Vapor (DQV).
- Irradiación de pulso (arco eléctrico).
- Pirólisis y des-hidrogenación – DQV-C.
- Carbonización Hidrotérmica.

1.1.4.1 Multifullerenos

Los multifullerenos son denominados nanocebollas, esto es un conjunto de esferas concéntricas, de enlaces C-C, la distancia promedio entre los vecinos cercanos C-C es de 1.44 Å y es casi idéntica a la del grafito. Cada átomo de carbón en el C₆₀, fullereno mas representativo, está trigonalmente enlazado a otro átomo de carbón, igual que en el grafito, y la mayoría de las caras en el icosaedro regular truncado son hexágonos. Las estructuras de otras moléculas de fullerenos se pueden considerar como modificaciones del C₆₀ variando el número de caras hexagonales de tal forma que el teorema de Euler sea válido, el cual establece que una superficie cerrada consiste de un número indefinido de hexágonos y 12 pentágonos. Se han realizado experimentos en los cuales obtuvieron nanopartículas de carbono por el proceso de pirólisis al vacío de compuestos de carbono y naftaleno para formar C₆₀ y C₇₀ (Koshio 2002).

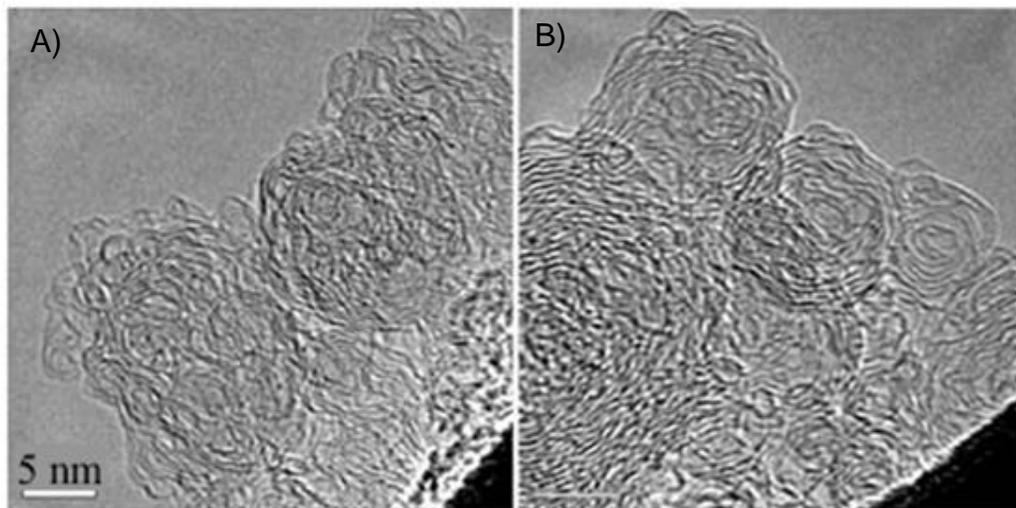


Figura 1.11 Formación de nanocebollas o multifullerenos (Uemura *et al.*, 2008).

En la figura 1.11, se observa la formación de nanocebollas con ligeros defectos de conformación. Existe una conformación perfecta de nanocebollas o multifullerenos la cual se muestra en la figura 1.12 se puede observar la diferencia de las nanopartículas mencionadas. En la figura 1.13 se observa la caracterización SEM de las nanopartículas denominadas nanocebollas.

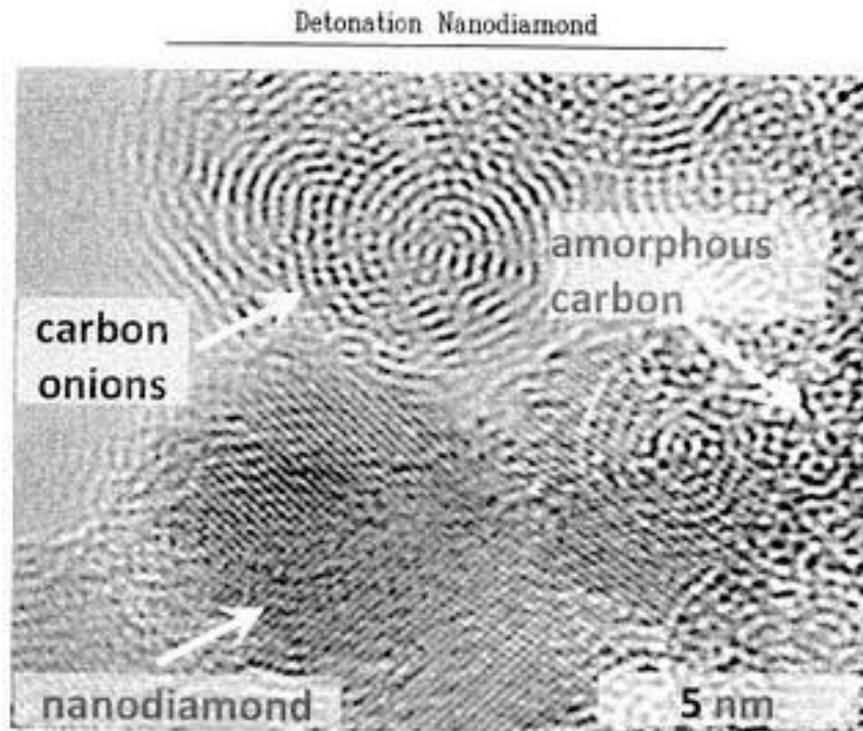


Figura 1.12 Diferencia entre las diferentes nanopartículas de carbón (Adaptado de Picardi *et al.*, 2009).

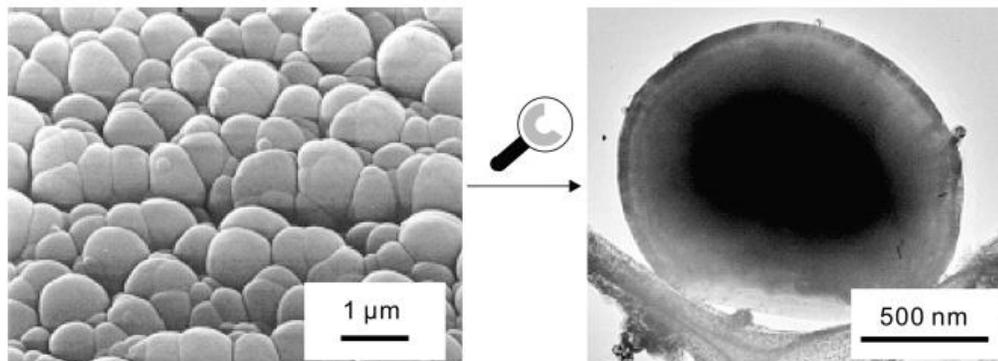


Figura 1.13 Caracterización SEM de nanoesferas de carbón (Adaptado de Krueger 2010)

1.1.4.2 Nanotubos de Carbón.

El descubrimiento de nanoestructuras de una dimensión, ha estimulado el interés por la investigación de la misma y de sus propiedades físicas únicas, y su potencial aplicaciones en áreas como ciencia de los materiales, física e ingeniería. Estas estructuras de carbón, pueden ser, cilindros coaxiales u hojas de grafito enrolladas con un diámetro de escala nanométrica mientras la longitud puede ser de algunos micrones. Los nanotubos de carbón, pueden ser metal o semiconductor dependiendo del diámetro o el arreglo helicoidal de este. Se ha logrado encontrar una variedad de métodos de síntesis usados para crear estas estructuras nanotubulares, la estructura exacta de un tubo es desconocida en muchos casos, además no se asegura si estos son de pared simple o multipared, así como su longitud y diámetro.

Los estudios realizados a estas estructuras son por medio de microscopía electrónica, en donde el espécimen se prepara por la dispersión de la muestra en un film de carbón soportado por una red de cobre.

Los nanotubos se dividen en dos categorías las cuales difieren sus propiedades, la primera llamada nanotubos de multipared (MWNT) las cuales fueron las primeras en ser descubiertas, estas son muy cercanas a fibras de grafito excepto por su estructura de cilindros concéntricos. La segunda variedad descubierta son los llamados nanotubos de una sola pared ó pared simple (SWNT).

En estudios recientes se han utilizado catalizadores para la generación de nanotubos de carbono como, catalizadores de Si, Ni en arco eléctrico,

catalizador de TiO_2 (Kungkanad *et al.*, 2007), B_2O_3 (Quiang Han *et al.*, 2003), rodio y Te (Xianluo *et al.*, 2007). Se han sintetizado nanopartículas de carbono a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos (Gherghel *et al.*, 2002), grafito (Gogotsi *et al.*, 2001), a partir de polímeros orgánicos (Moriguchi *et al.*, 1999), mediante pirólisis.

1.1.4.3 Nano cristales

Los nanocristales orgánicos se forman a partir de proceso de nucleación y crecimiento. Los nanocristales que se producen por recristalización un ejemplo son los fullerenos con 60 carbonos, con un tamaño hasta de 200 nm. Se puede regular el tamaño del cristal si se varía la concentración, la temperatura y el proceso. Los nanocristales con un tamaño menor que la longitud de onda de Broglie del subsistema de excitaciones electrónicas (Krueger, 2010). Algunos de los métodos utilizados para la formación de nanocristales son: la deposición de materiales al vacío, como los que se realizan sobre sustratos de alúmina; Al_2O_3 ; la síntesis química, donde las nanopartículas de un material como se sintetizan en películas poliméricas; el método de evaporación al vacío; la implantación secuencial de iones sobre un sustrato; síntesis por proceso de Sol-gel, entre otras. Los cristales inorgánicos pueden crecer de una manera más controlada que los cristales inorgánicos.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos fundamentales de esta Tesis Doctoral titulada “Estudio del proceso de pirólisis de biomasa para la obtención de nanopartículas de carbón” y desarrollada dentro del Programa de Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables se detallan a continuación.

Objetivo General:

Obtener nanopartículas de carbón a partir del proceso de pirólisis de biomasa cáscara de nuez con potencial aplicación en el área energética.

Objetivos particulares:

1. Estudio del proceso de pirólisis de cáscara de nuez para obtener carbón grafitable
2. Síntesis de nanopartículas de carbón a partir del proceso de pirólisis de biomasa, cáscara de nuez y acoplado al proceso de depositación química de vapor.
3. Aplicación en el área energética de los carbones generados, empleando los materiales obtenidos en una celda electroquímica.

METAS:

1.1 Obtener del proceso de pirólisis de biomasa cáscara de nuez, el balance de materia del proceso a diferentes tiempos de residencia en proceso isotérmico.

1.2 Caracterizar el producto carbón a diferentes tiempos de residencia en proceso isotérmico.

1.3 Generar un carbón con características a formación de grafito que posteriormente pueda generar nanopartículas de carbón.

1.3 Obtener las condiciones de operación para acoplar el proceso de depositación química de vapor para lograr la generación de nanopartículas de carbón.

2.1 Obtener, del proceso de pirólisis de biomasa cascará de nuez acoplado al proceso de depositación química de vapor, productos de carbón de tamaño nanométrico.

2.2 Disminuir la cantidad de componentes inorgánicos para generar nanopartículas 100% de carbón.

2.3 Generar materiales a partir de la biomasa pre-tratada, por ambos procesos. (Proceso de pirólisis acoplado a DQV).

2.4 Caracterizar el producto obtenido. Polvo y material depositado celdas de cuarzo utilizadas como sustrato.

2.5 Establecer una metodología estructurada para la obtención nanopartículas de carbón.

3.1 Realizar la aplicación energética de los productos generados en electrodos de una celda electroquímica y comparar los resultados obtenidos.

1.3 IMPORTANCIA DE LA TESIS DOCTORAL Y JUSTIFICACIÓN

El principal aporte de esta tesis doctoral, es el desarrollo de la metodología para la conversión de un desecho agrícola, en un producto de valor. En este caso los desechos de la industria descascadora de nuez pecanera, a un producto sólido generador de nanopartículas de carbón con potencial aplicación energética líquido combustible y un gas no condensable combustible.

Importancia Ambiental: Actualmente la generación de desechos agrícolas ha desencadenado un problema ambiental debido al volumen de generación de los mismos. Estos son utilizados como composta y fertilizante. Sin embargo la cantidad de residuos sobrepasa la disposición o reutilización, esto derivado de las estadísticas que indican que el 50% de las exportaciones de nuez de pecan, se realizan sin cáscara, dejando en nuestro país una cantidad considerable de toneladas de cascara de nuez.

Importancia Industrial: México ocupa el tercer lugar en la producción mundial de nuez de pecan. El estado de Coahuila, es uno de los principales productores y cuenta con la principal descaradora del país. La obtención de un producto potencialmente competitivo a nivel comercial, derivado de la cáscara de nuez abriría un campo en nanomateriales que ha sido poco estudiado y principalmente no explotado a nivel industrial.

Las potenciales aplicaciones de este material en el área energética colocan a la obtención de nanopartículas de carbón en una aplicación relevante y actual.

Importancia científica: Proposición de una metodología, que permita la generación de materiales nanoestructurados de desechos agrícolas, el presente trabajo brinda una pauta para la generación de materiales carbonosos con propiedades con potencial aplicación como capacitores, almacenadores de energía, celdas de combustible.

1.4 CONTENIDO DE LA TESIS DOCTORAL

El presente trabajo se enfoca en el estudio del proceso de pirólisis de biomasa para obtener nanopartículas de carbón a partir de la siguiente hipótesis: Es posible obtener nanopartículas de carbón a partir del proceso de pirólisis de biomasa, cáscara de nuez, que presenten características con potencial aplicación energética.

Partiendo de la hipótesis este proyecto se divide en tres etapas principales:

ETAPA 1

En la primera etapa, se realizó el proceso de pirólisis de cáscara de nuez con el objetivo de sintetizar carbón grafitizable de la pirólisis de cáscara de nuez como precursor de la formación de nanopartículas de carbón, para el cumplimiento de los objetivos de la primera etapa, en el segundo capítulo, se describe la realización del estudio del proceso de pirólisis de cáscara de nuez variando los tiempos de residencia en un proceso isotérmico.

En el tercer capítulo se describe la formación de carbón con presencia de grafito, por procesos de pirólisis seriados, basados en la teoría de auto ensamblaje por descomposición térmica de biomasa propuesta por Kang *et al.*, 2008. Las conclusiones de ambos capítulos nos permiten sugerir una modificación en el proceso para el logro de la obtención de nanopartículas de carbón.

ETAPA 2

En la segunda etapa, el objetivo es la síntesis de nanopartículas de carbón.

En el cuarto capítulo se describe la síntesis de nanopartículas de carbón por procesos de pirólisis incorporando el proceso de DQV. En las conclusiones de este capítulo se da importancia a la presencia de material inorgánico no deseable.

El quinto capítulo presenta la obtención de nanocristales por procesos de pirólisis, con dos variaciones de pretratamiento aplicando sobre la biomasa inicial para la disminución de componentes inorgánicos por:

- 1) Lavado de cáscara de nuez con H_2O .
- 2) Lavado con una solución de H_2SO_4 .

ETAPA 4

En el sexto capítulo se menciona la última etapa del proyecto el cual es la aplicación de los materiales obtenidos en el capítulo quinto y la comparación entre sus características eléctricas, aplicando los materiales en la construcción de electrodos, para una celda electroquímica.

1.5 REFERENCIAS

- Antal M. J. Jr., Várhegyi Gábor, Jakab Emma; Cellulose Pyrolysis Kinetics, Ind. Eng. Chem. Res, 37, 1267, 1998.
- Antal M. J.; Varhegyvi G., Cellulose Pyrolysis Kinetics, The Current state of Knowlwdge, Ind. Eng. Chem. Res, 34, 703-717 ,1995.
- Bourke J., Manley M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., Antal M. J., Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal, Ind. Eng. Chem. Res, 46, 18, 2007.
- Chaiwat W.; Hasegawa I.; Tani T.; Sunagawa K.; Mae K., Analysis of Cross-Linking Behavior during Pyrolysis of Cellulose for Elucidating Reaction Pathway, Energy & Fuels, 23, 5765-5772, 2009.
- Comercio Mexicano de la Nuez; <http://www.comenez.org/xoo/modules/tinycontent/index.php?id=77>; Visitado el 12 Agosto 2010.
- Fernandez C. A.; Guerrero C. F.M.; Programación por metas: Energía alternativa mediante biomasa; Universidad Pablo Olavide; Sevilla 2005.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations; <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>; Visitado el 12 Agosto 2010.
- Franco R.W.A., Donoso J.P., Magon C.J., Rodella C.B., Florentino A.O., Saeki M.J., Pernaut J.M., de Oliveira A.L., Electric and magnetic properties of polymer electrolyte/carbon black composites., 113, 149-160;1998.
- Franklin R. E., "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons", P. Roy. Soc. London AMaht.Phys. 209, 196-218, 1951.
- Gherghel L.; Kubel C. ; Lieser G.; Räder H.J., Pyrolysis in the Mesophase: A Chemist's approach towar Preparing carbon nano-and Microparticles; JACS Articles 2002.
- Gogotsi Y. Designing Carbon Crystals for Nanotechnology Applications; Crystal Growth & Design 1, 179-181 (2003)

- González J. F., Ramiro A., González-García C. M., Gañán J., Encinar J. M., Sabio E., Rubiales J.; Pyrolysis of Almond Shells, Energy Applications of Fractions; Ind. Eng. Chem. Res., 44, 3003, 2005.
- Kang Z., Wang E., Mao B., Su Z., Gao L., Lian., Lin X.; Controllable Fabrication of Carbon Nanotube and Nanobelt with a Polyoxometalate-Assisted Mild Hydrothermal Process; J. AM. CHEM. SOC. , 127, 6534-6535, 2005.
- Klass D. L., Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, San Diego, 1998.
- Kongkanad, Kamat, ACS NANO 1, 2, 2007.
- Koshio A.; Yudasaka M.; Ozawa M.; Linjima S.; Fullerene Formation via Pyrolysis of Ragged Single-wall Carbon Nanotubes; Nano Letters 2, 995-997 ;2002.
- Krueger A.; Carbon Materials and Nanotechnology; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; 2010; ISBN: 978-3-527-31803-2.
- López D. J. C.; La Nuez sus derivados y oportunidades de negocio; Facultad de ciencias agrotecnológicas/Universidad Autónoma de Chihuahua, 2005.
- Miranda R.C.; Guevara K.V.; Sosa C.A.; Rodríguez M.E., Obtención de Bio-combustible mediante pirólisis de Cáscara de Nuez Pecanera (*Carya Illinoensis*), 35-40, 2009.
- Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848, 2006.
- Moriguchi I.; Teraoka Y.; Kagawa S. ; Fendler J.H.; Construction of Nanostructured Carbonaceous Films by the Layer-by-Layer Self-Assembly of Poly(diallyldimethylammonium) Chloride and Poly(amic acid) and Subsequent Pyrolysis; Chem. Mater. 11, 1603-1608 (1999).
- Ojeda B. D. L., Hernandez R. O.A., López O. G. R., Martínez T. J.J.; Evolución de los sistemas de producción de nuez en México; Tecnociencia Chihuahua, 3, 115-120, 2009.
- Orfao , A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis from isothermal thermogravimetric experiments. Thermochimica Acta. 380, 67-78, 2001.

- Panchakarla L.S.; Govindaraj A.; Carbon nanostructures and graphite-coated metal nanostructures obtained by pyrolysis of ruthenocene and ruthenocene–ferrocene mixtures; *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 1, 23–29, 2007.
- Pandolfo A.G.; Hollenkamp A.F.; Carbon properties and their role in supercapacitors; *Journal of Power Sources* 157; 11-27; 2006.
- Picardi C., Doss D. B., Knigth R., Stravato A; Apply nanodiamond nanoreinforced polymer composite coating by high velocity oxy fuel combustion spraying; U.S. Patent Appliation; 20090305531.
- Quiang Han W. , Brurchev R. Tilley T.D. Zettl A., Activated Boron Nitride derived from Activated Carbon, *NanoLetters*, 4 (2003) 173.
- Strezov V., Patterson Michael, Evans Tim and Nelson Peter. Fundamental aspects of biomass carbonisation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 91-100, 2007.
- Tascón J.M.D.; *Materiales de carbono: estructuras y formas*; Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo; 2007.
- Terrones H., Mackay A.L., Hypothetical curved graphite, *Nanostructured Materials, Volume 3, Issues 1-6, 1993, Pages 319-329*
- Vassilievna Kharissova O. , Obtención de los nanotubos alineados mediante irradiación de microondas, *Ciencia UANL*, vol.X,269, 2007.
- Wampler T.P., *Applied Pyrolysis Handbook*, second edition, CRC Press, 2007.
- Wang C., Ma D., Bao X.; Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation, *J. Phys. Chem.*, 112, 17596–17602, 2008.
- Xianluo H., Yu J. C. , Gong J.; Facile Decoring Route to Carbon Nano Test Tubes; *J. Phys. Chem* 111(16), 5830-5834; 2007.
- Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Ho Lee D., Liang D.T., In Depth Investigarion of biomass pyrolysis based on three mayor components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin, *Energy & Fuels*, 20, 388-393, 2006.
- Yasuda E. , Inagaki M. , Kaneko K., Endo M. , Oya A. , TanabeY., *Carbon Alloys. New Concepts to Develop, Carbon Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 2003.

CAPÍTULO 2

2. PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE NUEZ: BALANCE DE MATERIA

2.1 RESUMEN

La biomasa por ser un recurso renovable ha tomado un lugar importante como materia prima en la obtención de combustibles alternos. El objetivo del presente trabajo es estudiar el proceso de la pirólisis de cáscara de nuez, enfocándose en las características del carbón variando los tiempos de residencia en el reactor. Los resultados de la muestran que a mayor tiempo de residencia en el proceso de pirólisis a temperatura constante, se genera un porcentaje mayor de productos líquidos, disminuyendo por lo tanto el porcentaje de carbón. El balance de materia para el proceso de 0.75 horas se obtuvo un 42.2% en peso de producto sólido, y 52.8% en peso entre líquido y gas, a 2 horas se obtuvo un 31.6% en peso de carbón, 43.5% en peso de líquido y 24.9% en peso de gas no condensable. En el proceso de 4 horas tiempo de residencia el producto carbón fue de 31.75% en peso, 47.95% de líquido y 20.3% en peso de gas no condensable, la muestra de 6 horas tiempo de residencia generó un 28.3% en peso de carbón, 51.5% en peso de líquido y 20.2% en peso de gas no condensable. Para la muestra a 8 horas se obtuvo un 26.75 % en peso de carbón, 57.4 % en peso de líquido y 15.85% en peso de gas no condensable. Es evidente la formación de grafito en la muestra de 8 horas mediante DRX, estos resultados permiten considerar al carbón de cascara de nuez con características potenciales para la generación de carbón grafitable.

Palabras clave: Pirólisis, Biomasa, Carbón.

2.2 INTRODUCCIÓN

Recientemente, se ha prestado mucha atención a los materiales renovables, atraídos por el uso de biomasa para producir productos de valor energético, la Biomasa materia compuesta principalmente por carbono, provee materiales energéticos funcionales desde el punto de vista económico y ambiental (González *et al.*,2005).

Entre los diferentes procesos de generación de carbón, se encuentra el proceso de pirólisis de biomasa, el proceso de pirólisis presenta características superiores que lo convierten en una vía prometedora de la demanda de generación de productos de alto poder calorífico (Mohan *et al.*, 2006).

Esta perspectiva ofrece una visión general de los últimos avances en los procesos de obtención de carbones funcionales provenientes de biomasa. En primer lugar, se discute la preparación de materiales carbonosos sintetizados a partir del proceso de pirólisis de biomasa partiendo de la biomasa cáscara de nuez. El objetivo del presente trabajo es la obtención de carbones de diversas características, a partir de la generación de carbón de pirólisis de cáscara de nuez en proceso isotérmico a diferentes tiempos de residencia en el reactor, en atmósfera de gas inerte de Helio. Como objetivos particulares: Estudiar el proceso de la pirólisis de cáscara de nuez, evaluando la disminución de materiales volátiles y las características del carbón variando los tiempos de residencia. Obtener el rendimiento de los productos a diferentes tiempos de residencia, Obtener el balance de materia del proceso de pirólisis de cáscara de nuez y caracterizar el producto carbón.

2.3 ANTECEDENTES

Se han realizado estudios de diversas variedades de cáscara de nuez, en la Tabla 2.1 se muestra el análisis elemental de los diferentes tipos de biomasa que han sido estudiados, el porcentaje de composición de carbón se encuentra entre 47 y 55 % para todas las especies, tiene un porcentaje bajo de nitrógeno en comparación con la nuez de macadamia y un mayor porcentaje de carbón fijo en comparación con la cáscara de almendra. En estos estudios, el principal propósito ha sido la obtención de bio-aceites mediante procesos de pirólisis, a diferentes condiciones de operación, (Temperatura, tipo de reactor, flujo, tasa de calentamiento). Para la pirólisis de cascara nuez de macadamia, se ha observado que la fracción del líquido, presenta máximo entre 400 y 500 °C, a una temperatura superior, se incrementa la fracción del gas. Este efecto se ha observado en el estudio de pirólisis de otros materiales lingnocelulósicos, como cáscaras de almendra, madera (González *et al.*, 2005).

Tsamba *et al.*, 2007, realizaron la pirólisis de nuez de macadamia, empleando He como gas acarreador a un flujo de 400ml/min, de temperatura ambiente a 1173 °C, analizando la composición en especies con un equipo TG-FTIR, identificaron especies como metano, etileno, fenol, formaldehído, acetaldehído, entre otros componentes, que al compararlos con pellets de madera, sometidos al mismo proceso, encontraron que la nuez de macadamia contenía menos volátiles, la formación de carbón era mayor y se obtuvo una degradación en más especies (Tsamba *et al.*, 2007).

Tabla 2.1. Análisis elemental de diversas biomásas de literatura.

BIOMASA	C % peso	H % peso	N % peso	O % peso	Cenizas % peso	Carbón Fijo	REFERENCIA
Cáscara de nuez pecanera	47.31	6.44	0.66	45.47	0.93	28.79	Miranda et al, 2008
Cáscara de nuez pecanera	55.27	4.56	34.75	0.84	5.85	34.5	Antal et al., 2000
Cáscara de almendra	50.5	6.58	0.21	42.654	0.55	15.87	González et al 2005
Cáscara de Nuez de la india	55.76	5.6	37.99	0.34	1.45	41.1	Antal et al., 2000
Cáscara de almendra	49.94	5.79	0.17	45.01	1.03	^a	Antal et al., 2000
Cáscara de coco	52.37	5.91	0.23	42.34	0.74	^a	Antal et al., 2000
Nuez de macadamia	58.3	8.12	0.36	32.77	0.41	35.9	Antal et al., 2000
Cáscara de avena	46	5.91	1.13	43.49	4.91	^a	Antal et al., 2000
Cáscara de arroz	38.86	4.86	0.42	37.15	20.97	^a	Antal et al., 2000
Cáscara de nuez de castilla	49.95	5.87	0.62	42.52	2.02	29.1	Antal et al., 2000
Cáscara de nuez de pino	49.4	6.9	^a	43.34 ^b	^a	^a	Roh et al., 2005
Nuez de macadamia	45.5	7.20	4	43.3 ^b	6.30	37.2	Sricharoenchaikul et al., 2008
Cáscara nuez china	58.3	8.12	0.36	32.77 ^b	0.41	^a	Tam et al., 2001
Cáscara de pistache	47.76	5.28	^a	47.96	0.61	^a	Tonbul et al., 2008
Cáscara de nuez de la india	58.3	7	0.7	32.02	1.9	16.3	Tsamba et al., 2007
Cáscara de Nuez de castilla	47.67	5.67	0.34	46.32	0.69	^a	Yuan y Liu 2007

Análisis Elemental. C = Carbono: H = Hidrógeno: O = Oxígeno: N = Nitrógeno
^a Información no disponible, ^b por diferencia.

González *et al.*, 2005, sometieron al proceso de pirólisis a la cáscara de almendra, observando la influencia de la temperatura (300-800°C) concluyendo que conforme se incrementaba la temperatura, la fracción del gas aumentaba y la del sólido disminuía.

Los trabajos de Antal *et al.*, 2000, se centraron en el estudio de diferentes tipos de biomasa y su fracción de carbón variando las condiciones de la pirólisis, lenta y rápida, a 0.1 y 1 MPa, la biomasa, la principal contribución de su trabajo fue concluir que las cascara de nuez son particularmente buen material para la producción de carbón ya que alcanzan hasta un 29.1% de carbón fijo para la cáscara de nuez de castilla, un 34.5% para la cáscara de nuez pecanera, 35.9 de carbón fijo para la cáscara de nuez de macadamia, esto corresponde a una alta fracción de carbón de lignina resultado del enriquecimiento del carbón relativo a los componentes carbohidratados (Antal *et al.*, 2000).

Tam *et al.*, (2001), estudió la nuez de china la cual tiene un 58 % de carbón presente en la biomasa y encontraron que se obtenía una fracción de 37.2% de carbón fijo.

Miranda *et al.*,(2008), realizaron la pirólisis de cascará de nuez pecanera, la composición de esta biomasa corresponde a un 47.31% en peso de carbón, 45.47% en peso de oxígeno, bajo contenido de cenizas 0.93% peso (ver Tabla 2.1). Un contenido de 28.29 % de carbón fijo, en peso además de cantidades menores 1 % peso de nitrógeno.

Estas características de la biomasa permiten evaluar la aplicación potencial de la biomasa, la cáscara de nuez presenta características similares a la cáscara

de nuez de castilla, sin embargo en nuestro país la cantidad disponible de cáscara de nuez pecanera es muy superior a las demás cáscaras de nueces estudiadas.

2.3.1. Análisis de termogravimetría

El análisis de termogravimetría permite conocer las etapas de degradación de cada componente de la biomasa, se estudian a diferentes tasas de calentamiento en la figura 2.1 se observa la degradación térmica de la biomasa cáscara de nuez.

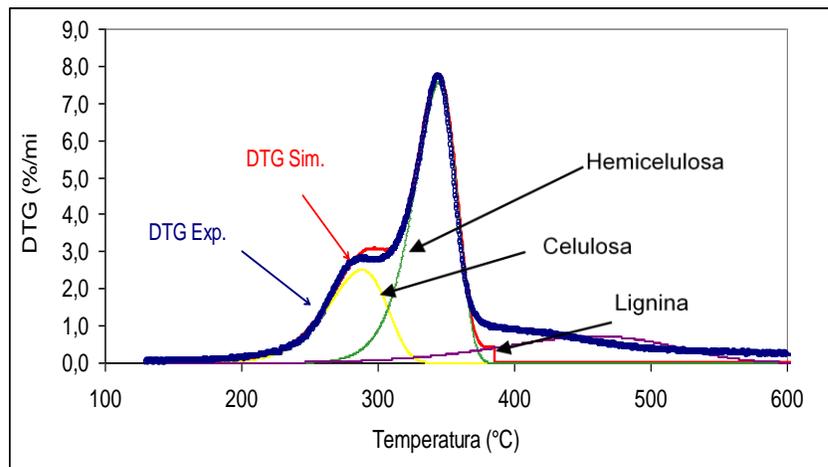


Figura 2.1 DTG, de cáscara de nuez pecanera (extraído Miranda *et al.*, 2008)

El análisis térmico muestra la degradación de la cáscara de nuez dividida en tres etapas, las cuales muestran los principales componentes: hemicelulosa con temperatura de degradación de 200-310°C, celulosa 250-350°C y lignina T >350°C. Estas condiciones dadas por el análisis de termogravimetría permiten que se realicen procesos de pirólisis a escala banco para observar la degradación de la biomasa pero ahora en función de sus productos, sólido, líquido y gas no condensable.

2.3.2. Proceso de pirólisis a escala banco.

Miranda *et al.*, 2008 estudiaron, la pirólisis de cáscara de nuez pecanera de temperatura ambiente a 700°C, a un flujo de gas acarreador de 200 ml/min, a estas condiciones obtuvieron productos líquidos en un 54.8% en peso, 26.8% en peso de sólido y 19.35% en peso como gas no condensable.

