



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes a partir de subproductos de origen animal y de la proteína de colágeno.

Study of the obtainment of adsorbent solids from by-products of animal origin and the collagen protein

Memoria (1/4)

Autora

María Pilar Sancho Munarriz

Director/es

Gloria Gea Galindo

Joaquín Ruiz Palacín

Grado en Ingeniería Química

Noviembre 2020

Escuela de Ingeniería y Arquitectura



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe entregarse en la Secretaría de la EINA, dentro del plazo de depósito del TFG/TFM para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. María Pilar Sancho Munarriz ,en
aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de
septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el
Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,
Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado (Título del Trabajo)
Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes a partir de subproductos de origen
animal y de la proteína de colágeno.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser
citada debidamente.

Zaragoza, 15 de Noviembre de 2020



Fdo: María Pilar Sancho Munarriz



Agradecimientos

A Gloria Gea por guiarme durante la realización del trabajo, por su paciencia, su carisma durante estos meses tan difíciles. Por ayudarme incluso los domingos. He aprendido mucho con ella.

A Joaquín Ruiz por su ayuda en el laboratorio y su capacidad para resolver cualquier problema que se planteara.

A Olga Marín por facilitarme el trabajo en el laboratorio.

A Hans Carstensen por su implicación en este trabajo y ayuda con los experimentos.

A mi familia y amigos por todo el apoyo que he recibido en estos años de universidad.



Resumen

Las harinas cárnicas son un residuo que ha de ser gestionado en España. Actualmente son mayoritariamente depositadas en vertederos o incineradas, lo que conlleva un gran impacto medioambiental.

Uno de los posibles tratamientos que se plantean para la gestión de harinas cárnicas es la pirólisis. En este tratamiento termoquímico se obtiene un producto gaseoso, un producto líquido y un producto sólido, denominado char o biochar. Este último tiene múltiples usos: como fertilizante, combustible o adsorbente entre otros. Este proyecto pretende estudiar la pirólisis de harinas cárnicas y la capacidad de adsorción de CO₂ del char generado. Con el fin de comprender mejor el comportamiento de las harinas cárnicas durante su procesado mediante pirólisis, así como del char generado a partir de ellas en el proceso de adsorción, se ha estudiado también uno de sus componentes principales, el colágeno.

Se ha analizado la pirólisis de harinas cárnicas y colágeno para tres temperaturas distintas: 350 °C, 550 °C y 750 °C, con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura sobre los rendimientos a productos y sobre las características del char obtenido, especialmente sobre su capacidad de adsorción de CO₂.

Tras la revisión bibliográfica y la caracterización de las materias primas se procedió a la realización de experimentos de pirólisis. En el proceso experimental se ha utilizado un reactor de lecho fijo discontinuo para el sólido con recogida de gases condensables a su salida y un análisis de gases no condensables. Se han caracterizado los tres productos y analizado el efecto de la temperatura de pirólisis sobre el rendimiento a los diferentes productos, la composición del gas de pirólisis, los grupos funcionales del producto líquido y sobre algunas de las propiedades del char obtenido (composición elemental, superficie específica y grupos funcionales en la superficie).

Por último, se han realizado experimentos de adsorción de CO₂ sobre el char obtenido a diferentes temperaturas tanto a partir de harinas cárnicas como de colágeno. Se ha pretendido obtener información sobre sus isotermas de adsorción a temperatura ambiente, analizando la influencia de la concentración de CO₂ en el gas sobre la cantidad de CO₂ adsorbida en la superficie del char. Se han ajustado los datos experimentales a isotermas tipo Langmuir y Freundlich. Además, se ha estudiado el comportamiento del char durante la desorción de CO₂.

En este trabajo se ha concluido que, el colágeno, principal componente de las harinas cárnicas, tiene un efecto determinante en el comportamiento de estas durante su procesado mediante pirólisis, así como sobre la capacidad de adsorción del char obtenido. El char de colágeno presenta una mayor capacidad de adsorción de CO₂ que las harinas cárnicas, a pesar de su menor superficie específica. Este resultado indica que el resto de los componentes de las harinas cárnicas, probablemente sus componentes inorgánicos (cenizas), reducen la retención de CO₂. El char obtenido a 550 °C, muestra los mejores resultados en cuanto a capacidad de adsorción de CO₂.

Índice

1.	Introducción	13
1.1	Problemática y contextualización	13
1.2	¿En qué consiste la pirólisis?.....	15
1.3	Estudios previos sobre la pirólisis de harinas cárnicas	16
1.4	Estudios previos sobre la pirólisis de colágeno.....	16
2.	Objetivos del proyecto	18
2.1	Objetivo general.....	18
2.2	Objetivos parciales	18
3.	Materiales y método	19
3.1	Materia prima	19
3.2	Sistema experimental.....	21
3.2.1	Experimentos de pirólisis	21
3.2.2	Experimentos de adsorción.....	22
3.3	Procedimiento experimental	22
3.3.1	Experimentos de pirólisis	22
3.3.2	Experimentos de adsorción.....	23
3.4	Puesta en marcha del sistema experimental	24
4.	Análisis de resultados.....	24
4.1	Experimentos de pirólisis	24
4.1.1	Termogravimetría.....	24
4.1.2	Rendimiento a productos.....	26
4.1.3	Caracterización del char	29
4.1.3.1	Análisis elemental	29
4.1.3.2	FTIR.....	31
4.1.3.3	Superficie específica.....	33

4.1.4	Caracterización del líquido de pirólisis.....	34
4.1.5	Caracterización de los gases.....	36
4.1.5.1	Evolución de los gases.....	36
4.1.5.2	Poder calorífico	38
4.2	Adsorción de CO ₂	39
4.2.1	Isotermas de adsorción	41
4.2.1.1	Isoterma de Langmuir	42
4.2.1.2	Isoterma de Freundlich	42
4.2.2	Desorción de CO ₂	45
5.	Conclusiones.....	47
6.	Estudios futuros	48
7.	Bibliografía	50

Índice de figuras

Figura 1.	Esquema del sistema experimental de pirólisis	21
Figura 2.	Evolución frente a la temperatura de la masa y de su derivada con respecto al tiempo para la muestra de colágeno.....	25
Figura 3.	Evolución frente a la temperatura de la masa y de su derivada con respecto al tiempo para la muestra de harinas cárnicas.....	25
Figura 4.	Rendimiento a productos en pirólisis Harinas Cárnicas a) rendimientos b) rendimientos en base libre cenizas.....	27
Figura 5.	Rendimiento a productos en la pirólisis de colágeno a) rendimientos b) rendimientos en base libre cenizas	27
Figura 6.	Análisis elemental del char de la pirólisis de harinas cárnicas.....	29
Figura 7.	Análisis elemental del char de la pirólisis de colágeno	29
Figura 8.	Comparación FTIR de harinas cárnicas y char de harinas cárnicas preparados a distintas temperaturas.....	31

Figura 9. Comparación FTIR de colágeno y char de colágeno preparados a distintas temperaturas.....	32
Figura 10. FTIR líquido de la pirólisis de harinas cárnicas a distintas temperaturas.....	35
Figura 11. FTIR líquido de la pirólisis de colágeno a distintas temperaturas.....	35
Figura 12. Evolución de gases en la pirólisis de harinas cárnicas a 750°C	36
Figura 13. Evolución de gases en la pirólisis de colágeno a 750°C.....	37
Figura 14. Experimento de adsorción de CO ₂ con char de harinas cárnicas pirolizado a 550 °C	39
Figura 15. Comparación de la capacidad de adsorción de CO ₂ con char de colágeno y harinas cárnicas obtenido a distintas temperaturas de pirólisis con una corriente del 100% de CO ₂	40
Figura 16. Isotherma de adsorción del char de harinas cárnicas y colágeno a 550 °C en función P _{CO2} a) char de harinas cárnicas b) char de colágeno.....	41
Figura 17. Ajuste lineal de las isothermas de Langmuir y Freundlich al char de harinas cárnicas en la adsorción de CO ₂ a distintas temperaturas a) Langmuir b) Freundlich.....	43
Figura 18. Ajuste lineal de las isothermas de Langmuir y Freundlich al char de colágeno en la adsorción de CO ₂ a distintas temperaturas a) Langmuir b) Freundlich.....	43
Figura 19. Comparación de los valores experimentales en la adsorción de CO ₂ con char de harinas cárnicas pirolizado a 550 °C y ajustes lineales a) Langmuir b) Freundlich	44
Figura 20. Comparación de los valores experimentales en la adsorción de CO ₂ con char de colágeno pirolizado a 550°C y ajustes lineales a) Langmuir b) Freundlich	45
Figura 21. Adsorción de CO ₂ con char de colágeno pirolizado a 550 °C	46

Índice de tablas

Tabla 1. Análisis elemental de las materias primas (base húmeda)	19
Tabla 2. Análisis inmediato de las materias primas	20
Tabla 3. pH de las materias primas	20
Tabla 4. Distribución del diámetro de partícula de las harinas cárnicas.....	20
Tabla 5. Densidad de lecho de los compuestos	21

Tabla 6. Planificación de los experimentos	22
Tabla 7. Planificación experimental de los experimentos de adsorción	23
Tabla 8. Relación molar O/C y N/C de las harinas cárnicas (materia prima y char)	30
Tabla 9. Relación molar O/C y N/C del colágeno (materia prima y char)	30
Tabla 10. Superficie específica del char de harinas cárnicas y colágeno a distintas temperaturas de pirólisis	34
Tabla 11. Poder calorífico inferior promedio de la mezcla de gases obtenidos a cada una de las temperaturas de pirólisis estudiadas	38
Tabla 12. Parámetros de ajuste de los modelos Langmuir y Freundlich linealizados en los experimentos de adsorción con char de harinas cárnicas	44
Tabla 13. Parámetros de ajuste de los modelos Langmuir y Freundlich linealizados en los experimentos de adsorción con char de colágeno	44

1. Introducción

1.1 Problemática y contextualización

Este Trabajo Fin de Grado (TFG), titulado "Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes a partir de subproductos de origen animal y de la proteína de colágeno.", ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y se encuadra en el marco del proyecto PID2019-107200RB-I00 financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. El objetivo general de la línea de investigación en la que se enmarca el proyecto es la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. Concretamente en dicho proyecto, se pretende obtener sólidos adsorbentes de bajo coste (char) a partir de residuos orgánicos generados en las zonas de ganadería intensiva que puedan utilizarse para reducir el contenido de H₂S y CO₂ en biogases.

La UE ha adoptado un nuevo Marco 2030 para el clima y la energía, que incluye metas y objetivos políticos a escala de la UE para el período comprendido entre 2020 y 2030. Los elementos clave de este marco comprenden un 40 % de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero de la UE en comparación con los niveles de 1990, al menos una participación del 27 % del consumo de energía renovable y al menos un 27 % de ahorro de energía en comparación con el escenario habitual.¹

Una de las formas de obtener energía renovable es mediante la producción de biogás. Este gas tiene un importante poder calorífico que se puede aprovechar para la producción de energía, siendo esta una energía sostenible. Uno de los sectores en los que se puede producir biogás es el ganadero, mediante procesos de digestión anaerobia. España es uno de los países europeos con mayor número de granjas, sin embargo, también es uno de los países con menor plantas de biogás instauradas. La baja implementación de la digestión anaerobia se debe fundamentalmente a tres razones: elevados costes en la limpieza del biogás, poca flexibilidad en el tipo de residuos que se pueden tratar, ya que solo se procesan residuos biodegradables, y la no existencia de un sistema de gestión adecuado para el digestato. Por ese motivo, el Grupo de Investigación GPT, propone integrar una etapa de pirólisis junto al digestor, lo que podría permitir procesar residuos orgánicos del sector que sean difícilmente biodegradables, como por ejemplo las harinas cárnicas, junto con la fracción sólida del digestato, con el fin de obtener sólidos adsorbentes de bajo coste (char) que se utilicen en la propia planta de digestión anaerobia para reducir el contenido de H₂S y CO₂ en el biogás producido. Este proceso impulsa

la economía circular en el sector agroganadero y permite avanzar hacia la generación cero de residuos.

Uno de los principales residuos que provienen de las zonas de ganadería son los subproductos de origen animal no destinados al consumo humano, también denominados harinas cárnicas, estas se componen de huesos y subproductos blandos. Esta mezcla se pasa por un triturador, se somete a altas temperaturas (entre 90°C y 140°C) y presión para retirar la humedad y destruir el prion causante del mal de las vacas locas. Después pasa por un sistema extractor de grasa para garantizar un porcentaje mínimo de esta, y se disminuye la temperatura en un refrigerador hasta que el material llegue a los 10 °C. Por último, pasa por un molino con el propósito de disminuir el tamaño de las partículas, para luego ser empaquetado y almacenado.²

Desde la crisis de la encefalopatía espongiforme bovina (EEB), comúnmente conocida con “la enfermedad de las vacas locas”, la Unión Europea (UE) prohibió el uso de harina de carne y hueso en alimentos para animales excepto para mascotas y fertilizante agrícola³. Esto conllevó a un aumento de residuos de origen animal. En España se producen al año aproximadamente 1,5 millones de toneladas de subproductos cárnicos, de ellos alrededor de 400.000 toneladas son harinas cárnicas. Actualmente, está permitido la incineración en cementeras y el depósito en vertederos de harinas cárnicas tras la destrucción de priones⁴. La legislación actual, como el Plan Nacional de Residuos (2014-2020), recomienda reducir la cantidad de residuos en vertederos e incineradoras ya que esta gestión de residuos conlleva grandes repercusiones en el medioambiente. Estas repercusiones medioambientales son, en el caso de las incineradoras: la generación de gases contaminantes como dioxinas, furanos y óxidos de nitrógeno y, en el caso de vertederos: la emisión de gases de efecto invernadero, producción de lixiviados, malos olores e incluso incendios.

Una alternativa para la gestión de las harinas cárnicas, dado su relativo alto poder calorífico (en torno a 20 MJ/kg), podría ser su aprovechamiento energético mediante procesos termoquímicos como la combustión, gasificación o pirólisis.⁶

Tras el problema de la EEB, el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) decidió estudiar el aprovechamiento de las harinas cárnicas mediante procesos de pirólisis y gasificación. La pirólisis, además de reducir el residuo generado, puede permitir la obtención de un sólido (char), que dado su contenido en grupos funcionales nitrogenados y su contenido en ciertos metales

como calcio y hierro, podría plantearse su uso como adsorbente de bajo coste en la limpieza del gas.

