



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Memoria (1/2)

Análisis de la capacidad de adsorción de CO₂ del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín

Analysis of the CO₂ adsorption capacity of solids produced by pyrolysis of the major components of manure

Autor/es

María África Navarro Gil

Director/es

Gloria Gea Galindo
Hans-Heinrich Carstensen

Máster en Ingeniería Química
Julio 2021
Escuela de Ingeniería y Arquitectura



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe remitirse a seceina@unizar.es dentro del plazo de depósito)

D./D^a. _____, 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)

(Título del Trabajo)

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

Zaragoza,

Fdo:

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer por todo a Gloria Gea por guiarme y por toda su implicación en estos meses

A Hans Cartensen por sus conocimientos y su apoyo en la realización de este trabajo

A Raquel, compi de Nave, por todas esas mañanas más amenas

A mis amigas por estar ahí en todo momento y a Ismael, por aguantarme estos últimos meses

A mi madre por estar siempre ahí, por todo el apoyo recibido y a mi padre, que no ha podido verme llegar tan lejos

Resumen

Actualmente la ganadería intensiva es la responsable de la generación de grandes cantidades de residuos orgánicos (purines) de diferente naturaleza que pueden influir sobre el medio ambiente. Su principal valorización es como fertilizante en suelos agrícolas o incineración generando una problemática ambiental grave. Por lo que, una de las principales medidas para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero es la correcta gestión de purines incluyéndolo dentro de una estrategia de Economía Circular. Se propone desde un punto de vista medio ambiental la digestión anaerobia de estos purines para obtener un biogás combustible que podría utilizarse como energía en la propia explotación. Sin embargo, presenta en su composición gases contaminantes como H₂S y CO₂ cuya concentración debe reducirse, lo que supone un gasto importante para la planta. Una de estas alternativas es el uso de tratamientos termoquímicos para la obtención de un sólido adsorbente de bajo coste, útil en la limpieza del biogás. La integración de una etapa de pirólisis junto al digestor anaerobio para tratar el digestato de purín, puede permitir obtener sólidos adsorbentes de bajo coste a partir del subproducto obtenido en la digestión, impulsando así el concepto de economía circular. Durante el proceso de pirólisis la descomposición térmica del sólido produce un gas combustible que se puede utilizar para generar energía, y a su vez, un producto sólido (char) rico en carbono y con propiedades estructurales que pueden ser adecuadas para su uso en la captura de CO₂.

En este trabajo de Fin de Master se ha llevado a cabo la pirólisis en reactor de lecho fijo a distintas temperaturas (350, 550 y 750 °C) del digestato de purín, con el fin de comprobar el efecto de la temperatura sobre las propiedades del char y especialmente sobre su capacidad de adsorción de CO₂. Debido a la gran variedad en la composición del purín, y el efecto importante de su composición sobre las propiedades del char, se ha realizado el estudio de pirólisis y de adsorción de CO₂ a algunos de los principales componentes estructurales del purín, como la lignina, la proteína de soja y el CaCO₃. Se ha estudiado la distribución de productos en el proceso y la caracterización del gas y del char obtenidos, buscando sinergias entre el purín y sus principales componentes. Se ha analizado la composición y poder calorífico del gas, y de los chares obtenidos, las características propias de un sólido adsorbente como son la superficie específica y la presencia de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en su superficie.

Para determinar la capacidad de adsorción de CO₂ de los chares obtenidos se han obtenido las isotermas de adsorción de CO₂ a 25 °C a través de dos sistemas experimentales diferentes (un análisis termogravimétrico y un análisis en lecho fijo seguido de espectrómetro de masas), con el fin de comparar resultados y validar el sistema de espectrometría de gases para estudios de adsorción que no pueden llevarse a cabo en sistemas termogravimétricos. Las isotermas de adsorción obtenidas se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich.

En este trabajo se ha concluido que existen interacciones entre los principales componentes del purín durante el proceso de pirólisis. El char de lignina ha presentado una mayor capacidad de adsorción de CO₂ que la proteína de soja y el purín. La presencia de microporos con tamaños inferiores a 1 nm favorece la adsorción de CO₂, sin embargo, la presencia de carbonatos en el purín reduce su capacidad de adsorción de CO₂. Se ha comprobado que chares preparados a mayores temperaturas de pirólisis muestran mayores capacidades de adsorción de CO₂, aunque el efecto es mayor entre 350 y 550 °C que entre 550 y 750 °C. Por otro lado, el uso de espectrometría de masas para el análisis de adsorción a bajas concentraciones de CO₂ (menores al 80%) muestran resultados análogos a los obtenidos por termogravimetría, validando el uso de este sistema para la adsorción de H₂S y para el análisis de adsorción competitiva.