Tabla 2.2. Rendimientos del Proceso de Pirólisis de Biomasa

BIOMASA	Condiciones Temperatura/ Tasa de calentamiento	Sólido	Gas	Líquido	Tiempo de residencia	Referencia
Cáscara de avellana	475	30.7	49.3	20	0.125	Demirbas <i>et al.</i> , 1996
Cáscara de Almendra	800	22.6	28	49.9 ^a	0.04	González <i>et al.</i> , 2005
Cáscara Nuez pecanera	700	26.8	19.35	54.8 ^a	2	Miranda <i>et al.</i> , 2008
Cáscara de nuez ^c	480	17	23	50	1	Manurung <i>et al.</i> ,2009
Cáscara de nuez	400	33	44	23	0.25	Sricharoenchaikul <i>et al.</i>,2008
	500	30	45	25		
	600	29	42	29		
	700	27	42	31		
Jatropha Curcas ^d	800	26	41	33	4	Sricharoenchaikul <i>et al.</i>,2008
	400	32	41	27		
	500	28	53	19		
	600	27	47	26		
Cáscara de nuez	700	26	50	24	n.d.	González <i>et al.</i>,2005
	800	25	46	29		
	300	41.3	11.4	47.3		
	400	53.1	16.3	30.6		
Cáscara de Almendra ^e	500	49.3	24.7	26	n.d.	González <i>et al.</i>,2005
	600	44.3	32.2	23.5		
	700	36.3	42	21.7		
	800	31	47.5	21.5		
Cáscara de Almendra ^e	5	51.5	22.3	26.3	n.d.	González <i>et al.</i>,2005
	10	50.8	24.3	24.9		
	15	50.5	26.7	22.8		
	20	49.9	28	22.1		

^a Reactor de acero inoxidable, batch, ^b Reactor de cama fija, ^c Reactor de flujo continuo,
^d Reactor empacado, ^e variación a proceso isotérmico.

2.3.3. Biocarbón.

Para la formación de biocarbón hay que considerar la relación entre los componentes según Elliot, 2001 propuso una relación entre las familias de compuestos en los productos y la temperatura a la cual son liberados. Elliot, 2001 propuso que para la biomasa, en el primer calentamiento a 400°C, se liberan, mediante las reacciones termoquímicas, en su mayoría una mezcla de componentes oxigenados, no es hasta una temperatura mayor a 500°C cuando se forman compuestos de éteres fenólicos, alquilfenólicos y éteres heterocíclicos, dependiendo de la naturaleza de la biomasa, menciona también que a una temperatura mayor a los 800°C, se genera la formación de compuestos policíclicos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el proceso de la pirólisis de cáscara de nuez, enfocándose en las características del carbón variando los tiempos de residencia de la muestra en el reactor durante un proceso isotérmico a 750 °C, a 2, 4, 6, y 8 horas.

La evaluación de las características del carbón, determinan su posterior aplicación como materia prima para la obtención de carbón grafitable.

2.4 METODOLOGÍA

2.4.1. Materiales.

Para el presente trabajo se empleó como materia prima la cáscara de nuez pecanera proveniente de una industria de la zona noreste de México. Se utilizó helio, como gas acarreador, (ultra alta pureza, Praxair) y limoneno para el sistema de enfriamiento y recolección de la fracción condensable.

2.4.2. Caracterización de la muestra.

La caracterización de la muestra, se realizó mediante análisis elemental, FTIR, y análisis de termogravimetría.

El análisis elemental permite conocer el porcentaje de C, H, N y O (por diferencia) se realiza con el equipo de Análisis Elemental CHONS de Perkin Elmer Analyzer 2400, Autobalanza Modelo AD-4, Perkin Elmer. Como material de calibración se utiliza la cistina, la temperatura de combustión fue de 900°C y la temperatura de reducción fue de 500°C con argón como gas acarreador.

Para el análisis de grupos funcionales presentes en la muestra se utilizó un equipo FT-IR Espectrómetro, Paragon 1000 PC, Perkin Elmer para polvos a temperatura y presión ambiente.

Para el análisis termogravimétrico se utilizó un TG/DTG, TGAQ500; TA Instrument; modelo Q509; se realizan pruebas con una rapidez de calentamiento de 40 y 60 °C/ min, con un peso constante de 5 µg. Obteniendo el peso final de la muestra, temperatura inicial y final del proceso de pirólisis, la

temperatura de reacción, cuantificación de volátiles totales, porcentaje de humedad. Se utiliza flujo de nitrógeno como gas acarreador a una velocidad de 60 ml/min, para la muestra original.

2.4.3. Proceso de Pirólisis

La biomasa utilizada, la cáscara de nuez, fue sometida al proceso de pirólisis, utilizando helio como gas acarreador de materiales volátiles, se empleo 100 gr de muestra, la temperatura del proceso de 25 °C (Temperatura Ambiente) hasta 750°C por un periodo de 2 hr, incrementando en procesos posteriores a 4, 6 y 8 horas de operación, después de alcanzar los 750°C añadiendo un proceso más, a un tiempo de residencia de 0.75 h, desde la temperatura del proceso de 25 °C (Temperatura Ambiente) hasta 450°C

El proceso de pirólisis fue realizado con un sistema que consiste en:

- 1.- Horno eléctrico 220V, con controlador de temperatura PID.
- 2.- Reactor, de acero inoxidable con capacidad de 2.048 lts con termopar para la lectura de la temperatura en el interior del reactor.
- 3.- El tren de condensación para la recuperación de materia condensable.
- 4.-Un sistema para captar los gases no condensables.

La figura 2.1 muestra un diagrama del equipo del proceso de pirólisis escala banco

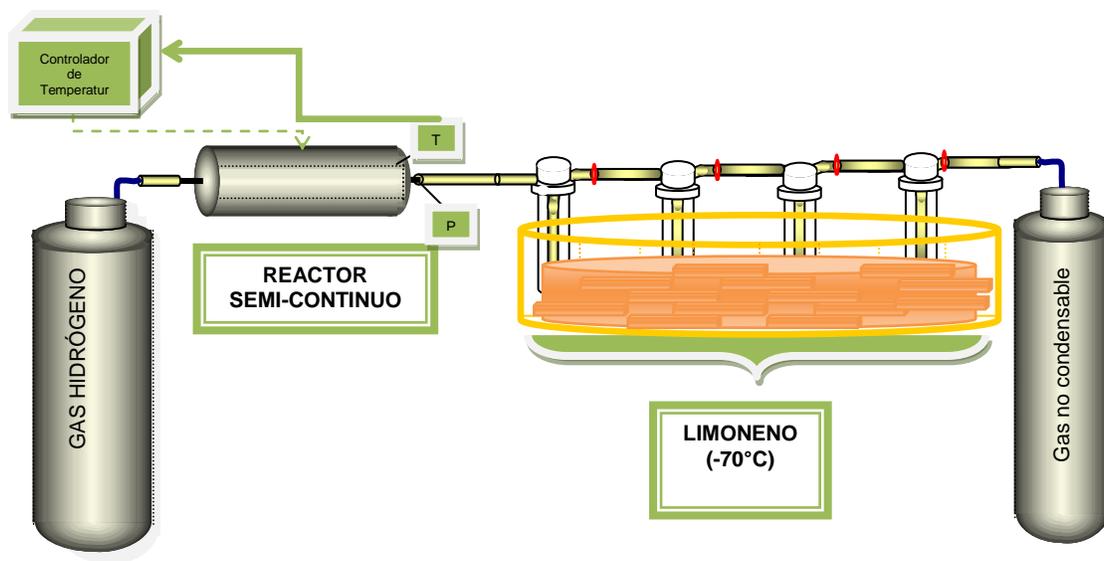


Figura 2.2. Diagrama del proceso de pirólisis de biomasa

El procedimiento que se llevó a cabo para realizar el proceso de pirólisis de cáscara de nuez es el siguiente:

- 1) Registro del peso de la muestra, reactor, sistema de enfriamiento.
- 2) Posteriormente se instala el reactor y verifican que el sistema se encuentre sellado.
- 3) Se monitorean las variables de temperatura del horno y del sistema de condensación.

Al término del proceso de pirólisis de la cáscara de nuez, se registran los pesos de cada trampa, el peso del carbón obtenido, y se realiza un balance de materia para la obtención del rendimiento de productos.

El porcentaje de peso final de los gases generados se determina por diferencia de la suma del porcentaje del producto sólido y el porcentaje del líquido. La medición del peso inicial y final permite la cuantificación de volátiles, dando lugar al balance de materia global.

2.4.4. Caracterización de Producto sólido

Se caracterizan los productos obtenidos de la pirólisis de la cáscara de nuez pecanera, que es el análisis del residuo sólido, identificación de grupos funcionales, composición del producto sólido aplicando las técnicas de caracterización como: Análisis de Termogravimetría, Análisis elemental, FTIR, DRX y Fisisorción de nitrógeno.

Se utilizó un equipo TG/DTG, TA-Q500, Perkin Elmer, se realizan pruebas con una rapidez de calentamiento de 60 °C/ min, con un peso constante de 5 µg

Las cenizas se determinaron utilizando la norma ASTM Método E1755-95 como el residuo de una oxidación base seca de temperatura ambiente a 1000°C por un tiempo de 24 horas.

Se determinaron los grupos funcionales mediante FT-IR con un equipo FT-IR Espectrómetro, Paragon 1000 PC, Perkin Elmer.

Se realizó un análisis elemental, para determinar la composición del carbón a diferentes tiempos de residencia con el equipo de Análisis Elemental CHONS de Perkin Elmer Analyzer 2400), Autobalanza (AD-4), Perkin Elmer.

Mediante fluorescencia de rayos X, utilizando el método semicuantitativo (de superficie), se realiza un barrido para identificar los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un equipo, método de polvo 12µm, con He atmosférico.

La determinación del área superficial del residuo sólido como producto de la pirólisis se realiza por medio Autosorb, para fisisorción de nitrógeno por medio de la técnica de BET realizando isotermas de adsorción de nitrógeno líquido.

2.5 RESULTADOS

2.5.1. Balance de materia.

Se realizaron cuatro experimentos para la pirólisis de cáscara de nuez, los rendimientos variaron con respecto al tiempo de residencia, en la Tabla 2.3. Balance de materia por tiempo de residencia muestra los resultados del balance de materia, muestra como al aumentar el tiempo de residencia, la fracción líquida aumenta, y la fracción de carbón disminuye, esto debido a que el arrastre de materia volátil fue aumentando con respecto al tiempo de operación. Para la muestra de carbón de 2 horas de tiempo de residencia se obtuvo un 43.5 % en peso de fracción líquida, para la muestra de 8 horas tiempo de residencia, la fracción líquida aumentó a 57.4% en peso. La fracción de carbón fue de 31.6% en peso mientras que para la muestra de 8 horas fue de 26.75% en peso.

Tabla 2.3. Balance de materia por tiempo de residencia

Tiempo de Proceso.	Carbón (% peso)	Aceite Pirolítico + Fase Acuosa (% peso)	Gas^a (% peso)
0.75h	47.2	17	40.8
2h	31.6	43.5	24.9
4h	31.75	47.95	20.3
6h	28.3	51.5	20.2
8h	26.75	57.4	15.85

^a Por diferencia.

La disminución de carbón con respecto al tiempo de residencia, y el incremento en las fases volátiles fue un fenómeno observado por González *et al.*, 2005.

Se realizó un análisis elemental y análisis último, en la tabla 1.4 se muestran el contenido de carbón y de hidrógeno para cada muestra, esta relación muestra el cociente entre los átomos de hidrógeno y los átomos de carbono que lo compone nos permite dilucidar la calidad del carbón como combustible, el cual debido a su baja relación H/C presenta la característica de incrementar la capacidad calorífica sin embargo tendería a producir más CO₂ (Malik *et al.*, 2009), por lo cual es conveniente otorgarle una aplicación que no implique el uso de oxígeno.

Se puede observar que al incrementar el tiempo de residencia se disminuye la cantidad de componentes volátiles en el producto carbón. Para la muestra de 2 horas se obtiene una muestra con un 34.37% en peso de volátiles totales, el carbón correspondiente a 8 horas tiempo de residencia muestra un 2.17% de volátiles totales, al disminuir la cantidad de porcentaje en peso de materia volátil, incrementamos la cantidad de carbón fijo, y por lo tanto la posibilidad de conformar un carbón con enlaces C-C que permitan la grafitización del material.

Tabla 2.4 Análisis último del carbón de biomasa cáscara de nuez a diferentes tiempos de residencia

Tiempo de residencia	% Peso		R_a^a	VT^b	Wf^c	Czs^d	Cf^e
	C	H	H/C	%	%	%	%
2h	84.63	2.96	0.4197	34.37	65.63	4.66	60.97
4h	89.26	1.46	0.1963	18.13	81.87	4.34	77.53
6h	87.94	1.57	0.2142	15.25	84.75	4.30	80.45
8h	85.4	0.72	0.1012	2.17	97.83	3.16	94.67

^a Razón atómica para determinar la fórmula del producto., VT., volátiles totales a 850 °C, ^b En base al análisis de termogravimetría del carbón., ^c Peso final., ^d Base seca determinación de cenizas en base a ASTM E1755-95., ^e Carbón fijo, (Wf – Czs).

Se observa el incremento en el porcentaje en peso de carbón fijo con respecto al incremento en el tiempo de residencia.

En la figura 2.3 se observa el porcentaje de volátiles totales se generado del análisis de termogravimetría, en atmósfera de helio la figura muestra el termograma para diferentes tiempos de residencia observando una clara tendencia de disminución de componentes volátiles totales y una dependencia de estos con respecto al tiempo de residencia.

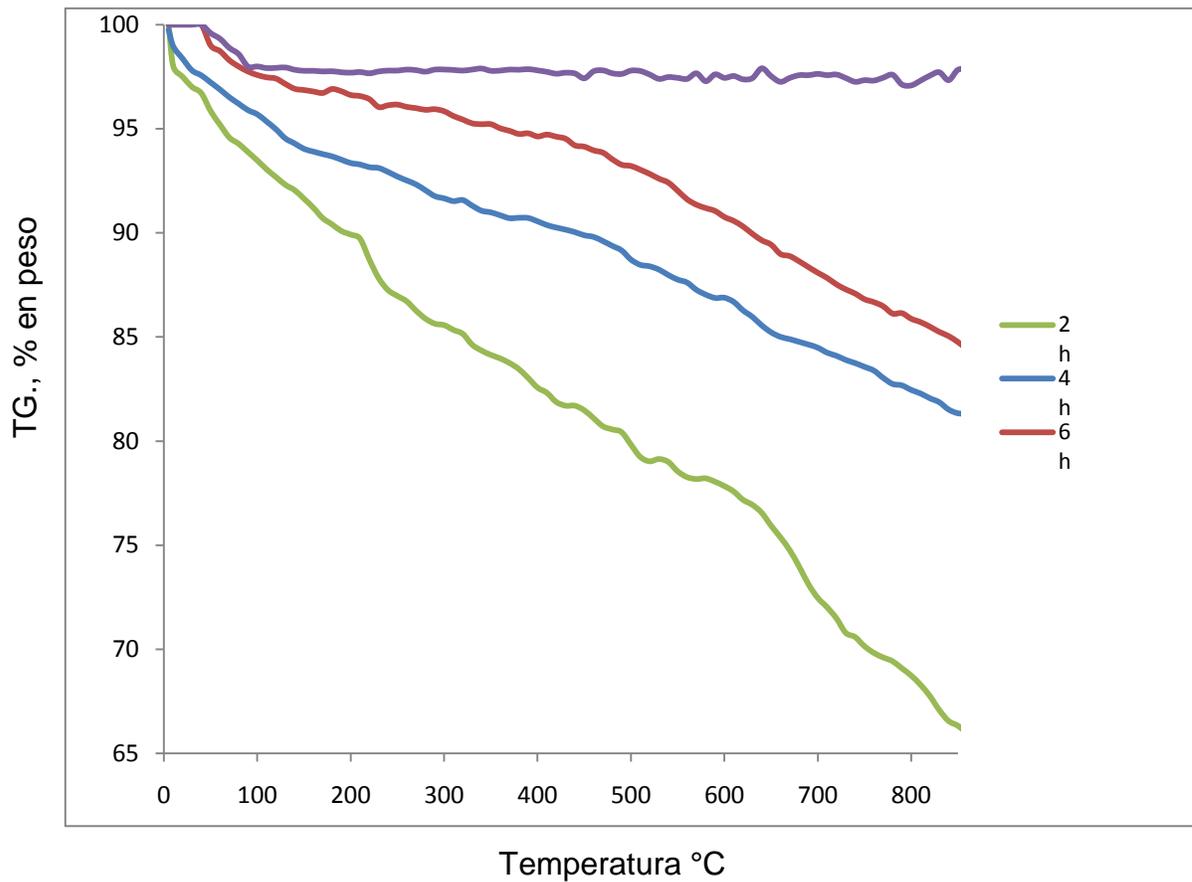


Figura 2.3. Termograma del carbón de cáscara de nuez a, obtenido a diferentes tiempos de residencia

La determinación de cenizas se realiza empleando el método ASTM E1755-95, el cual involucra un proceso de oxidación del producto de carbón de pirólisis. El residuo después de este procedimiento de oxidación es comúnmente asociado a alcalinos, cloro, sulfatos, carbonatos y silicatos (Bourke 2006).

2.5.2. FRX, Fluorescencia de rayos X.

La cascará de nuez como materia prima original presenta un 4 % en peso de componentes inorgánicos, los cuales después del proceso de pirólisis se incrementan a un 11 % en peso; debido a esto se realizó un análisis de fluorescencia para determinar qué elementos se encontraban presentes en los productos del proceso de pirólisis.

En la tabla 2.5 se muestran los valores obtenidos mediante fluorescencia semicuantitativa (superficie). Estos resultados concuerdan con lo propuesto por Bourke 2006, en cuanto a la presencia de carbonatos.

Se muestra una mayor presencia de los elementos calcio y potasio para todos los procesos. Se observa un importante porcentaje de hierro en la muestra a 0.75 h tiempo de residencia, el cual, al incrementar el tiempo de residencia disminuye drásticamente, esto nos representa a compuestos con hierro que forman parte de los componentes volátiles.

Componentes menores de magnesio, fosforo y silicio permanecen después de varias horas, en el mismo rango de porcentaje, esto quiere decir que tras los incrementos de tiempo de residencia estos no disminuyen de manera considerable después de las 2 horas de tiempo de residencia.

Tabla 2.5. Determinación de componentes inorgánicos mediante técnica de Fluorescencia.

Porcentaje % en peso							
Tiempo de residencia	Ca	K	Mg	S	P	Sr	Fe
0.75 h	4.201	2.632	0.085	0.081	0.090	0.095	4.201
2 h	10.31	5.196	0.672	0.333	0.292	0.166	0.158
4 h	9.714	4.666	0.611	0.24	0.215	0.175	0.103
6 h	9.551	4.508	0.642	0.477	0.25	0.193	0.163
8 h	9.515	5.034	0.583	0.0841	0.241	0.183	0.0778
Porcentaje % en peso							
Tiempo de residencia	Cl	Si	Al	Cu	Cr	Mn	
0.75 h	n.d.	0.029	n.d.	0.0291	n.d.	n.d.	
2 h	0.157	0.146	0.063	0.056	0.036	0.018	
4 h	0.071	0.061	0.059	0.036	0.021	0.019	
6 h	0.161	0.143	0.039	0.028	0.023	0.018	
8 h	0.084	0.105	n.d.	0.0305	n.d.	n.d.	

n.d. no determinado

2.5.3. Difracción de Rayos X

Mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X, se puede observar la presencia de más de un 5% de componentes inorgánicos y el aumento en la cristalinidad de la muestra al incrementar el tiempo de residencia. A un tiempo de residencia de 0.75 h en la figura 2.4 se observan numerosos picos correspondientes a componentes inorgánicos y orgánicos, los cuales desaparecen en la muestra de 2 horas, la muestra presenta un 55% de componentes amorfos.

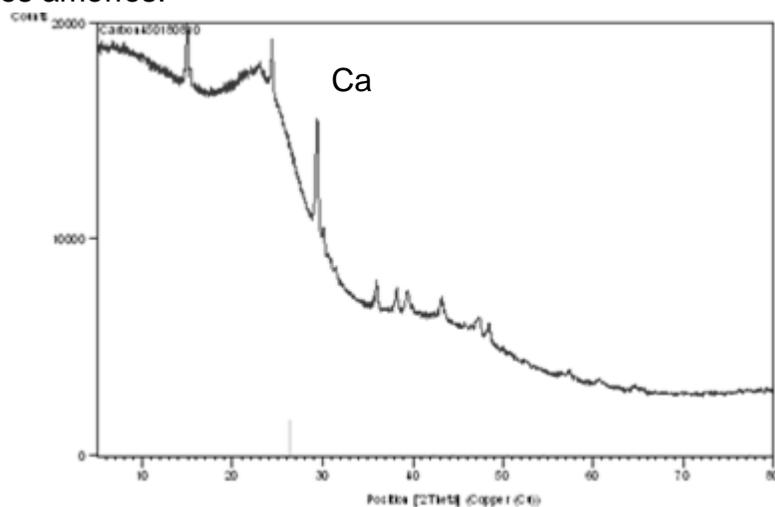


Figura 2.4 Patrón de difracción a 0.75 h tiempo de residencia.

En la Figura 2.5, se muestra el patrón de difracción para la muestra de 2 horas tiempo de residencia, donde se observa la presencia del calcio en forma de carbonatos. La presencia de los componentes detectados por FRX, se observa nuevamente en el análisis de difracción de rayos X, en la tabla 2.8 muestra las especies encontradas mediante el software Panalytical, donde se corroboró la presencia del Calcio, mayor componente inorgánico en forma de calcita, calcita sintética, y la presencia de carbón amorfo a un tiempo de residencia de 2 horas.

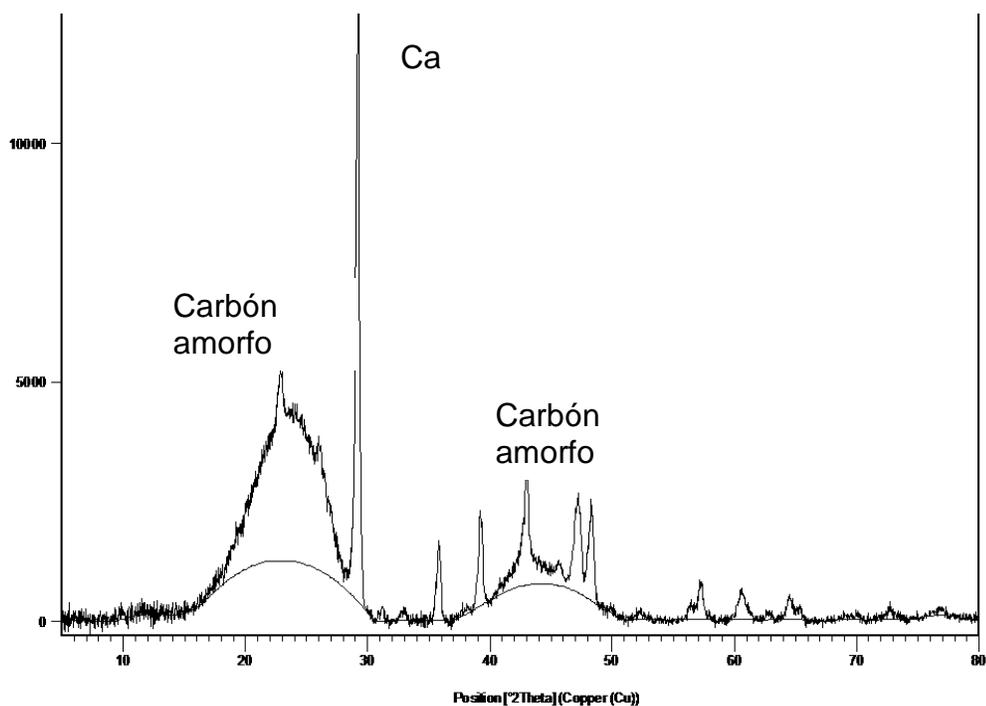


Figura 2.5. Patrón de Difracción correspondiente a un tiempo de residencia de 2 horas.

Las especies encontradas corroboran los datos obtenidos por difracción de rayos x. Se observa un grado amorfo del 48% de la muestra, los máximos fueron relacionados con la ecuación de sherrer se obtienen partículas de tamaño nanométrico pero son atribuidas a compuestos de calcio.

Tabla 2.6. Especies presentes en la muestra de 2 horas tiempo de residencia.

Presencia	Nombre del compuesto	Factor de escala	Formula química
54	Calcita	0.930	Ca (C O ₃)
51	Calcita sin.	0.448	Ca C O ₃

En la Figura 2.6 se muestra el patrón de difracción a un tiempo de residencia de 4 horas, comparado con un patrón de difracción típico de el compuesto de carbón denominado carbón de humo, el cual presenta un grado amorfo similar, donde los picos corresponde a un compuesto de azufre y sodio.

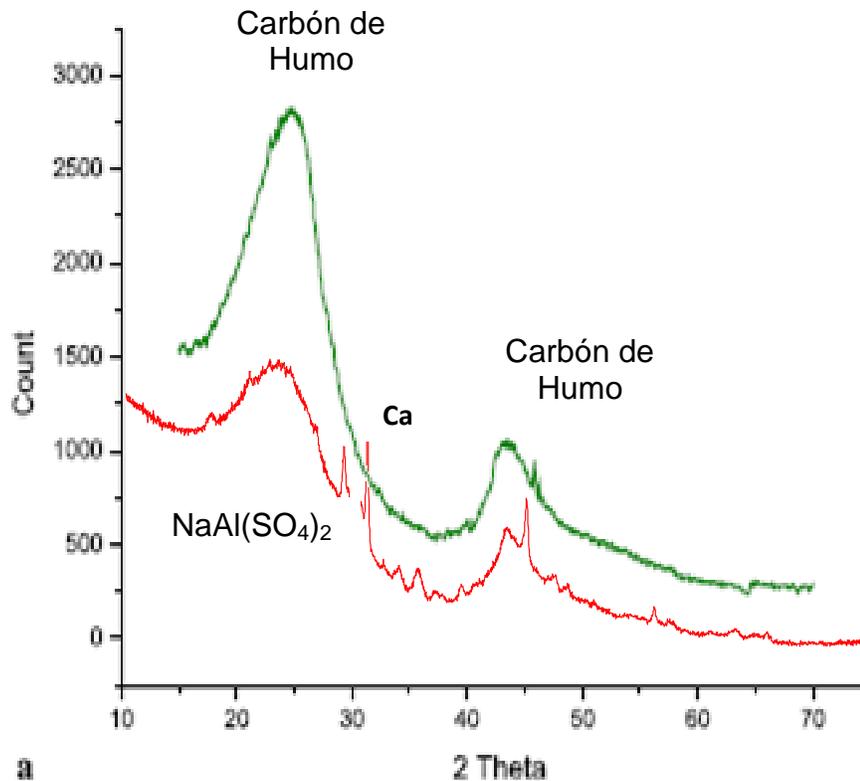


Figura 2.6. Patrón de difracción correspondiente al carbón obtenido de pirólisis con tiempo de residencia de 4 horas. Patrón de difracción carbón negro de humo Adaptado de Dasgupta et al., 2007

La caracterización del carbón de humo es presentada por Dasgupta *et al.*, 2007, doparon el carbón con boro para mejorar las propiedades eléctricas del carbón. El patrón de difracción correspondiente al carbón obtenido de pirólisis con tiempo de residencia de 4 horas, se denota formación de compuestos orgánicos con un aumento en los enlaces C-C, aunque aún tiene una importante

presencia de compuestos inorgánicos, calcio, sodio, y aluminio. Presenta un 34% de materia amorfa en la muestra, atribuida a los componentes mencionados en la tabla 2.7

En la Tabla 2.7 se mencionan los compuestos con composición cristalina presentes en el carbón de 4 horas de tiempo de residencia.

Tabla 2.7. Presencia de compuestos detectados por DR al carbón de 4h.

Presencia	Nombre del compuesto	Factor de escala	Fórmula química
39	Sulfato sodio aluminio	1.214	$\text{Na Al (S O}_4)_2$
54	Calcita	0.930	$\text{Ca (CO}_3)_2$

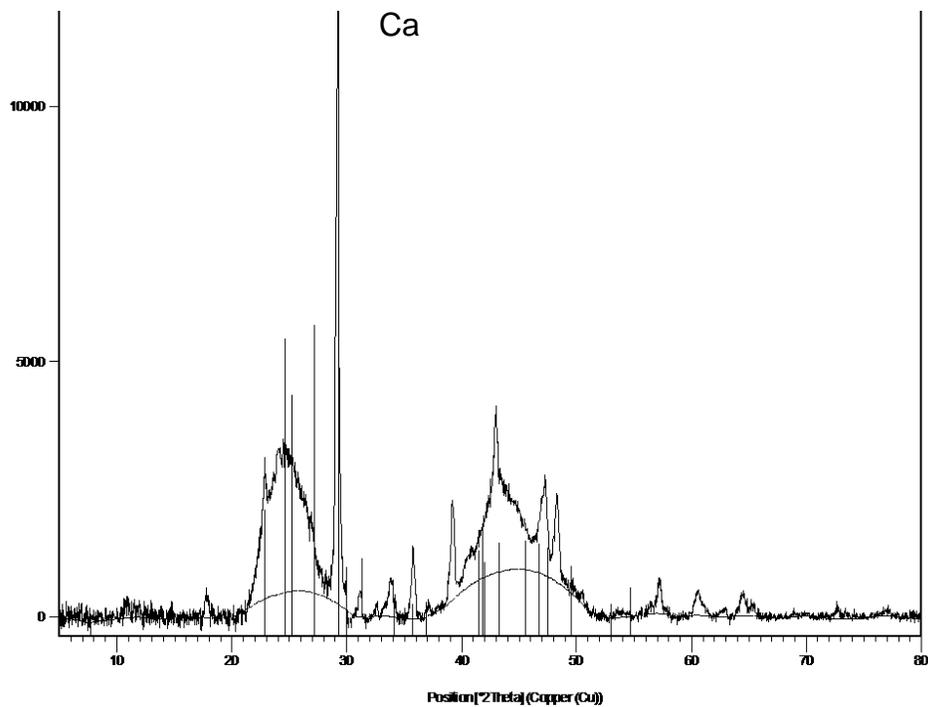


Figura 2.7. Patrón de difracción correspondiente a una muestra de 6 horas tiempo de residencia.

A un tiempo de 6 horas de residencia se intensifica la señal de compuestos orgánicos, se encuentran partículas más grandes en relación con las micrografías SEM. El porcentaje de material amorfo que presenta la muestra de 6 horas tiempo de residencia es de 49.4%, se incrementa con respecto al anterior, posiblemente por la descomposición de los componentes cristalinos formados a 4 horas de tiempo de residencia

Tabla 2.8. Presencia de los componentes detectados por DRX.

Presencia	Nombre del compuesto	Factor de escala	Fórmula química
20	Sulfato hidrogeno de potasio	0.450	$K_5 H_3 (S O_4)_4$
21	p-hidroxiacetanilido, paracetamol	0.217	$C_8 H_9 N O_2$

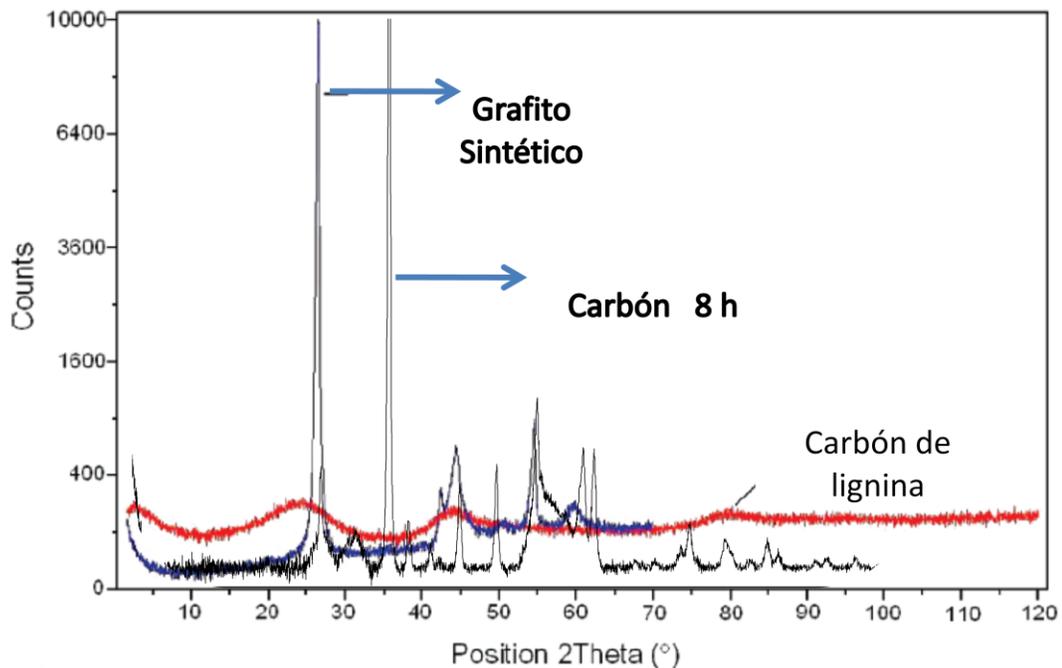


Figura 2.8. Patrón de difracción correspondiente a la muestra de 8 horas tiempo de residencia. Grafito sintético y carbón de lignina adaptados de Bourke *et al.*, 2007.