1.2 ¿En qué consiste la pirólisis?

La pirólisis consiste en una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión⁷. Las temperaturas a las que se suele operar durante la pirólisis son de 300 °C-800 °C.

Como resultado del proceso se obtiene:

- Gas de pirólisis, cuyos componentes básicos son CO₂, CO, H₂ y CH₄. Al tener un alto contenido en CH₄, este biogás puede ser aprovechado energéticamente mediante su combustión en motores, en turbinas o en calderas, bien sólo o mezclado con otro combustible⁶.
- Producto líquido, compuesto básicamente por hidrocarburos de cadenas largas como alquitranes, aceites, fenoles y ceras formados al condensar a temperatura ambiente. Este líquido puede utilizarse como combustible después de un tratamiento, sin embargo, no tiene las mismas propiedades que el petróleo.
- Producto sólido comúnmente denominado con la terminología anglosajona “char”. Tiene distintas aplicaciones, puede usarse como combustible, como fertilizante y adsorbente. Esta última aplicación es en la que se va a basar este trabajo.

El rendimiento a cada producto depende de la temperatura a la que se trabaje, el tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y el tipo de materia prima que se piroliza. El producto más relevante en este trabajo es el char, por lo tanto, es importante comprender las condiciones de procesamiento de la pirólisis más adecuadas para obtener la calidad y el rendimiento deseables a char.

Se pueden distinguir dos tipos de pirólisis por su velocidad de calentamiento, pirólisis rápida o pirólisis lenta. Estos procesos proporcionan distintos rendimientos y calidades de productos. Se ha optado por elegir una velocidad de calentamiento lenta ya que favorece el rendimiento a char⁸.

1.3 Estudios previos sobre la pirólisis de harinas cárnicas

La problemática de las harinas cárnicas es medianamente reciente (finales de los 90) por lo que no hay muchos estudios sobre este proceso.

En 2003, JA Conesa y cols. estudiaron la descomposición térmica de las harinas cárnicas en un sistema termogravimétrico siendo este estudio uno de los primeros sobre este tema⁹. En 2005, M. Ayllón y cols. publicaron un estudio cinético de la pirólisis de harinas cárnicas⁴. En 2006, M. Ayllón y cols. analizaron la influencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento en la distribución de los productos de la pirólisis¹⁰. En 2011, M.E. Cascarosa publicó su tesis sobre el aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado, destacando la dificultad de procesar este material en este tipo de reactores⁶. Más tarde, en 2018, D. Vamvuka y cols. estudiaron la valorización de harinas cárnicas mediante pirólisis para la obtención de char y su uso como enmienda del suelo³. Una de las últimas investigaciones, realizada por Y. Feng y cols, se ha centrado en la emisión de compuestos nitrogenados gaseosos durante la pirólisis de harinas cárnicas¹¹.

Sin embargo, hasta el momento apenas se han estudiado las propiedades adsorbentes del char obtenido en la pirólisis de harinas cárnicas. Para avanzar en esta línea de investigación y comprender en mayor medida el proceso de pirólisis de harinas cárnicas, el Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza propone estudiar no solo la pirólisis de harinas cárnicas sino también la de sus componentes principales, entre los que destacan las proteínas, y analizar fundamentalmente las propiedades adsorbente del char obtenido, tanto en la pirólisis de harinas como en la de sus componentes.

Alrededor del 50 % de las harinas cárnicas son proteínas, por lo que se espera que estas tengan una gran influencia sobre el comportamiento de las harinas cárnicas en los procesos de pirólisis. Para determinar la proteína mayoritaria de las harinas cárnicas, se realizó un estudio bibliográfico en el cual se concluyó que la proteína principal es el colágeno^{12,13,14}. Esto se debe a que las harinas cárnicas están compuestas por carne y hueso y el colágeno es el principal componente de la carne.

1.4 Estudios previos sobre la pirólisis de colágeno

Apenas se han realizado estudios sobre la pirólisis de colágeno. En 2016, Z. Zhao y cols. investigaron la Interacción sinérgica entre lignina y colágeno durante la co-pirólisis¹⁵. Dada la escasez de información sobre la pirólisis de colágeno, y teniendo en cuenta que es el principal

constituyente de las harinas cárnicas, en este trabajo se van a analizar los principales aspectos de la pirólisis de colágeno.

Por último, varios estudios demuestran que el biochar producido mediante pirólisis de algunos residuos orgánicos con alto contenido en nitrógeno y azufre tienen capacidades de adsorción de CO_2 ^{16,17}. También hay un estudio sobre la adsorción de CO_2 utilizando como adsorbente char de piel de cerdo rica en colágeno, en el cual concluyen que dicho char es un buen candidato para adsorber CO_2 y H_2 ¹⁸.

En este trabajo se va a analizar la pirólisis de harinas cárnicas y colágeno a tres temperaturas distintas (350 °C, 550 °C y 750 °C), comparando los resultados obtenidos con ambos materiales. Se estudiarán los rendimientos a los diferentes productos y se caracterizarán algunas de las propiedades de estos. Con el fin de valorar el posible uso del char procedente de estos materiales, como sólido adsorbente de bajo coste para la limpieza del biogás, se estudiará la capacidad de adsorción de CO_2 del char de harinas cárnicas y del char de colágeno.

2. Objetivos del proyecto

2.1 Objetivo general

El objetivo de este trabajo es profundizar en el procesado termoquímico de harinas cárnicas mediante pirólisis, analizando el efecto de uno de sus principales componentes, el colágeno, en los rendimientos a los diferentes productos, y especialmente, en la capacidad de adsorción de CO₂ del char generado.

2.2 Objetivos parciales

- Analizar la influencia de la temperatura de pirólisis sobre los rendimientos a productos en la pirólisis de colágeno y compararla con el efecto observado en la pirólisis de las harinas cárnicas.
- Analizar la influencia de la temperatura de pirólisis sobre las propiedades del char obtenido en la pirólisis de colágeno y compararla con el efecto observado en el char de harinas cárnicas.
- Determinar y comparar la capacidad de adsorción de CO₂, a temperatura ambiente, del char de colágeno y harinas cárnicas. Analizar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre dicha capacidad.

3. Materiales y método

3.1 Materia prima

Las harinas cárnicas que se usaron en este proyecto provienen de la empresa GRASAS MARIANO DÍEZ que se dedica a la transformación de productos cárnicos. En un laboratorio externo a la Universidad de Zaragoza, se determinó su contenido en proteínas, medido a partir de un análisis de aminoácidos, obteniéndose un valor del 50 % en peso, su contenido en fibra de 4 % en peso, y su contenido en grasa de 17 % en peso, análisis realizados por el método Dumas.

En la *Tabla 1* se muestran los datos obtenidos en el análisis elemental de las harinas cárnicas y el colágeno. Este análisis se ha realizado en un analizador de la marca Leco (TruSpec Micro). El analizador proporciona la composición en nitrógeno, carbono e hidrógeno.

Tabla 1. Análisis elemental de las materias primas (base húmeda)

Elemento	Harinas Cárnicas	Colágeno
%N	10,7 ± 0,4	16,9 ± 0,5
%C	46,07 ± 0,06	44 ± 2
%H	7,1 ± 0,2	6,8 ± 0,2
%S	0,77 ± 0,02	1,1 ± 0,1
%O	18,8 ± 0,5	30 ± 2

El % de O se ha calculado con la *Ec.1*, al ser un valor calculado a partir del resto de elementos determinados experimentalmente, su desviación estándar es mayor.

$$\%O = 100 - \%N - \%C - \%H - \%S - \%cenizas \quad [\text{Ec. 1}]$$

En la *Tabla 2* se muestran los resultados del análisis inmediato. A la derecha se indica la norma utilizada para la determinación de cada propiedad. En el Anexo I se detalla el procedimiento de cada análisis.

Tabla 2. Análisis inmediato de las materias primas

Propiedad	Harinas Cárnicas	Colágeno	Norma
%volátiles	74,4 ± 0,4	84,7 ± 0,7	ASTM D1762 – 84
%Humedad	4,9 ± 0,7	6,9 ± 0,3	UNE 32 – 019: 1984
%Ceniza	16,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1	ASTM D1762 – 84
%Carbono fijo	4,2 ± 0,9	7,4 ± 0,7	

En cuanto al % de Carbono fijo, se ha calculado con la Ec.2

$$\% \text{Carbono fijo} = 100 - \% \text{volátiles} - \% \text{Humedad} - \% \text{Cenizas} \quad [\text{Ec. 2}]$$

En la *Tabla 3* se muestran los valores de pH. Se ha determinado de acuerdo al procedimiento indicado por Rajkovich y cols¹⁹. En el Anexo I se detalla el procedimiento de cada análisis.

Tabla 3. pH de las materias primas

Propiedad	Harinas Cárnicas	Colágeno
pH	6,18 ± 0,01	1,1 ± 0,1

Se determinó la distribución de tamaños de partícula de las harinas cárnicas mediante un tamizado. En la *Tabla 4* se muestra dicha distribución. En el Anexo I se detalla el procedimiento de cada análisis.

Tabla 4. Distribución del diámetro de partícula de las harinas cárnicas

Diámetro de partícula	%
dp>400 μm	36,2
400 μm>dp>315 μm	6,8
315 μm>dp>200 μm	17,1
200 μm>dp>100 μm	38,8

El diámetro de partícula del colágeno es uniforme y menor a 100 μm.

Los valores de densidad de lecho se muestran en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Densidad de lecho de los compuestos

Compuesto	Densidad de lecho (g/mL)
Colágeno	0,37 ± 0,02
Harinas Cárnicas	0,52 ± 0,02

3.2 Sistema experimental

3.2.1 Experimentos de pirólisis

La *Figura 1* muestra un esquema de la instalación utilizada en los experimentos de pirólisis. En el Anexo II se describen estos equipos.

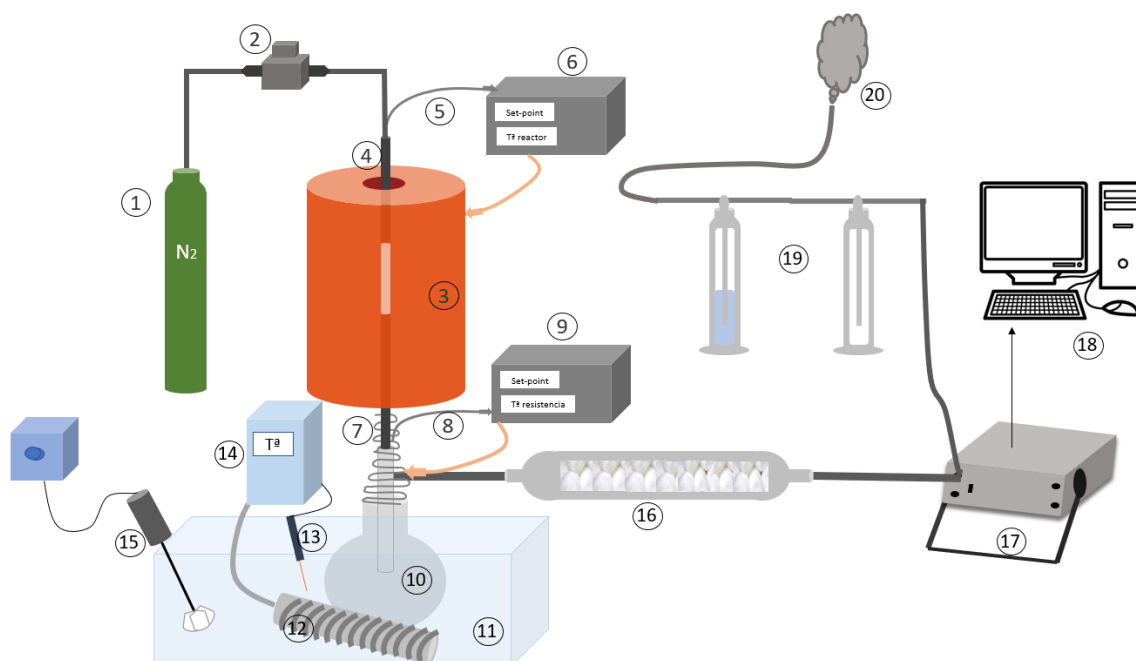


Figura 1. Esquema del sistema experimental de pirólisis

- | | |
|---|---|
| 1- Botella de Nitrógeno | 11- Baño de agua |
| 2- Medidor de flujo de gas | 12- Serpentín refrigerante (dedo frío) |
| 3- Horno | 13- Termopar del baño de agua |
| 4- Reactor | 14- Controlador de temperatura del agua |
| 5- Termopar del reactor | 15- Agitador mecánico |
| 6- Controlador de temperatura del horno | 16- Filtro de algodón |
| 7- Resistencia | 17- Cromatógrafo de gases |
| 8- Termopar | 18- Ordenador |
| 9- Controlador de temperatura de gases | 19- Borbotadores |
| 10- Condensador de vapores | 20- Salida de gases |

3.2.2 Experimentos de adsorción

Los análisis de adsorción se realizan en una termobalanza modelo Netzsch STA 449 Jupiter®.

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Experimentos de pirólisis

En este apartado se detalla la planificación y procedimiento experimental que se siguió durante los experimentos de pirólisis.

Se desea estudiar el efecto de la temperatura de pirólisis en la capacidad de adsorción del char obtenido a partir de los distintos compuestos estudiados, colágeno y harinas cárnicas. Para ello se realizaron experimentos de pirólisis a 3 temperaturas: 350 °C, 550 °C y 750 °C. Además, se optó por hacer una réplica para cada temperatura con la finalidad de analizar la repetitividad del sistema. De acuerdo con la experiencia del Grupo de Investigación, se asume que el error experimental puede considerarse semejante para las diferentes temperaturas en el intervalo de estudio. En la *Tabla 6* se muestra el procedimiento experimental llevado a cabo.