Análisis de la capacidad de adsorción de CO₂ del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín

Índice Memoria

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introducción y objetivos..... | 1 |
| 1.1 | Antecedentes y estado actual..... | 1 |
| 1.2 | Objetivos | 4 |
| 2 | Metodología | 4 |
| 2.1 | Caracterización de Materias primas..... | 5 |
| 2.2 | Método experimental en pirólisis | 5 |
| 2.2.1 | Sistema termogravimétrico..... | 5 |
| 2.2.2 | Sistema y procedimiento experimental en el reactor de lecho fijo..... | 5 |
| 2.2.3 | Ensayos de caracterización de productos | 7 |
| 2.3 | Método experimental en los ensayos de adsorción de CO ₂ | 8 |
| 2.3.1 | Sistema termogravimétrico. Sistema y procedimiento experimental | 8 |
| 2.3.2 | Lecho fijo con espectrometría de masas, sistema y procedimiento..... | 9 |
| 2.3.3 | Ajuste isothermas de adsorción | 11 |
| 3 | Caracterización de materias primas..... | 11 |
| 4 | Resultados | 14 |
| 4.1 | Distribución de productos en el proceso de pirólisis | 14 |
| 4.2 | Caracterización del producto gaseoso en el proceso de pirólisis | 16 |
| 4.3 | Caracterización del producto sólido en el proceso de pirólisis..... | 20 |
| 4.3.1 | FTIR..... | 20 |
| 4.3.2 | XPS..... | 22 |
| 4.3.3 | Superficie específica..... | 25 |
| 4.3.4 | SEM..... | 26 |
| 4.4 | Adsorción de CO ₂ | 27 |
| 4.4.1 | Isotermas individuales de adsorción de CO ₂ | 27 |
| 4.4.2 | Isotermas ajustadas de adsorción de CO ₂ | 29 |
| 4.4.3 | Regenerabilidad del sólido | 32 |
| 4.4.4 | Comparativa entre equipos..... | 32 |
| 5 | Conclusiones..... | 32 |
| 6 | Trabajos futuros | 33 |
| 7 | Acrónimos y nomenclatura | 35 |
| 8 | Bibliografía | 35 |

Índice Anexos

| | | |
|--------|--|-----|
| I. | Sistema experimental en pirólisis | I |
| I.1 | Elementos del sistema experimental | I |
| I.1.1 | Reactor de lecho fijo | I |
| I.1.2 | Horno..... | II |
| I.1.3 | Sistema de condensación de gases | II |
| I.1.4 | Análisis de gases..... | II |
| I.2 | Perfil de temperatura..... | III |
| I.3 | Ensayos de pirólisis..... | IV |
| II. | Cálculo del caudal de los gases | VI |
| II.1 | Cálculo del caudal volumétrico de los gases | VI |
| II.2 | Cálculo del caudal másico de los gases | VI |
| II.3 | Cálculo de la masa de los gases..... | VI |
| III. | Ensayos de adsorción CO ₂ en lecho fijo | VI |
| III.1 | Calibración de controladores de flujo | VII |
| IV. | Resultados | X |
| IV.1 | Distribución de gases en el proceso de pirólisis..... | X |
| IV.2 | Análisis XPS de los charres obtenidos en pirólisis | X |
| IV.3 | SEM..... | XVI |
| IV.4 | Isotermas de adsorción | XIX |
| IV.4.1 | Adsorción con carbón activo | XIX |
| IV.4.2 | Adsorción con char obtenido en pirólisis..... | XX |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Evolución de las emisiones en el sector ganadero (miles de toneladas de CO ₂ equivalentes) [7] | 1 |
| Tabla 2. Composición química de purines de animal [9][11] | 2 |
| Tabla 3. Análisis elemental de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis (en base húmeda) | 12 |
| Tabla 4. Relación H/C, N/C, O/C de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis (en base húmeda)..... | 12 |
| Tabla 5. Análisis inmediato de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis (en base húmeda) | 12 |
| Tabla 6. Poder calorífico inferior (J/kg gas) del producto sólido obtenido a las distintas temperaturas..... | 20 |
| Tabla 7. Composición y relación atómicas en la superficie de los chares obtenidos..... | 23 |
| Tabla 8. Composición atómica en la superficie de los chares obtenidos (continuación) | 23 |
| Tabla 9. XPS. Asignación del grupo funcional a la energía (eV) | 24 |
| Tabla 10. Resumen de los diferentes grupos funcionales de los chares a partir del análisis XPS | 25 |
| Tabla 11. Superficie específica. Método BET con N ₂ | 25 |
| Tabla 12. Superficies específicas, volumen y tamaño de poro a partir del método Dubinin con CO ₂ | 26 |
| Tabla 13. Superficies específicas obtenidas con N ₂ (BET) y CO ₂ (Dubinin Radushkevich) | 26 |
| Tabla 14. Superficies específicas medidas con N ₂ o CO ₂ para diferentes chares de purines obtenidos en pirólisis | 26 |
| Tabla 15. Resumen de la capacidad de adsorción al 83% CO ₂ en TGA y 81 ± 1 % CO ₂ en MS | 29 |
| Tabla 16. Parámetros obtenidos de las isothermas de Langmuir y Freundlich para los chares obtenidos en TGA..... | 30 |
| Tabla 17. Parámetros obtenidos de las isothermas de Langmuir y Freundlich para los chares obtenidos en MS | 30 |