Espectro correspondiente a un tiempo de residencia de 8 horas, empieza a generarse evidencia de la formación de grafito al compararlo con el patrón de difracción que presenta Bourke *et al*, 2007, para el grafito sintético y para el carbón de lignina. Presenta un 57.6 % de material cristalino y un 42.4% de materia amorfa.

Tabla 2.9. Fases identificadas en el carbón de 8 horas tiempo de residencia.

Presencia	Nombre del compuesto	Factor de escala	Fórmula química
44	Calcita	0.960	Ca C O ₃
21	Fosfato de calcio	0.098	Ca P
17	Grafito-2H	0.053	C

2.5.4. Espectroscopia infrarroja (IR)

Con el objetivo particular de corroborar la formación de enlaces C-C, se realizó un estudio de espectroscopía infrarroja para cada muestra y así evidenciar que se están generando productos con enlaces C-C en la Figura 2.9 se muestran los espectros de los carbonos de 2, 4 y 6 hrs de operación encontramos una similitud en la composición principalmente enlaces C=C, y enlaces medios de C-H y N-O. En la Tabla 2.10 se registran las bandas y el tipo de grupo funcional que está presente en la muestra, principalmente denota la formación de alcanos y aromáticos, disminuyendo los picos de C-H a un tiempo de 6 horas de residencia y disminuyendo a este tiempo de residencia los enlaces O-H.

Tabla 2.10.Registro de bandas resultado del espectro infrarrojo.

Picos	Tensión	Flexión	Enlace	Tipo
3673	3650-3590 (v)	-	O-H	Alcoholes sin puente de H
3012	3100-3000 (d)	656 (v)	C-H	Aromáticos
2861-2937	2960-2850 (f)	1456-1360 (f)	C-H	Alcanos
2254-2134	2260-2100	-	C≡C	Alquinos
1016-1056	-	1000-1675 (f)	C-H	Alquenos

Tipos de enlaces, (v), variables, (d) débiles, (f) Fuertes.

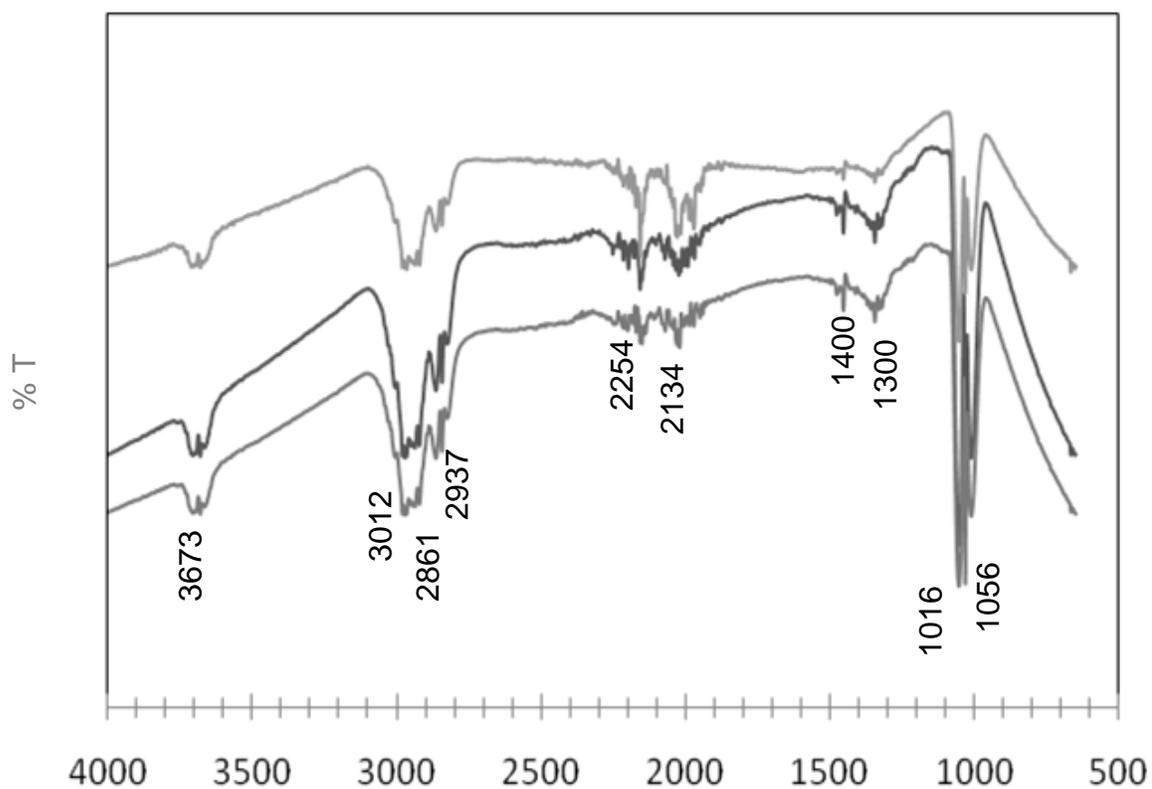


Figura 2.9. Espectro infrarrojo a 2, 4 y 6 horas tiempo de residencia

A mayor temperatura se muestra el pico a 2254 mayor conformación de alquinos incrementándose a 6 horas tiempo de residencia. En la Figura 2.10 se muestra una comparación entre la biomasa cáscara de nuez sin tratamiento y el producto carbón a 8 horas de tiempo de residencia. La cáscara de nuez sin tratamiento muestra grupos funcionales O-H , CH y C-O principalmente estos se muestran en la Tabla 2.1 en donde se observa una disminución de los grupos funcionales a un tiempo de residencia de 8 horas, dejando un producto sólido con un espectro similar al que se reporta para carbón activado por Dasgupta *et al.*, 2007.

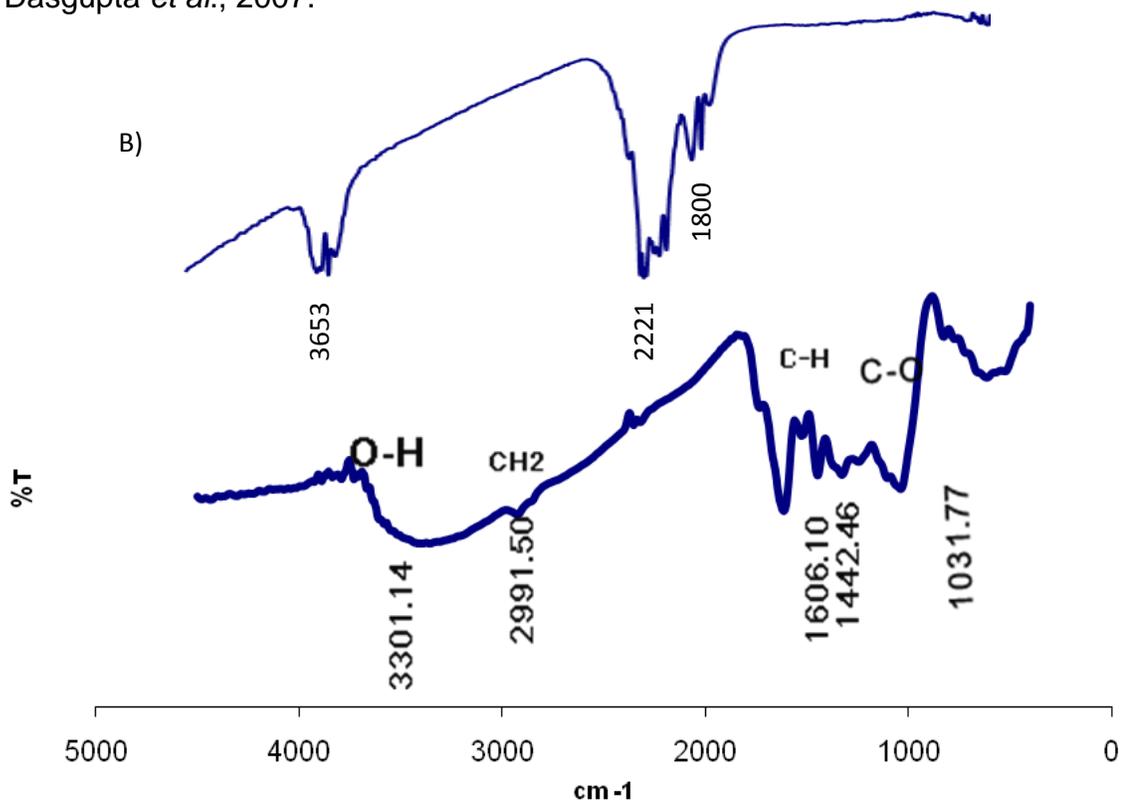


Figura 2.10. A) Espectro IR de carbón de cáscara de nuez a sin tratamiento. Comparado con B) Espectro IR a 8 h de tiempo de residencia.

Los análisis de FTIR, que se muestran en la tabla 2.11 y 2.12 exponen que a 2, 4 y 6 horas de residencia, existen enlaces medios de C-H, mientras que el espectro FTIR de la muestra de 8 horas de residencia muestra enlaces C≡C. Para la búsqueda de material grafitizable, debe existir una mayor presencia de enlaces dobles C=C, la presencia de enlaces triples de carbono, podría dificultar la formación de carbón grafitico, a menos que se suministren los medios requeridos para romper esos enlaces y favorecer la formación de grafito a partir del proceso de pirólisis de biomasa.

Tabla 2.11.Registro de bandas resultado del espectro infrarrojo Cáscara de nuez sin tratamiento

No. De onda Cm ⁻¹	3301.14	2991.5	1606.1	1442.46	1317.13	1031.77
Enlace	O-H	CH ₃ -CH ₂	C-H	C-H	C-H	C-O

Tabla 2.12.Registro de bandas resultado del espectro infrarrojo a 8 horas

Picos	Tensión	Enlace	Tipo
3653	3650-3590 (v)	O-H	Alcoholes sin puente de H
2221- 2153	2260-2100	C≡C	Alquinos
1800	1850-1740	C=O	Anhidros

2.5.5. Fisisorción de Nitrógeno Método BET.

Para las muestras de 2, 4, 6, y 8 horas de tiempo de residencia se determinó el área superficial, encontrando como se muestra en la tabla 2.13 un incremento en el área superficial con respecto al tiempo de residencia, lo cual concuerda con la eliminación de material volátil con respecto al incremento del tiempo de residencia. Similares a los reportados por Wang *et al.*, 2008.

Tabla 2.13. Área superficial del carbón a diferentes tiempos de residencia por el método BET

Proceso	Tiempo de residencia	Muestra	Área superficial (m²/g)	Referencia
Pirólisis	2 h	Carbón cáscara de nuez	205.8	Presente trabajo
Pirólisis	4 h	Carbón cáscara de nuez	212.5	Presente trabajo
Pirólisis	6 h	Carbón cáscara de nuez	282.0	Presente trabajo
Pirólisis	8 h	Carbón cáscara de nuez	371.6	Presente trabajo
Pirólisis asistido por microondas	5-10 min	Carbón de Madera	350.95	Wang <i>et al.</i> , 2008
Pirólisis asistido por microondas	5-10 min	Carbón de Algodón	431.29	Wang <i>et al.</i> , 2008
Pirólisis asistido por microondas	5-10 min	Carbón de Papel filtro	293.19	Wang <i>et al.</i> , 2008

2.5.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido, Figura 2.11, se muestra una imagen del carbón de 4 horas de tiempo de residencia, se observaron partículas del orden de $1.2 \mu\text{m}$ y unas de tamaño nanométrico, $400 - 100 \text{ nm}$, los puntos que se observan tienen un tamaño del orden de $40 - 20 \text{ nm}$.

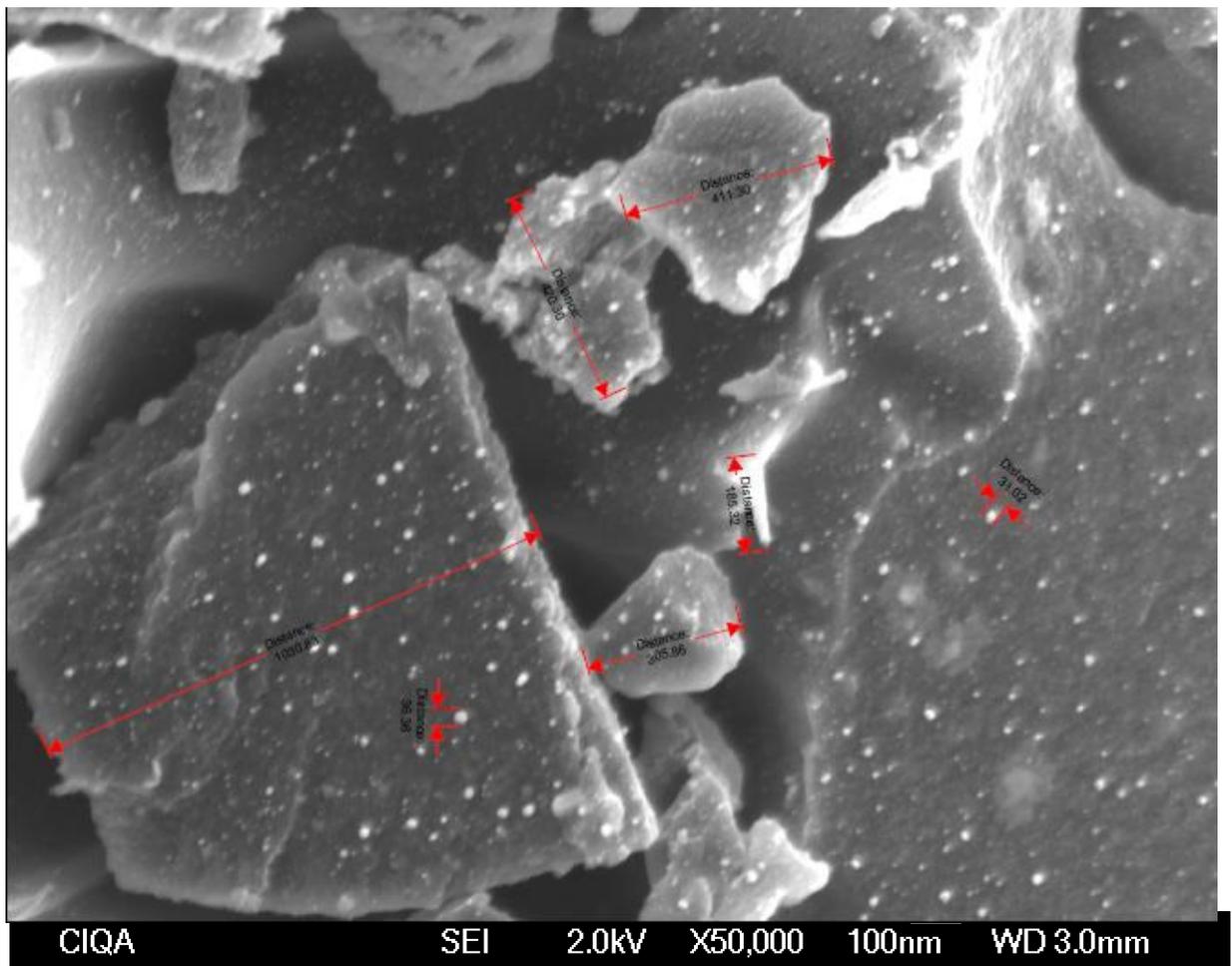


Figura 2.11. Imagen de la muestra de 2 horas tiempo de residencia.

La Figura 2.12 muestra una imagen de la muestra de 6 horas de residencia, muestra la formación de cúmulos grandes de material con un ancho aproximado de 200 nm. Se observan otras partículas adheridas del orden de 20 a 80 nm.

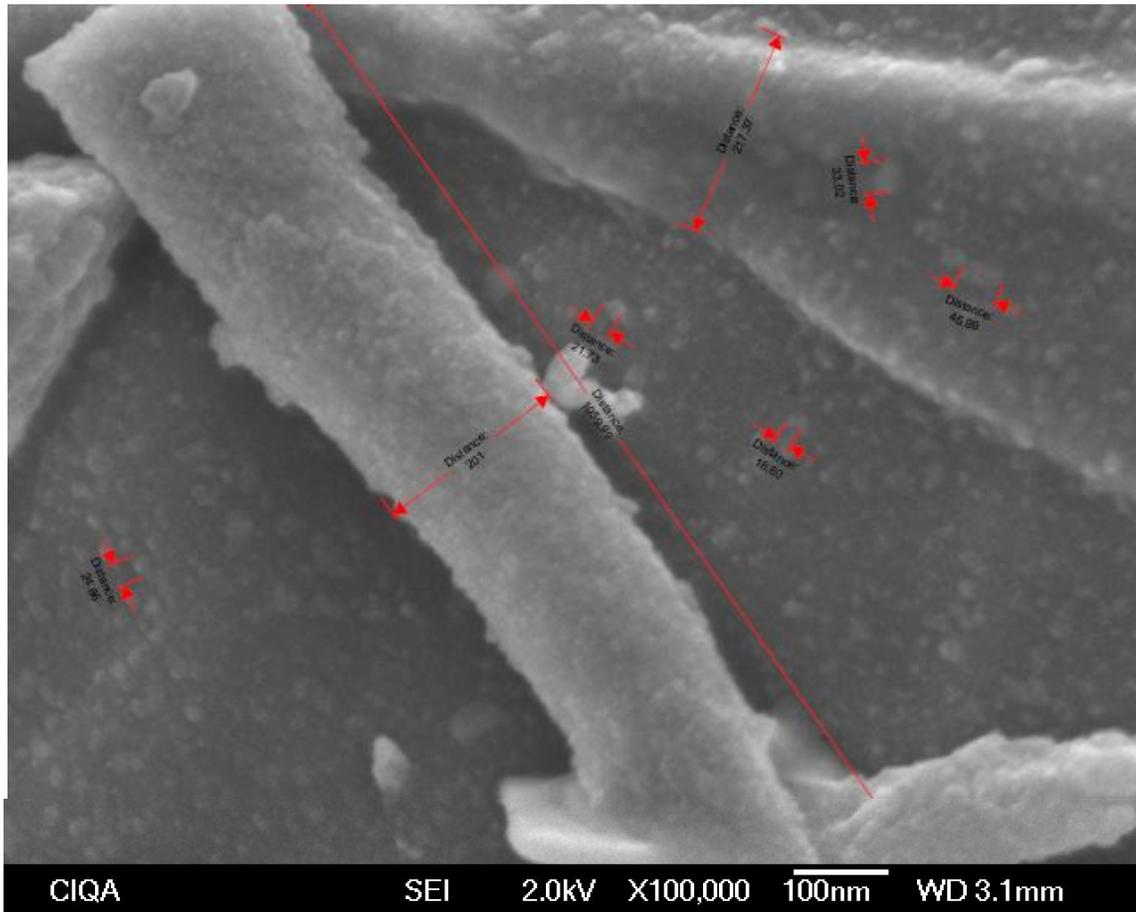


Figura 2.12. Micrografía muestra de 6 horas tiempo de residencia.

La Figura 2.13 presenta una imagen de la exploración de la muestra a 8 horas de tiempo de residencia donde se observa la formación de estructuras esféricas, que en la superficie alojan partículas más pequeñas, y se conectan dando lugar a formaciones tipo macrofibras puesto que su tamaño oscila entre las 5 y 3 μm .

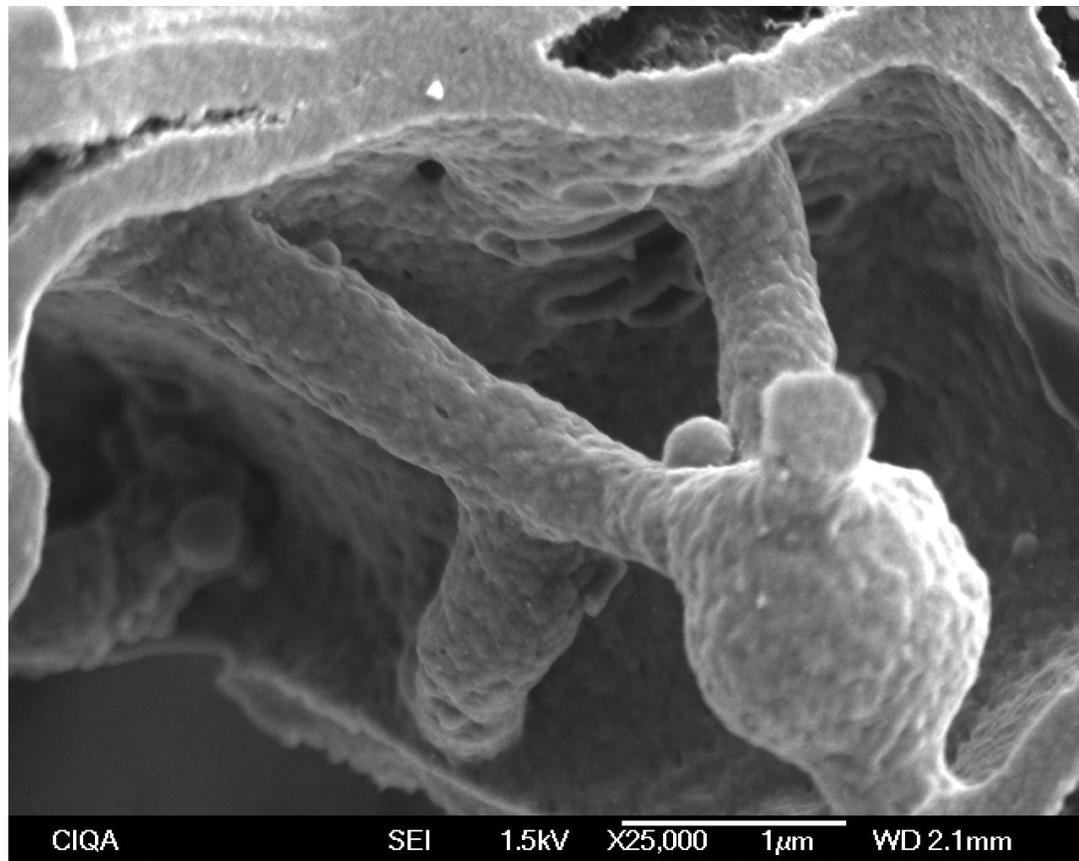


Figura 2.13. Imagen SEM de la muestra a 8 horas tiempo de residencia.

La morfología de la primera carbonización depende de la misma estructura de la muestra, posteriormente se va modificando, se establece la posibilidad de acuerdo al incremento de tiempo de residencia, esto pudiera permitir la formación de algún tipo de estructura más definida.

Sin embargo se requiere realizar experimentos incrementando el tiempo de residencia para observar el comportamiento del carbón por el proceso de pirólisis y averiguar si este proceso al modificar los parámetros, permite generar carbón grafítico, fibras de carbón o algún material empleado para la formación de nanopartículas de carbón.

2.6 CONCLUSIONES

Se modificaron las características del carbón producto de la pirólisis de biomasa cáscara de nuez. . El balance de materia para el proceso de 0.75 horas se obtuvo un 42.2% en peso de producto sólido, y 57.8% en peso entre líquido y gas, a 2 horas se obtuvo un 31.6% en peso de carbón, 43.5% en peso de líquido y 24.9% en peso de gas no condensable. En el proceso de 4 horas tiempo de residencia el producto carbón fue de 31.75% en peso, 47.95% de líquido y 20.3% en peso de gas no condensable, la muestra de 6 horas tiempo de residencia generó un 28.3% en peso de carbón, 51.5% en peso de líquido y 20.2% en peso de gas no condensable. Para la muestra a 8 horas se obtuvo un 26.75 % en peso de carbón, 57.4 % en peso de líquido y 15.85% en peso de gas no condensable. Al incrementar el tiempo de residencia y se logró una eliminación de mayor material volátil, esto determinado mediante el análisis de termogravimetría, realizada a los carbonos, el carbón de 8 horas de tiempo de residencia solo presenta 2.17% de materia volátil.

El carbón de 4 horas mostró compatibilidad de patrón de difracción con el carbón negro de humo reportado por Dasgupta *et al.*, 2007.

Se encontró una mejor calidad de carbono a 8 hrs, mostrando una DRX con picos próximos a la fase de carbón grafito al comparar con grafito sintético.

El patrón de difracción de rayos x, presenta un incremento en la cristalinidad con respecto al tiempo de residencia, comparando el patrón de DRX con una muestra de grafito sintético, se observa que presenta un pico característico entre theta 20 y 30.

Es evidente la formación de grafito en la muestra de 8 horas mediante DRX, estos resultados permiten considerar al carbón de cascara de nuez con características potenciales para la generación de carbón grafitable

En la observación de SEM se observó la formación de fibras tamaño micras, posiblemente de carbón con componentes inorgánicos como Ca.

Se recomienda investigar si se incrementa la cantidad de grafito generado incrementando el tiempo de residencia o bien realizando procesos de pirólisis seriados.

2.7 REFERENCIAS

- Antal, M. J.; et al. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 39, 4024-4031, 2000.
- Bourke J., Manley M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., Antal M. J., Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 18, 2007.
- Dasgupta K., Barat P., Sarkar A., Mukherjee P., Sathiyamoorthy D., Stored energy release behaviour of disordered carbon, *Appl. Phys. A* , 87, 721-726, 2007.
- Demirbas Effect of initial moisture content on the yield of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 71, 803-815, 2004.
- Demirbas, Effect of initial moisture content on the yield of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 71, 803-815, 1996.
- Elliott, J. A.; Hanna, S.; Elliott, A. M. S.; Cooley, G. E. *Polymer*, 42, 2251, 2001.
- González J. F., Ramiro A., González-García C. M., Gañán J., Encinar J. M., Sabio E., Rubiales J.; Pyrolysis of Almond Shells, Energy Applications of Fractions; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003, 2005.
- González J. F., Ramiro A., González-García C. M., Gañán J., Encinar J. M., Sabio E., Rubiales J.; Pyrolysis of Almond Shells, Energy Applications of Fractions; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003, 2005.
- Malik A. , Sinhg L., Singh I.; Utilization of Biomass as engine fuel; *Journal of Scientific & Industrial Research*; 68, 887 -890; 2009
- Manurungd R., Weverb D. A. Z. , Wildschutb J., Venderboscha R.H., Hidayat H. ,van Dam J.E.G. , Leijenhorst E.J. , Broekhuisa A.A., Heeres H.J. , Valorisation of *Jatropha curcas* L. plant parts: Nut shell conversion to fast pyrolysis oil , food and bioproducts processing 8 7 , 187–196, 2009.

- Miranda R.C.; Guevara K.V.; Sosa C.A.; Rodríguez M.E., Obtención de Bio-combustible mediante pirólisis de Cáscara de Nuez Pecanera (*Carya Illinoensis*),35-40, 2009.
- Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, 848, 2006.
- Roh S. A., Son S. R., Kim S. D., Lee J.W., Lee K.Y.; Steam gasification characteristics of a pine-nut shell in a thermobalance and a fluidized bed reactor; *Key Engineering Materials*, 211-279, 637-643, 2005.
- Sricharoenchaikul V., Pechyen C., Atong D., Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas L.*) Waste, 2008
- Tam S. M., Antal, Jr. M. J., Jakab E., Várhegyi G., Activated Carbon from Macadamia Nut Shell by Air Oxidation in Boiling Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2), 578–588. 2001.
- Tonbul Y., PYROLYSIS OF PISTACHIO SHELL AS A BIOMASS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 , 641–647, 2008.
- Tsamba,A.J, W.yanh. W. Blasiak and M.A. Wójtowicz Cashew Nut Shell Pyrolysis: Individual Gas Evolution Rates and Yields. *Energy & Fuels*, 21, 2357-2362, 2007.
- Wang C., Ma D., Bao X., Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation; *J. Phys. Chem. C* ;112, 17596–17602, 2008.
- Yuan W., Liu J. , Christiansen S., Kim D.H., Gosele U., Steinhart M., Nanopatterned Carbon Films with Engineered Morphology by Direct Carbonization of UV-Stabilized Block Copolymer Films; *Nano Lett.*, 8 (11), 3993-3997,2008.
- Yoshida C., Okabe K., Yao T., Shiraishi N., Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol-formaldehyde resin; *Journal of Material Science*; 40, 335– 339,2005

CAPÍTULO 3

3. OBTENCION DE CARBÓN DE BIOMASA MEDIANTE PROCESOS SERIADOS DE PIRÓLISIS

3.1 RESUMEN

La Biomasa está compuesta principalmente por carbono, recientemente se le ha prestado atención por esta propiedad con la finalidad de producir materiales carbonosos, funcionales, desde el punto de vista económico y ambiental; el presente estudio tiene como objetivo estudiar el carbón obtenido a partir del proceso de pirólisis de biomasa, modificando la estructura original de la biomasa mediante métodos termoquímicos. La materia prima de estudio es el carbón de biomasa de la pirólisis de cáscara de nuez a 8 horas de tiempo de residencia cáscara de nuez, por las características del carbón mencionadas en el capítulo anterior. El proceso de pirólisis por procesos seriados, se lleva a cabo tras 30 experimentos en atmosfera de He, a un flujo de 100 ml/min de temperatura ambiente a 850°C. En esta fase se logró una concentración de 66.76% de carbón.

Palabras clave: *Grafito., Biomasa., Carbón.*

3.2 INTRODUCCION

En los procesos de pirólisis de biomasa cascará de nuez se encontró que a un tiempo de residencia de 8 horas se tenía presencia de formación de grafito.

En la búsqueda de materiales de carbón estructurados, se plantea la posibilidad de incrementar la tendencia del carbón pirolítico hacia la formación de una estructura grafitica. Esto se logra a través de la degradación térmica de los precursores; carbonización (200-300°C, endotérmica) y rearreglo de capas tipo grafeno (300-600°C, exotérmica) (Matos, 2010).

La búsqueda de estos materiales que logren un arreglo tipo grafito, ha motivado la presente investigación en relación a los productos de biomasa sometidos a una temperatura superior a los 600°C buscando un arreglo específico.

En consecuencia, como ha sido sugerido (Matos et al., 2004a), a temperaturas superiores a los 300°C la estructura topológica una matriz rica en carbono comienza un proceso de reordenamiento o rearreglo de sus capas de carbono aun muy caóticas en capas paralelas o laminares del tipo grafeno.

En otras palabras, en este intervalo la matriz enriquecida en átomos de carbono tiende a adoptar la estructura topológica termodinámicamente más estable, que correspondería a una estructura del tipo grafito.

El presente trabajo tiene como objetivo la preparación de carbón grafitizable sintetizado a partir del proceso de pirólisis de biomasa utilizando la biomasa cáscara de nuez pecanera por procesos seriados desde temperatura ambiente hasta 750°C.

3.3 ANTECEDENTES

Se han realizado estudios acerca de la generación de carbón activado a partir del sólido generado de los procesos de pirólisis de biomasa, sin embargo existe la posibilidad de formar otro tipo de productos carbonosos de una mayor relevancia. Los principales componentes de la biomasa, Hemicelulosa, Celulosa y Lignina, juegan un papel importante en la producción del biocarbón.

La biomasa como la madera, y algodón son compositos naturales de una gran variedad de polímeros orgánicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) ricos en carbón los cuales se utilizan para adquirir una estructura porosa en transformación pseudomorfica de un polímero orgánico a carbón (Wang *et al.*, 2008).

Stresov *et al.*, 2009, realizaron procesos de pirólisis de biomásas, como aserrín de madera, cáscara de nuez de macadamia y maderas de pino y eucalipto, Stresov *et al.* mencionan que a una mayor temperatura y tasa de calentamiento, se obtiene una menor fracción de carbón en general, pero este presenta la característica que predomina en los materiales lingnocelulósicos, mencionada también por Bourke, (2006).

Wang *et al.*, 2008, reporta un método para sintetizar nanoestructuras de carbón gráficas con altas áreas superficiales por el método de pirólisis asistida por microondas, utilizando Fe, un conductor de polímero y un compuesto de biomasa.

Shafizadeh *et al.*, 1968 observó que en el proceso de pirólisis de materiales celulósicos, al incrementar la temperatura, los hidrógenos se liberaban a una

temperatura entre 370 y 850°C, dando lugar a un acercamiento entre unidades aromáticas, y generando estructuras aromáticas con enlaces tipo entrecruzamiento (cross linked). Este tipo de enlaces según Franklin (1951), afectan negativamente la formación de estructuras gráficas.

Wang et al., 2008, generaron grafito poroso mediante el proceso de irradiación por micro-ondas, partiendo de celulosa pura, reportando que la degradación de la misma ocurre en los primeros 40 seg de prueba.