Tabla 6. Planificación de los experimentos

	Harinas Cárnicas	Colágeno
350 °C	2 réplicas	1 experimento
550 °C	1 experimento	2 réplicas
750 °C	2 réplicas	2 réplicas

Para realizar estos experimentos, se han de pesar todos los equipos nombrados en el apartado de sistema experimental de pirólisis previamente, a continuación, se introduce la muestra dentro del reactor y se conectan entre sí los equipos tal y como indica la Figura 1. Se encienden el horno, la resistencia, el flujo de N₂, el sistema de enfriamiento y el cromatógrafo. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se mantiene durante una hora. Por último, se pesan los equipos nuevamente. En el Anexo II se detalla en profundidad este procedimiento experimental de pirólisis.

Una vez recogido el char de cada experimento, se le realiza una serie de análisis y se comparan en función de la temperatura de pirólisis. Se han caracterizado mediante análisis elementales, espectrometría FTIR para estudiar sus grupos funcionales y superficie específica con el método BET. Del líquido únicamente se han estudiado los grupos funcionales mediante la

espectrometría FTIR. Se ha analizado la evolución de la composición de los gases en función de la temperatura de pirólisis y se ha calculado el poder calorífico de la mezcla de estos gases.

3.3.2 Experimentos de adsorción

La planificación experimental que se ha llevado a cabo durante los experimentos de adsorción se muestra en la *Tabla 8*. Durante los análisis, la masa de char que se introdujo fue de aproximadamente 35 mg. Se hicieron dos réplicas del experimento de adsorción para el char de colágeno a 550 °C y a 750°C con el fin de analizar la repetitividad del procedimiento experimental.

Tabla 7. Planificación experimental de los experimentos de adsorción

Temperatura (°C)	Harinas Cárnicas	Colágeno
350 °C	1 experimento	1 experimento
550 °C	1 experimento	2 réplicas
750 °C	1 experimento	2 experimentos

El procedimiento que se lleva a cabo en los experimentos de adsorción consta de varios pasos.

1. El primer paso es hacer una desgasificación del compuesto aumentando la temperatura a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min a la vez que se hace pasar una corriente de N₂ durante una hora y media con la finalidad de eliminar los gases que este puede retener en sus poros. Durante este tramo se espera que la masa del compuesto disminuya. Al cabo de una hora y media se enfría hasta 30 °C en atmósfera de N₂ con una velocidad de enfriamiento de 5 °C /min.
2. Cuando la temperatura es de 30 °C se cambia la corriente de N₂ por CO₂ durante tres horas. En este periodo la muestra experimenta un aumento de peso, lo que significa que se está produciendo adsorción de CO₂. Pasado ese tiempo se vuelve a aumentar la temperatura a 100 °C a 10 °C /min en atmósfera de N₂ para desorber el CO₂.
3. Estos pasos se repiten 4 veces cambiando la concentración CO₂ en el gas. Las dos primeras veces con 100 % la tercera con 60 % y la última con 20 % manteniendo el flujo constante a 100 mL(STP)/min. Las dos etapas de adsorción con un 100 % de CO₂ permite valorar si el proceso de adsorción se basa en fisisorción o si la quimisorción también juega un papel importante. El análisis del efecto de la concentración de CO₂ sobre la

cantidad de CO₂ adsorbida permitirá tener una primera aproximación al tipo de isoterma de adsorción.

3.4 Puesta en marcha del sistema experimental

Antes de realizar los experimentos de pirólisis, se realizaron distintos análisis, comprobaciones y calibrados. Para empezar, se determinaron los parámetros PID, es decir, la banda proporcional, el tiempo integral y el tiempo derivativo para el control de la temperatura en el reactor. También se estudió el perfil de temperaturas en el reactor y se determinó la longitud en la cual debe estar situada la muestra sin que haya perfiles de temperatura significativos, obteniéndose un valor de 10 cm sobre la placa distribuidora. Se calibró el medidor de flujo de nitrógeno que entra al reactor. Por último, se calibró el cromatógrafo con un gas patrón, el cual debe de tener una concentración similar a los gases producidos durante la pirólisis de harinas cárnicas y colágeno. Estos análisis están descritos en el Anexo II.

4. Análisis de resultados

4.1 Experimentos de pirólisis

Cabe decir que durante los experimentos de pirólisis se experimentó una fusión del colágeno a una temperatura de 240 °C lo que provocó que el char se mostrara de manera aglomerada.

4.1.1 Termogravimetría

Para estudiar el intervalo de temperaturas en el que ocurre mayoritariamente la degradación de los materiales estudiados se realizó un análisis termogravimétrico. En este análisis se utilizó una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min usando N₂ como gas de arrastre calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 900 °C. En las *Figuras 2 y 3* se muestran los resultados de este análisis. La línea naranja indica la evolución de la masa con la temperatura (TGA) y la línea azul (DTG) la derivada con respecto al tiempo de la curva naranja. Este factor es menor que 0 ya que la variación de masa es negativa.

En la *Figura 2* se muestra el resultado del análisis termogravimétrico del colágeno. Se aprecian dos etapas de degradación significativas, la primera de 40 °C a 110 °C, con un pico a 70°C, correspondiente a la etapa de secado, y la segunda etapa de 168 °C a 450 °C con un pico a 290 °C. El pico a 290 °C es más significativo que el pico a 70 °C. Estos picos indican que la descomposición del compuesto se produce mayoritariamente a esas temperaturas, siendo a

290°C la variación de masa más grande. La primera etapa de descomposición es debida a la evaporación del agua (6,9 % de humedad) y la segunda se debe a reacciones de descomposición²⁰, en la cual se produjo el 79 % de la pérdida total de peso.

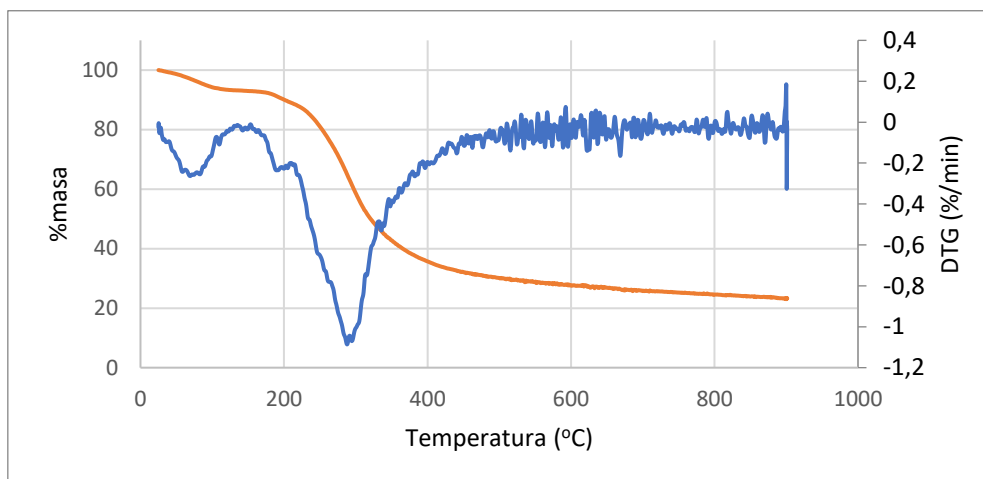


Figura 2. Evolución frente a la temperatura de la masa y de su derivada con respecto al tiempo para la muestra de colágeno

En la Figura 3 se muestra el resultado del análisis termogravimétrico de las harinas cárnicas. Al igual que con el colágeno, también se aprecian dos etapas. La primera etapa es la misma ya que se debe al secado debido al contenido de humedad (4,9 %). La segunda etapa es más temprana de 143 °C hasta 450 °C con un 76 % de pérdida total de peso. Las harinas contienen grasas (lípidos) cuya descomposición térmica comienza a menores temperaturas que la descomposición de las proteínas, como se aprecia al comparar ambos termogramas.

En ambos casos, colágeno y harinas cárnicas, el residuo sólido que se obtiene a 900 °C, supone alrededor del 23 %-25 % en peso respectivamente.

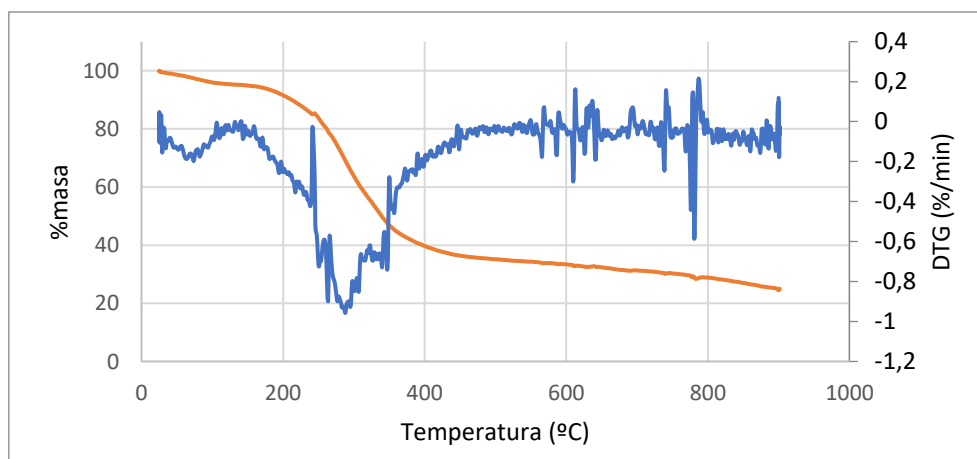


Figura 3. Evolución frente a la temperatura de la masa y de su derivada con respecto al tiempo para la muestra de harinas cárnicas

4.1.2 Rendimiento a productos

A la finalización de cada experimento, una vez pesados todos los equipos, se calculan los rendimientos a productos. Estos se calculan mediante la *Ec.3*

$$\eta_{\text{producto},i} = \frac{\text{masa}_{\text{producto},i}}{\text{masa muestra}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde:

$\eta_{\text{producto},i}$: es el rendimiento másico del producto *i*

$\text{masa}_{\text{producto},i}$: es la cantidad de dicho producto obtenido en un experimento

masa muestra : es la cantidad de muestra introducida en el reactor

Además, para facilitar la comparación entre los resultados obtenidos con las dos materias primas utilizadas, se calculan los rendimientos en base libre de cenizas, ya que su contenido en cenizas es muy diferente. Para calcular los rendimientos de gas y líquido en base libre de cenizas se usó la *Ec.4* y para calcular el rendimiento a sólido la *Ec.5*.

$$\eta_{\text{producto libre cenizas},i} = \frac{\text{masa}_{\text{producto},i}}{\text{masa muestra}_{\text{sin cenizas}}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 4}]$$

$$\eta_{\text{producto libre cenizas},i} = \frac{\text{masa}_{\text{sólido sin ceniza}}}{\text{masa muestra}_{\text{sin cenizas}}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 5}]$$

Donde:

$\eta_{\text{producto libre cenizas},i}$: es el rendimiento másico del producto *i* en base libre de cenizas

$\text{masa}_{\text{producto},i}$: es la cantidad de dicho producto obtenido en un experimento

$\text{masa muestra}_{\text{sin cenizas}}$: es la cantidad de la muestra introducida en el reactor en base libre de cenizas

$\text{masa}_{\text{sólido sin ceniza}}$: es la cantidad de char obtenido en un experimento en base libre de cenizas

En las *Figuras 4 y 5* se muestran los datos de los rendimientos a productos en función de la temperatura, también se presentan en base libre de cenizas. En el Anexo III se muestran los resultados numéricos de estas figuras.

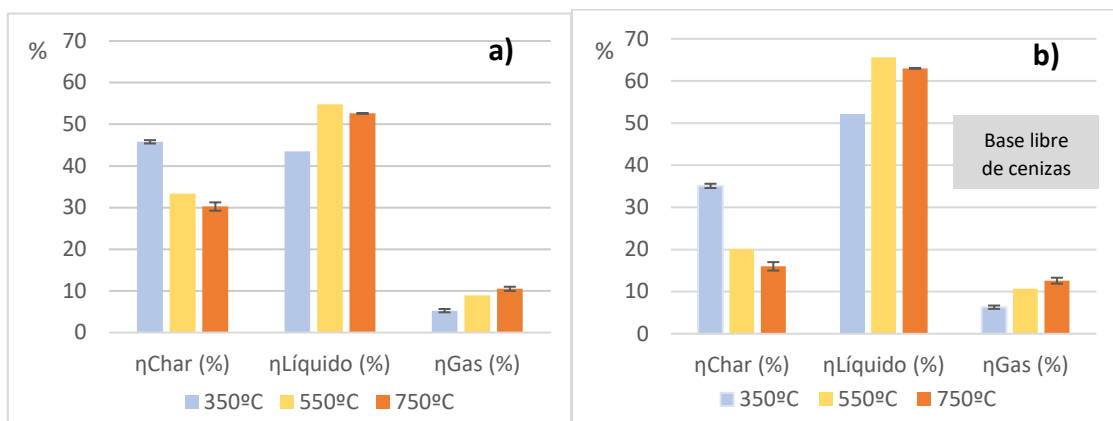


Figura 4. Rendimiento a productos en pirólisis Harinas Cárnicas a) rendimientos b) rendimientos en base libre cenizas

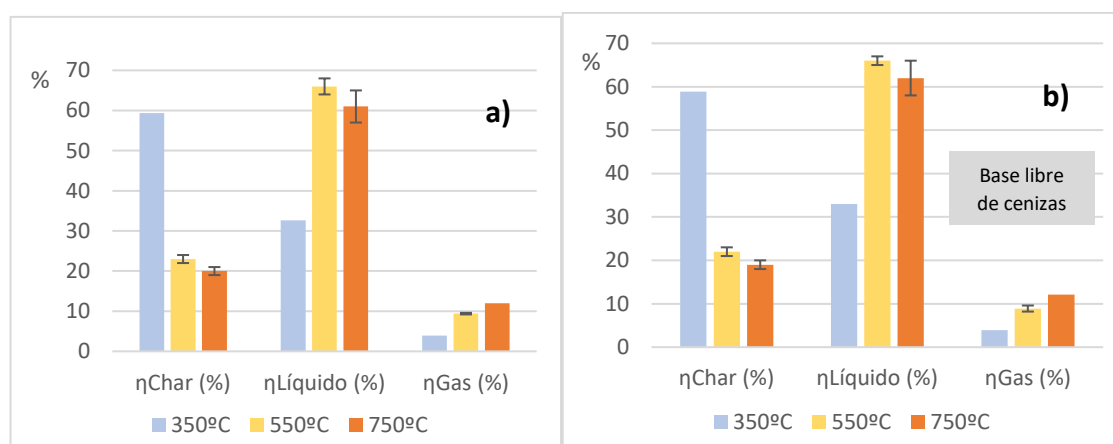


Figura 5. Rendimiento a productos en la pirólisis de colágeno a) rendimientos b) rendimientos en base libre cenizas

Como se observa claramente, el producto minoritario es el gas para ambos compuestos, sin embargo, el producto mayoritario depende de la temperatura, a 350 °C es el char, pero a partir de 550 °C lo es el líquido. El efecto de la temperatura sobre el rendimiento a productos es similar para el colágeno y las harinas cárnicas:

- En primer lugar, el rendimiento a char, disminuye conforme aumenta la temperatura, cuanto mayor es la temperatura mayor es la degradación. Sin embargo, la variación en el rendimiento es mayor de 350 °C a 550 °C que de 550 °C a 750 °C. En este último intervalo el rendimiento solo varía alrededor de un 2-3 % frente al 20-30 % que variaba en el primer intervalo. Esta diferencia se debe a que la degradación del sólido se produce mayoritariamente antes de alcanzar los 550 °C, observación acorde a lo obtenido en el análisis termogravimétrico.
- La evolución que tiene el rendimiento a líquido es distinta a la que presenta el sólido, esta tiene un ligero máximo a 550 °C, aunque la diferencia en el rendimiento a líquido entre 550 °C y 750 °C es pequeña. Este máximo puede deberse a que parte de los gases

condensables que se generan durante la etapa isoterma a 550 °C, con el aumento de temperatura, hasta 750°C, se craquean volviéndose más ligeros y no condensables. Del mismo modo a lo que ocurría con el char, la variación en el rendimiento a líquido es mucho mayor entre 350 °C y 550 °C que entre 550 °C y 750 °C.