Bourke menciona la formación de dos principales fracciones estructurales, la primera grafenos y estructuras aromáticas amorfas. H, O, P y S, se encuentran incorporados con los anillos aromáticos en forma de heteroátomos (Bourke et al, 2007).

Sricharoenchaikul, trabajó con la pirólisis de nuez *Jatropha curcas* L. a 400 – 800°C, logrando la síntesis de carbón activado.

Gherghel et al., 2002, relacionaron el proceso de pirólisis y la formación de estructuras gráficas.

Gutaman y Furtula, 2008 se sintetizaron grafito tomando como fuente Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Gutaman y Furtula en un primer paso obtuvieron polifenilos, los cuales en un segundo paso fueron tratados con un agente oxidante $FeCl_3$ transformándolos a grafenos.

Mullén, 2000, sintetizó grafito de la misma manera que Gutaman y Furtula solo que el grafito que sintetizó, fue partiendo de componentes primarios que permitieran la incorporación de grupos metoxi lo que propicio que este grafito fuese soluble y con ello se contribuyó a lograr un manejo del material más simple.

Hata *et al.*, en el 2005, estudiaron la síntesis de carbón gráfico partiendo de madera, cedro japonés, el proceso se dividió en dos etapas, 1) Pretratamiento térmico de la biomasa a 500°C, en un horno de atmosfera inerte, etapa 2) mediante la aplicación del método de pulso eléctrico y utilizando partículas de alúmina como catalizador. Hata *et al.*, 2005, sintetizaron grafito a una temperatura de 2200 °C.

Ajayan, 1999, especificó que cuando el número de carbono esta en proporción a unos cientos, la estructura formada por carbonos, corresponderá a cadenas lineales, anillos y fullerenos cerrados, al formar un plano hexagonal se estará logrando la formación de grafito u hojas de grafito denominadas grafenos (Ajayan 1999).

El mecanismo de formación de las formas gráficas se le atribuye a la presencia de un compuesto de Fe, ya que su presencia según Jourdain *et al.*, 2002 es el intermediario entre la transformación de carbón amorfo a grafito, lo cual ha sido corroborado por Pérez *et al.*, 2003 y Schaper *et al.*, 2004.

El presente estudio tiene como objetivo obtener carbón con estructura similar a la del grafito a partir del proceso de pirólisis de biomasa.

3.4 METODOLOGÍA

Con el objetivo de obtener carbón grafitizable a partir de pirólisis de biomasa, cáscara de nuez, se siguieron las siguientes rutas de proceso, 1) El proceso de pirólisis en 30 repeticiones.

3.4.1. Materiales

- 1) El material empleado para este proceso, fue el carbón de la pirólisis de biomasa a 8 horas tiempo de residencia, de la biomasa de cáscara de nuez pecanera, proveniente de una industria del noroeste del país. Se utilizó helio, como gas acarreador (ultra alta pureza, Praxair). Se coloca en trozos de tamaño de 1 a 2 cm, sin empleo de catalizador.

3.4.2. Proceso de Pirólisis por repeticiones

El proceso de pirólisis fue realizado con un sistema que consiste en:

- 1.- Horno eléctrico 220V, con controlador de temperatura PID.
- 2.- Reactor, de acero inoxidable con capacidad de 2.048 lts con termopar.
- 3.- A la salida del reactor se colocó una bolsa con una válvula para captar los gases no condensables.

Procedimiento:

- 2) Se pesa el reactor y se introducen 50 g de muestra de carbón, producto del proceso de pirólisis de 8 horas de tiempo de residencia.
- 3) Se establece el flujo del gas acarreador, en 60 ml/min y ajusta el set-point del horno a 700°C.
- 4) La biomasa utilizada, cáscara de nuez, para el proceso de 30 repeticiones, La biomasa es sometida al proceso de pirólisis, utilizando helio como gas de arrastre, la temperatura inicial del proceso es de 25 °C (Temp. Ambiente) hasta 700 °C. Se mantiene la isotérmicamente hasta alcanzar un tiempo de residencia de 2 horas.
- 5) Se registra la temperatura inicial, y se va monitoreando con respecto al tiempo, llevando un registro por minuto de la temperatura del horno y temperatura del reactor.
- 6) Posteriormente en continuo flujo de He, se enfría el carbón hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este proceso se repite 30 veces, proceso de pirólisis y enfriamiento.
- 7) Durante el proceso de pirólisis, se extrajo una muestra a 5 repeticiones, reanudando las repeticiones utilizando las mismas condiciones de operación. Se tomo muestra a 15 repeticiones nuevamente y al final de los experimentos.

3.4.3. Caracterización de muestra

3.4.3.1 Análisis elemental

EL análisis elemental permite conocer el porcentaje de C, H, N y O (por diferencia). Se realizó un análisis elemental, para determinar la composición del carbón a diferentes tiempos de residencia con el equipo de Análisis Elemental CHONS de Perkin Elmer Analyzer (2400), Autobalanza (AD-4), Perkin Elmer. Como material de calibración se utiliza la cistina, la temperatura de combustión fue de 900°C y la temperatura de reducción fue de 500°C con un flujo de gas acarreador de Argón.

3.4.3.2 Determinación de elementos presentes DRX y FRX

Por medio de los patrones de difracción, se revelan varias propiedades importantes del material. Se utilizó un difractómetro de rayos X, Marca Panalytical, Modelo Xpert^{PR}, obteniendo un porcentaje de transmitancia con respecto al ángulo 2 theta.

Mediante fluorescencia de rayos X, utilizando el método semicuantitativo (de superficie), se realiza un barrido para identificar los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un equipo, método de polvo 12µm, con He atmosférico.

3.5 RESULTADOS

EL objetivo es sintetizar carbón tipo grafito en una primera etapa partiendo del proceso de pirólisis por repeticiones (30 experimentos). En la segunda etapa mediante el Proceso de pirólisis combinado con la técnica de depositación química de vapor.

3.5.1. Balance de Materia

El balance de materia se presenta en la Tabla 3.1, los resultados muestran el porcentaje generado de producto sólido y el porcentaje de componentes volátiles, se muestreó a 5 y 15 repeticiones para evaluar el grado de degradación de la muestra, se obtuvo un 63.3 % de la muestra inicial.

Tabla 3.1 Balance de materia a 5, 15 y 30 repeticiones del proceso de pirólisis.

Carbón pirolítico por procesos seriados	Peso final peso (gramos)	Sólido % peso	Volátiles % Peso
5	37.7	87.07	12.93
15	36.6	84.53	15.47
30	27.53	63.58	36.42

3.5.2. Análisis elemental

Se analizó la cantidad de carbón a 5, 15 y 30 repeticiones, al finalizar las 30 repeticiones se obtuvo un porcentaje en peso de carbón de 72 %. En la tabla 3.2 se observa un incremento en el porcentaje en peso de hidrógeno, este comportamiento, evidencia el posible rompimiento de enlaces débiles de carbón.

Tabla 3.2. Análisis de C, H para las muestras a 5, 15 y 30 repeticiones.

Carbón pirolítico por proceso serial	% en peso				
	C	H	N	S	O ^a
5	80.44	1.86	0.15	0.17	17.38
15	76.82	2.33	0.08	0.32	20.45
30	72	2.65	0.07	0.22	25.06

^a *calculado por diferencia.*

No se observa una modificación en los enlaces C-H tras los 30 procesos de pirólisis puesto que el porcentaje en peso de H aparenta ir en aumento cuando en realidad se está manteniendo si se observa la tendencia de los demás elementos. Por otra parte el azufre si sufre una pequeña disminución tras los 30 procesos, el incremento en oxígeno puede ser el efecto de componentes inorgánicos presentes en la muestra de carbón que no pasan a formar parte de la materia volátil y que se esperaría se manifestarán en los demás estudios realizados como difracción de rayos X y microscopía electrónica.

3.5.3. Difracción de rayos X

Se realizó un análisis de difracción de rayos X, obteniendo un patrón de una muestra con menos grado de materia amorfa. Se encontró fases de CaO_3 , grafito en una proporción menor. Lo cual se ve reflejado en la figura 3.2.

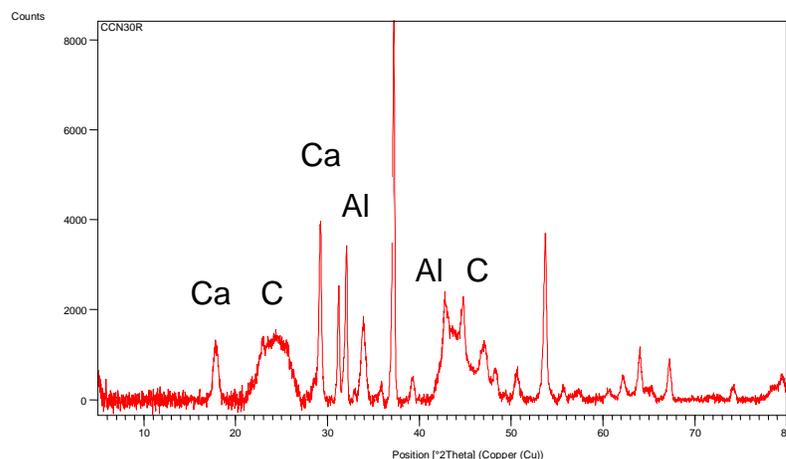
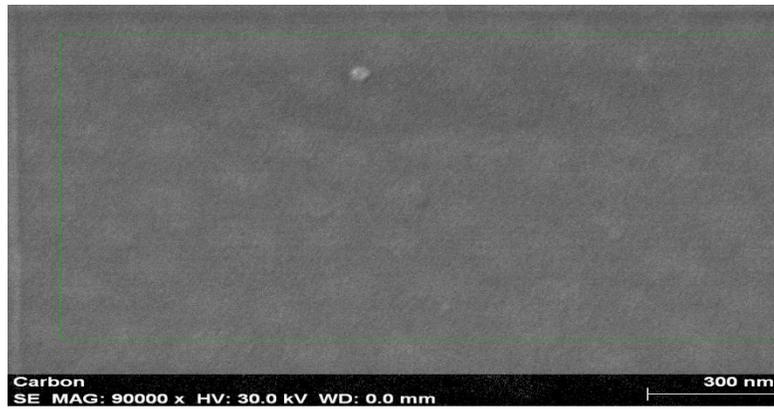


Figura 3.1. Patrón de difracción de la muestra a 30 repeticiones.

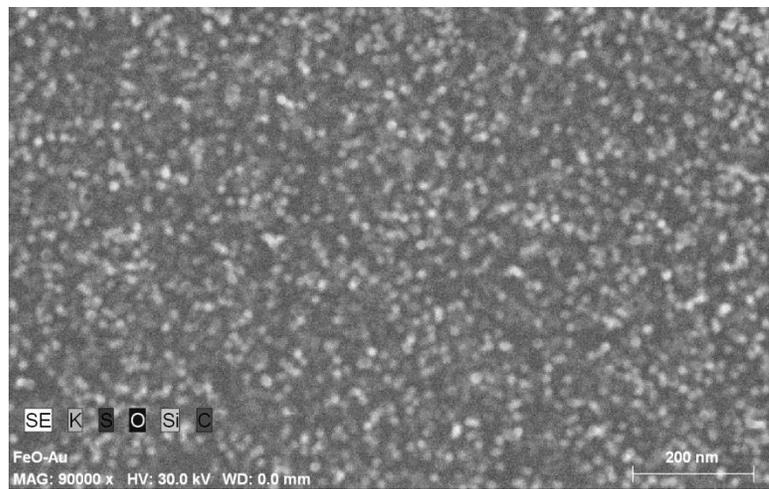
3.5.4. Microscopia Electrónica de Barrido. (MEB)

Se realizó la caracterización del material por transmisión electrónica, mediante análisis elemental (EDS), de la muestra, en la figura 3.3 se encontró presencia de otros elementos inorgánicos, K, O, Si, S, distribuidos como se observa en el inciso A, B, C, D y E, esto se denomina un mapeo elemental, lo cual puede indicar si la muestra es homogénea o presenta sitios de elemento común, De acuerdo a la tabla 2-8 la muestra contiene un 66% de Carbón.

A)



B)



C)

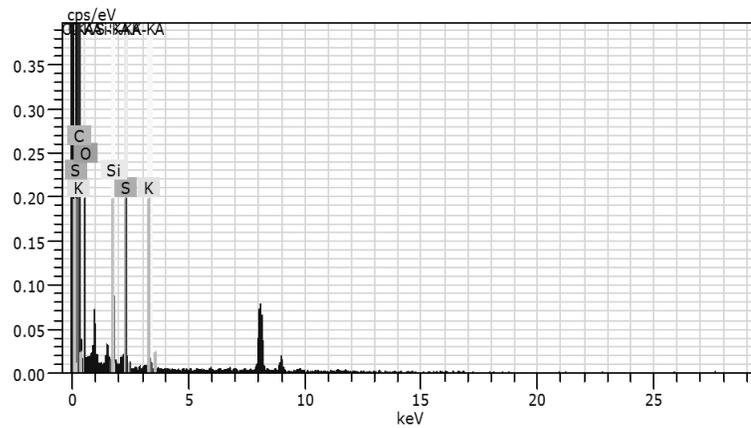


Figura 3.2 Muestra de carbón de 30 repeticiones, A) Micrografía, B) Análisis elemental, C) Mapeo general por elemento encontrado.

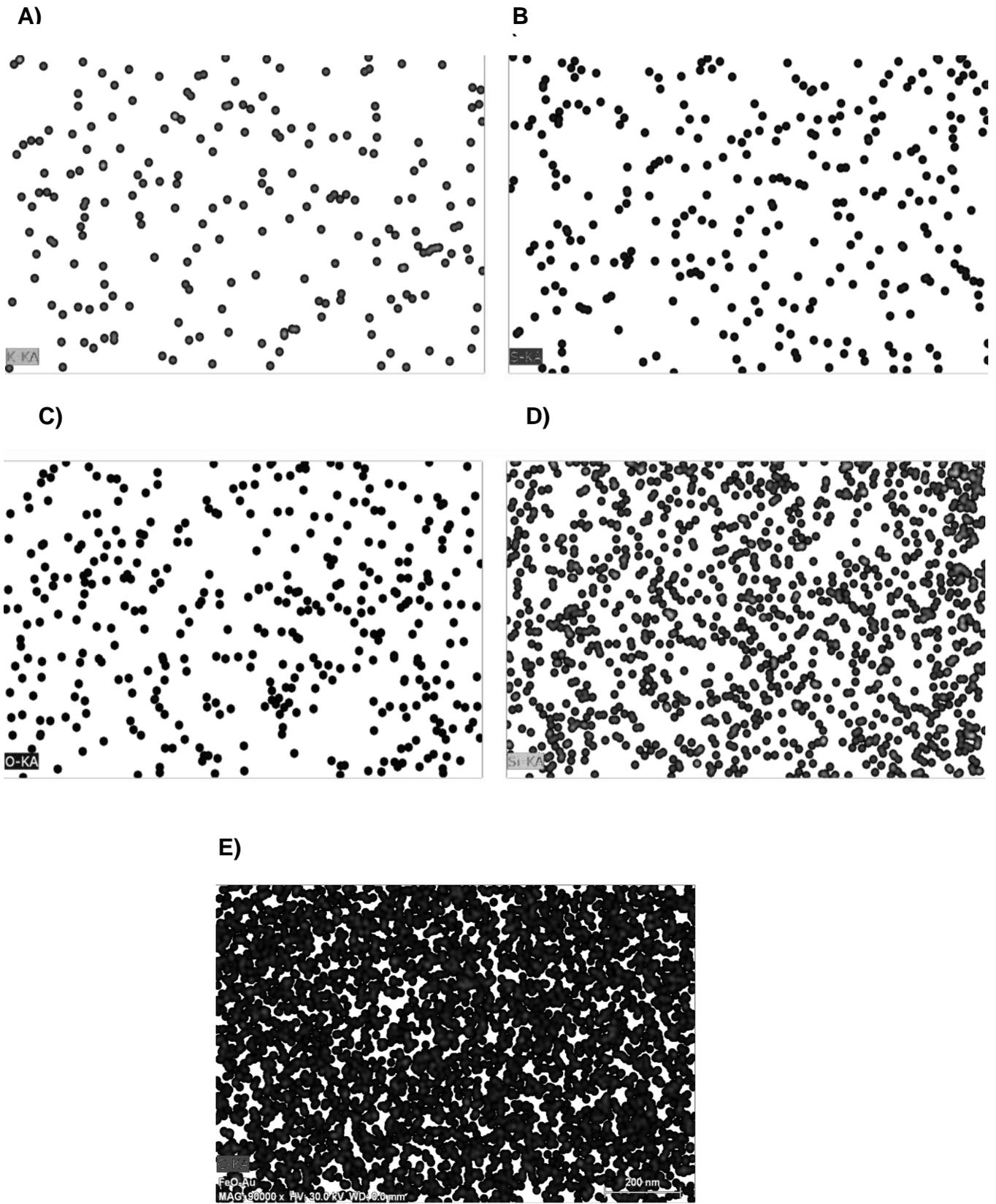


Figura 3.3. Mapeo elemental A) K, B) S, C) O, D) Si, E) C. Image size: 1093 x 684, Mag: 90000x, HV: 0.0kV

En el mapeo de la muestra se observa una homogeneidad en la distribución de los elementos inorgánicos, la relación entre los elementos y la temperatura a la que fueron sometidos por los 30 experimentos.

La tabla 3.3 muestra los resultados del análisis elemental (EDS), se presta atención al contenido atómico, teniendo el contenido normal.

Tabla 3.3. EDS muestra de carbón a 30 repeticiones

Especie	un. C [peso. %]	norm. [peso. %]	C Atom. [at. %]
O	29.71	29.71	36.59
C	66.76	66.76	61.73
Si	1.84	1.84	0.97
S	0.84	0.84	0.39
K	0.85	0.85	0.32
Total	100	100	100

3.6 CONCLUSIONES

Se observó una pérdida de materia de 36% tras los 30 procesos de pirólisis. La cantidad de carbón elemental se redujo al 72 % en peso, por análisis elemental, del total de la muestra. En el análisis de DRX se observaron picos débiles en rangos del grafito,(26 theta) y se presenta evidencia de especies inorgánicas. Mediante Análisis elemental (EDS) y mapeo de la muestra después de los 30 procesos de pirólisis, se encontró una composición de carbón de 66.76 % en la muestra final. Obtención de un material nanométrico, con presencia de inorgánicos (K, S, Si), se encontraron partículas en un rango de 500 nm a 3 μm compuestas por carbón y componentes inorgánicos.

Se esperaba la formación de enlaces correspondientes a C-C; sin embargo este proceso originó la búsqueda de material grafitable por otros métodos, puesto que aunque si se encontraba presencia de grafito, la cantidad de compuestos inorgánicos altera la posible formación de grafito o de otra estructura. Se recomienda utilizar una fuente externa de carbono, así el proceso que se llevará a cabo es un proceso de auto ensamblaje de nanopartículas de carbón. Se recomienda eliminar o disminuir la presencia de componentes inorgánicos mediante un lavado de la muestra.

3.7 REFERENCIAS

- Ajayan P.M., Nanotubes from Carbon, Chemicals Reviews, Vol. 99, No. 7, 1787-1799, 1999.
- Bourke J., Manley M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., Antal M. J., Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal, Ind. Eng. Chem. Res, 46, 18, 2007.
- Franklin R. E. , "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons", P. Roy. Soc. London MAht.Phys. 209, 196-218, 1951.
- Gherghel L. ; Kubel C. ; Lieser G.; Räder H.J., Pyrolysis in the Mesophase: A Chemist's approach toward Preparing carbon nano-and Microparticles; JACS Articles 2002.
- Gutman I., Furtula B., Graphenes, Aromatic Gigants, Resonance, 2, 730-737, 2008
- Hata T., Imamura Y., Kobayashi E., Yamane K., Kikuchi K., Onion-like graphitic particles observed in wood charcoal. Journal of Wood Science, 46, 89-92, 2000.
- Jourdain V., Kanzow H. , Castignolles M. , Loiseau A., Bernier P., Sequential catalytic growth of carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett. 364, 27-33 , 2002.
- Kang Z., Wang E., Mao B., Su Z., Chen L., Xu L., Obtaining carbon nanotubes from grass, Nanotechnology, 16, 1192, 2006.
- Matos J, Nestares I, Nebreda A.; Influencia De Agentes Químicos En La Preparación De Carbones Activados Microparticulados A Partir De La Madera Algarrobo . Actas In Extenso(Hymenaea Courbaril); XIX Simpósio Iberoamericano De Catálisis. Mérida, México.Pp. 1999-2006, 2004.
- Matos J. Efecto Catalítico De La Composición Química De Biomasa Sobre Los Parámetros Cinéticos Asociados A La Síntesis De Carbón Activado Interciencia, 35, 41-46, 2010.
- Pérez C. J., Nanocristales de semiconductor: estructura electrónica y propiedades ópticas, XII Física Estadística, FisEs'03, 23-25 Octubre, Pamplona Spain, 2003.
- Schaper C. D., Miahnahri A. , Polyvinyl alcohol templates for low cost, high resolution, complex

printing, J. Vac. Sci. Technol. B 22(6), 3323–332, 2002.

Shafizadeh F., Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials. Adv.Carbohydr. Chem. Biochem, 23, 419-474, 1968.

Sricharoenchaikul V., Pechyen C., Atong D., Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste, 2008

Strezov V., Patterson Michael, Evans Tim and Nelson Peter. Fundamental aspects of biomass carbonisation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 79(2007) 91-100.

Wang C., Ma D., Bao X., Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation, J. Phys. Chem.112, 17596–17602, 2008.

CAPÍTULO 4

4. OBTENCION DE NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN MEDIANTE EL PROCESO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA Y DEPOSITACIÓN QUÍMICA DE VAPOR

4.1 RESUMEN

La Biomasa está compuesta principalmente por carbono, recientemente se le ha prestado atención por esta propiedad con la finalidad de producir materiales carbonosos, funcionales, desde el punto de vista económico y ambiental, el presente estudio tiene como objetivo estudiar el proceso de pirólisis seguido del proceso de depositación química de vapor, utilizando el carbón pirolítico como precursor de nanopartículas de carbón. En esta etapa del proyecto se utilizó como materia prima el producto de carbón de pirolisis tomando en cuenta las condiciones de operación obtenidas en el capítulo 2. En la depositación de material se encontró a L₁ carbón en capas al caracterizarlas por TEM, al examinar la muestra en SEM se observaron capas superpuestas de carbón, al realizar un análisis elemental EDS se observó un 98.3% en peso de carbón. A L₂ se generó la depositación de carbón con preformación de nanocebollas con una composición de 100% carbón. A L₃ se obtuvieron nanopartículas de morfología semiesférica que generaron formaciones de nanocinturones de carbón y hierro principalmente. A L₄ se depositaron películas de 6.13% Mg y 93.87% Al.

Palabras clave: *Nanopartículas de carbón., Biomasa., carbón*

4.2 INTRODUCCION

La búsqueda de nuevos materiales carbonosos ha propiciado investigaciones para obtener productos de carbón a un costo menor al que se genera de proceso como ablación laser (Guo *et al.*, 1995), arco eléctrico (Ebbesen, 1997 y Ajyan, 1999) principalmente. El proceso de obtención de nanopartículas de carbón se ha realizado por diversos métodos a partir de compuestos orgánicos que sirven como fuente de carbón, las cuales son principalmente hidrocarburos aromáticos policíclicos a diversas condiciones y por diversos procesos como carbonización hidrotérmica (Hu *et al.*, 2008), pirólisis al vacío (Gherghel *et al.*, 2002).

Entre los diferentes procesos de generación de carbón, se encuentra el proceso de pirólisis de biomasa, el proceso de pirólisis tiene como producto la formación de carbón o biocarbón, al cual le han dado aplicación como carbón activado, en procesos catalíticos, en procesos de adsorción.(Cheng *et al.*, 2008)

En los procesos de pirólisis de biomasa, cáscara de nuez, se encontró que a un tiempo de residencia de 8 horas se tenía presencia de formación de grafito.

Se buscó por procesos de pirólisis seriados, la conformación de mayor presencia de grafito, sin embargo los componentes inorgánicos no permitieron la formación de estructuras gráficas. Evaluando las condiciones reportadas en el capítulo 2. Observamos que a un tiempo de residencia de 0.75h se generaba un carbón con un contenido importante de compuestos de carbón como los reportados por Elliot *et al.*, 2001, en los cuales a la temperatura de operación

reportada el carbón mantiene un alto porcentaje de componentes volátiles entre ellos éteres fenólicos y principalmente Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

En el proceso, propuesto por Gherghel *et al*, 2002, involucra una ciclodeshidrogenación de los precursores oligofenilenos, los cuales se modifican para unir sustitutos alquilo, el proceso se realiza al vacío empleando como sustrato cuarzo. En este proceso, en una primera etapa se calienta a el precursor a 400°C por 72 horas, en la primera etapa forma estructuras de hidrocarburos aromáticos policiclicos (HAP). En la segunda etapa se calienta a 650 o 800°C por 24 horas, en un horno eléctrico formando estructuras gráficas.

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención de nanopartículas de carbón, sintetizadas a partir del proceso de pirólisis de carbón de biomasa cáscara de nuez pecanera, utilizando el carbón con las características de formación de (HAP) a una temperatura de 450°C y su posterior acoplamiento a el proceso de depositación química de vapor.

4.3 ANTECEDENTES

4.3.1 Síntesis de Nanopartículas

Una investigación realizada por Gherghel relaciona el proceso de pirólisis con la preparación de carbón nano y micropartículas, a partir de rutas químicas y térmicas de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), probaron con hexa-peri-hexabenzocoronena, en la primera etapa este precursor fue sometido al proceso de pirólisis en una primera etapa a 400°C.

Y en una segunda etapa a 800°C en la primera etapa la molécula tiende a un ordenamiento de columna con una estructura hexagonal. En la tabla 4.1 se describe la síntesis de diversas nanopartículas de carbón generadas por los procesos propuestos por Gherghel y Hu.

Hu *et al.*, 2008, lograron la síntesis de diversas nanopartículas de carbono e híbridos carbonosos, por el método de carbonización hidrotérmica de biomasa utilizaron chips de rábanos, granos de arroz, piñas de pino, hojas de pino, hojas de roble y cáscara de naranja, estas se calentaron en autoclaves selladas en presencia de ácido cítrico empleando una fuente e iones metálicos como catalizador.

De una manera estricta no se podría considerar nanopartículas a aquellas mayores a 100nm, sin embargo diversos autores manejan como nanopartículas a partículas superiores a esta nomenclatura.

Tabla 4.1. Síntesis de nanopartículas de carbón a partir de diversos precursores.

Proceso	Precursor	Nanopartícula	Dimensiones	Condiciones de operación	Sustrato	Referencia
Pirólisis al vacío	HAP	Microesferas	2µm	800°C	Cuarzo	Gherghel <i>et al.</i> 2002
	HAP	Nanocables	20nm - 200nm	800°C	Cuarzo	Gherghel <i>et al.</i> 2002
	HAP	Nano objetos con geometría cuadrática	100 nm - 1µm	800°C	Cuarzo	Gherghel <i>et al.</i> 2002
	HAP	Microobjetos tipo raiz	400 nm - 1µm	650°C	Mica	Gherghel <i>et al.</i> 2002
Carbonización hidrotérmica	Biomasa	Nanofibras		200°C con ácido cítrico 16 h en autoclave	N.A.	Hu <i>et al.</i> 2008
	Arroz	Nanoesferas	5 µm		N.A.	Hu <i>et al.</i> 2008
	Carbohidratos	Nanofibras	4 µm		N.A.	Hu <i>et al.</i> 2008

Kang *et al.*, 2006, obtuvo nanopartículas de carbono derivados del tratamiento térmico de biomasa, utilizando zacate (3-5 gramos), tomado de un campo, este fue secado, molido y calentado a 250°C por 1 hr en aire con una considerable cantidad de oxígeno (15 ml), después enfría a temperatura ambiente. Inyecta nuevamente oxígeno, el tratamiento térmico (600°C) se repite 50 veces para obtener MPCN, el proceso de limpieza requiere centrifugación, lavado y re-dispersión, en agua y alcohol.

Kang explica la formación de nanopartículas de carbón, primeramente se efectúa la pérdida de agua, que absorbe la celulosa y por la que se elimina de la forma β hidroxil-celulosa, de manera simultánea el oxígeno favorece las reacciones pirolíticas las cuales forman estructura tubulares y realiza la formación del doble enlace C=C, carbono – carbono.

La compleja química del sistema C-O-H, ayuda en la formación de la síntesis de carbón nano- estructurado

El presente estudio tiene como objetivo generar nanopartículas de carbón a partir del biomasa acoplado a un proceso que permita construcción de nanopartículas partiendo de una generación de componentes orgánicos en fase gaseosa por el proceso de pirólisis de cáscara de nuez, acoplado a un procesos de depositación de material nanométrico en sustrato, conocido como depositación química de vapor (DQV).

4.4 METODOLOGÍA

Con el objetivo de obtener carbón grafitizable a partir de pirólisis de biomasa, cáscara de nuez, proceso de pirólisis incorporando el proceso de depositación química de vapor.

4.4.1. Materiales

Se utilizó cáscara de nuez pecanera, proveniente de una industria del noreste del país. Se empleó como gas acarreador helio (ultra alta pureza, Praxair). Se emplearon 4 celdas de cuarzo diferentes las cuales se ubicaron a diferentes longitudes.

4.4.2. Proceso de Pirólisis con Depositación química de Vapor.

Proceso de Pirólisis con Depositación química de Vapor emplea dos hornos eléctricos y dos reactores de acero inoxidable, se colocaron 4 celdas de cuarzo a L_1 , L_2 , L_3 y L_4 .

La celda de cuarzo se utilizó como sustrato para la depositación de partículas de carbón es comúnmente utilizado para la depositación de nanopartículas de carbón. La figura 4.2 muestra un esquema del equipo utilizado para la síntesis de nanopartículas de carbón.

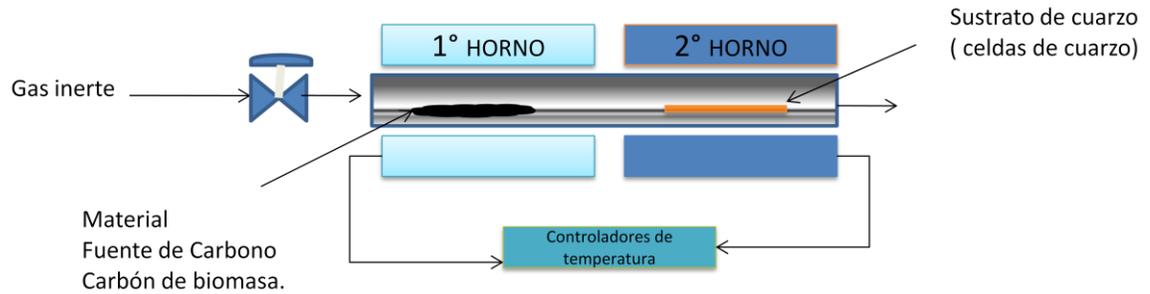


Figura 4.1. Esquema del proceso de pirólisis y deposición química de vapor.

Procedimiento:

- 1) Se pesan los reactores y se introducen 50 g de muestra de carbón, producto de la elección de condiciones del capítulo 2.
- 2) Se registra el peso del reactor con la biomasa. Y se colocan 4 celdas de cuarzo a diferentes longitudes. Se mide y se establece el flujo del gas acarreador, en 60 ml/min.
- 3) Se conectan dos termopares al sistema de control de cada horno, se ajusta el set-point del horno 1 a 900°C.
- 4) Se inicia la pirólisis en el horno 1 y el horno 2 se calienta y enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente para lograr la deposición del vapor.
- 5) Se registra la temperatura inicial, y se va monitoreando con respecto al tiempo, llevando un registro por minuto de la temperatura de cada horno y temperatura de cada reactor.
- 6) Posteriormente en continuo flujo de He, se enfría el carbón hasta alcanzar la temperatura ambiente.

4.5 RESULTADOS

4.5.1. Proceso de Pirólisis y Deposición de Vapor

El primer proceso al que se sometió la biomasa fue al proceso de pirólisis a las condiciones de 0.75 h tiempo de residencia, el segundo proceso fue nuevamente un proceso de pirólisis acoplado a deposición de vapor. La figura 4.3 muestra un análisis elemental por TEM. Las imágenes de muestras de carbón en capas estas fueron tomadas por Microscopía de transmisión electrónica, el análisis elemental muestra un 98 % de carbón. Como se observa en la tabla 4.2 y en la figura 4.2.

Tabla 4.2. Análisis elemental de la muestra depositada en la celda.

Especie	un. C [peso.%]	C Atom. [at.%]
C	97.7	98.3
O	2.3	1.7
Total	100	100

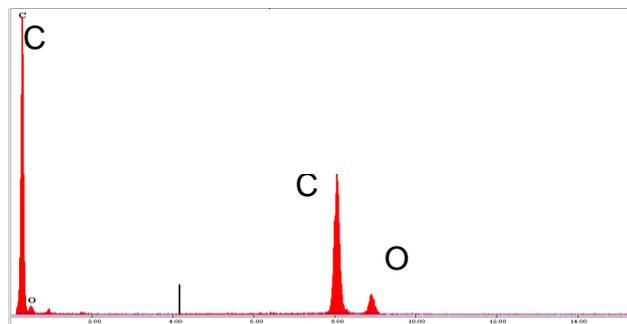


Figura 4.2. Análisis elemental por TEM

Al corroborar que se trataba de una muestra con carbón se obtuvieron las siguientes imágenes TEM Figura 4.3 y 4.4, donde se observan capas sobrepuestas de carbón según el análisis elemental tabla 4.2. La presencia de oxígeno en la muestra puede ayudar a las posibles aplicaciones de este material, ya que una muestra con O favorece la conductividad eléctrica del carbón.

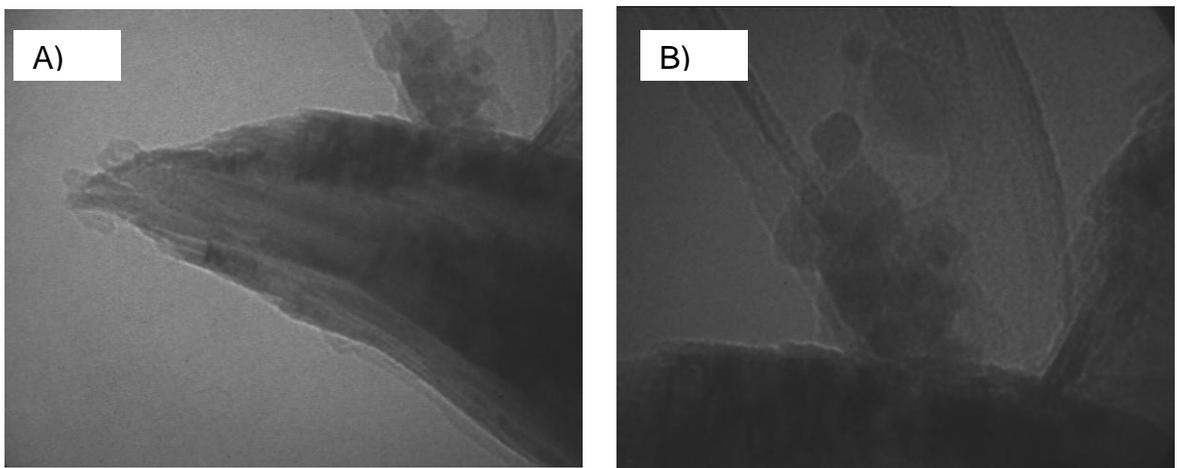


Figura 4.3 Micrografías de Trasmisión electrónica, A)Zona 1, Capas de carbón, Magnificación 27500X, B)Magnificación de A, 238 nm

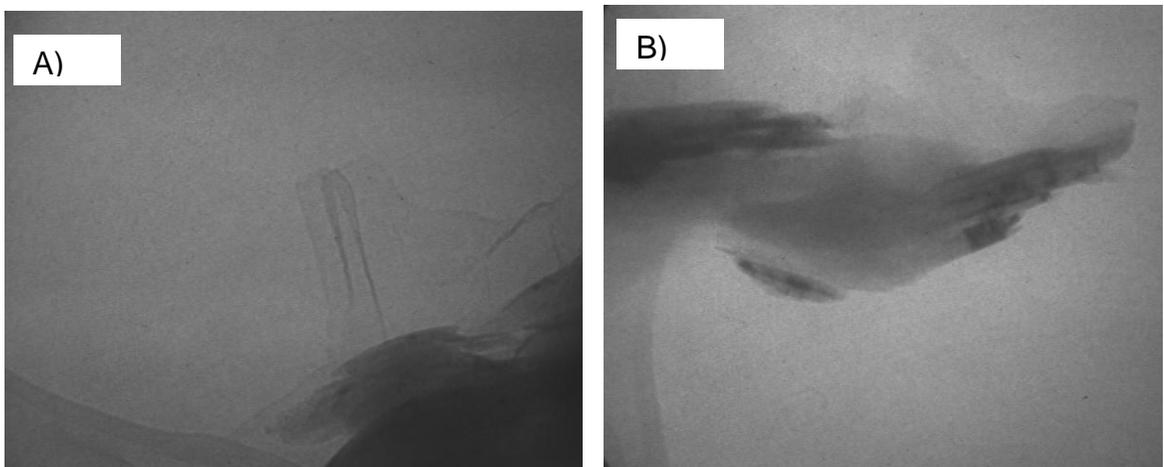


Figura 4.4 Micrografías de Trasmisión electrónica,, A) Zona 2, Capas de Carbón a magnificación 11500 X, B) Zona 3, Magnificación 90 nm.

La figura 4.3 y 4.4 muestra la formación de capas, observadas mediante microscopía de transmisión electrónica. Se observaron las muestras en microscopía electrónica de barrido donde se aprecia la superposición de capas de carbón al realizar un corte transversal de la muestra como se muestra en la Figura 4.5 y Figura 4.6.

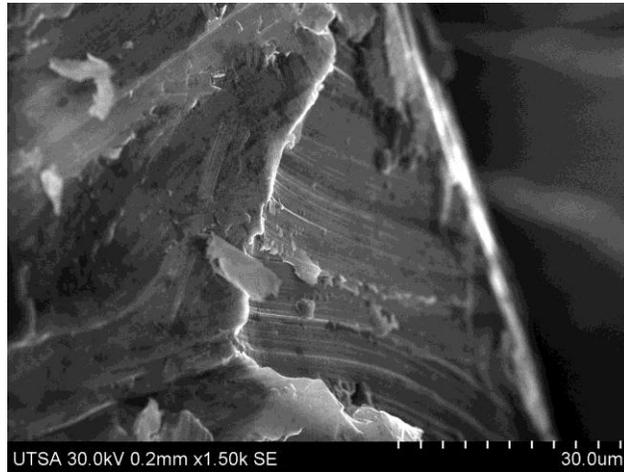


Figura 4.5 Corte transversal de la muestra se observan líneas, deposición en capas de carbón.

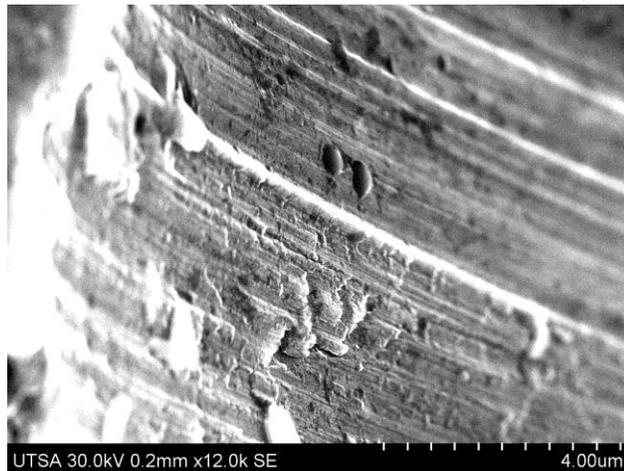


Figura 4.6. Acercamiento de la figura anterior, deposición en capas de carbón.

Se analizó una segunda celda ubicada a L_2 , encontrando una preformación de nanoesferas, se evaluó la homogeneidad de la muestra, tomando microscopías de varias zonas, a diversos aumentos ver figura, 4.6- 4.8. En la figura 4.7 a), se generan nanopartículas de diámetro en un rango de 30 -60 nm, con un 43.33 nm, de tamaño promedio. La figura 4.7 b), presenta un rango de 24-40 nm de diámetro de partícula, y un tamaño promedio de 31 nm.

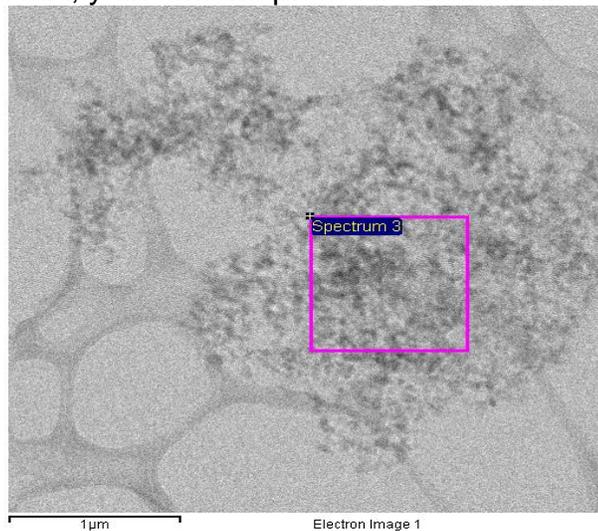


Figura 4.7. Micrografía de material depositado en una segunda celda de cuarzo.

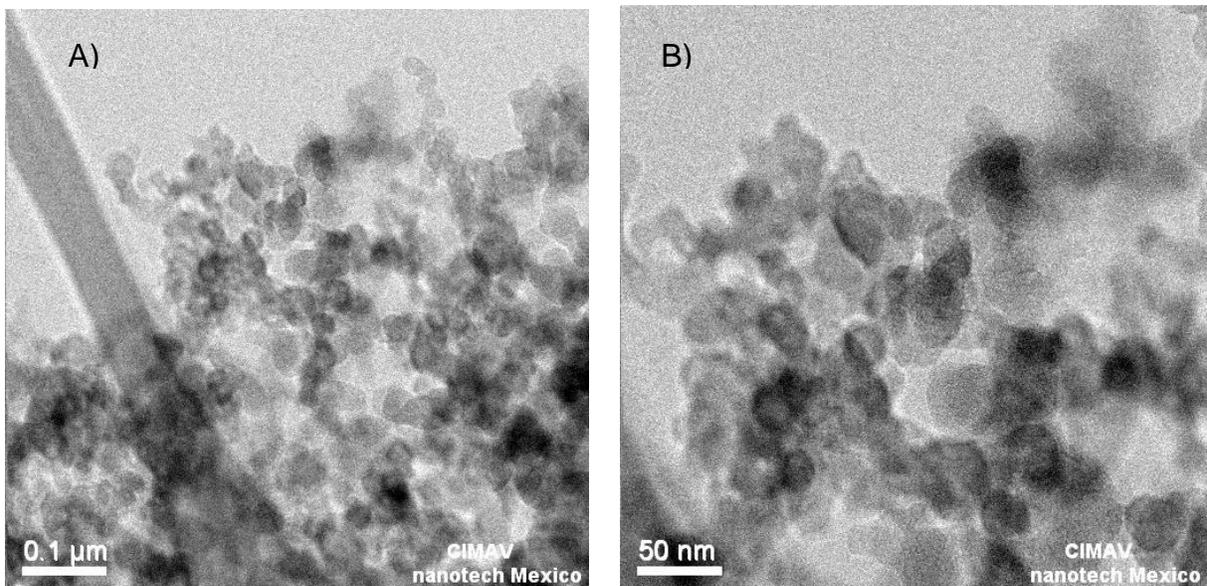


Figura 4.8. Micrografía de material depositado en una segunda celda de cuarzo, nano esferas

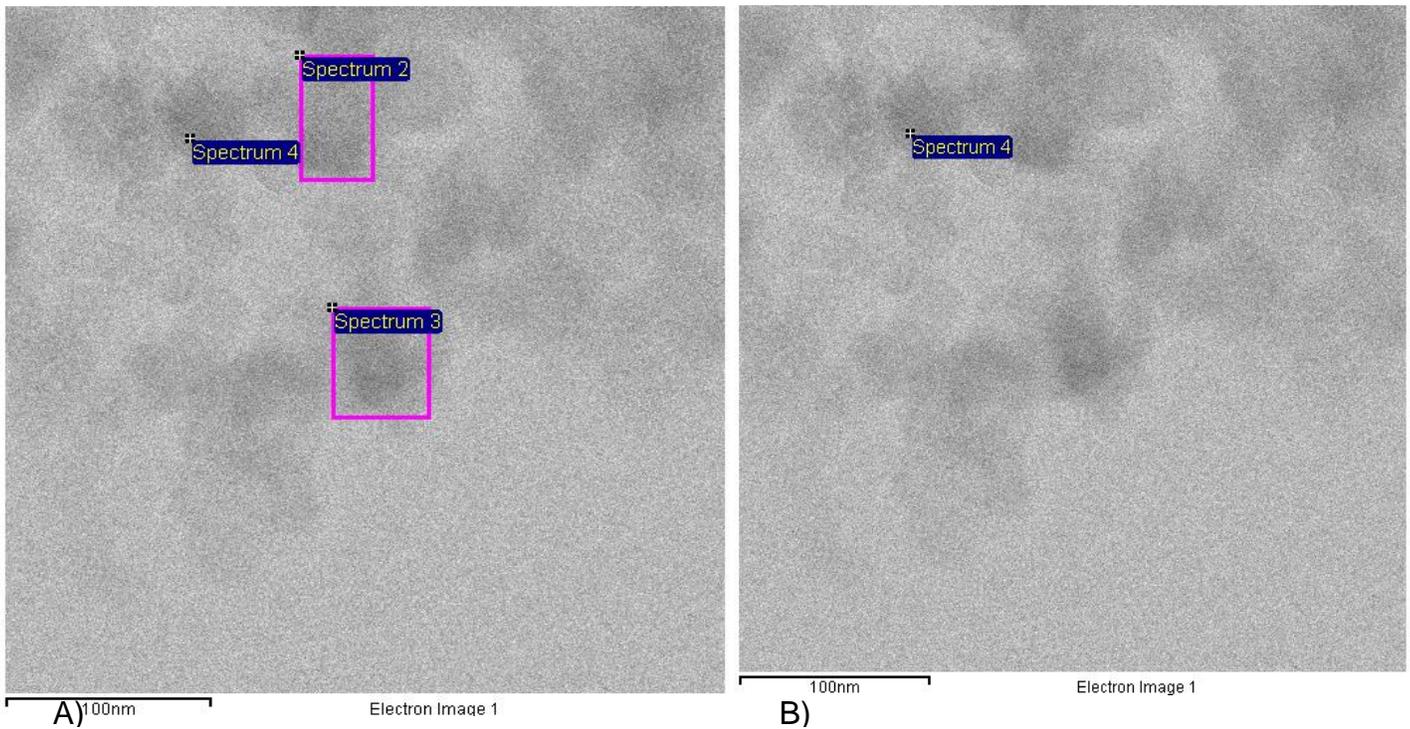


Figura 4.9. Micrografía de material depositado en una segunda celda de cuarzo, nano esferas análisis elemental de las zonas denominadas spectrum.

Se observaron varias zonas para corroborar la composición y la presencia de estas nanopartículas, se realizaron en estas zonas, análisis elemental EDS, encontrando una composición de 100% de carbón y solo una zona donde existía una mezcla entre C-O, el oxígeno como se observa en la tabla 4.3, corresponde al 10% de la zona analizada.

Tabla 4.3. Especies correspondientes a la composición de los espectros de la fig. 4.8

Espectro	C	O	Total
Espectro 2	100	0	100
Espectro 3	89.93	10.07	100
Espectro 4	100	0	100

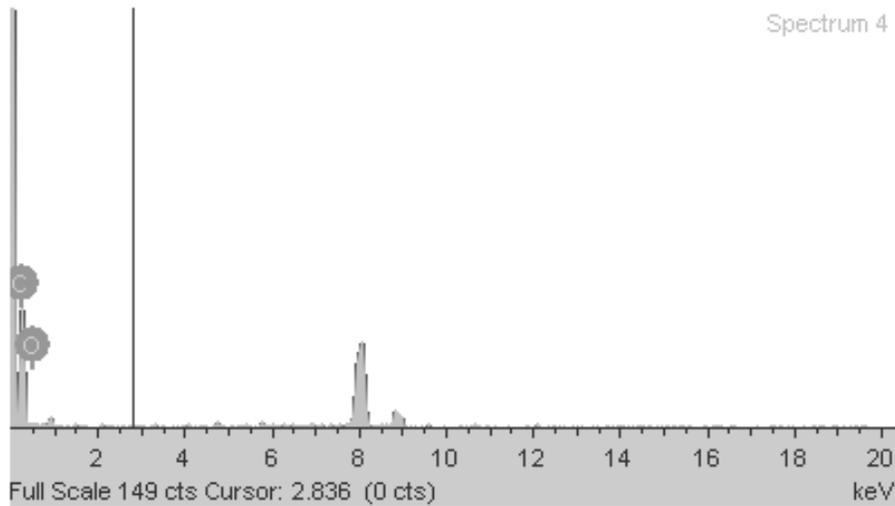


Figura 4.10. Tabla de especies del espectro 4.

En la figura 4.9 se muestra el espectro EDS que presenta la zona analizada, correspondiente a un 100% de carbón.

Se observó en varias zonas la formación de nanopartículas con preformación de nanocebollas o multifullerenos, de un tamaño de 20- 60 nm, para que estas puedan tomar una forma completa, se requiere más tiempo de residencia o un poco más de temperatura (> 1200°C) ver figura 4.10.

Tabla 4.4. Especies correspondientes a la composición de los espectros de la fig. 4.9

Elemento	Peso%	Atómico%
C	100.00	100.00
O	0.00	0.00
Total	100.00	100

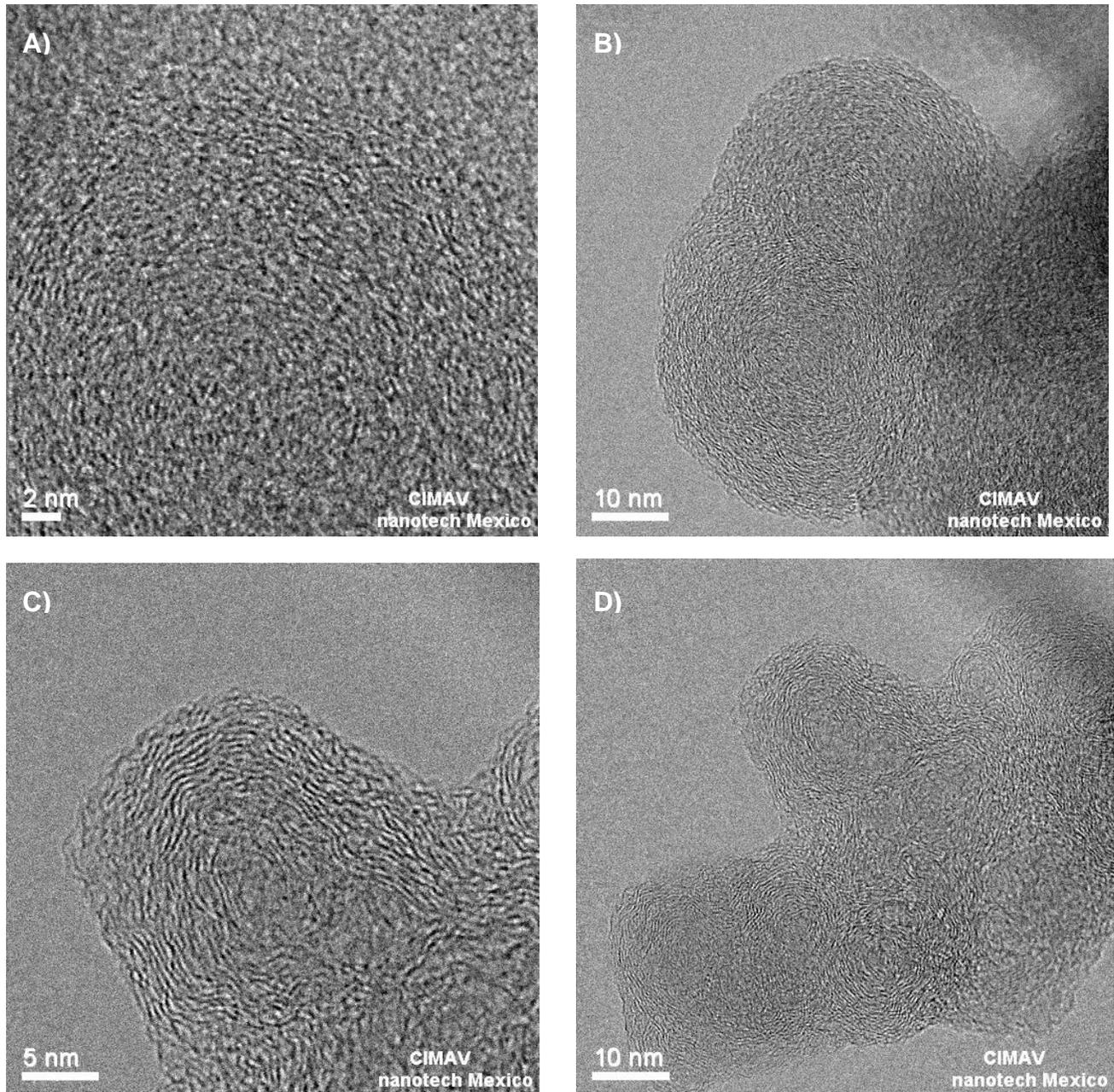


Figura 4.11 Micrografías de Trasmisión electrónica, A) Magnificación se observan líneas de grafito con tendencia esférica, B) Separación de 2 nanocebollas , C) formación de una nanocebolla de 20nm, D) Conglomerado de precursores a multifullerenos.

Se realizaron mediciones de distancias interplanares a la figura 4.10 C), obteniendo 4.4 Å, de distancia interplanar correspondiente a

Para la caracterización de los materiales depositados en las celdas de cuarzo, se observaron al microscopio SEM, Jeol SEM-850, encontrando una vasta formación de nanopartículas de morfología semiesférica, en sinterizados que daban lugar a la formación de conexiones nanométricas denominadas nanocinturones. En la figura 4.11 se observan las nanopartículas depositadas en forma semiesférica formando entre partícula y partícula otras estructuras tipo nanocinturón todas estas encontradas a L₃.

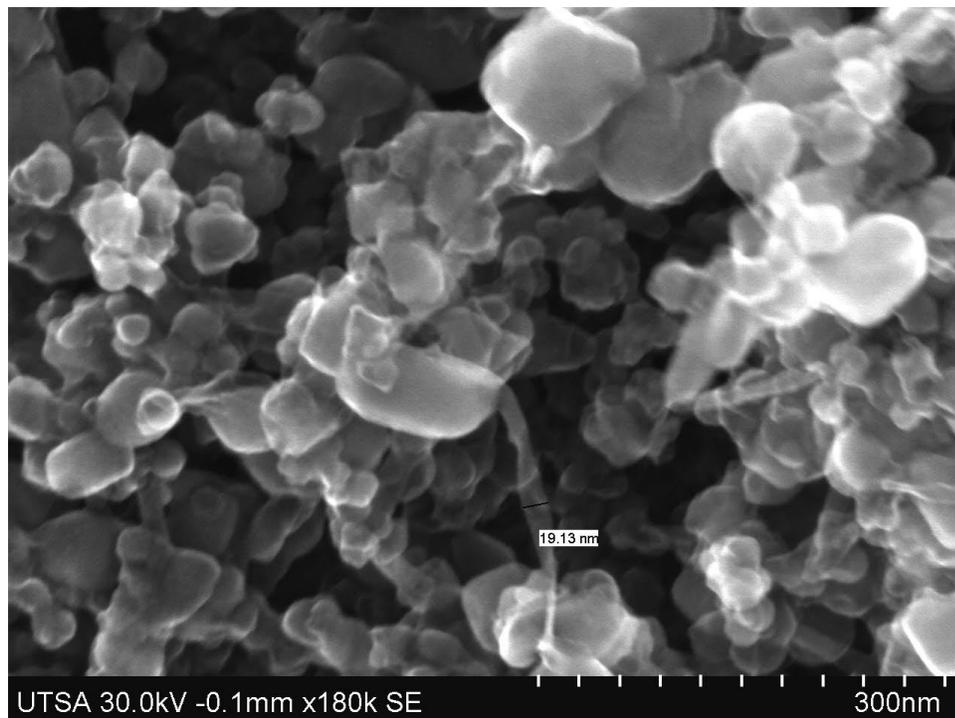


Figura 4.12. Muestra de Celda (sustrato de cuarzo) nanopartículas de 40-100 nm.

Estas partículas son similares en morfología a las sintetizadas por Titirici *et al.*,(2007).

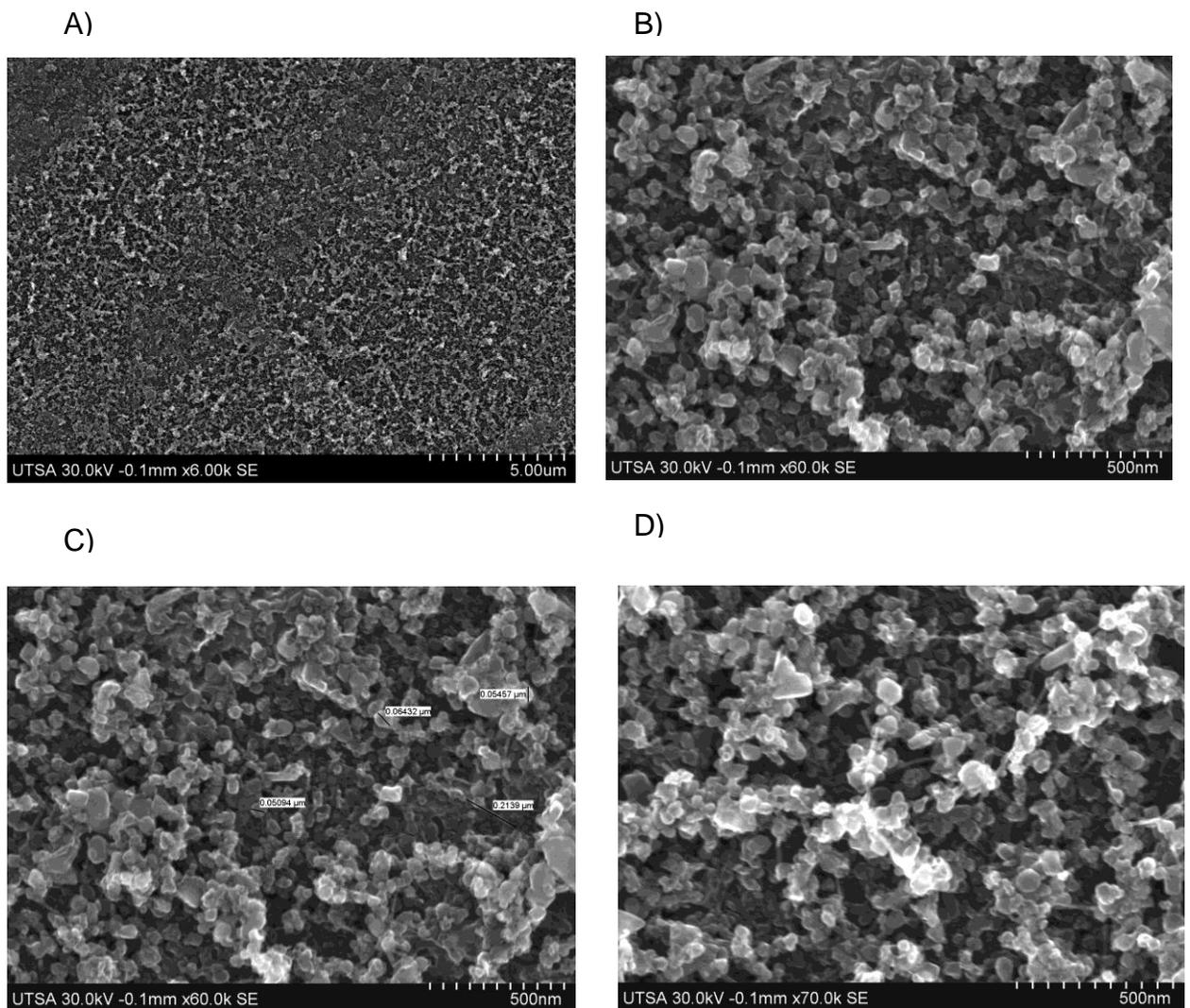


Figura 4.13 Micrografía electrónica de Barrido a, A) Muestra depositada en celda de cuarzo B) Zona 1 Magnificación de A, 500nm, C) Medición del tamaño de las nanopartículas D) Zona 2 se muestran sinterizados de nanopartículas.

En la figura 4.12, se observa diferentes acercamientos a la misma muestra para corroborar la uniformidad de la misma y observar los tamaños que varían según lo siguiente, para la muestra B), se midieron nanopartículas semiesféricas con un rango de tamaño de 40 -90 nm, y un promedio de 65nm; para la muestra C), se generaron nanopartículas en un rango de 51 -74 nm, con un tamaño

promedio de 58 nm. Para esta zona se analizó el tamaño de los nanocinturones formados, los cuales presentan una longitud promedio de 123 nm.

Para la figura 4.12 D), se midieron tamaños de partícula en el rango de 50-74 nm, con un promedio de 61.85 nm, los nanocinturones observados se encontraban en un rango de 141 -228 nm de longitud.

Se realizó un análisis elemental para verificar la conformación de los nanocinturones de 19 nm de ancho, como se muestra en la Figura 4.14 encontrando que estas están formadas por C, Fe, como componentes principales.

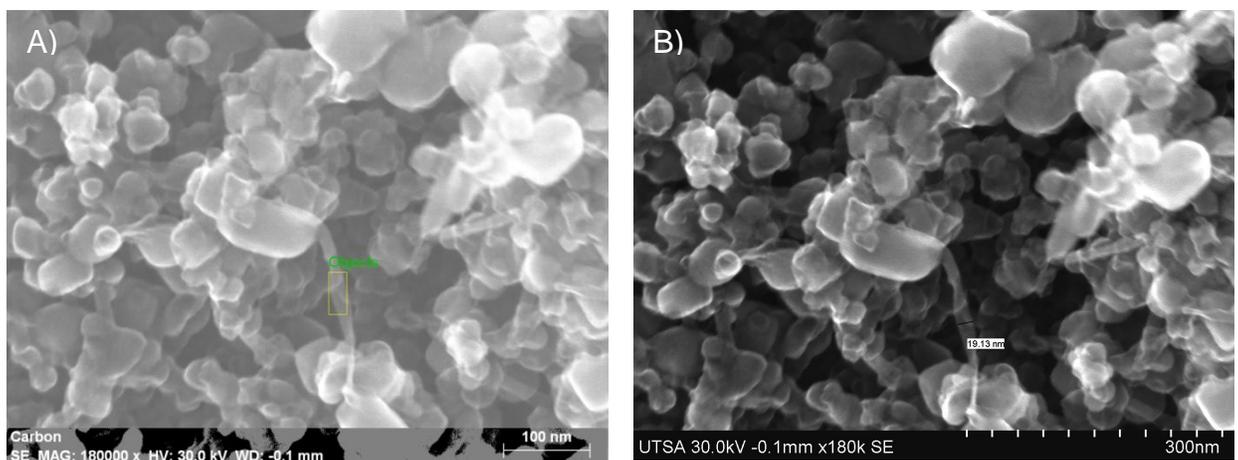


Figura 4.14. Micrografía de nanopartículas depositadas en celdas de cuarzo en forma de nano cinturones A) Contraste Claro, B) contraste oscuro.

En la figura 4.13 se observa el sitio analizado mediante EDS, donde se encuentra una composición reportada en la tabla 4.5. , en la figura 4.14, se observa los principales componentes analizados por EDS.

En la tabla 4.5 observamos la composición del nanocinturón, cabe mencionar que no fue posible realizar un EDS sobre las partículas semiesféricas.