- El rendimiento a gas va en aumento conforme aumenta la temperatura, ya que, con el aumento de la temperatura, la degradación de la muestra es mayor.

Era de esperar que la variación de los rendimientos más importante fuera de 350 °C a 550°C. Según el análisis termogravimétrico de ambos compuestos, la degradación de la materia se produce hasta 450 °C. A partir de esa temperatura, la degradación es mucho menor, y por tanto no hay mucha diferencia entre los resultados a 550 °C y a 750 °C.

Teniendo en cuenta que el producto deseado en este proceso es el char, desde el punto de vista de los rendimientos, la temperatura de 750 °C sería la menos conveniente.

Comparando las harinas cárnicas y el colágeno, se pueden observar algunas diferencias.

1. A 350 °C el rendimiento a char obtenido con colágeno es superior al obtenido con las harinas cárnicas dado que la descomposición de las proteínas comienza a mayores temperaturas que la de otras fracciones de las harinas como los lípidos o grasas, tal y como se ha observado en el análisis termogravimétrico. A altas temperaturas, 550°C y 750 °C, el rendimiento a char de colágeno es mucho más pequeño que el de las harinas cárnicas. Esto se puede atribuir a que el contenido de cenizas en las harinas cárnicas es mayor. De hecho, comparando los rendimientos en base libre de cenizas esta tendencia se revierte, obteniéndose rendimientos muy similares o incluso superiores para el colágeno.
2. A partir de 550 °C el rendimiento a líquido es superior en el colágeno que en las harinas. De nuevo con este resultado se observa que la descomposición del colágeno comienza a temperaturas superiores a la descomposición de las harinas.

Es destacable que las harinas cárnicas tienen un rendimiento a líquido mayor que el que presentan otros residuos con un contenido en cenizas similar, como pueden ser los purines. Esto parece ser debido a su alto contenido en colágeno (50 %), que genera una importante cantidad de líquido como muestra la *Figura 5*, y también a su mayor contenido en grasas, componentes que también generan líquidos durante la pirólisis. Por otro lado, durante la pirólisis las harinas muestran un comportamiento termoplástico a temperaturas alrededor de 300°C, esto provoca

que su procesamiento en lecho fluidizado sea muy complejo, tal y como había observado en trabajos anteriores el grupo GPT. Los experimentos realizados con colágeno han mostrado que la causa de esta etapa termoplástica se debe a la fusión del colágeno contenido en las harinas cárnicas.

4.1.3 Caracterización del char

4.1.3.1 Análisis elemental

Para analizar la composición elemental del char se utilizó un microanalizador de la marca Leco (TruSpec Micro). Se decidió utilizar la versión micro debido a la poca muestra que se obtuvo en los experimentos de pirólisis. Este analizador requiere alrededor de 2 mg de muestra, sin embargo, el analizador macro puede requerir hasta 80 mg de muestra. En las Figuras 6 y 7 se muestran los análisis elementales del char de harinas cárnicas y colágeno, respectivamente, para cada una de las temperaturas de pirólisis estudiadas. En el Anexo III se muestran los resultados numéricos.

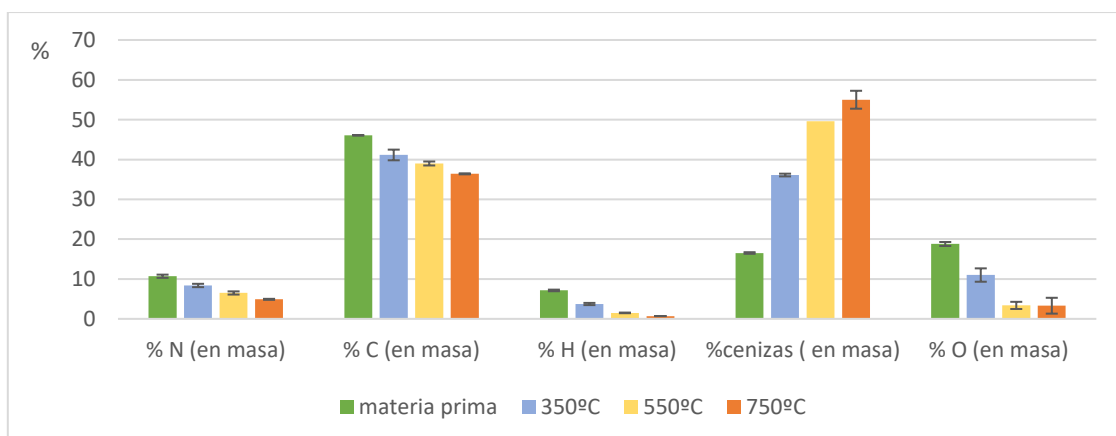


Figura 6. Análisis elemental del char de la pirólisis de harinas cárnicas.

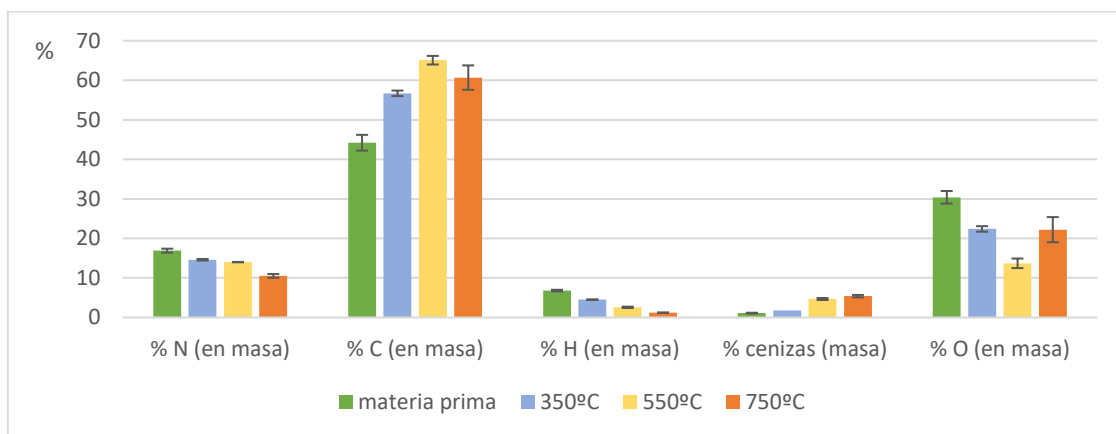


Figura 7. Análisis elemental del char de la pirólisis de colágeno

Como se observan en las *Figuras 6 y 7*, tanto en las harinas cárnicas como en el colágeno el carbono es el componente mayoritario y el hidrógeno el minoritario. En el caso de las harinas cárnicas, las composiciones de carbono, nitrógeno e hidrógeno disminuyen con la temperatura. Estas pérdidas se pueden atribuir a la volatilización y separación de los enlaces más débiles como $-CH_3$, $-OH$, $-NH$ ²¹ y están respaldadas por la evolución de los gases de pirólisis que se explican a continuación. Sin embargo, en la pirólisis de colágeno no ocurre lo mismo, la composición de carbono aumenta, debido probablemente a una mayor pérdida de otros elementos.

Con respecto al porcentaje de nitrógeno en las harinas cárnicas se podría decir que su valor tan elevado, en comparación con el de otros residuos orgánicos, proviene del colágeno. El 50 % de las harinas cárnicas es colágeno y el porcentaje de nitrógeno que hay tanto en la materia prima como para el char de harinas cárnicas es aproximadamente la mitad que para los mismos compuestos de colágeno.

En las *Tablas 9 y 10* se muestran las relaciones O/C y N/C de las harinas cárnicas y el colágeno respectivamente en función de la temperatura de pirólisis.

Tabla 8. Relación molar O/C y N/C de las harinas cárnicas (materia prima y char)

	materia prima	350 °C	550 °C	750 °C
Relación O/C	0,408	0,26 ± 0,05	0,09 ± 0,03	0,09 ± 0,05
Relación N/C	0,233	0,204 ± 0,003	0,168 ± 0,003	0,133 ± 0,003

Tabla 9. Relación molar O/C y N/C del colágeno (materia prima y char)

	materia prima	350 °C	550 °C	750 °C
Relación O/C	0,69	0,40 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,37 ± 0,07
Relación N/C	0,38	0,257 ± 0,001	0,215 ± 0,003	0,173 ± 0,001

En las *Tablas 9 y 10* se puede observar que para ambos compuestos la relación O/C disminuye al aumentar la temperatura, esto se puede atribuir a la pérdida de grupos funcionales polares ($-OH$) ²², sin embargo, en el caso del colágeno la relación O/C aumenta cuando la temperatura de pirólisis es de 750 °C debido a una disminución del % de carbono. La relación O/C a una temperatura de pirólisis de 750 °C es muy baja lo que significa que es un char muy poco oxigenado.

La relación N/C disminuye con el aumento de la temperatura de pirólisis, sin embargo, no se reduce tanto como la relación O/C. Este hecho podría mostrar que la pérdida de grupos nitrogenados con la temperatura es inferior a la pérdida de grupos oxigenados.

4.1.3.2 FTIR

Los espectros de FTIR de las materias primas y char de harinas cárnicas y colágeno se encuentran en las *Figuras 8 y 9*. Estos análisis se han efectuado en un equipo de análisis FTIR, Cary 630 FTIR, en los que se pueden ver las bandas de absorción.

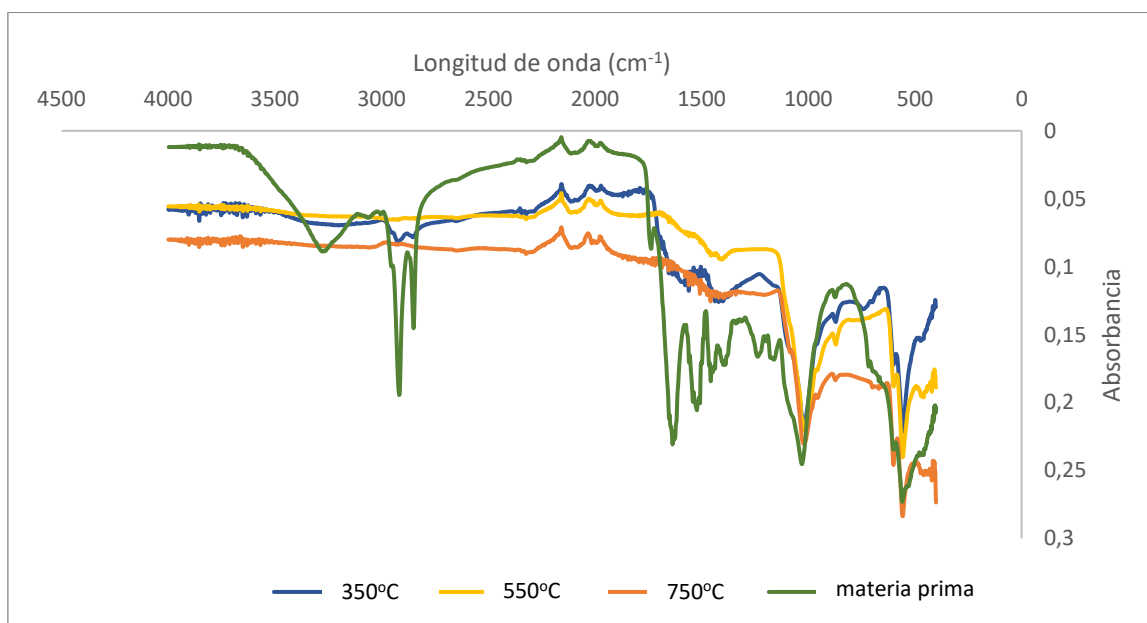


Figura 8. Comparación FTIR de harinas cárnicas y char de harinas cárnicas preparados a distintas temperaturas

En la *Figura 8*, se muestra el espectro de FTIR de las harinas cárnicas (materia prima y char). En lo que respecta a la materia prima de harinas cárnicas se encuentran varios picos entre 400-4000 cm^{-1} , lo que muestra la complejidad de este compuesto. Analizando de derecha a izquierda se encuentra:

- Una banda intensa a 1030 cm^{-1} que corresponde a un enlace C-O que puede ser de un grupo alcohol, éter, ester o ácido carboxílico.
- Las bandas que se encuentran entre 1460 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} , se corresponden a dobles enlaces de carbono C=C. Pueden ser alquenos o aromáticos.
- A 1635 cm^{-1} se encuentra una banda fuerte y estrecha probablemente debida a un enlace C=O correspondiente a un grupo amida.

- En 2100 cm^{-1} se puede apreciar una banda media que puede atribuirse al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ correspondiente a grupos nitrilo¹¹.
- A 2900 cm^{-1} se encuentran dos bandas estrechas y fuertes que se corresponden a C-H del tipo alcano.
- Y por último a 3300 cm^{-1} se encuentra una banda fuerte y ancha que está asociada al enlace O-H.

Durante los experimentos de pirólisis, muchas de estas bandas desaparecen debido a la ruptura de estos enlaces por la influencia de la temperatura. Los enlaces que no se rompen a ninguna de las temperaturas de pirólisis estudiadas son el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ (un triple enlace, por lo tanto, un enlace fuerte y difícil de romper) y el enlace C-O. Además, en el char de preparado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ se observa que los enlaces C-H y C=C siguen presentes, pero no con picos tan intensos. Sin embargo, la banda asociada al enlace O-H desaparece debido a la evaporación del agua y las reacciones de descarboxilación que provocan la pérdida de alcoholes y ácidos carboxílicos. Además, los espectros del char a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y a $750\text{ }^\circ\text{C}$ son casi idénticos.

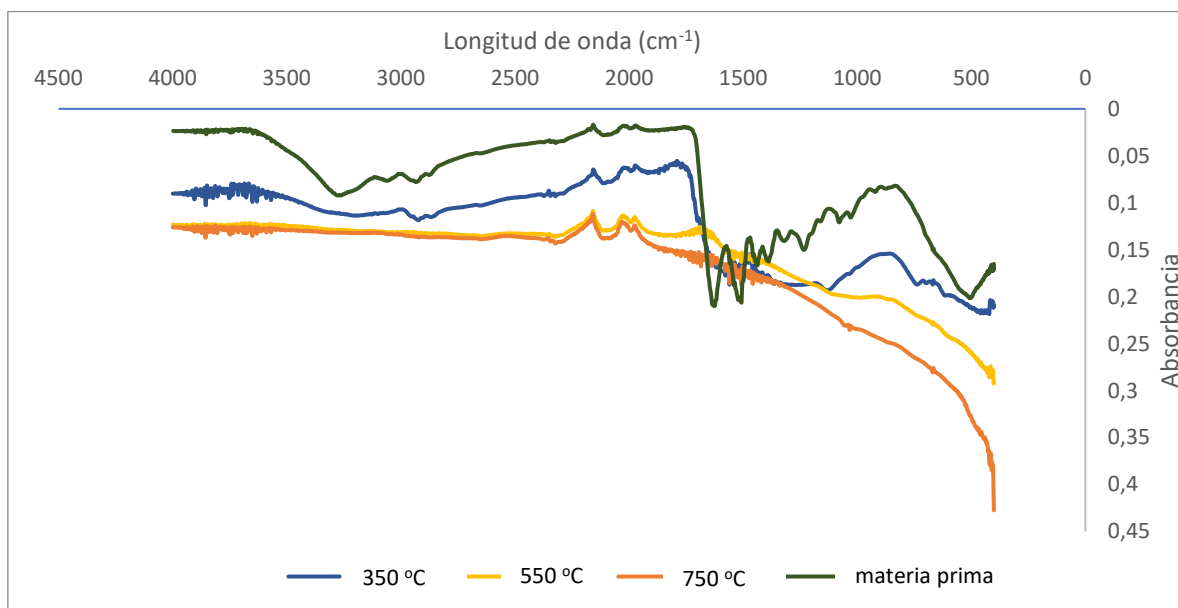


Figura 9. Comparación FTIR de colágeno y char de colágeno preparados a distintas temperaturas

En la *Figura 9*, se muestra el espectro de FTIR del Colágeno y char obtenidos en los experimentos de pirólisis. El colágeno, al ser una proteína y tener un alto contenido en nitrógeno, está formado por grupos amidas. En los espectros se pueden apreciar estos grupos.

- Una banda a 1030 cm^{-1} que corresponde a un enlace C-O que asociada a un ácido carboxílico.

- A 1350 cm^{-1} se observa la amida III correspondiente a la deformación N-H asociada a aminas terciarias, aminas cíclicas y estiramiento del enlace C-N.²³
- En 1507 cm^{-1} se observa la banda Amida II (deformación C-N (40 %) y estiramiento N-H (60 %))
- En 1635 cm^{-1} se encuentra la Amida I asociada al enlace C=O
- En 2100 cm^{-1} se puede apreciar una banda media que puede atribuirse al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ correspondiente a grupos nitrilo.
- La banda de Amida A asociada al estiramiento N-H, se encuentra en 3330 cm^{-1} . También se aprecia el enlace O-H.

Fijándose en el char de cada experimento, se percibe que el único enlace que no se rompe es de nuevo $\text{C}\equiv\text{N}$. También se observa que el char que conserva más grupos funcionales de los antes nombrados, es el char que se obtiene a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el espectro de este char, se observa alguna banda a 1500 cm^{-1} que corresponde a grupos amidas.

Si se comparan las harinas cárnicas y el colágeno, se observa que, en ambos espectros, el único enlace que permanece en el char a cualquiera de las tres temperaturas de pirólisis es el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ (con una longitud de onda de 2100 cm^{-1}). Este enlace puede corresponder a grupos nitrilo (en el caso del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$)

Por otro lado, comparando ambas materias primas se aprecia que presentan espectros parecidos en la banda de $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, en la que se encuentran grupos funcionales nitrogenados, por lo que esos enlaces en las harinas provendrán del colágeno.

4.1.3.3 Superficie específica

Es importante determinar la superficie específica del char producido en los experimentos de pirólisis para poder explicar su capacidad de adsorción de CO_2 .

Para determinar la superficie específica se utiliza el método BET cuyo fundamento es la adsorción física de un gas en la superficie del sólido. Esta adsorción es debida a fuerzas relativamente débiles entre las moléculas del gas y la superficie del sólido, fuerzas de Van der Waals. Este método supone determinación de la cantidad de gas adsorptivo necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato²⁴. El gas utilizado es el N_2 , y se trabaja a una temperatura de 77K . En la *Tabla 11* se muestran los resultados de estos análisis.

Tabla 10. Superficie específica del char de harinas cárnicas y colágeno a distintas temperaturas de pirólisis

	S_{BET} Harinas Cárnicas (m^2/g)	S_{BET} Colágeno (m^2/g)
550 °C	30	1
750 °C	30	1

Los valores de superficie específica son muy bajos tanto en el char de harinas cárnicas como en el del colágeno. En el caso del colágeno esta superficie específica tan baja se debe probablemente a su etapa de fusión durante la pirólisis. Esta fusión genera un char con poca porosidad o con un tamaño de poro tan pequeño, que es difícil medir la superficie específica usando N_2 .

A priori estos valores tan bajos de superficie específica no son adecuados para el uso del char como adsorbente.

4.1.4 Caracterización del líquido de pirólisis

Visualmente se aprecia que el líquido producido consta de dos fases: una fase aceitosa con bajo contenido en agua (fase orgánica) y una fase con alto contenido en agua (fase acuosa). A pesar de ser el producto mayoritario en la mayoría de los experimentos, en este proyecto apenas se ha podido analizar este líquido debido a la dificultad para poder extraerlo del condensador, ya que se ha trabajado con poca muestra y además el líquido quedaba muy adherido al condensador. El único análisis que se ha podido realizar es el de FTIR. Para poder recoger el líquido del condensador se echó metanol para arrastrar el líquido adherido en las paredes, por lo que estos análisis de FTIR realizados pueden no ser exactos.

Para poder apreciar los grupos funcionales de los líquidos sin la presencia de metanol se realizó un análisis de FTIR al metanol y se restaron estos valores a los de la mezcla de líquido y metanol. Es por ello por lo que algunas de las bandas tienen una absorbancia menor que 0.

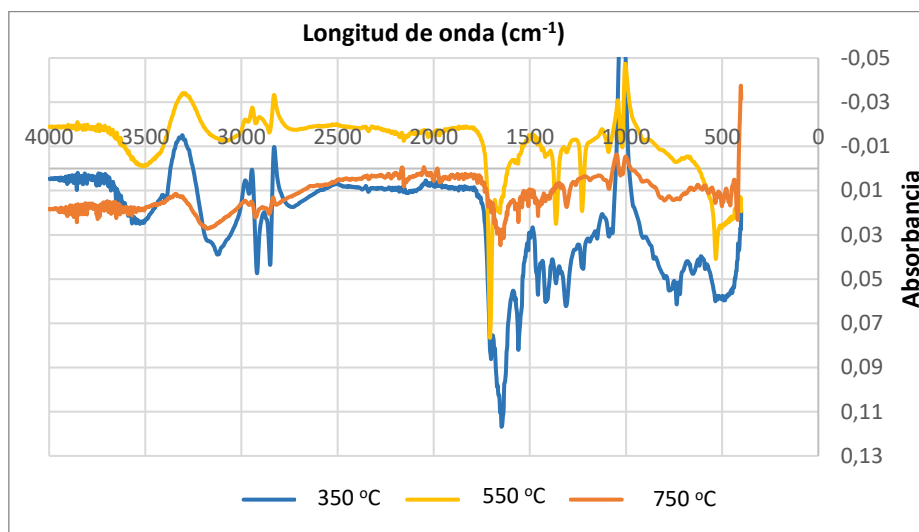


Figura 10. FTIR líquido de la pirólisis de harinas cárnicas a distintas temperaturas

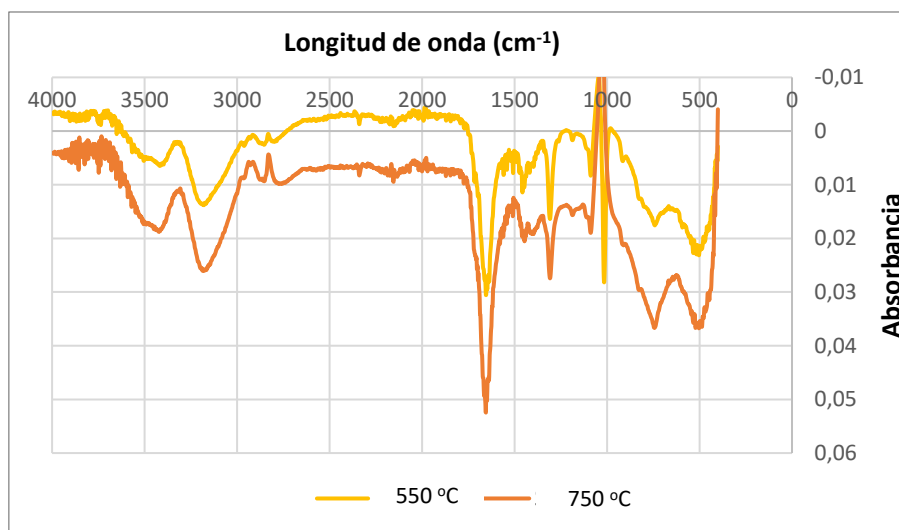


Figura 11. FTIR líquido de la pirólisis de colágeno a distintas temperaturas

En las Figuras 10 y 11 se muestran los análisis FTIR de los líquidos obtenidos en pirólisis a distintas temperaturas de harinas cárnicas y colágeno respectivamente. Por problemas experimentales no se pudo recoger el líquido para el experimento de pirólisis de colágeno a 350°C.

Los análisis de FTIR de los líquidos de los dos compuestos son muy similares. Los espectros son un poco difusos, pero se pueden distinguir algunos picos con claridad. Se observa una banda ancha que corresponde al enlace O-H de la fase acuosa (agua) a 3130 cm^{-1} . Otro pico fuerte se produce a 1650 cm^{-1} correspondiente a un enlace C=O característico de grupos carboxílicos. Esto se puede contrastar con otro estudio en el cual se dedujo que los principales

compuestos de los lípidos de harinas cárnicas son los ácidos grasos, como el ácido hexadecanoico (13,4 %) o ácido oleico (un 11 % en masa) ⁶ y estos está compuestos por un grupo carboxílico. Las bandas que se encuentran entre 1380-1460cm⁻¹ corresponden a enlaces C-H. La fase orgánica está compuesta por compuestos de cadenas largas por lo tanto presentan muchos grupos -CH₂- y -CH₃.

4.1.5 Caracterización de los gases

4.1.5.1 Evolución de los gases

Los gases son el producto minoritario en estos experimentos de pirólisis. Como ya se ha indicado previamente, estos datos son obtenidos con un cromatógrafo de gases. Interesa conocer la evolución de la composición de los gases con la temperatura, para ello se reflejan en las Figuras 12 y 13 los resultados de los gases obtenidos en de pirólisis a 750 °C con el fin de observar también la producción de gases a 350 °C y 550 °C. En estas figuras se indican las temperaturas en los que cada gas alcanza su máximo.