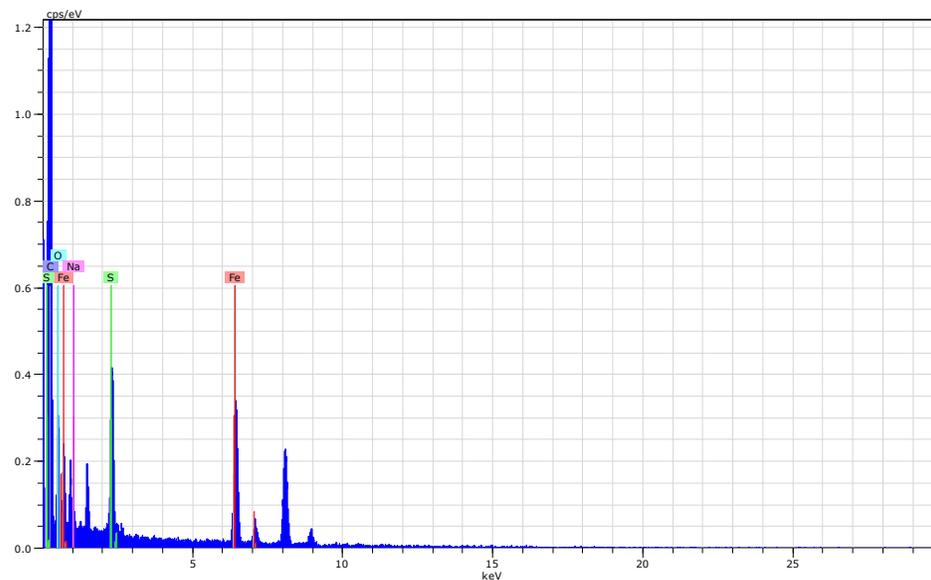


Figura 4.15. Análisis elemental de la nanocinta EDAX.

Al efectuarse un análisis de espectroscopia por rayos X, se reportan los picos correspondientes a un elemento en particular, la figura 4.10 muestra la presencia de Carbón, Oxígeno, Sodio, Azufre y Hierro.

Tabla 4.5. Especies correspondientes a la composición solo de la nanocinta.

Especie	unn.	C norm.	C Atom.
	[peso.%]	[peso.%]	[at.%]
C	24.91	24.91	33.96
O	57.56	57.56	58.9
Na	2.99	2.99	2.13
S	3.42	3.42	1.75
Fe	11.11	11.11	3.26
Total	100	100	100

Los nanocinturones reportados hasta la fecha se han sintetizado a partir de procesos como el propuesto por Kang *et al.*, (2005) reportaron la formación de nanocinturones de carbón con propiedades posibles de conducción de energía, comparando la composición de C-O y Fe.

A una longitud L_4 , los materiales depositados correspondieron principalmente a componentes inorgánicos y una presencia mayoritaria de Aluminio y Magnesio, En la figura 4.15 se observa capas nanométricas de estos elementos. Se corrobora con un análisis EDS, reportado en la figura 4.16.

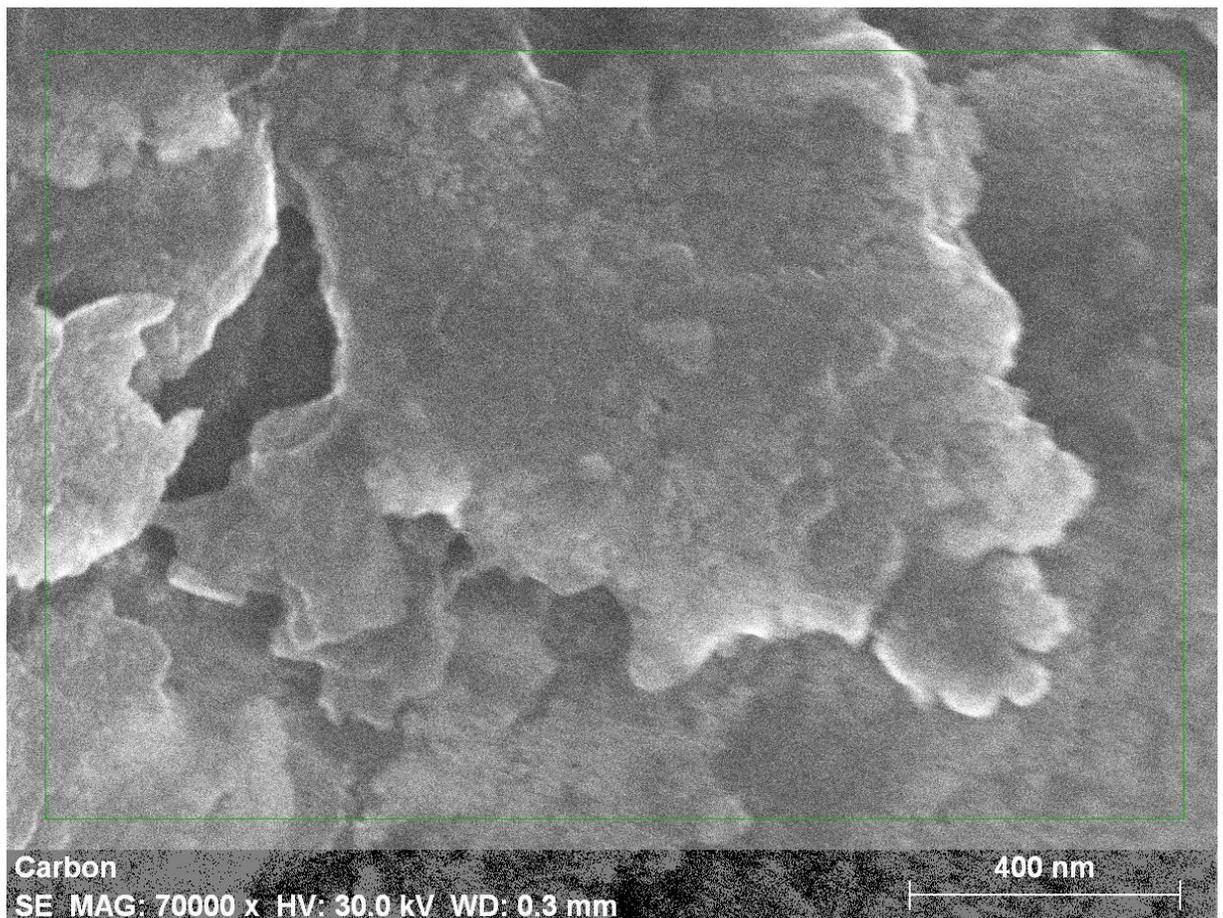


Figura 4.16 Micrografías de microscopía de barrido, muestras como hojuelas de componentes inorgánicos.

A esta muestra se le realizó un análisis por medio de un mapeo de la muestra en donde se observa una composición de Mg y Al, principalmente, una aleación a la cual se le atribuyen posibles aplicaciones eléctricas.

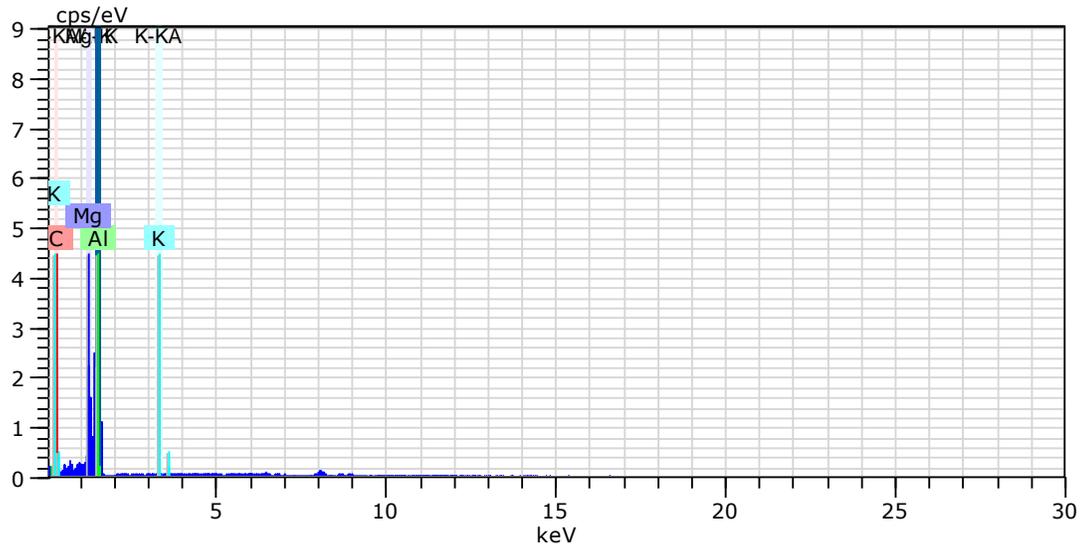


Figura 4.17 Análisis EDS del material depositado a L₄

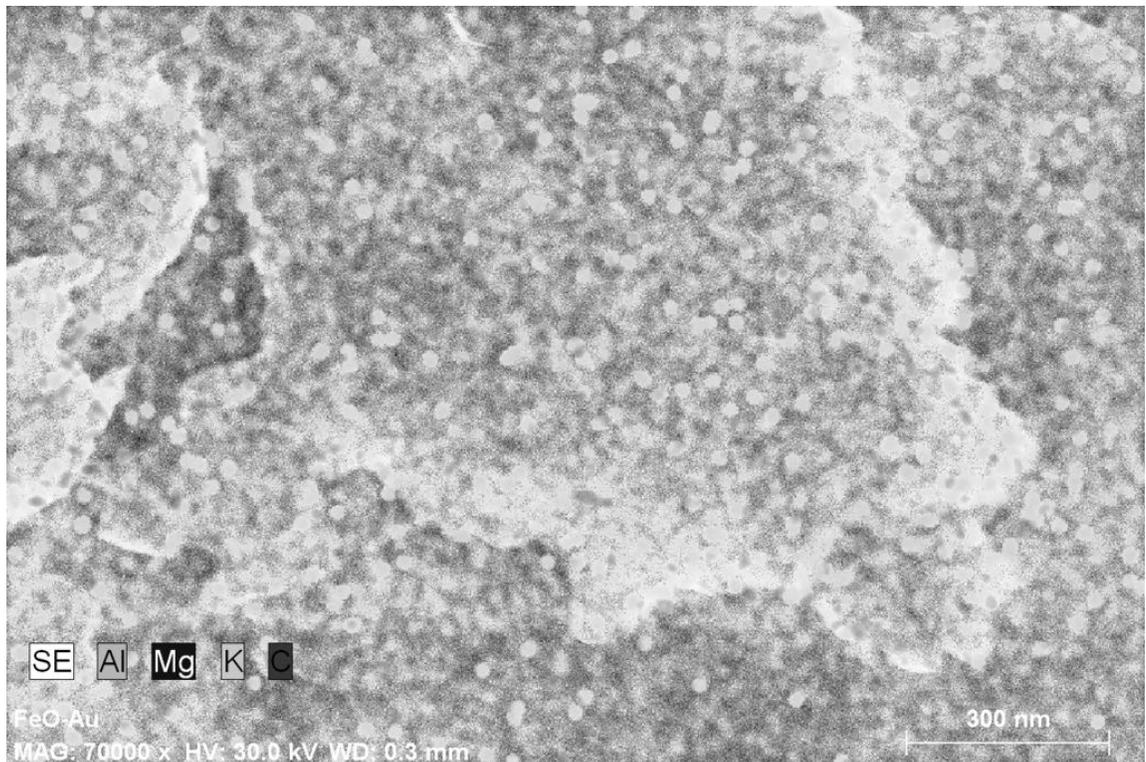


Figura 4.18 Mapeo general de la muestra del material depositado a L₄

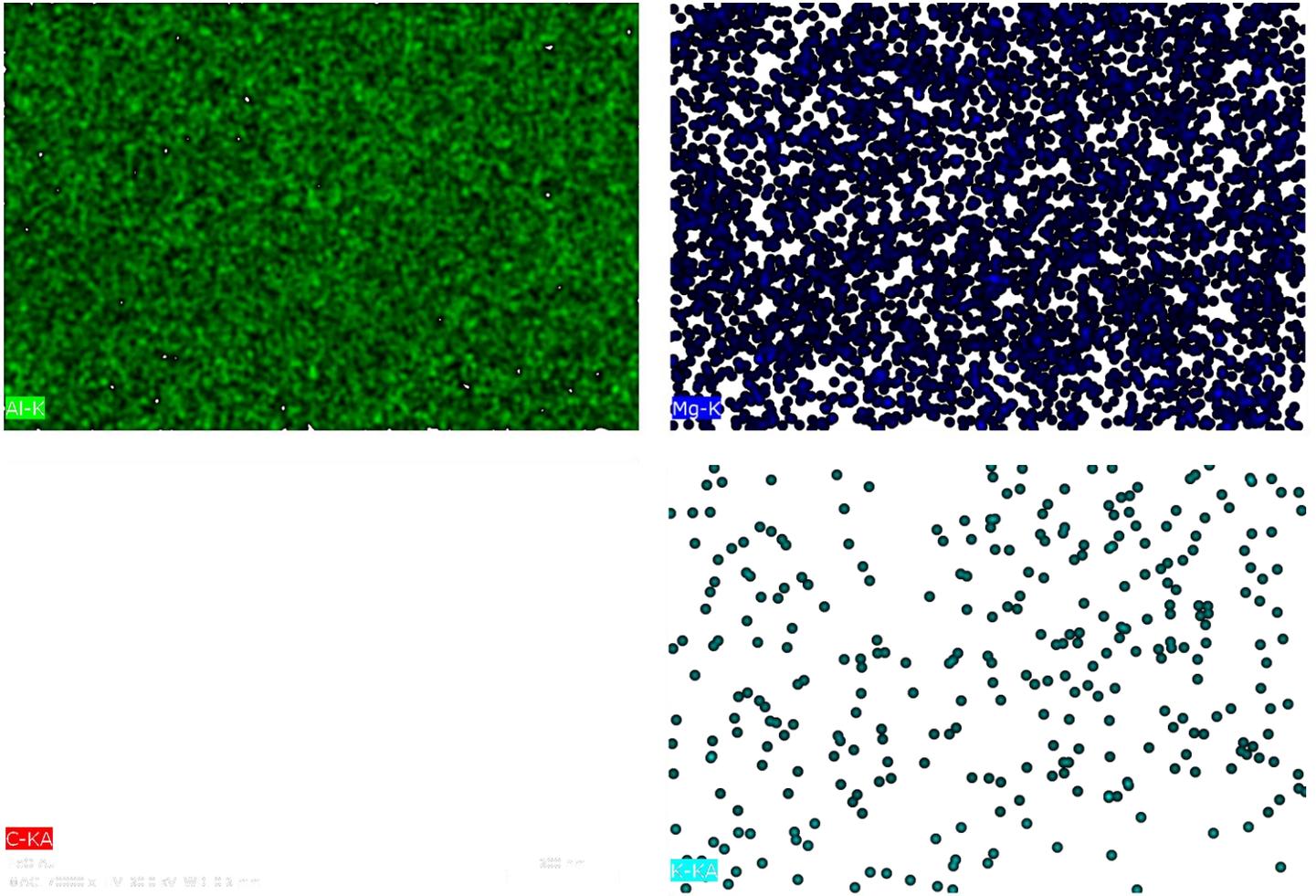


Figura 4.19 Mapeo de los diferentes componentes del material depositado a L₄, A) Aluminio, B) Magnesio, C) Sin presencia de Carbón , D) potasio en my baja cantidad.

La depositación de componentes inorgánicos en la última etapa, corresponde con aquellos que pasan la fase volátil y de esta manera se asegura que en esta etapa no existe la posibilidad de obtener depositación de carbón.

La depositación de diversos materiales con respecto a la longitud del reactor no ha sido reportada hasta el momento.

4.6 CONCLUSIONES

El en proceso de pirólisis seguido de DQV, generaron diversos tipos de nanopartículas depositados a diferentes longitudes, a 10 cm de la muestra L₁, se depositó carbón al 100% en peso, en capas sin presencia de material inorgánico.

A 30 cm de la muestra L₂, se presentó la depositación de carbón en conformaciones semiesféricas con una composición de 98.3-100% en peso carbón, con una formación tipo nanocebollas o multifullerenos, en algunas zonas se mostro un agrupamiento de estas nanopartículas. Considerando que modificando algunos parámetros, con estos resultados se podría dar la forma de nanoestructuras de otra morfología. (nanotubular).

A L₃, (80 cm de la muestra segundo reactor), se observaron formaciones de nanocinturones de carbón y hierro, además de nanopartículas de morfología esférica sinterizadas, que correspondían a carbón y especies inorgánicas.

A L₄ (110 cm de la muestra) se depositaron películas de Mg- Al .

Se corrobora la formación del material en capas, producidas del proceso de pirólisis y depositación de vapor en sustrato de cuarzo. Estos resultados nos indican que es posible generar un material grafitizable que a su vez tiene posibilidad de generar las nanopartículas depositadas en el sustrato siguiente.

Se generó un material depositado en capas de carbón al 98.3%, y 1.7% Oxígeno, estas características son importantes en la aplicación de estos materiales en conductividad eléctrica.

4.7 REFERENCIAS

- Cheng F., Liang J., Zhao J., Tao Z., Chen J., Biomass Waste-Derived Microporous Carbons with Controlled Texture and Enhanced Hydrogen Uptak, *Chem. Mater.* 2008, 20, 1889-1895
- Ebbesen, T.W. Carbon Nanotubes; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997.
- Elliott, J. A.; Hanna, S.; Elliott, A. M. S.; Cooley, G. E. *Polymer*, 2001, 42, 2251.
- Gherghel L. ., Kubel C. ., Lieser G., RäderH.J., Pyrolysis in the Mesophase: A Chemist's approach toward Preparing carbon nano-and Microparticles., *JACS Articles* (2002).
- Guo, Ting; Nikolaev, Pavel; Rinzler, Andrew G.; Tomanek, David; Colbert, Daniel T.; Smalley, Richard E.. "Self-Assembly of Tubular Fullerenes". *J. Phys. Chem.* 99: 10694–10697, 1995.
- Hu B., Yu S., Wang K., Liu L., Xu X. , Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process, *Dalton Trans.*, 2008, 5414-5423
- Hu B., Yu S., Wang K., Liu L., Xu X., Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process, *Dalton Trans.*, 2008, 40, 5414–5423
- Kang Z., Wang E., Mao B., Su Z., Chen L., Xu L., Obtaining carbon nanotubes from grass, *Nanotechnology* 16, (2005), 1192.
- Wang C., Ma D., Bao X., Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 17596-17602

CAPÍTULO 5

5. SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE CASCARA DE NUEZ ACOPLADA A DQV CON TRATAMIENTOS DE BIOMASA

5.1 RESUMEN

Las investigaciones realizadas en torno a la pirólisis de cáscara de nuez, han revelado la formación de carbón grafitico y la generación de un precursor a nanopartículas de carbón. Se sintetizan nanopartículas sinterizadas de Fe, C, K y otros elementos al modificar el proceso con depositación química de vapor. Para eliminar los elementos Ca, K, S, presentes en la biomasa, se proponen dos tratamientos, y posteriormente llevar a cabo el proceso de pirólisis. El objetivo del presente trabajo es sintetizar nanopartículas de carbón con una estructura definida. Se logra sintetizar por depositación de vapor nanocristales de carbón con una estructura facetada de crecimiento, estos nanocristales varían de 20 a 80 nm se observó una muestra homogénea, que corresponde al carbón que recibió el tratamiento de lavado con H₂O.

Palabras clave: Nanocristales de carbón, Proceso de Pirólisis, Biomasa

5.2 INTRODUCCION

En la búsqueda de la síntesis de nanopartículas de carbón a partir de cáscara de nuez como fuente de carbón, se realizaron varias propuestas como las descritas en los capítulos anteriores.

El conocimiento adquirido a través del estudio de la pirólisis de biomasa nos dio las pautas para la síntesis de nanopartículas de carbón concretadas en este capítulo, en el cual se parte de un carbón al cual se eliminó los componentes volátiles simples, los cuales son ya un producto combustible, dejando una serie de componentes orgánicos con las características propias para el acoplamiento de el proceso DQV, sin embargo la presencia de componentes inorgánicos en primera instancia generó una serie de nanopartículas dopadas con Fe y otros elementos. Al disminuir la presencia de estos componentes inorgánicos únicamente quedó una fracción mínima la cual solo contribuyo a un efecto catalítico y de nucleación,

Se genero carbón activado como sub producto y la depositación de nanocristales.

Los nanocristales orgánicos se forman a partir de proceso de nucleación y crecimiento. Los nanocristales que se producen por recristalización un ejemplo son los Fullerenos con 60 carbonos, con un tamaño hasta de 200 nm. Se puede regular el tamaño del cristal si se varía la concentración, la temperatura y el proceso.

5.3 ANTECEDENTES

La presencia de componentes orgánicos como productos de la pirólisis de biomasa es evidente, sin embargo en la composición de la biomasa, se encuentran componentes inorgánicos propios de la nutrición de la planta y estos dependen a su vez de la naturaleza del suelo. Mohan *et al* (2006) reportaron la presencia de K, Na, P, Ca y Mg, sin especificar si estos componentes tenían influencia en el proceso de pirólisis.

Antal y Várhegyi (1998), realizan un lavado antes del proceso de pirólisis empleando agua, con la finalidad de disminuir los compuestos alcalinos, no proporcionan condiciones de operación del lavado y atribuyen a esta práctica que sus resultados son consistentes a la pirólisis de celulosa pura.

5.3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Hu *et al.*, 2008 lograron la síntesis de diversas nanopartículas de carbono e híbridos carbonosos, por el método de carbonización hidrotérmica de biomasa utilizaron chips de rábanos, granos de arroz, piñas de pino, hojas de pino, hojas de roble y cascara de naranja, estas se calentaron en autoclaves selladas en presencia de ácido cítrico empleando una fuente e iones metálicos como catalizador. Kang explica la formación de nanopartículas de carbón, primeramente se efectúa la pérdida de agua, primeramente por la que absorbe la celulosa y por la que se elimina de la forma β hidroxil-celulosa, de manera simultánea el oxígeno favorece las reacciones pirolíticas las cuales forman estructura tubulares y realiza la formación del doble enlace C=C, carbono –

carbono. La compleja química del sistema C-O-H, ayuda en la formación de de la síntesis de carbón nano-estructurado.

En los trabajos de Zilli *et al.*, 2003 y Huang *et al.*, 2000 proponen el uso de un tubo de cuarzo de 2.2 cm de diámetro interno y 100 cm de longitud, el cual es calentado por un sistema consistente en dos hornos con regulación de temperatura independiente cada uno, el sistema de inyección de gases cuenta con dos caudalímetros los que permiten regular el valor del flujo inyectado en el reactor. Se utilizan una mezcla de gas Argón y gas Hidrógeno.

En la primera etapa el horno 1 se coloca la fuente de carbono, FtFe y se mantiene a 650 °C durante 10 min, mientras la segunda zona (horno 2) se encuentra a la temperatura a la que se desea realizar la pirólisis (780 -1050 °C). Durante esta etapa la fuente de carbono FtFe, pasa a fase vapor y a causa del flujo Ar/H₂, (10 -100 ml /min) es transportada hacia la zona del reactor de mayor temperatura, produciéndose la pirólisis, disociación de la muestra en iones metálicos y especies orgánicas. Emplean una atmosfera rica en H₂ para que los iones metálicos se reduzcan a hierro atómico, estas partículas se depositan sobre el sustrato de cuarzo como nanopartículas. Luego de los 10 minutos, se incrementa la temperatura del reactor hasta llevarla a la temperatura del hornos dos, manteniendo la temperatura homogénea en ambos reactores durante 15 min, en esta etapa en la zona del sustrato de cuarzo, tiene lugar la ruptura y fragmentación de especies orgánicas que proveen la fuente de carbono requerida para el crecimiento de las

nanopartículas de Carbón, posteriormente el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente en flujo de Argón.

Los nanotubos son recogidos y analizados. Zilli *et al.*, 2003 menciona también la dependencia de la longitud y el diámetro, en función de la temperatura de la pirólisis, el flujo influye sobre el ordenamiento de los nanotubos durante la etapa de crecimiento, además de mencionar que la velocidad de crecimiento de los nanotubos de carbono parece ser térmicamente activada, estimando una energía de activación de 94 kJ/mol.

Goodell *et al.*, 2008, investigó la producción de diversas nanopartículas de carbono a partir de fibras de madera, utilizando bajas temperaturas en este proceso, primeramente la muestra es continuamente oxidada a 240 °C, y posteriormente es sometida a una oxidación cíclica a 400°C. El procedimiento termo-cíclico consiste en crear un vacío de 1.0 KPa, seguido de una inyección de aire (40ml), por último se calienta el tubo a 400°C por 10 minutos, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente por 15 min. Estos pasos se repiten en 35 ciclos, para cada material, el carbón resultante, es centrifugado y lavado con ácido hidrociorhídrico al 15% y agua desionizada. Finalmente las muestras se secan a 110°C por 12 horas, el autor menciona que no utilizó ningún tipo de catalizador.

En los resultados de Goodell *et al.*, 2008 menciona que en las muestras hechas con lignina, no se observaron estructuras tubulares, sin embargo las muestras de celulosa presenta un mayor ablandamiento y su carbonización

permitió la formación de nanocanales, los cuales se sugiere son los moldes para la formación de los nanotubos de carbón.

Yhosida *et al.*, 2005 a partir de residuos de biomasa, sintetizan resina fenol-formaldehído y carbonizan esta a 900°C para formar nanofibras de carbón, mas no mencionan la naturaleza de la biomasa formada.

Chen *et al.*, 2008 Sintetizaron carbonos activados de residuos agrícolas, el proceso que emplearon fue depositación química de vapor, sin especificar el sustrato empleado, además de ello emplean una mezcla de etileno e hidrogeno, el cual puede actuar directamente en la formación de la nanofibra, sin requerir a la biomasa.

Titirici *et al.*, 2007 utilizaron el proceso de carbonización hidrotérmica para la formación de nanoestructuras de tamaño 20-200nm con una morfología esférica totalmente aglomeradas.

5.4 METODOLOGÍA

Síntesis de nanopartículas por tratamiento térmico del residuo sólido utilizando el sistema de reacción semi-continuo, evaluando las condiciones de operación mediante Termogravimetría, variando los parámetros hasta obtener la síntesis de material nanométrico

La muestra de carbón de cáscara de nuez, fue sometida a dos diferentes tratamientos de lavado. Lavado con H_2SO_4 diluido al 1% por 5 horas, después de lavar la cascara de nuez fue filtrada y secada a $70^\circ C$ por 24 horas, posteriormente se realizo un proceso de pirólisis a tiempo de residencia de 0.75 h - hasta $450^\circ C$.

El lavado con H_2O se realizó a $120^\circ C$ por 5 horas, después de lavar la cascara de nuez fue filtrada y secada a $70^\circ C$ por 24 horas posteriormente se realizo un proceso de pirólisis a tiempo de residencia de 0.75 h - hasta $450^\circ C$.

Las muestras de carbón fueron sometidas nuevamente al proceso de pirólisis, empleando gas He a 60 ml/min., el equipo utilizado fue de dos reactores conectados en serie, con controles de temperatura independientes y monitoreo de temperatura de Hornos (Horno 1 y 2) y Reactores (1 y 2). Se colocó 50 g de muestra, en el reactor 1, además de introducir dos celdas de sustrato de cuarzo para la depositación de carbón de tamaño nanométrico, en el reactor 2 se colocó introdujo otras dos celdas como sustrato de cuarzo. Las temperaturas variaron de los 650 a $900^\circ C$ en ambos reactores teniendo un equilibrio térmico en los dos reactores a $600^\circ C$.



Figura 5.1. Fotografía del equipo para la síntesis de nanopartículas de carbón.

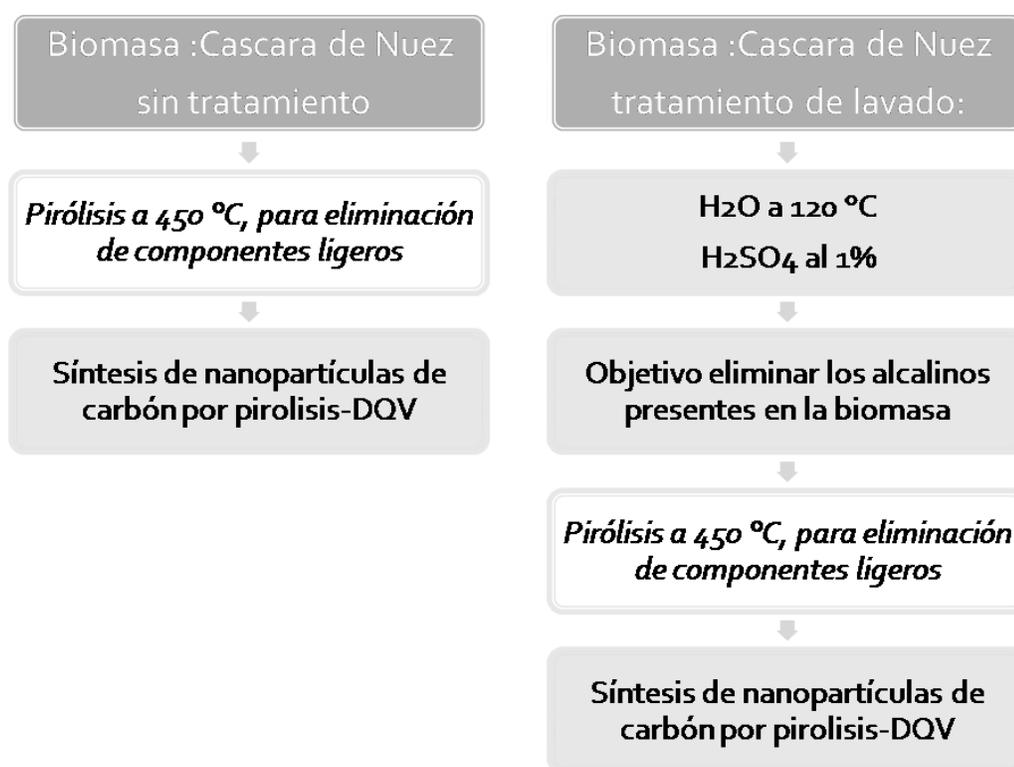


Figura 5.2. Diagrama del proceso para la síntesis de nanopartículas de carbón.

5.4.1. ANÁLISIS DE TERMOGRAVIMETRÍA.

Para considerar la naturaleza de la muestra se realizó un análisis de termogravimetría para cada tratamiento.

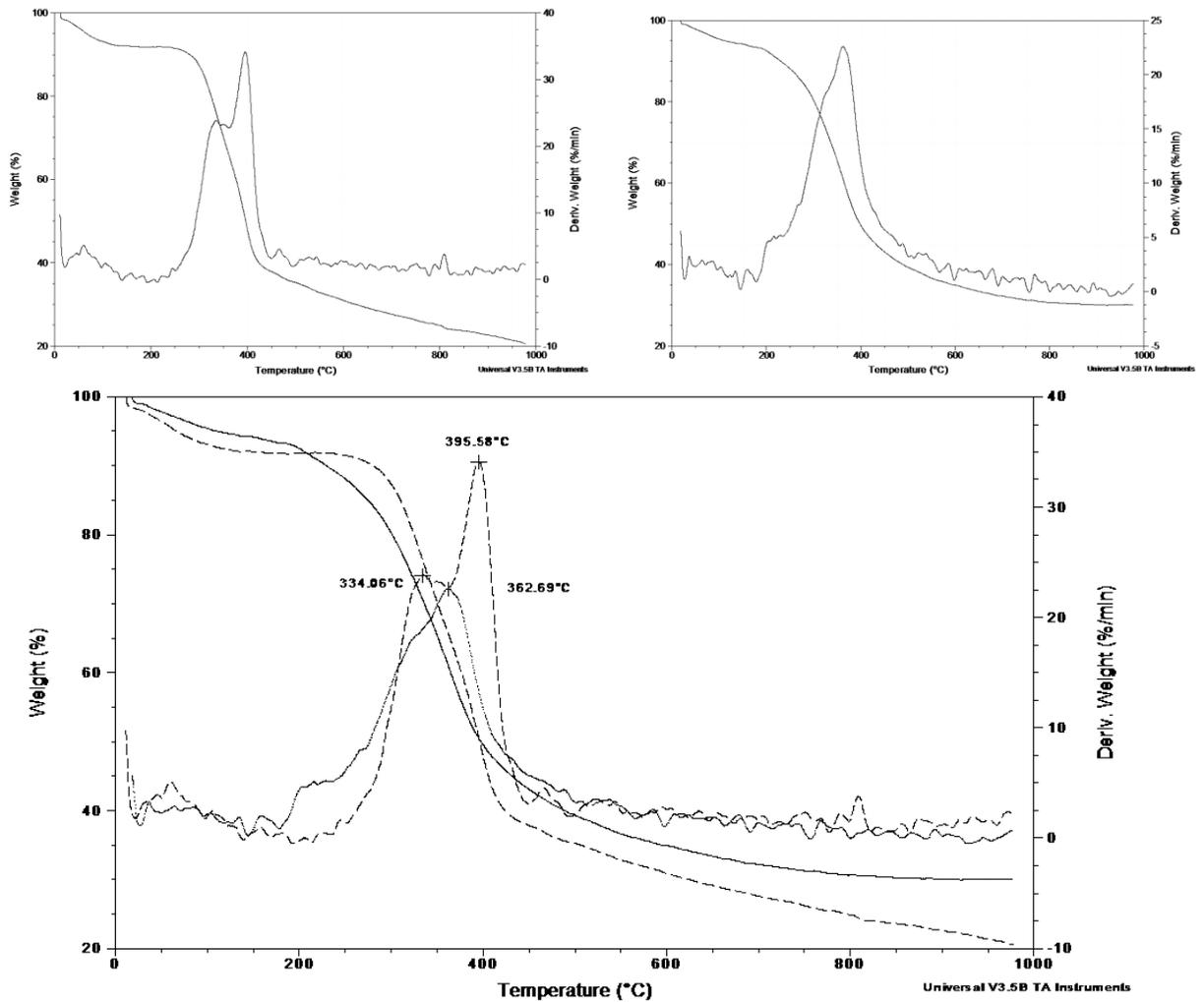


Figura 5.3. TGA % Peso, DTG % peso / min, A) Muestra lavada con H₂O, B) Muestra lavada con H₂SO₄, C) Comparativo de ambos tratamientos.