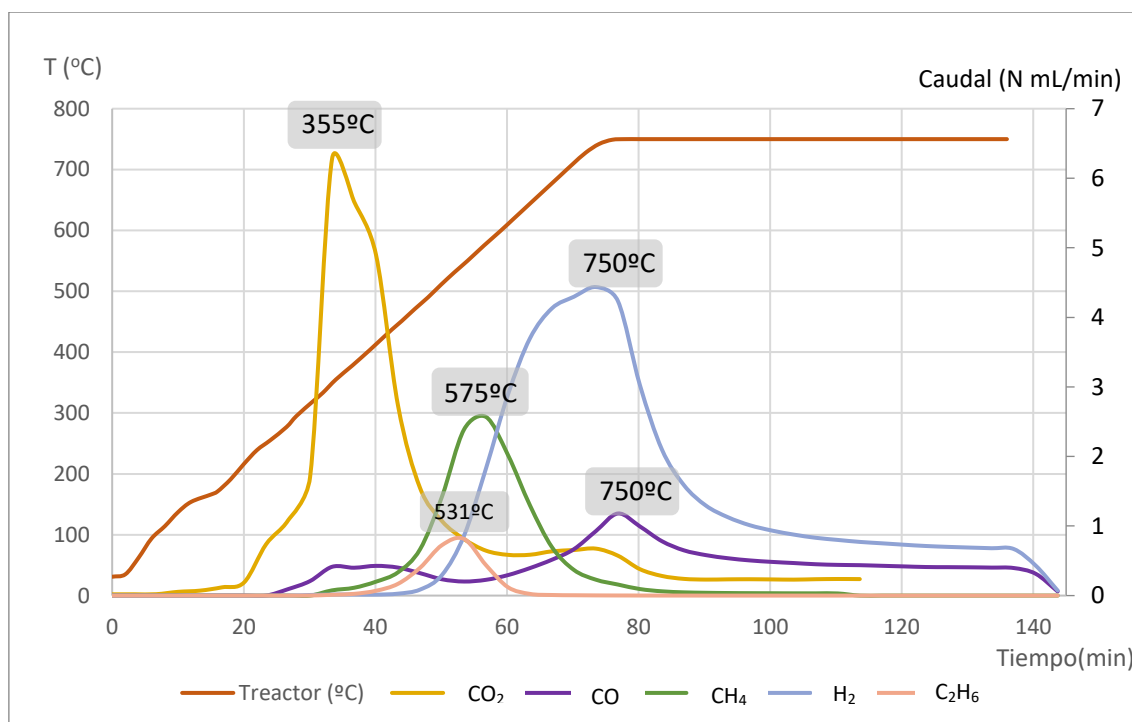


Figura 12. Evolución de gases en la pirólisis de harinas cárnicas a 750°C

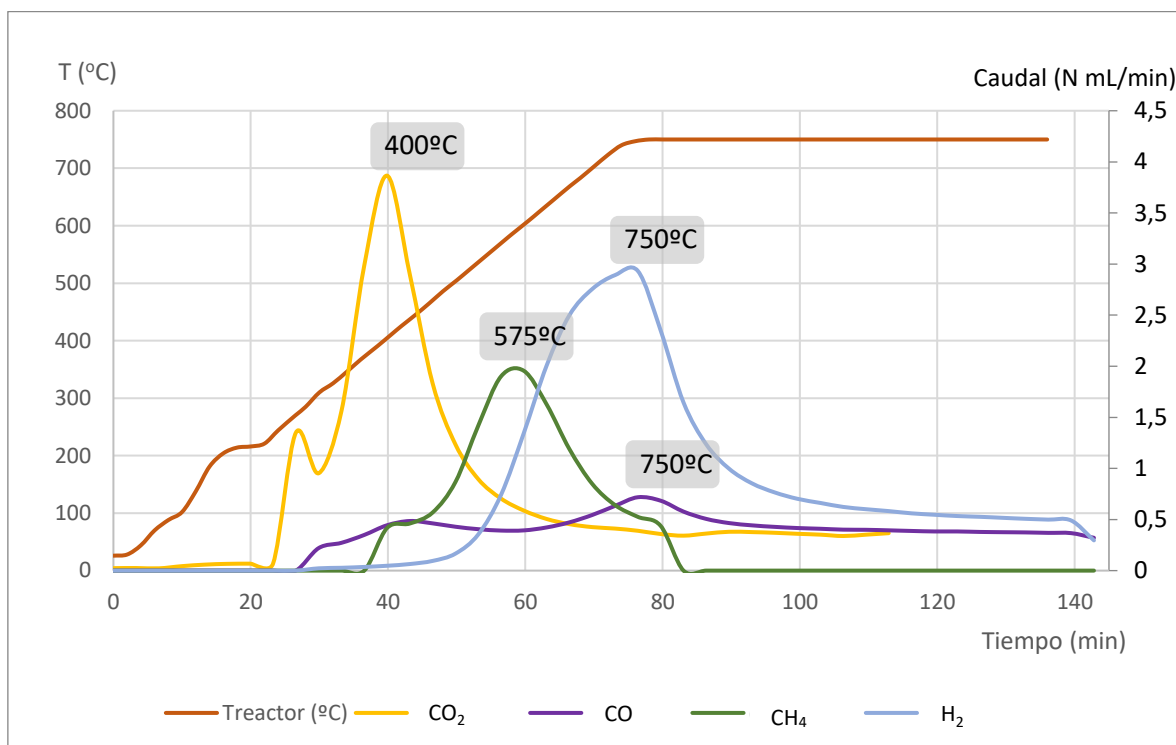


Figura 13. Evolución de gases en la pirólisis de colágeno a 750°C

En la Figura 12 se muestra la evolución de los gases mayoritarios en la pirólisis de Harinas Cárnicas a 750 °C. La aparición de gases durante los procesos de pirólisis comienza a partir de los 200 °C con la producción de CO₂ que, además, se trata del gas mayoritario en términos de rendimientos másicos.

Es importante destacar que cuando comienza a disminuir el caudal de CO₂, se empieza a formar CO, CH₄ y H₂. Esto se espera porque el CO₂ es producido por grupos carboxilos y amidas liberados por pirólisis a temperatura relativamente baja. Sin embargo el resto de gases se producen por reacciones secundarias a temperaturas altas.²⁵

El H₂ es liberado más tarde a 529 °C, y se atribuye a la división de hidrógeno a partir de anillos aromáticos²⁶. Estos son enlaces muy fuertes y por lo tanto se rompen a altas temperaturas. La producción de CO se debe al agrietamiento de grupos funcionales como C=O, C-O-C y -OCH₃, comienza por encima de los 350 °C, fue de menor intensidad y alcanza un máximo de aproximadamente a 75 0°C. El metano e hidrocarburos ligeros se emiten a temperaturas entre 400 °C y 750 °C, debido a los procesos de carbonización.³

En la Figura 13 se muestra la evolución de los gases de la pirólisis de colágeno. Esta evolución es semejante a la de las harinas cárnicas, ya que al ser su componente mayoritario no

difiere en gran medida. Cabe destacar alguna diferencia como que el pico del CO₂ se produce a mayor temperatura, 400 °C frente a 355 °C, esto puede ser debido a que los grupos amidas que posee el colágeno se rompan a una temperatura mayor que otros grupos funcionales que tengan las harinas cárnicas como son los grupos carboxílicos, alcohólicos, etc.

Otro rasgo que cabe destacar es que en la evolución de gases de colágeno el CO₂ se muestra un pico a 240 °C. Junto con este pico, se observa una evolución no lineal de la temperatura, en la cual se deduce que el colágeno está cambiando de fase, se está fundiendo, provocando así una presión en el interior del reactor. Esta presión se estabilizaba a los 3 min y es entonces cuando todos los gases producidos en ese tiempo salen del reactor, provocando así el pico de CO₂.

Por último, cabe decir que el gas patrón y las columnas utilizadas no eran las más indicadas para estos experimentos, ya que no se han detectado gases nitrogenados. Se ha hecho una revisión bibliográfica y se ha visto que aparte de los gases nombrados, también se producen gases nitrogenados. El nitrógeno está presente en las harinas cárnicas principalmente por las proteínas, es decir, el colágeno. El colágeno originalmente contiene aminas (en aminoácidos como glicina, alanina y ácido glutámico) y anillos de 5 lados (como prolina e hidroxiprolina). Durante la pirólisis, estos se descomponen como NH₃, HCN, HNCO o NO. Se ha estudiado que el pico del NH₃ se detecta a 330 °C, mientras que para el HCN se observan dos picos anchos, el primero a 340 °C y el segundo a 465 °C²⁷.

4.1.5.2 Poder calorífico

En la *Tabla 12* se muestran los valores del poder calorífico inferior correspondiente a los gases de pirólisis para cada una de las temperaturas estudiadas.

Tabla 11. Poder calorífico inferior promedio de la mezcla de gases obtenidos a cada una de las temperaturas de pirólisis estudiadas

	PCI (MJ/N m ³)	
	Harinas cárnicas	Colágeno
350 °C	2,0	2,1
550 °C	11,3	12,1 ± 0,3
750 °C	12,5 ± 0,2	13,1

El poder calorífico promedio se ha calculado multiplicando el % en volumen de cada gas recogido a cada temperatura, expresado en base libre de N₂, por el poder calorífico de cada gas.

Se puede observar en la *Tabla 12* que el poder calorífico aumenta conforme aumenta la temperatura. Conforme aumenta la temperatura disminuye el porcentaje de CO₂ y aumenta el porcentaje de gases combustibles como son el CH₄, CO, H₂, C₂H₄ y C₂H₆. Los gases que se producen a 550 °C y 750 °C se podría considerar gases combustibles ya que su poder calorífico es mayor de 4 MJ/N m³ ²².

4.2 Adsorción de CO₂

Los experimentos de adsorción de CO₂ se llevaron a cabo a una temperatura de 30 °C y presión atmosférica con un diámetro de partícula inferior a 63 μm.

En la *Figura 14* se muestra, a modo de ejemplo, uno de los resultados de experimentos de adsorción, es el caso de adsorción de CO₂ con char de harinas cárnicas pirolizado a 550 °C. Como se puede apreciar, tras un descenso de la masa del char durante la etapa de desgasificación, se produce un aumento de peso al introducir la corriente gaseosa con un 100 % de CO₂. Una vez estabilizada la muestra, se lleva a cabo la desorción a altas temperaturas e introduciendo N₂, lo que conlleva nuevamente a un descenso de la masa del sólido, este ciclo se repite una segunda vez. A continuación, se repite el proceso de adsorción/desorción utilizando corrientes de gases con un 60 % y 20 % de CO₂.

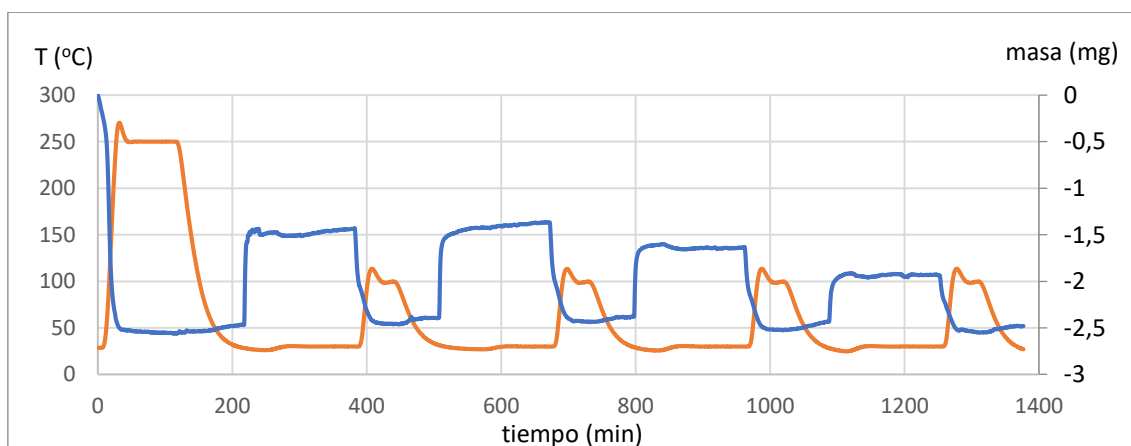


Figura 14. Experimento de adsorción de CO₂ con char de harinas cárnicas pirolizado a 550 °C

En la *Figura 15* se comparan las máximas capacidades de adsorción de CO₂ entre el char de harinas cárnicas y el char de colágeno para cada una de las temperaturas de pirólisis estudiadas cuando la corriente es 100 % de CO₂. La cantidad de CO₂ adsorbida por gramo de char se calcula de acuerdo con la *Ec.6*.

$$mg_{adsorbidos}/gramos_{char} = \frac{masa\ char_{final} - masa\ char_{inicial}}{masa\ char_{inicial}} = \frac{masa\ CO_2\ adsorbido\ (mg)}{masa\ char_{inicial}\ (g)} \quad [Ec.6]$$

Donde

$masa\ char_{final}$: masa del char una vez se ha estabilizado en presencia de la corriente de CO₂

$masa\ char_{inicial}$: masa del char en el instante en el que se introduce la corriente de CO₂

$masa\ CO_2\ adsorbido\ (mg)$: miligramos de CO₂ que han sido adsorbidos por el char una vez se ha estabilizado en presencia de la corriente de CO₂

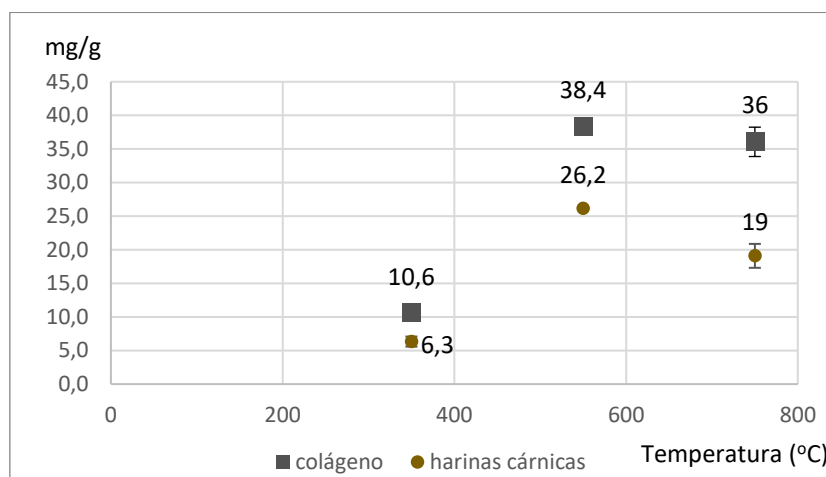


Figura 15. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ con char de colágeno y harinas cárnicas obtenido a distintas temperaturas de pirólisis con una corriente del 100% de CO₂

En la *Figura 15* se observa que la capacidad de adsorción del char de colágeno es mayor que la del char de las harinas cárnicas a cualquier temperatura de pirólisis. A 550 °C se encuentra el char con mayor capacidad de CO₂, en el caso del colágeno alcanza un valor de 38,4 mg/g y 26,2 mg/g en las harinas cárnicas.

A pesar de su menor superficie específica, el char de colágeno presenta una mayor capacidad de adsorción de CO₂ que el char de harinas cárnicas, este hecho podría deberse a una mayor concentración, por m² de superficie, de grupos funcionales con cierta afinidad por el CO₂.

Aunque la capacidad de adsorción de CO₂ de las harinas cárnicas es inferior a la de otros biochar's procedentes de residuos orgánicos, como por ejemplo el char de purines preparado a 550 °C, con valores en torno a 64 mg/g²⁸, hay que indicar que la superficie específica del char de harinas es muy inferior al de otros residuos, debido a que pasa por una etapa termoplástica durante su pirólisis. Considerando su baja superficie específica, la capacidad de adsorción del

char de harinas no es tan despreciable, y estos valores podrían deberse a la presencia de grupos funcionales procedentes del colágeno, al ser este uno de sus principales componentes.

Es importante resaltar que, cuando la temperatura de pirólisis es superior a 550 °C, la capacidad de adsorción del char de harinas cárnicas disminuye significativamente, a pesar de que no se aprecia variación importante en su superficie específica (Tabla 11). Este hecho puede deberse al aumento del contenido en cenizas (55 % a 750 °C). Sin embargo, no ocurre lo mismo con el char de colágeno a 750 °C, la capacidad de adsorción no es muy diferente a la de 550 °C, se podría decir que es la misma si se tiene en cuenta la barra de error. El colágeno, a diferencia de las harinas cárnicas, no tiene gran cantidad de cenizas (5,4 % a 750 °C).

Se analizó la influencia de la concentración de CO₂ en la corriente de gas. Para ello en cada experimento de adsorción se utilizaron distintas concentraciones CO₂, como ya se ha explicado anteriormente. Las dos primeras veces con 100 %, la tercera con 60 % y la cuarta con 20 %. En la *Figura 16* se muestran los resultados obtenidos en los experimentos con char de colágeno y de harinas cárnicas obtenidos a 550 °C. Teniendo en cuenta la clasificación de la IUPAC de las isotermas de adsorción de gases, la curva que describe esta adsorción de CO₂ se correspondería al tipo IIa, corresponde a adsorción en mono-multicapa, en sólidos no porosos, que presentan heterogeneidad²⁹. Estos resultados se ajustaron a isotermas tipo Langmuir y Freundlich como se mostrará en el siguiente subapartado.

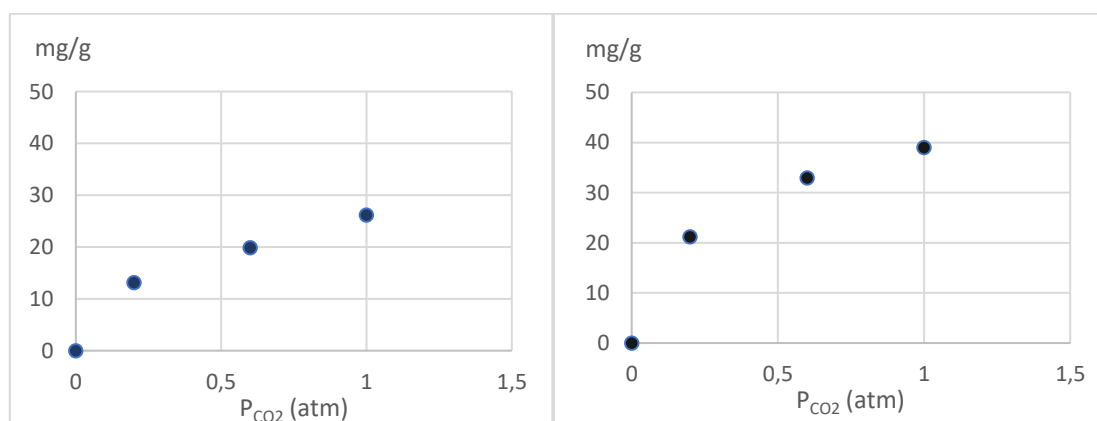


Figura 16. Isotherma de adsorción del char de harinas cárnicas y colágeno a 550 °C en función P_{CO_2} a) char de harinas cárnicas b) char de colágeno

4.2.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción relacionan la capacidad de adsorción del sólido en función de la concentración del gas que se adsorbe trabajando a temperatura constante. A pesar de los pocos datos experimentales disponibles en los experimentos de adsorción, se han ajustado a los

modelos de Langmuir y Freundlich, como una primera aproximación al modelo que podría explicar el tipo de isoterma en los materiales estudiados

4.2.1.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo se basa en que la adsorción se produce en sitios específicos de la superficie del sólido adsorbente y cada sitio sólo puede estar ocupado por una molécula, es decir, adsorción en monocapa.

La ecuación que propone el modelo es la *Ec.7*, la cual se obtiene igualando la velocidad de adsorción a la de desorción, estas velocidades dependen de la fracción de la superficie específica libre del sólido (θ).

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K \cdot P_{CO_2}}{1 + K \cdot P_{CO_2}} \quad [Ec. 7]$$

Siendo K la constante de equilibrio de adsorción (atm^{-1}) que es la relación entre las constantes cinéticas de la velocidad de adsorción y desorción, Q_e los miligramos de CO_2 adsorbidos por gramo de char ($\text{mg}_{CO_2}/\text{g}$), Q_m la capacidad máxima de adsorción de CO_2 en el char ($\text{mg}_{CO_2}/\text{g}$), P_{CO_2} la presión parcial de CO_2 en la corriente gaseosa (atm).

La *Ec.7* se puede linealizar dando lugar a la *Ec.8*.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{P_{CO_2}} \cdot \frac{1}{KQ_m} + \frac{1}{Q_m} \quad [Ec. 8]$$

4.2.1.2 Isoterma de Freundlich

El modelo se basa en que la superficie del adsorbente no es homogénea, la adsorción ocurre con la formación de multicapas. En primer lugar, ocupan la posición con mayor afinidad y luego ocupan las posiciones restantes. El modelo se basa en la *Ec.9*

$$Q_e = K_F \cdot P_{CO_2}^n \quad [Ec. 9]$$

Siendo Q_e los miligramos de CO_2 adsorbidos por gramo de char ($\text{mg}_{CO_2}/\text{g}$), K_F la constante de Freundlich ($\text{mg}_{CO_2}/\text{g} \cdot \text{atm}^n$).

La *Ec.9* se puede linealizar dando lugar a la *Ec.10*

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + n \cdot \text{Log } P_{CO_2} \quad [Ec. 10]$$

En las Figuras 17 y 18 se han representado las isothermas de Langmuir y Freundlich linealizadas de los experimentos de adsorción de CO₂ con el char de harinas cárnicas y colágeno, respectivamente, a las distintas temperaturas de pirólisis.

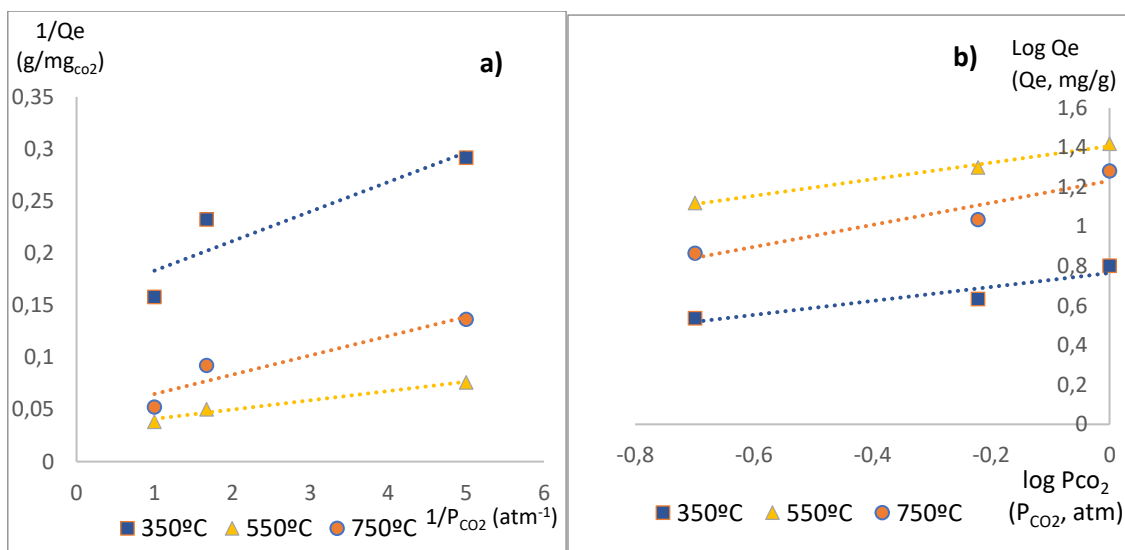


Figura 17. Ajuste lineal de las isothermas de Langmuir y Freundlich al char de harinas cárnicas en la adsorción de CO₂ a distintas temperaturas a) Langmuir b) Freundlich

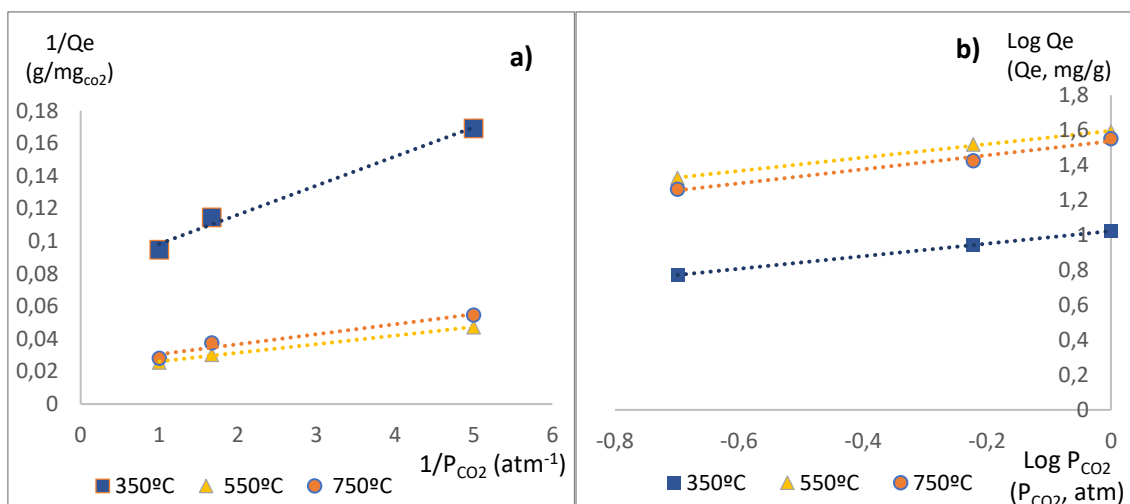


Figura 18. Ajuste lineal de las isothermas de Langmuir y Freundlich al char de colágeno en la adsorción de CO₂ a distintas temperaturas a) Langmuir b) Freundlich

En las Tablas 13 y 14 se muestran los parámetros obtenidos por las isothermas linealizadas de Langmuir y Freundlich y su regresión con la finalidad de comparar esta última entre los dos modelos y ver a cuál se ajusta mejor.

Tabla 12. Parámetros de ajuste de los modelos Langmuir y Freundlich linealizados en los experimentos de adsorción con char de harinas cárnicas

	Langmuir			Freundlich			
	350 °C	550 °C	750 °C	350 °C	550 °C	750 °C	
Q_m (mg _{CO₂} /g)	6,5	31,1	21,6	K_F (mg _{CO₂} /g·atm ⁿ)	5,8	25,5	17
K (atm ⁻¹)	5,5	3,6	2,5	n	0,35	0,42	0,56
R^2	0,823	0,9734	0,8903	R^2	0,877	0,991	0,905

Tabla 13. Parámetros de ajuste de los modelos Langmuir y Freundlich linealizados en los experimentos de adsorción con char de colágeno

	Langmuir			Freundlich			
	350 °C	550 °C	750 °C	350 °C	550 °C	750 °C	
Q_m (mg _{CO₂} /g)	12,4	47 ± 1	44 ± 4	K_F (mg _{CO₂} /g·atm ⁿ)	11	39 ± 1	35 ± 2
K (atm ⁻¹)	4,5	3,91 ± 0,05	3,6 ± 0,6	n	0,36	0,39 ± 0,01	0,42 ± 0,03
R^2	0,989	0,997	0,959	R^2	0,999	0,998	0,982

En las Figuras 19 y 20 se comparan los datos experimentales que se han expuesto en la Figura 16 y los ajustes con los modelos de Langmuir y Freundlich.

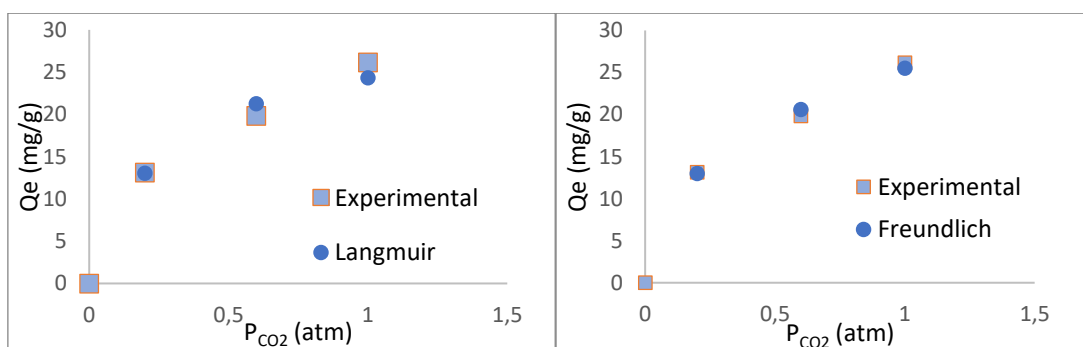


Figura 19. Comparación de los valores experimentales en la adsorción de CO₂ con char de harinas cárnicas pirolizado a 550 °C y ajustes lineales a) Langmuir b) Freundlich

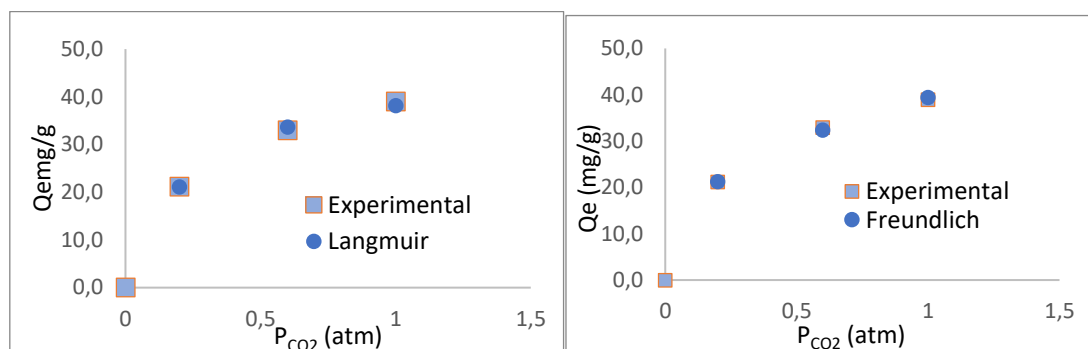


Figura 20. Comparación de los valores experimentales en la adsorción de CO₂ con char de colágeno pirolizado a 550°C y ajustes lineales a) Langmuir b) Freundlich

Teniendo en cuenta las Figuras 17 y 18, 19, 20 y las Tablas 13 y 14, ambos modelos son similares en cuanto al ajuste lineal, sin embargo, se necesitarían más datos para poder determinar qué modelo es el que mejor se ajusta a los datos de adsorción de CO₂, ya que, el ajuste se ha hecho únicamente con tres valores y probablemente no sea suficientemente preciso el ajuste realizado.