En la figura 5.3, se muestra un diagrama TG-DTG en donde se observa la degradación de los componentes de la biomasa, celulosa – hemicelulosa y lignina para la biomasa lavada con ácido sulfúrico se muestra un acoplamiento de ambos picos y una degradación a menor temperatura, Burke, 2007, propuso una remoción con ácido cítrico para remover el 67% de los componentes inorgánicos, con el tratamiento de agua se removi6 un 65% de inorgánicos y un 34% con el lavado con ácido.

5.4.2. Difracción de rayos X

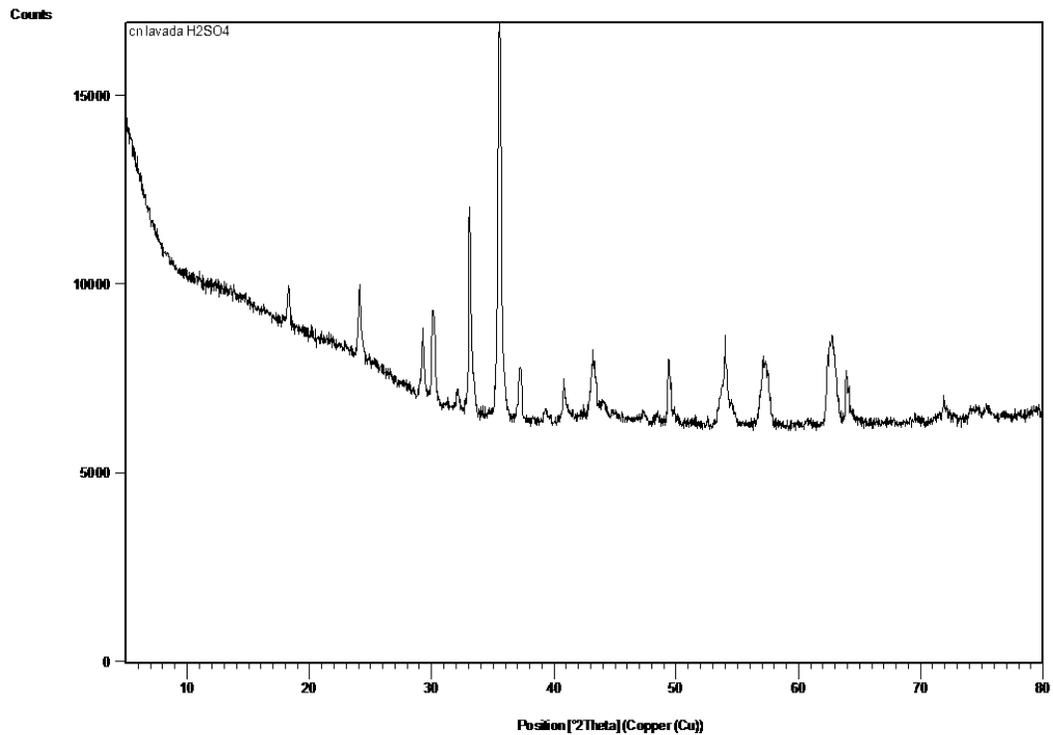


Figura 5.4. Patrón de Difracción correspondiente a la muestra lavada con H₂SO₄

Tabla 5.1. Especies correspondientes a la composición de la muestra lavada con H₂SO₄.

Presencia	Nombre	Factor	Formula
61	Oxido de Hierro	0.726	Fe ₂ O ₃
12	grafito	0.313	C

La mayor composición de inorgánicos presentes en la muestra lavada con ácido fue la de Fe y se refleja en la difracción. Tabla 5.1 y figura 5.4. Para la muestra lavada con agua se observan menos picos, relacionados con diversas fases de carbón y una presencia no detectable de inorgánicos. Tabla 5.2 y Figura 5.5

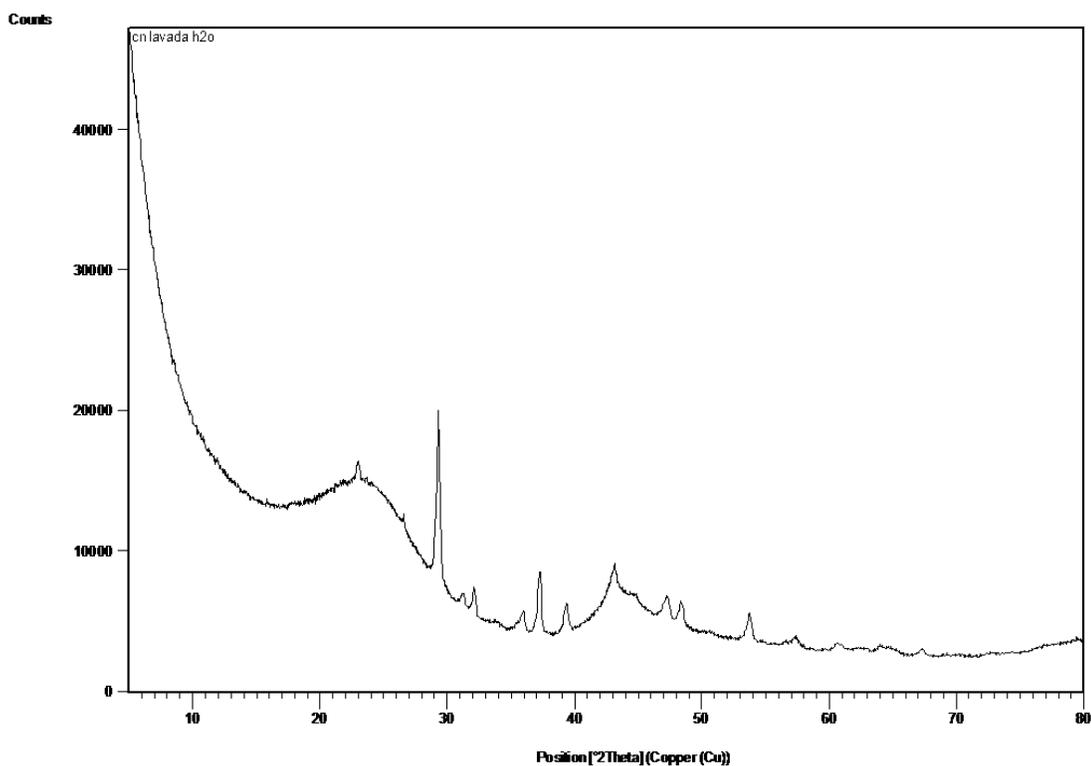


Figura 5.5. Patrón de Difracción correspondiente a la muestra lavada con H₂O

Tabla 5.2. Especies correspondientes a la composición de la muestra lavada con H₂O.

Presencia	Nombre	Factor	Formula
17	Grafito-2H	0.258	C
28	Lignita (NR)	0.174	C
33	Grafito, sint.	0.265	C
24	Octacarbón	0.278	C ₈

Para la muestra patrón sin tratamiento Tabla 5.3 y en la figura 5.6 Se observó la presencia de materiales inorgánicos principalmente Hierro y Calcio.

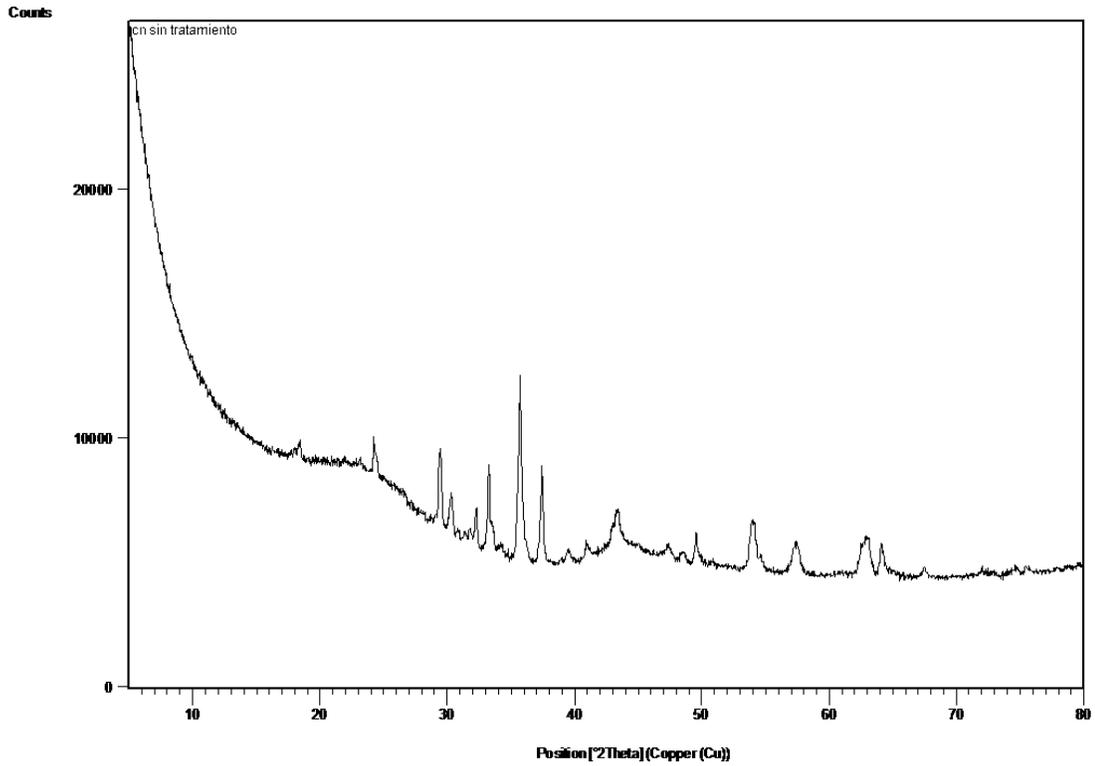


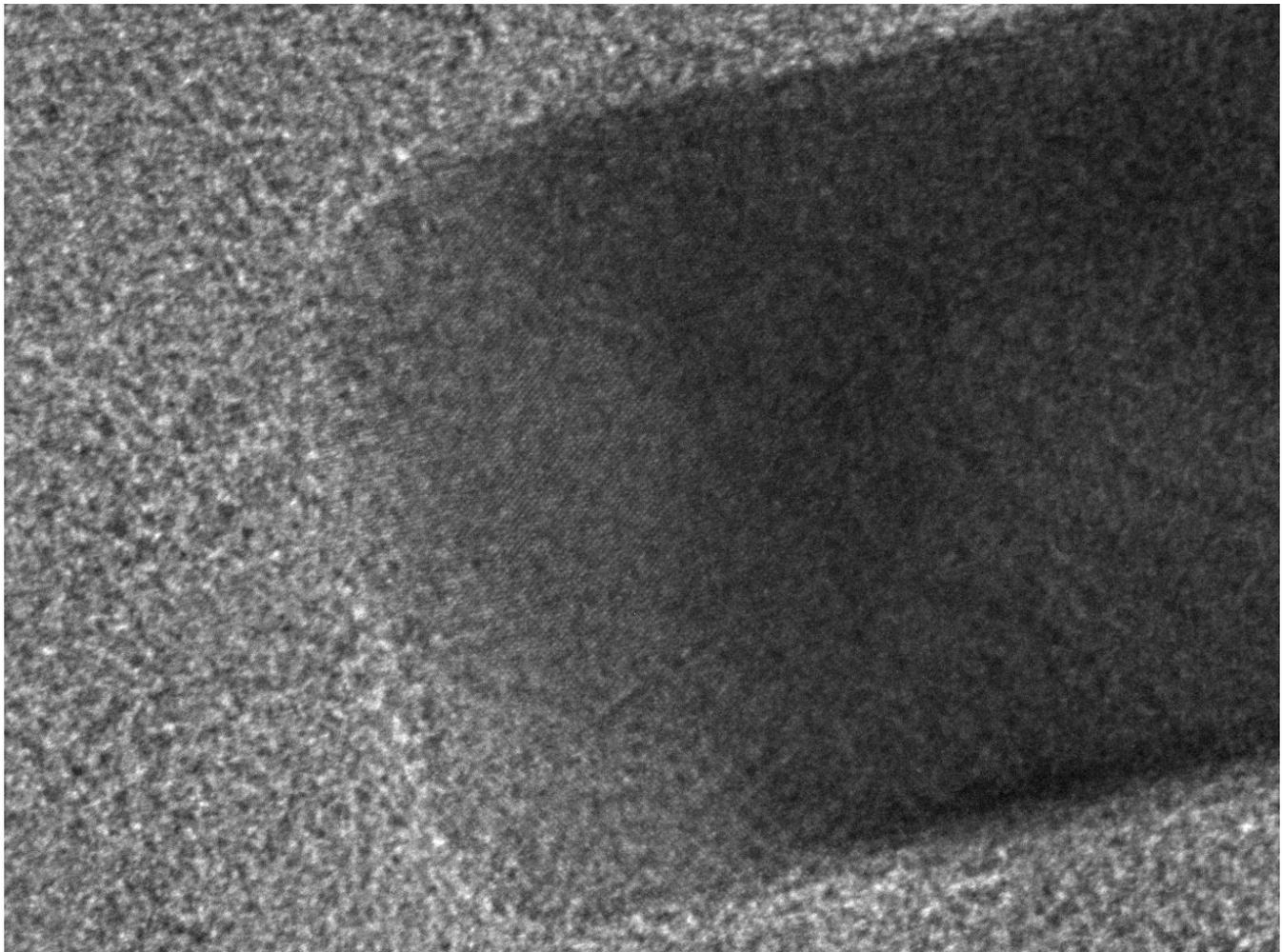
Figura 5.6. Patrón de Difracción correspondiente a la muestra sin lavar.

Tabla 5.3. Especies correspondientes a la composición de la muestra sin lavar.

Presencia	Nombre	Factor	Formula
58	Manganato de Cobre(III)	0.937	$\text{Cu Mn}_2 \text{O}_4$
50	Óxido de di hierro(III)	0.678	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$
36	Calcita	0.385	$\text{Ca (C O}_3 \text{)}$
24	Carbón	0.213	C

5.4.3. Microscopía de transmisión electrónica.

Para la caracterización de las muestras se empleó un microscopio de transmisión electrónica. TEM, Jeol JEM-1230. En la muestra sin tratamiento se encontraron carbón amorfo, y cristales rectangulares, posiblemente de Fe. (ver figura 5.7)



Py8h2G(B5)-032910-.020

Print Mag: 2620000x @ 7.0 in

1:59:18 p 03/29/10

TEM Mode: Imaging

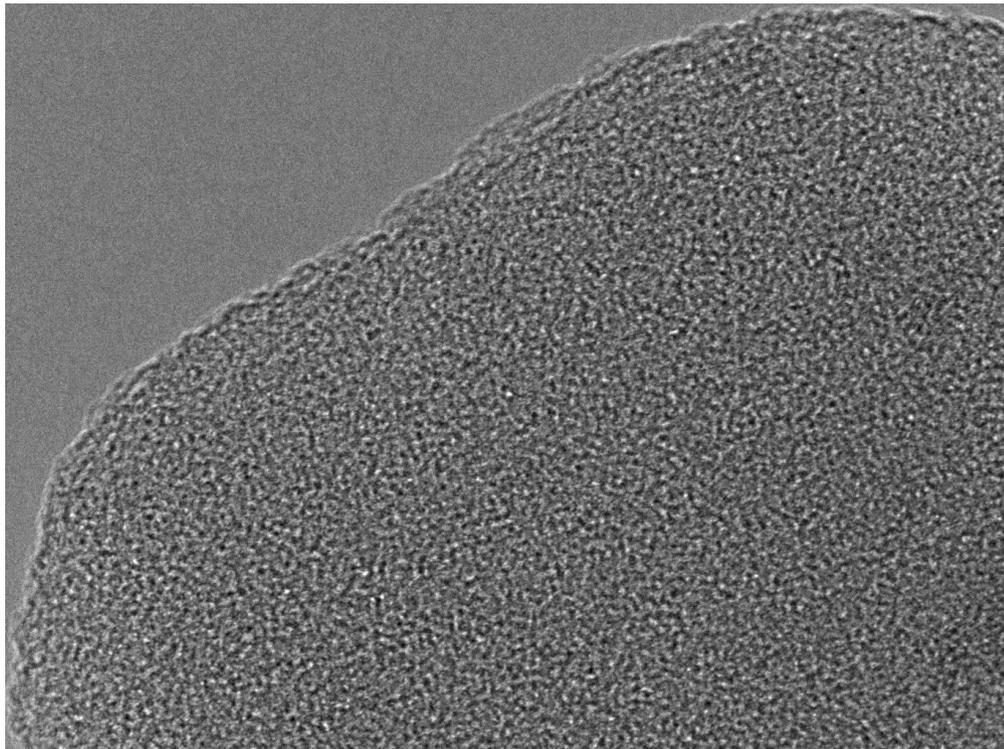
5 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 400000x

AMT Camera System

Figura 5.7. Cristal de 40 nm de la muestra sin tratamiento.



6C (B9).031210-.016

Print Mag: 1960000x @ 7.0 in

6:46:52 p 03/12/10

TEM Mode: Imaging

20 nm

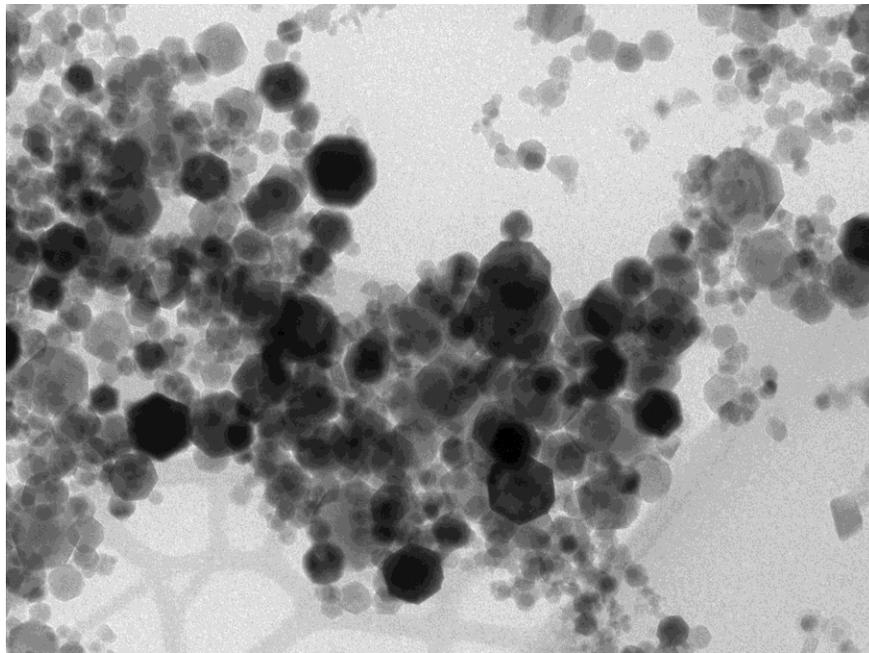
HV=200.0kV

Direct Mag: 300000x

AMT Camera System

Figura 5.8. Carbón amorfo de la muestra sin tratamiento o sin lavar.

Las muestras lavadas con agua fueron las que arrojaron resultados más sorprendentes, las estructuras formadas fueron homogéneas en la muestra, se tratan de nanocristales de carbón con una morfología hexagonal con crecimiento en varias caras, los cristales tienen un tamaño promedio de 40 nm, en un rango de 25 a 80 nm se encuentran aglomerados, pero son independientes unos de otros, se puede ver la cristalinidad en el arreglo de líneas diagonales correspondientes al carbón de biomasa después del proceso de pirólisis. (Ver figuras 5.8 y 5.9)



3 (A7)-031210--005

Print Mag: 196000x @ 7.0 in

2:08:35 p 03/12/10

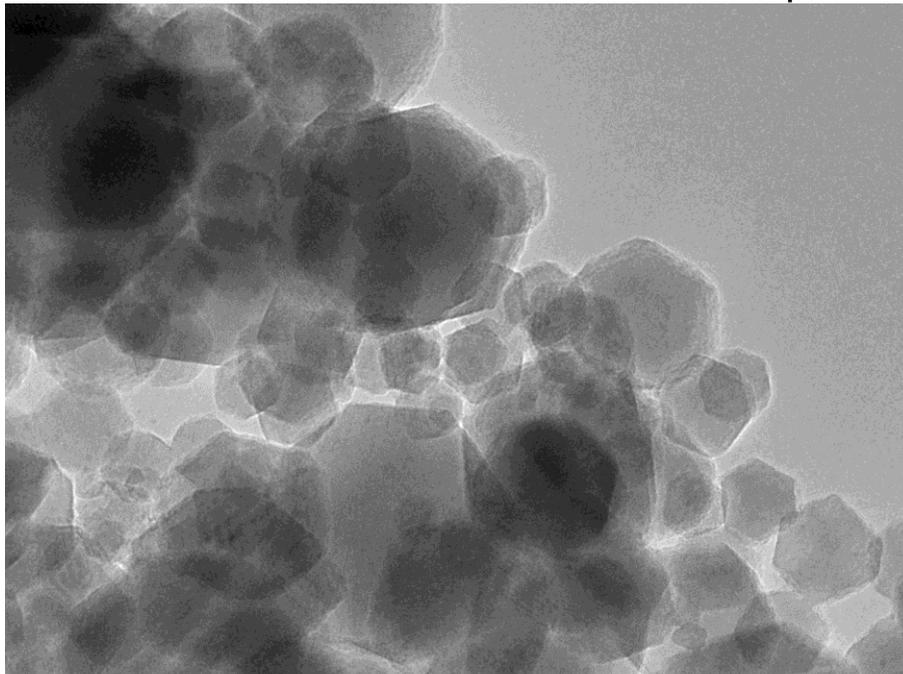
TEM Mode: Imaging

100 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 30000x

AMT Camera System



3 (A7)-031210--018

Print Mag: 786000x @ 7.0 in

2:36:14 p 03/12/10

TEM Mode: Imaging

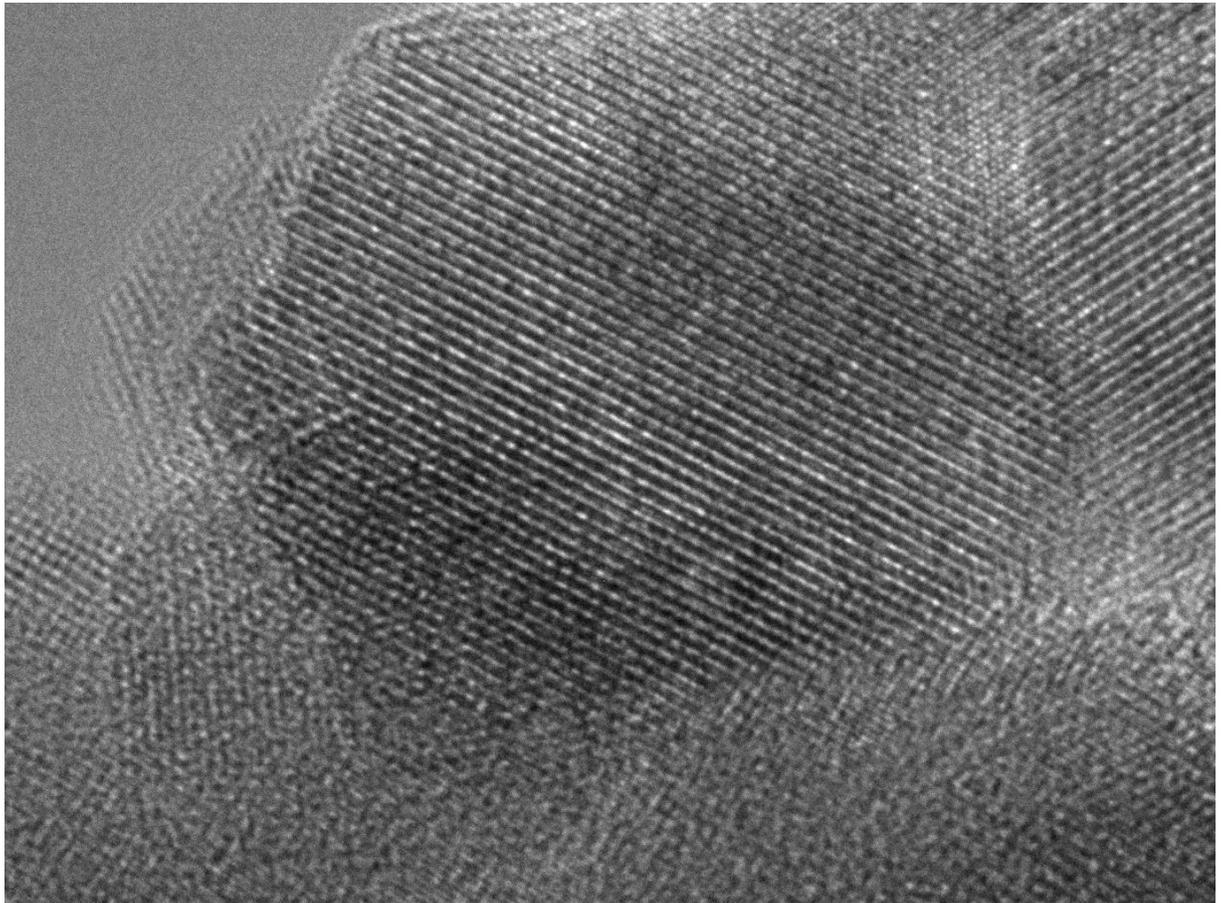
20 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 120000x

AMT Camera System

Figura 5.9 A) y B) Nanocristales de la muestra de carbón lavado con H₂O



3 (A7)-031210--024

Print Mag: 6550000x @ 7.0 in

2:39:07 p 03/12/10

TEM Mode: Imaging

5 nm

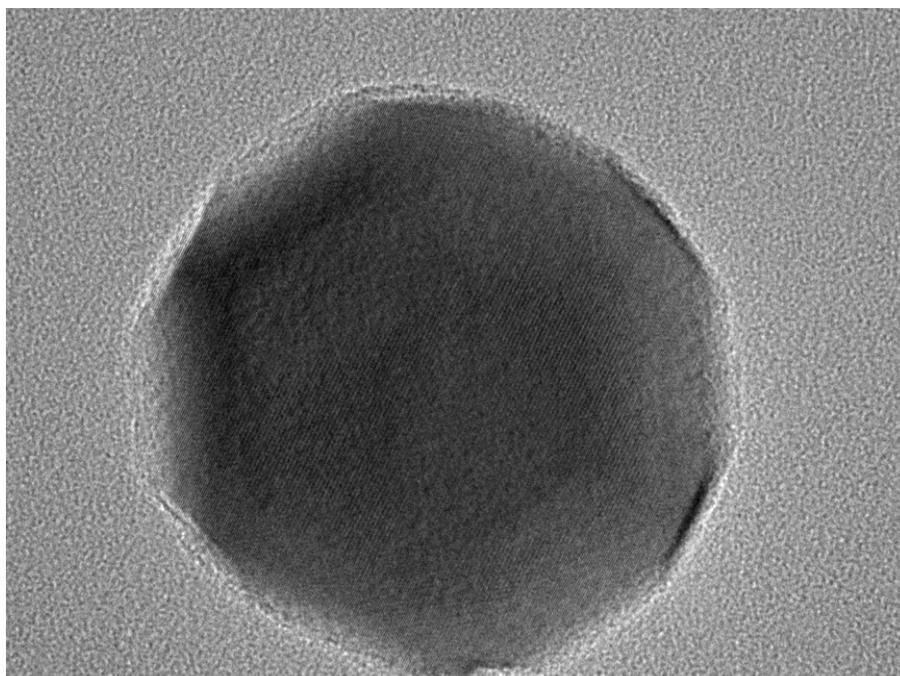
HV=200.0kV

Direct Mag: 1000000x

Figura 5.10. Nanocrystal de la muestra lavada con H₂O

Se podría especular si los cristales albergaran otros elementos, sin embargo para este arreglo se ha observado que queda carbón amorfo y en el centro de la esfera elementos como Fe, Si. Y en la figura se muestran varios cristales con la misma morfología y características. (Figura 5.10 y 5.11). Distancia interplanar de 5 , 6, y 7 Angstroms.

Otra muestra del mismo material permite observar de una mejor manera el nanocrystal con forma básica hexagonal pero con crecimiento de multicaras.



5 (C7)_031210-.012

Print Mag: 1310000x @ 7.0 in

3:32:25 p 03/12/10

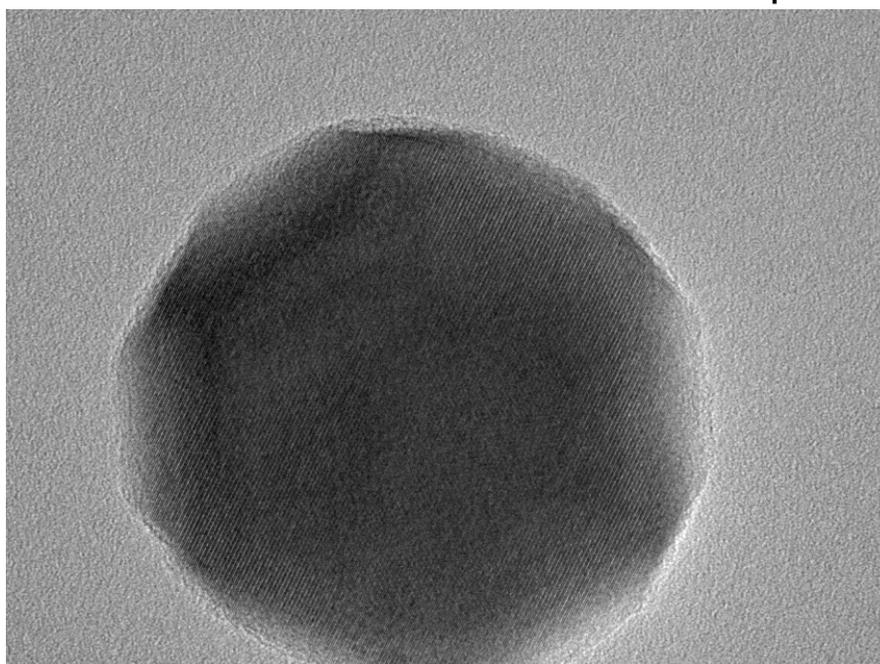
TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 200000x

AMT Camera System



5 (C7)_031210-.013

Print Mag: 1310000x @ 7.0 in

3:32:44 p 03/12/10

TEM Mode: Imaging

20 nm

HV=200.0kV

Direct Mag: 200000x

AMT Camera System

Figura 5.11 A) y B) Nanocristales hexagonales con crecimiento de caras o planos.

La muestra lavada con ácido fue caracterizada por MEB, encontrando un carbón amorfo y poroso en algunas zonas fig. 5.12 , con un tamaño de poro promedio de 40 nm variando de 30 a 90 nm, y en otras una formación en capas fig. 5.13.

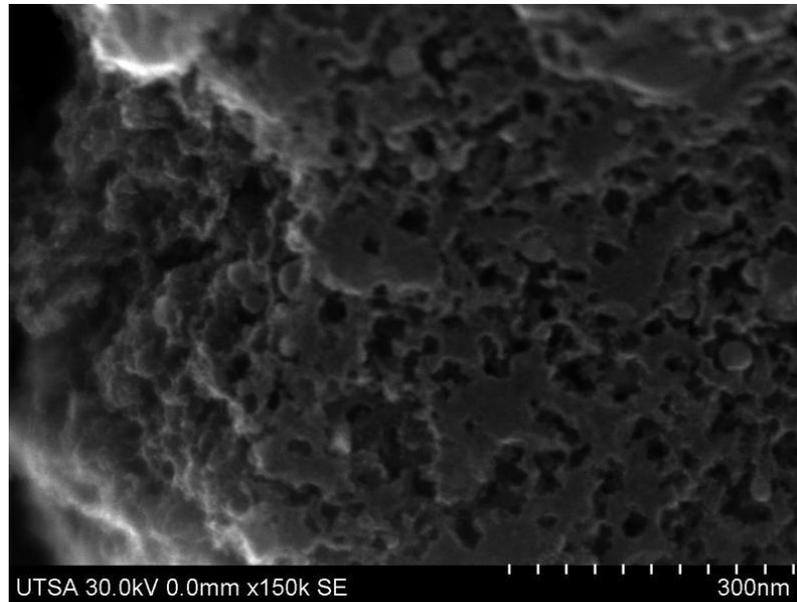


Figura 5.12. Muestra lavada con H_2SO_4 , con zonas porosas.