4.2.2 Desorción de CO₂

Otro aspecto importante que se debe analizar es el comportamiento del material durante la desorción. Es importante estudiar si durante la adsorción se produce o no reacción química. En la Figura 19 se muestra el ejemplo del experimento de adsorción de CO₂ con char de colágeno pirolizado a 550 °C en el que se efectúan dos experimentos de adsorción y desorción en serie utilizando 100 % de CO₂. Se observa en los dos ciclos que la cantidad adsorbida de CO₂ es igual a la que se desorbe. Este hecho parece indicar que no se produce reacción química ni que tampoco queda CO₂ adherido en los poros del sólido, por lo que se podría concluir que las fuerzas de atracción entre el CO₂ y la superficie del char son de tipo débil. Ante estos resultados, en este trabajo se plantea la hipótesis de que la presencia de grupos funcionales nitrogenados en la superficie favorece la adsorción física de CO₂, lo que explicaría una mayor capacidad de adsorción para el colágeno, ya que presenta una mayor concentración de grupos funcionales en la superficie. Sin embargo, la adsorción es una combinación tanto de área superficial como de densidad de centros de adsorción, por lo que también es necesario que la superficie específica sea suficiente. Si es excesivamente baja puede ocurrir que estos grupos funcionales no estén accesibles al CO₂, como parece ocurrir a 350 °C. En el caso de los char preparados a 350 °C, en los que no se ha podido medir la superficie específica por encontrarse por debajo del límite de detección del equipo, se observa una baja capacidad de adsorción a pesar de que contienen más grupos funcionales que el char a 550 °C. Esta hipótesis deberá ser contrastada en trabajos

futuros con ensayos adicionales por ejemplo mediante la determinación de la entalpía de adsorción, comprobando si es del orden de magnitud de los fenómenos físicos o químicos.

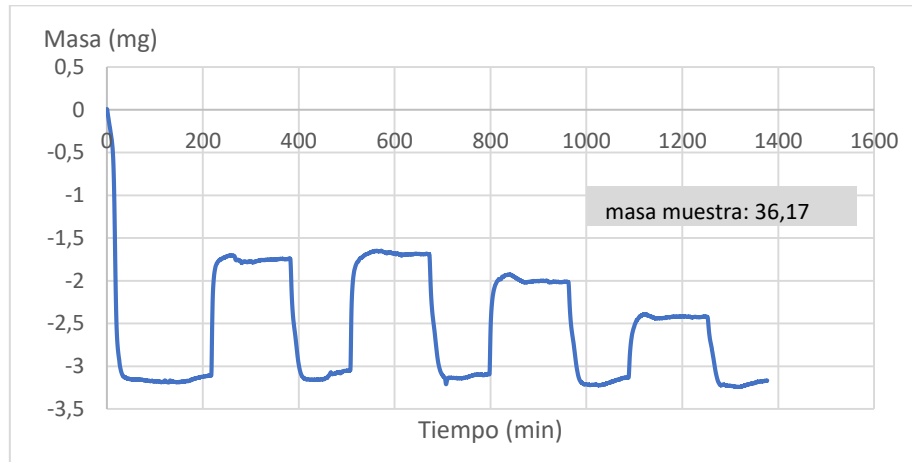


Figura 21. Adsorción de CO₂ con char de colágeno pirolizado a 550 °C

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este TFG han permitido avanzar en el conocimiento sobre el comportamiento de las harinas cárnicas durante su procesado mediante pirólisis, concretamente en lo que se refiere a los siguientes aspectos:

- Rendimientos a productos:
 - a. Los rendimientos a productos expresados en base libre de cenizas son muy parecidos para los dos materiales estudiados, confirmando que el colágeno, principal componente de las harinas, juega un papel muy importante en su descomposición. El efecto de la temperatura sobre el rendimiento a los diferentes productos también muestra la misma tendencia en ambos materiales.
 - b. Las harinas cárnicas, a pesar de su alto contenido en cenizas, muestra un rendimiento a líquido notable, superior al 50 %. En comparación con otros residuos con porcentajes de cenizas semejantes, como por ejemplo los purines, el rendimiento a líquido es superior. Este comportamiento se debe en gran parte a su alto contenido en colágeno, ya que como se ha observado en este trabajo, este material muestra un alto rendimiento al producto líquido.
 - c. La descomposición térmica de las harinas cárnicas comienza antes que la del colágeno. Este hecho puede deberse, por un lado, a la presencia de otros componentes cuya devolatilización ocurre a temperaturas inferiores que la del colágeno, como por ejemplo las grasas, o a la presencia de ciertos metales alcalinos y alcalinotérreos contenidos en sus cenizas, que pueden actuar como catalizadores de las reacciones de descomposición
- Propiedades del char
 - a. Los grupos funcionales nitrogenados presentes en los char de harinas cárnicas provienen de la descomposición del colágeno presente en su composición ya que esos grupos son semejantes a los observados en los char de colágeno. Destacan los grupos nitrilos y amidas
 - b. La superficie específica de los char de harinas es baja, inferior a la de otros residuos con un contenido en cenizas similar. Esta baja superficie específica se explica por el contenido en colágeno de las harinas. Este componente funde a temperaturas por debajo de 250 °C provocando un char aglomerado sin apenas superficie específica. Este mismo comportamiento se observa en las harinas.

- Propiedades del líquido y gas
 - a. El líquido y el gas producido en la pirólisis de harinas cárnicas comparte muchas similitudes con los producidos en la pirólisis de colágeno. En ambos casos, se requieren temperaturas superiores a 550 °C para obtener un gas con suficiente poder calorífico como para poder ser utilizado como combustible.
- Capacidad de adsorción del char de CO₂
 - a. La capacidad de adsorción del char de harinas cárnicas es inferior a las de otros char producidos a partir de otras biomásas, sin embargo, no es tan pequeña como cabría esperar teniendo en cuenta su baja superficie específica. A pesar de su menor superficie específica, la capacidad de adsorción del char de colágeno es mayor que la del char de harinas cárnicas, por lo que cabe esperar que gran parte de la capacidad de adsorción del char de harinas cárnicas se deba a su contenido en colágeno. Esta capacidad de adsorción puede ser debida a la presencia de grupos nitrogenados en la superficie del char. De acuerdo con los análisis FTIR, los char estudiados presentan grupos nitrogenados, a cualquier temperatura de pirólisis.
 - b. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, pensando en el uso del char como adsorbente de bajo coste, la temperatura de pirólisis más apropiada de las tres estudiadas sería 550 °C.

6. Estudios futuros

Teniendo en cuenta el enfoque general del proyecto en el que se enmarca este TFG, se puede concluir que las harinas cárnicas, como residuo generado en explotaciones agroganaderas, podrían utilizarse como precursores para la obtención, mediante pirólisis, de adsorbentes de bajo coste para la retención de CO₂. El alto contenido en grupos funcionales nitrogenados en la superficie del char generado favorece esta adsorción, pero se debería intentar mejorar su superficie específica con el fin de aumentar su capacidad de adsorción. Dado que en una explotación hay numerosos tipos de residuos orgánicos sería interesante comprobar el efecto de mezclar el char de harinas cárnicas con el de otros residuos que presenten mayor superficie específica. Con esa perspectiva se plantean como trabajo futuro co-pirrolizar harinas cárnicas con residuos con alto contenido en celulosa, ya que el char de celulosa presenta mayores superficies específicas.



Por otro lado, el objetivo final del proyecto es utilizar estos adsorbentes de bajo coste para la limpieza del biogás, dado que el H₂S es un contaminante de biogás, se plantea como trabajo futuro estudiar la adsorción de H₂S utilizando char de los materiales estudiados en este trabajo.

7. Bibliografía

1. Scarlat N, Fahl F, Dallemand JF, Monforti F, Motola V. A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe. *Renew Sustain Energy Rev.* 2018;94:915-930. doi:10.1016/j.rser.2018.06.035
2. Subproductos cárnicos, base para alimentar animales -. Accessed October 26, 2020. <https://mundoagropecuario.com/subproductos-carnicos-base-para-alimentar-animales/>
3. Vamvuka D, Dermitzakis S, Pentari D, Sfakiotakis S. Valorization of Meat and Bone Meal through pyrolysis for soil amendment or lead adsorption from wastewaters. *Food Bioprod Process.* 2018;109:148-157. doi:10.1016/j.fbp.2018.04.002
4. Ayllón M, Gea G, Murillo MB, Sánchez JL, Arauzo J. Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: An evaluation and comparison of different possible kinetic models. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* Vol 74. Elsevier; 2005:445-453. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.022
5. Vertederos, un grave problema para el medio ambiente - Ambientum. Accessed October 23, 2020. <https://www.ambientum.com/ambientum/residuos/vertederos-un-grave-problema-para-el-medio-ambiente.asp>
6. Esther Cascarosa Salillas M, Pérez A, Gea Galindo J. *Tesis Doctoral.* Accessed October 22, 2020. <http://zaguán.unizar.es>
7. Sistemas de tratamiento. Accessed September 7, 2020. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirolisis.aspx>
8. Sekar M, Mathimani T, Alagumalai A, et al. A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope. *Fuel.* 2021;283:119190. doi:10.1016/j.fuel.2020.119190
9. Conesa JA, Fullana A, Font R. Thermal decomposition of meat and bone meal. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2003;70(2):619-630. doi:10.1016/S0165-2370(03)00044-5
10. Ayllón M, Aznar M, Sánchez JL, Gea G, Arauzo J. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chem Eng J.* 2006;121(2-3):85-

96. doi:10.1016/j.cej.2006.04.013
11. Feng Y, Wan L, Wang S, Yu T, Chen D. The emission of gaseous nitrogen compounds during pyrolysis of meat and bone meal. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2018;130:249-255. doi:10.1016/j.jaap.2017.12.017
12. Buckley M, Penkman KEH, Wess TJ, Reaney S, Collins MJ. Protein and mineral characterisation of rendered meat and bone meal. *Food Chem*. 2012;134(3):1267-1278. doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.167
13. Zanu HK, Keerqin C, Kheravii SK, et al. Influence of meat and bone meal, phytase, and antibiotics on broiler chickens challenged with subclinical necrotic enteritis: 2. intestinal permeability, organ weights, hematology, intestinal morphology, and jejunal gene expression. *Poult Sci*. 2020;99(5):2581-2594. doi:10.1016/j.psj.2019.12.049
14. (No Title). Accessed November 3, 2020. https://www.ajas.info/upload/pdf/15_239.pdf
15. Zhao Z, Cannon FS, Nieto-Delgado C. Co-pyrolysis characteristics and kinetics of lignin and collagen. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2016;120:501-510. doi:10.1016/j.jaap.2016.06.023
16. Igalavithana AD, Choi SW, Dissanayake PD, et al. Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO₂ adsorption. *J Hazard Mater*. 2020;391:121147. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121147
17. Huang YF, Chiueh P Te, Lo SL. CO₂ adsorption on biochar from co-torrefaction of sewage sludge and leucaena wood using microwave heating. In: *Energy Procedia*. Vol 158. Elsevier Ltd; 2019:4435-4440. doi:10.1016/j.egypro.2019.01.772
18. Gao A, Guo N, Yan M, Li M, Wang F, Yang R. Hierarchical porous carbon activated by CaCO₃ from pigskin collagen for CO₂ and H₂ adsorption. *Microporous Mesoporous Mater*. 2018;260:172-179. doi:10.1016/j.micromeso.2017.08.048
19. Rajkovich S, Enders A, Hanley K, Hyland C, Zimmerman AR, Lehmann J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biol Fertil Soils*. 2012;48(3):271-284. doi:10.1007/s00374-011-0624-7
20. Deydier E, Guilet R, Sarda S, Sharrock P. Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: "Waste or raw material?" *J Hazard Mater*. 2005;121(1-3):141-148. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.02.003

21. Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour Technol.* 2013;131:374-379. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.165
22. Fernando Molinés Cintora Directora Nadia Ruiz Gómez A. *Trabajo Fin de Grado Producción de Biochar a Partir de Purines.*; 2015.
23. Stani C, Vaccari L, Mitri E, Birarda G. FTIR investigation of the secondary structure of type I collagen: New insight into the amide III band. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2020;229:118006. doi:10.1016/j.saa.2019.118006
24. (No Title). Accessed November 11, 2020. <https://zagan.unizar.es/record/48269/files/TAZ-TFG-2015-3301.pdf>
25. Berruti FM, Ferrante L, Briens CL, Berruti F. Pyrolysis of cohesive meat and bone meal in a bubbling fluidized bed with an intermittent solid slug feeder. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2012;94:153-162. doi:10.1016/j.jaap.2011.12.003
26. López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde JL, Sanchez-Silva L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol.* 2013;143:562-574. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.052
27. Zhao Z, Cannon FS, Nieto-Delgado C. Synergistic interaction between lignin and collagen during co-pyrolysis. *Carbon N Y.* 2019;154:254-265. doi:10.1016/j.carbon.2019.08.011
28. Yıldız Z, Kaya N, Topcu Y, Uzun H. Pyrolysis and optimization of chicken manure wastes in fluidized bed reactor: CO₂ capture in activated bio-chars. *Process Saf Environ Prot.* 2019;130:297-305. doi:10.1016/j.psep.2019.08.011
29. Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos. *UNIVERSIDAD DE OVIEDO Master de Ciencia y Tecnología de Materiales.* https://digital.csic.es/bitstream/10261/100336/1/TFM_%20Gallego_Punzano.pdf