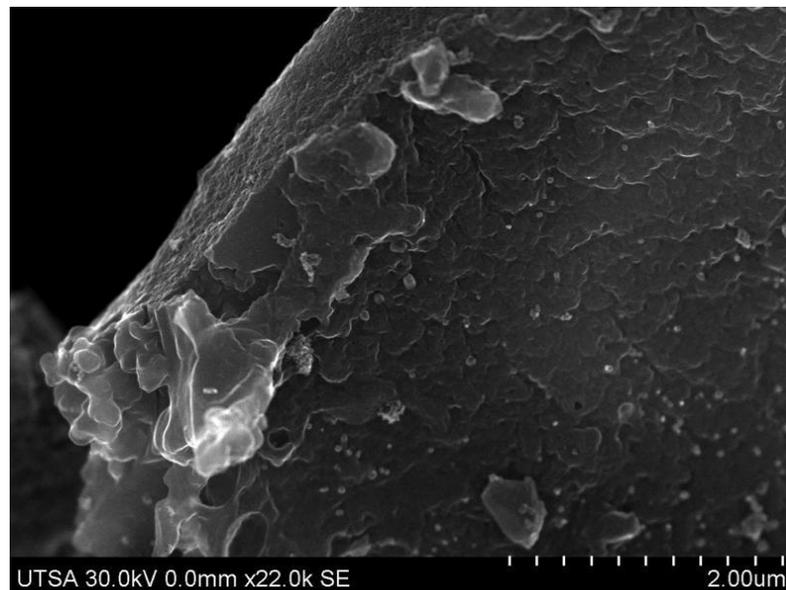


Figura 5.13. Muestra lavada con H_2SO_4 , en capas.

La muestra lavada con H₂O, fue caracterizada por SEM encontrando como lo muestra la figura 5.14, la formación de esferas que corresponden a los cristales observados por TEM. Las esferas se ven sinterizadas y de un tamaño promedio 460 nm y un rango de 300 a 600 nm.

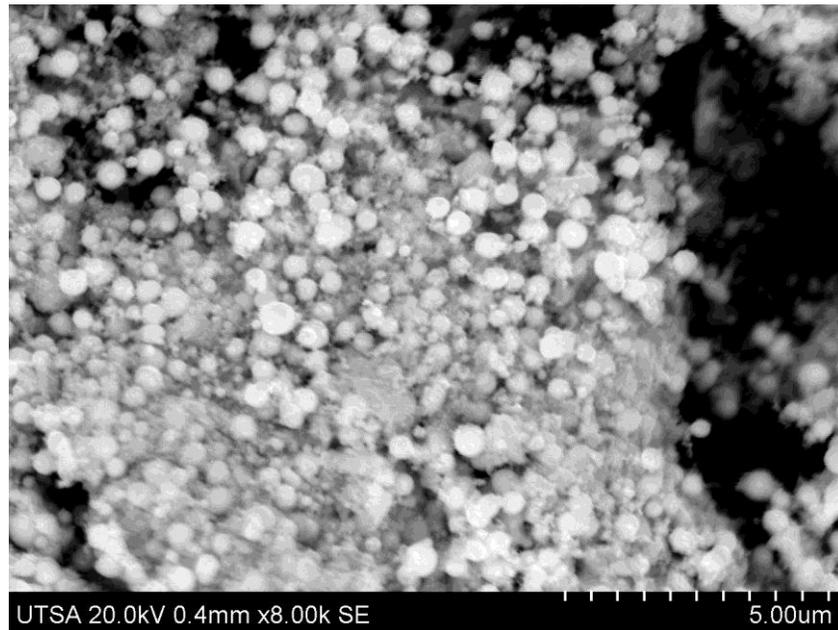


Figura 5.14 Muestra caracterizada por SEM lavada con H₂O

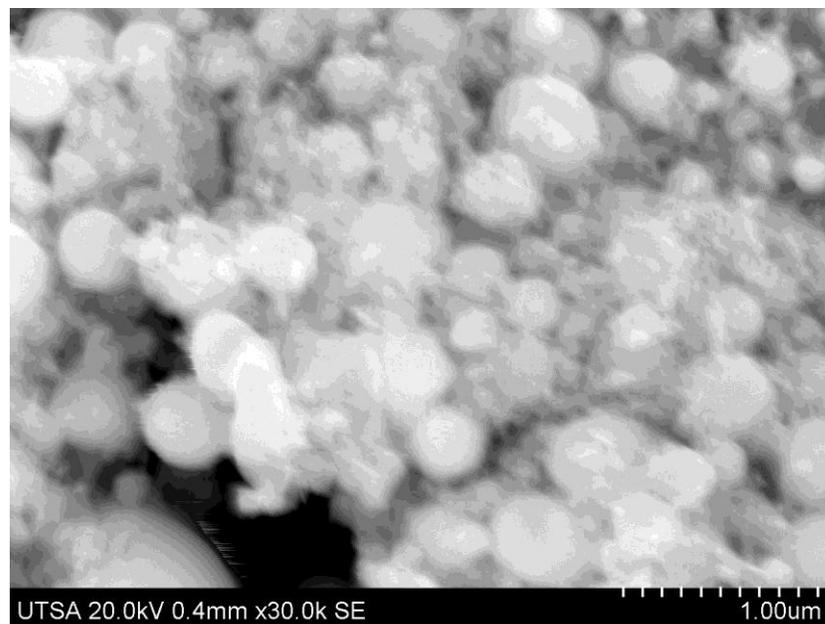


Figura 5.15 Muestra caracterizada por SEM lavada con H₂O en sinterizados.

De 300 nm similares a las reportadas por Cui *et al.*, 2006, para el proceso de hidrólisis de arroz, se destaca la importancia de obtención por el proceso de pirólisis de cáscara de nuez por no emplear un insumo que represente una fuente de alimentación. Las partículas esféricas reportadas por Cui son similares a las que reporta Yu *et al.*, 2009, ambas provienen de procesos de hidrólisis, sin embargo son de un tamaño aproximado de 1 a 5 μm .

Ambos reportaron que las esferas su contenido era carbón amorfo Yu *et al.*, 2009 al realizar microscopía electrónica de transmisión se observó que las esferas estaban compuestas principalmente por carbón no alineado, es decir no se considera carbón cristalino además que las segundas están compuestas por una mezcla de carbón, Fe y Oxígeno

El tamaño de de las partículas encontradas en el presente trabajo es menor al reportado por el proceso de hidrólisis, los autores encontraron estas esferas en el líquido residual del proceso obteniendo una estructura de lo que ellos afirman se trata de tejido biológico microestructurado propio de las plantas.

De manera favorable nuestros resultados son del análisis realizado al polvo pirolítico, y la depositación de cristales en celdas de cuarzo encontrando por microscopía, un arreglo cristalino.

5.5 CONCLUSIONES

Se realizó una serie de tratamientos a la biomasa antes de someterla al proceso de pirólisis, encontrando en la muestra sin tratamiento, algunas formaciones. De cristales de inorgánicos y material de carbón amorfo.

Para los resultados con lavado con H_2SO_4 , se identificó carbón amorfo poroso y carbón en capas con partículas de componentes inorgánicos.

Se midieron los poros en el carbón lavado con H_2SO_4 , obteniendo un tamaño promedio de

En las muestras del lavado con H_2O , se generaron cristales de carbón con morfología uniforme, hexagonal con crecimiento en caras.

Estos cristales presentan un tamaño promedio de 450 nm, visualizadas por SEM. Por TEM presentan un tamaño promedio de

El crecimiento de los cristales por caras se genera debido a la presencia de componentes inorgánicos que actúan como una impureza que detiene el crecimiento en esa cara, y provoca un acomodo en este caso hexagonal.

Los nanocristales presentan una distancia interplanar en el centro de 5 Angstroms, y conforme se acerca a los extremos presenta una distancia interplanar menor, aproximada de 2.22 Å.

Se generaron cristales nanométricos de la pirólisis de biomasa acoplada a DQV, uno de los factores principales es la temperatura del gas a la entrada del reactor, la cual es aproximadamente de 900 °C. Es importante recalcar que estas nanopartículas se obtuvieron de un material que se consideraba residuo agrícola.

5.6 REFERENCIAS

- Chen X.W., Timpe O., Sharifah B.A., Schlo R., Sheng Su D., Direct synthesis of carbon nanofibers on modified biomass-derived activated carbon, *CARBON*, 47, 313–347, 2008.
- Antal M. J., Várhegyi G.; Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge; *Ind. Eng. Chem. Res.*: 34, 703-717, 1995.
- Bourke, J., Manley-Harris M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., Antal M. J. Jr., Do all carbonised charcols have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 5954-5967, 2007.
- Cui, F.J., Y. Li, Z.H. Xu, H.Y. Xu, K. Sun and W.Y. Tao, Optimization of the medium composition for production of mycelial biomass and exo-polymer by *Grifola frondosa* GF9801 using response surface methodology. *Bioresour. Technol.*, 97: 1209-1216, 2006.
- Godell B., Xinfeng Xie, Yuhui Q, Geoffrey D., Peterson M., Jellison J., Carbon Nanotubes Produced from Natural Cellulosic Materials; *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8, 2472, 2008.
- Hu B., Yu S., Wang K., Liu L., Xu X., Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process, *Dalton Trans.*, 40, 5414–5423, 2008.
- Huang S., Dai L., Mau A., *Journal of Physical Chemistry B.*, 1999, 103, 4223.
- Kang Z., Wang E., Mao B., Su Z., Chen L., Xu L., Obtaining carbon nanotubes from grass, *Nanotechnology*, 16, 1192, 2006.
- LIU JIANWEI , Shao MINGWANG , Chen Xiangying , Yu Weichao ,Liu Xianming , and Qian Yitai ,Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes by an Ethanol Thermal Reduction Process,,*J. AM. CHEM. SOC.*, 125, 2003, 8088, 2006.

- Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, 848, 2006.
- Titirici M.M; Thomas A.; Yu S.H.; Müller J., Antonietti M., A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization *Chem. Mater.*, 19, 4205-4212, 2007.
- Yoshida C., Okabe K., Yao T., Shiraishi N., Oya A., Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol-formaldehyde resin, *Journal of Materials Science*, 40, 334-339, 2005.
- Yu D., Liu F., Synthesis of Carbon Nanotubes by Rolling up Patterned Graphene Nanoribbons Using Selective Atomic Adsorption, *Nanoletters*, 7, 3046-3050, 2007.
- Zilli D., Bozzano P., Goyanes S. N., Rubiolo G. H., Cukierman A. L., Síntesis de nanotubos de carbono mediante un proceso de deposición química en fase vapor, *Jornadas Sam, CONAMET, Simposio de materia* p.866, 2003.

CAPÍTULO 6

6. NANOPARTÍCULAS DE CARBÓN A PARTIR DE PIRÓLISIS DE CASCARA DE NUEZ Y SU APLICACIÓN ENERGÉTICA

6.1 RESUMEN

Los investigadores han probado diversos materiales que tengan las características eléctricas y propiedades físicas propias para su aplicación en el área energética, como almacenadores de energía, supercapacitores o conductores. El carbón ha probado tener estas características, sin embargo poco se ha investigado acerca de los materiales nanométricos del carbón en este rubro. El presente trabajo muestra las propiedades eléctricas de tres materiales, carbón amorfo de biomasa cascara de nuez, carbón en capas, y nanocristales de carbón, se evaluarán los tres materiales con la elaboración de electrodos y la posterior medición de la capacitancia. Los materiales se probarán para evaluar su conductividad eléctrica.

Palabras clave: Carbón , Biomasa, Energía.

6.2 INTRODUCCIÓN

El estudio de la química del carbón recientemente se ha encaminado hacia la detección y síntesis de nanopartículas de carbón, debido a que muestran alta estabilidad térmica, excelente conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación.

Ahora materiales de carbón gratificables con alta área superficial han sido de interés debido a sus aplicaciones potenciales en: separaciones, almacenamiento de energía, electrocátalisis (Wang et al., 2008). Sin embargo materiales porosos de carbón con morfologías estructuradas han atrapado más atención de los investigadores debido a su aplicación electroquímica y soporte de catalizadores (Wang et al., 2008).

Para la generación de nanomateriales se han aplicado diversos métodos de pirólisis como: la pirólisis al vacío y pirólisis catalítica de compuestos orgánicos, depositación química de vapor (Gherghel *et al.*, 2002) incluso la aplicación de calentamiento por microondas, en horno de microondas convencional (Méndez *et al.*, 2003).

Un conductor es un material con la banda de valencia llena, y una banda de conducción parcialmente llena de electrones conductores deslocalizados, que son eficientes para conducir la energía eléctrica.

Un supercapacitor es aquel dispositivo electroquímico que puede almacenar energía y liberarla, existen tres principales tipos de capacitores:

- Óxidos Metálicos
- Polímeros electrónicamente conductores
- Carbón/ carbón electrodos

Un súper capacitor es referido al nivel de valores de capacitancia, las cuales se reportan en faraday por gramo. Si los valores de capacitancia son del orden de milifaradios, se denominara solamente capacitor.

El método para incrementar el valor de la capacitancia es usando el área superficial del carbón, otro método es usando un material especial en el electrodo, o combinar ambos métodos. Un electrodo carbón/ Carbón ha llamado la atención por su bajo costo, alto ciclo de vida y alta capacitancia.

El carbón activado es ampliamente utilizado como material en el electrodo debido a su gran área superficial, la capacitancia especifica de un supercapacitor está influenciada por el área superficial especifica y la porosidad del electrodo., además se usa el carbón activado por la estabilidad estructural. Se utilizan dos tipos de electrolitos en el supercapacitor, orgánico y acuoso, el orgánico es el más utilizado.

El objetivo es construir electrodos de tres materiales de carbón, provenientes de biomasa, cascara de nuez, con una conformación estructural diferente, n y comparar su capacidad de conductividad eléctrica, compararlas.

6.3 ANTECEDENTES

Se han realizado estudios con el carbón black, comercial, el carbón black generado de la pirólisis de biomasa ha probado tener características similares.

Farshidfar *et al.*, 2006 identificaron que el carbón black si se añade a polímeros se incrementa la capacidad de conductividad eléctrica y subraya la ventaja de este material ligero y de buena resistencia a la corrosión.

En cuanto al efecto de las nanopartículas en films de polímeros, incrementan la capacitancia en un 10 -20 % dependiendo del tipo de partícula, en este caso fullerenos. Subocz *et al.*, 2007.

Franco et al, evaluaron la conductividad del carbón black en

$$(\sigma_{CB} \approx 10^{-1} - 10^2 (\Omega\text{-cm})^{-1}). \quad (6-1)$$

Y determinaron la conductividad, como la de un compuesto de la ecuación derivada de la regla de mezcla de Maxwell – Gamett.

$$\sigma_m = \sigma_i(T) [2\sigma_i(T) + \sigma_e + 2y (\sigma_e - \sigma_i(T))] / [2\sigma_i(T) + \sigma_e - y (\sigma_e - \sigma_i(T))] \quad (6-2)$$

Donde:

$$\sigma_i(T) = AT^{-1/2} \exp [-E_A / R(T-T_0)] \quad (6-3)$$

Por otra parte, Mochidzuki *et al.*, 2003 determinaron las propiedades físicas y eléctricas de alquitrán carbonizado, lo compactaron a 8Mpa y resulto ser un buen conductor de la electricidad, ellos visualizaron al carbón como una tridimensional macromolécula entrecruzada de estructura aromática, repleta de enlaces que facilitan el movimiento de electrones. Mochidzuki describen su aparato de carbón empacado como un ánodo prototipo a usar en una celda de combustible.

Hosseini *et al.*, 2006 presentan un nuevo modelo en el cual efecto de de campo, se representa por una variante tiempo, donde el valor exacto de la capacitancia no es requerida y se realiza un análisis de elementos finitos, se propone así un control robusto para la simulación numérica.

Otra aplicación de las propiedades dieléctricas del carbón black es el propuesto por Moon *et al.*,2007 los cuales en conjunto con una resina epóxica construyeron un compuesto dieléctrico, con aplicaciones en tejidos humanos.

La atracción del carbón como supercapacitor radica en sus propiedades físicas y químicas, en comparación con un capacitor electrolítico y una batería Pandolfo *et al.*, 2006 presentan las características que se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Características principales de los tres capacitores principales

Características	Unidades	Capacitor electrolítico	Carbón super capacitor	Batería
Energía específica	(Whkg ⁻¹)	<0.1	1- 10	10 - 100
Poder específico	(Wkg ⁻¹)	>>10000	500- 10000	< 1000
Tiempo de descarga	e	10 ⁶ a 10 ⁻³	s a min	0.3 - 3 h
Tiempo de Carga	s	10 ⁶ a 10 ⁻³	s a min	1- 5 h
Relación Carga descarga	%	~ 100	85 - 98	70 - 85
Ciclo de vida	ciclos	infinitos	> 500000	~ 1000

Bin, 2008, han medido las capacitancias específicas de algunas biomásas. tabla 6.2 por el proceso de activación de carbón el cual incrementa de manera superior el área superficial.

Tabla 6.2. Capacitancias de algunas biomosas.

BIOMASA	BET (m²/ g)	Capacitancia especifica (F/g)
Fibras de plátano	1097	74
Bambú	246 -1413	100-250
Cascara de coco	446-1340	100-250
Café en grano	842	150
Granos de maíz	2936-3420	257
cascara de pistachos	1009 - 1096	35-180
papel reciclado	416 - 525.80	159-1529
Cascara de arroz	1605	78-210
Bagazo de caña	10-1788	70-109
Desperdicios de café	940-1021	100

6.4 METODOLOGÍA

Se probaron tres muestras de carbón para observar su conductividad. Se prepararon 3 electrodos, se colocó una muestra del material a analizar entre dos telas de acero inoxidable con un conducto de cobre para conducir la energía. En la fig se observan los electrodos terminados.

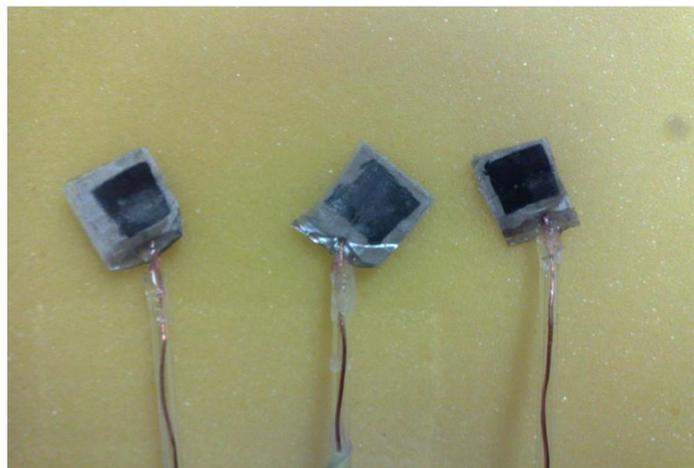


Figura 6.1 Electrodo de carbón proveniente del proceso de pirólisis de Biomasa con pretratamientos de biomasa inicial.

6.4.1. PROCEDIMIENTO

Primero se pesa la muestra, un aglomerante y un componente de difusión en las siguientes proporciones:

- 0.07 g muestra
- 0.0025 g C
- 0.005 g teflón

-Se agrega acetona ó metanol (varias veces si es necesario) y moler 20 min. aproximadamente.

-Se agrega el teflón y moler, siguiendo agregando acetona ó metanol.

-Si es necesario, formar una película sin poros.

-Tomar con las pinzas.

-Calentar a 60°C/1 h.

-Colocar sobre la mesa en el vidrio.

-Se amasa con una varilla de vidrio.

-Cortar 1 cm² y cortar la tela de malla de 1.5 cm² aproximadamente, cortar dos cuadros.

-Se pone entre las dos laminas de malla(dejar un espacio arriba) el carbón.

Subir los dados de prensa.

-Pesar todo el carbón y se pesa 1 cm² cortado.

- 0.111 g
- 0.083 g de 1 cm².

- Se comprime la mezcla a 9 toneladas/mt por 5 min.

- Se construye el electrodo colocando 12 cm de cobre. Haciendo un agujero a la malla y se le introduce el cobre haciendo un gancho.

-Introducir una varilla de vidrio y se agrega resina para sellar.

Se construyo una celda electroquímica en la cual se probaron los electrodos contruidos, de acuerdo al diagrama de la figura

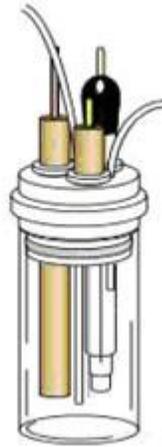


Figura 6.2 Esquema de la construcción de una celda electroquímica para la evaluación de las propiedades eléctricas del material.

La cual consta de un electrodo de platino como electrodo de referencia.

El electrodo a probar; todo esto se conecta a un potenciómetro en donde se prueban mediante barridos la frecuencia a emplear.

Se elige un electrolito que permita la conducción de electrones, se eligió NaSO_4 , por su baja reactividad y porque se le considera un electrolito neutro.

Es posible optimizar el electrolito a emplear para lograr una mayor capacitancia, es decir los datos reportados pueden incrementarse en magnitud de capacitancia si se emplean otros electrolitos.

6.5 RESULTADOS

Se midió la capacitancia de los electrodos los resultados se reportan en la tabla 6.3, previo a la medición de la capacitancia se realizó un barrido y se tomaron los datos a 10 MHz. En la tabla 6.3 se muestra que a un mayor arreglo estructural como lo es el caso del carbón lavado con H₂O, se incrementa el valor de la capacitancia específica.

Se realizaron pastillas del material para determinar la conductividad por separado y la muestra del lavado con H₂O, corroboró el mejor resultado en comparación con las otras muestras.

Tabla 6.3. Capacitancia de electrodos

Cascara de nuez	Peso de mezcla	Electrodo	Capacitancia (F)	Capacitancia Específica (F/g)	Conductividad mS	Área superficial m²/g
Sin tratamiento.	0.108 g	1	0.1692	12.72	67	300.5
Lavada con H₂O caliente.	0.104 g	2	0.2244	16.03	68	277.6
Lavada con H₂SO₄ 1%.	0.102 g	3	0.26	9.52	48	n.d.

n.d. no determinado.

6.6 CONCLUSIONES

Los resultados de capacitancia específica muestran que existe una conducción de la energía. Sin embargo es un poco menor a la reportada para el grafito sintético. Cabe mencionar que se requiere una optimización en el electrolito empleado para incrementar el valor de capacitancia específica, o bien incrementar en el proceso el área superficial de la muestra para generar un carbón poroso.

Para la muestra lavada con H_2O , se obtuvieron mejores resultados de capacitancia específica, el cual fue de 16.03 F/g, Para la muestra lavada con H_2SO_4 1% se generó una capacitancia de 9.52 F/g. Para la muestra sin ningún tratamiento, la capacitancia presenta un 12.72 F/g y una mayor área superficial de 300 m_2/g .

La presente investigación corrobora que es posible la aplicación del carbón, en el área energética.

6.7 REFERENCIAS

- Bin Deraman M., Biomass carbon electrode for supercapacitor, 2008.
- Farshidfar A., Haddadi V., Nazokdast H., Electrical and Mechanical Properties Of Conductive Carbon Black/ Polyolefin Composites Mixed With Carbon Fiber, American Composites Manufacturers Association , October 18-20, 2006.
- Franco R.W.A., Donoso J.P., Magon C.J., Rodella C.B., Florentino A.O. , Saeki M.J., Pernaut J.M., de Oliveira A.L, Electric and magnetic properties of polymer electrolyte / carbon black composites.
- Gherghel L. , Kubel C. , Lieser G., räderh.J., Pyrolysis in the Mesophase: a chemist's approach toward Preparing carbon nano-and Microparticles., JACS Articles (2002).
- Hosseini m., zhu g., yves-alain p., a new model of fringing capacitance and its application to the control of parallel-plate electrostatic micro actuators stresa, italy, 26-28 april 2006
- Mendez U., Harissova O., Rodriguez M., Synthesis and morphology of nanostructures via microwave heating., Rev. Adv. Mater. Sci, 398-402, 2003.
- Mochizuki K., Soutric F., Katsuaki Tadokoro K., Antal, J., Electrical and Physical Properties of Carbonized Charcoals Ind. Eng. Chem. Res., 42, 5140-5151, 2003.
- Moon K.S., Choi H.D., Lee A.K. , Cho K.Y. , Yoon K., Shu K.S., Dielectric properties of epoxy-dielectrics-carbon black composite for phantom materials at radio frequencies
- Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors., Journal of Power Sources 157, 11-27, 2006.
- Subocz J., Valozhyn A. , Zenker V., *Effect of the carbon C_{193 60}, C₇₀ contents on the dielectric properties of polyimide films* Rev. Adv. Mater. Sci. 14, 193-196, 2007.
- Wang C., Ma D., Bao X., Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 112, 17596–17602, 2008

CAPITULO 7

7. CONCLUSIONES GENERALES

Se logró obtener nanopartículas de carbón a partir del proceso de pirólisis de biomasa cáscara de nuez con potencial aplicación en el área energética por medio de la construcción de una celda electroquímica.

- 1) El estudio del proceso de pirólisis de cáscara de nuez para obtener carbón grafitable a diferentes tiempos de residencia generó las condiciones de operación para incremental la presencia de material tipo grafito.
- 2) Se obtuvo del proceso de pirólisis de biomasa cáscara de nuez, el balance de materia del proceso a diferentes tiempos de residencia en proceso isotérmico. El cual fue para el proceso de 0.75 horas un 42.2% en peso de producto sólido, y 17 % en peso de líquido y un 41% en peso de gas, a 2 horas se obtuvo un 31.6% en peso de carbón, 43.5% en peso de líquido y 24.9% en peso de gas no condensable. En el proceso de 4 horas tiempo de residencia el producto carbón fue de 31.75% en peso, 47.95% de líquido y 20.3% en peso de gas no condensable, la muestra de 6 horas tiempo de residencia generó un 28.3% en peso de carbón, 51.5% en peso de líquido y 20.2% en peso de gas no condensable. Para la muestra a 8 horas se obtuvo un 26.75 % en peso de carbón, 57.4 % en peso de líquido y 15.85% en peso de gas no condensable.

- 3) Se caracterizó el producto carbón a diferentes tiempos de residencia en proceso isotérmico. Al incrementar el tiempo de residencia se logró una eliminación de mayor material volátil, determinado mediante el análisis de termogravimetría, realizado a los carbonos, el carbón de 8 horas de tiempo de residencia solo presenta 2.17% de materia volátil. El carbón de 4 horas mostró compatibilidad de patrón de difracción con el carbón negro de humo reportado por Dasgupta *et al.*, 2007. Se encontró una mejor calidad de carbono a 8 hrs, mostrando una DRX con picos próximos a la fase de carbón grafito al comparar con grafito sintético. El patrón de difracción de rayos x, presenta un incremento en la cristalinidad con respecto al tiempo de residencia, comparando el patrón de DRX con una muestra de grafito sintético, se observa que presenta un pico característico entre theta 20 y 30. En la observación de SEM se observó la formación de fibras tamaño micras, posiblemente de carbón con componentes inorgánicos como Ca.
- 4) Se generó un carbón con características a formación de grafito que posteriormente pueda generar nanopartículas de carbón. Es evidente la formación de grafito en la muestra de 8 horas mediante DRX, estos resultados permiten considerar al carbón de cascara de nuez con características potenciales para la generación de carbón grafitable. Para el proceso de pirólisis por repeticiones no se logró la formación cristalina del grafito sin embargo se generó un producto con 66% de carbón.

- 5) Se obtuvieron las condiciones de operación para acoplar el proceso de depositación química de vapor para lograr la generación de nanopartículas de carbón. Las cuales se generaron a partir de generar un carbón con un alto porcentaje de componentes volátiles pero que estos tengan una estructura más similar a los hidrocarburo aromáticos policíclicos.
- 6) Se logró la síntesis de nanopartículas de carbón a partir del proceso de pirólisis de biomasa, cáscara de nuez y acoplado al proceso de depositación química de vapor. El en proceso de pirólisis seguido de DQV, generaron diversos tipos de nanopartículas depositados a diferentes longitudes, a 10 cm de la muestra L₁, se depositó carbón al 100% en peso, en capas sin presencia de material inorgánico. A 30 cm de la muestra L₂, se presentó la depositación de carbón en conformaciones semiesféricas con una composición de 98.3-100% en peso carbón, con una formación tipo nanocebollas o multifullerenos, en algunas zonas se mostro un agrupamiento de estas nanopartículas. Considerando que modificando algunos parámetros, con estos resultados se podría dar la forma de nanoestructuras de otra morfología. (nanotubular). A L₃, (80 cm de la muestra segundo reactor), se observaron formaciones de nanocinturones de carbón y hierro, además de nanopartículas de morfología esférica sinterizadas, que correspondían a carbón y especies inorgánicas. A L₄ (110 cm de la muestra) se depositaron películas de Mg- Al .Se generó un material

depositado en capas de carbón al 98.3%, y 1.7% Oxígeno, estas características son importantes en la aplicación de estos materiales en conductividad eléctrica.

- 7) Se disminuyó la cantidad de componentes inorgánicos para generar nanopartículas 100% de carbón, generando materiales a partir de la biomasa pre-tratada, por ambos procesos. (Proceso de pirólisis acoplado a DQV). Se realizó una serie de tratamientos a la biomasa antes de someterla al proceso de pirólisis, encontrando en la muestra sin tratamiento, algunas formaciones de cristales de inorgánicos y material de carbón amorfo.
- 8) Se caracterizaron los productos obtenidos de los procesos de pirólisis y DQV. Para los resultados con lavado con H_2SO_4 , se identificó carbón amorfo poroso y carbón en capas con partículas de componentes inorgánicos. Se midieron los poros en el carbón lavado con H_2SO_4 , obteniendo un tamaño promedio de 40 nm. En las muestras del lavado con H_2O , se generaron cristales de carbón con morfología uniforme, hexagonal con crecimiento en caras. Estos cristales presentan un tamaño promedio de 450 nm, visualizadas por SEM. Por TEM presentan un tamaño promedio de 30 -40 nm. El crecimiento de los cristales por caras se genera debido a la presencia de componentes inorgánicos que actúan como una impureza que detiene el crecimiento en esa cara, y provoca un acomodo en este caso hexagonal. Los nanocristales presentan una distancia interplanar en el centro de 5 Angstroms, y conforme se acerca a los extremos presenta una distancia

interplanar menor, aproximada de 2.22 Å. Se generaron cristales nanométricos de la pirolisis de biomasa acoplada a DQV, uno de los factores principales es la temperatura del gas a la entrada del reactor, la cual es aproximadamente de 900 °C. Es importante recalcar que estas nanopartículas se obtuvieron de un material que se consideraba residuo agrícola.

- 9) Realizó la aplicación energética de los productos generados en electrodos de una celda electroquímica y compararon los resultados obtenidos. La aplicación en el área energética de los carbones generados, empleando los materiales obtenidos en una celda electroquímica. Los resultados de capacitancia específica muestran que existe una conducción de la energía. Sin embargo es un poco menor a la reportada para el grafito sintético. Cabe mencionar que se requiere una optimización en el electrólito empleado para incrementar el valor de Capacitancia específica, o bien incrementar en el proceso el área superficial de la muestra para generar un carbón poroso. Para la muestra lavada con H₂O, se obtuvieron mejores resultados de capacitancia específica, el cual fue de 16.03 F/g, Para la muestra lavada con H₂SO₄ 1% se generó una capacitancia de 9.52 F/g. Para la muestra sin ningún tratamiento, la capacitancia presenta un 12.72 F/g y una mayor área superficial de 300 m²/g. La presente investigación corrobora que es posible la aplicación del carbón, en el área energética.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

M.C. Eileen Susana Carrillo Pedraza

Candidato para el grado de

Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Campo de Estudio: Nanotecnología y Procesos Sustentables

Biografía:

Datos personales: Nacida en Monterrey N.L, el 24 de Octubre de 1981.
Mexicana.

Educación:

Graduado de Ingeniería Química en Agosto del 2003.

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Graduado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables
Enero del 2008

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.