Índice de gráficas

| | |
|---|----|
| Gráfica 1. Ciclos de adsorción y desorción en TGA utilizando como adsorbente lignina pirolizada a 750 °C..... | 8 |
| Gráfica 2. Análisis FTIR de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis | 13 |
| Gráfica 3. Pérdida de masa y DTG de (a) Lignina, (b) Soja, (c) CaCO ₃ y (d) Purín..... | 14 |
| Gráfica 4. Distribución de productos en el proceso de pirólisis. Rendimientos a char, líquido y gas. Las barras de error representan el intervalo de confianza al 95% | 15 |
| Gráfica 5. Estimación teórica de la distribución de productos en la pirólisis de purín a partir de sus componentes. Las barras de error representan la desviación estándar..... | 16 |
| Gráfica 6. Evolución de CO ₂ con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas | 16 |
| Gráfica 7. Evolución de CO con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas | 17 |
| Gráfica 8. Evolución de H ₂ con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas | 17 |

| | |
|---|----|
| Gráfica 9. Evolución de CH ₄ con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas | 18 |
| Gráfica 10. Evolución teórica de CO ₂ y CO en el purín..... | 18 |
| Gráfica 11. Evolución teórica de gases mayoritarios en el purín | 19 |
| Gráfica 12. Rendimiento a gases con respecto al gas en el proceso de pirólisis de las tres materias orgánicas. Las barras de error representan la desviación estándar | 19 |
| Gráfica 13. Comparativa de los grupos funcionales de la lignina con sus chares obtenidos a diferentes temperaturas | 20 |
| Gráfica 14. Comparativa de los grupos funcionales de soja con los chares obtenidos a diferentes temperaturas | 21 |
| Gráfica 15. Comparativa de los grupos funcionales del purín con sus chares obtenidos a diferentes temperaturas | 21 |
| Gráfica 16. Comparativa de los grupos funcionales del CaCO ₃ con los productos obtenidos a diferentes temperaturas | 22 |
| Gráfica 17. Isotermas de adsorción de chares de lignina con termobalanza (TGA) y espectrometría de masas (MS). Las barras de error representan la desviación estándar | 28 |
| Gráfica 18. Isotermas de adsorción de chares de soja con termobalanza (TGA) y espectrometría de masas (MS). Las barras de error representan la desviación estándar | 28 |
| Gráfica 19. Isotermas de adsorción de chares de purín con termobalanza (TGA) y espectrometría de masas (MS). Las barras de error representan la desviación estándar | 29 |
| Gráfica 20. Isotermas de adsorción de CO ₂ ajustadas a la ecuación de Langmuir para el char de lignina a 550 °C. Las barras de error representan la desviación estándar..... | 31 |
| Gráfica 21. Isotermas de adsorción de CO ₂ ajustadas a la ecuación de Langmuir para el char de soja a 750 °C. Las barras de error representan la desviación estándar | 31 |
| Gráfica 22. Isotermas de adsorción de CO ₂ ajustadas a la ecuación de Langmuir para el char de purín a 750 °C. Las barras de error representan la desviación estándar | 31 |
| Gráfica 23. Capacidad de adsorción de CO ₂ frente a la cantidad de CO ₂ desprendido en la pirólisis por gramo de sólido. Las barras de error representan la desviación estándar. | 32 |

1 Introducción y objetivos

El presente Trabajo Fin de Máster (TFM) titulado “Análisis de la capacidad de adsorción de CO₂ del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín” se ha llevado a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y se ha desarrollado en el marco de un proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación PID2019-107200RB-I00 “Mejoras en el aprovechamiento energético de residuos biomásicos en zonas de ganadería intensiva: hacia una economía circular”. El grupo trabaja en varias líneas de investigación y este trabajo concreto se enmarca en la valorización de residuos orgánicos generados en zonas de ganadería intensiva mediante procesos termoquímicos para obtener sólidos adsorbentes de bajo coste para reducir el contenido de CO₂ y H₂S en biogases.

1.1 Antecedentes y estado actual

Actualmente, el crecimiento demográfico ha generado un aumento masivo en la demanda de alimentos de origen animal, y por consiguiente el incremento significativo general de la variación de la población animal [1]. En general, este incremento en la ganadería puede influir sobre el medio ambiente, pudiendo alterar la calidad del aire, del suelo y del agua, generar gases de efecto invernadero (GEI) o emitir polvo y olores indeseables, donde las emisiones están limitadas por diversas normas [2 – 3].

Uno de los principales residuos del sector agrario es el estiércol o purín de origen animal utilizado como nutriente en suelos agrícolas [1]. Esta gestión como principal método de valorización de residuo puede causar el aumento de la concentración de nitratos en las aguas superficiales y subterráneas, así como la eutrofización de aguas. Por ello, es necesaria la correcta gestión de este residuo de alta concentración en nitrógeno [4]. En el 2019, 61207 toneladas de purín fueron tratados por digestión anaerobia en las instalaciones de biogás [1]

Los últimos datos recogidos de las emisiones de GEI en 2019, en el sector de agricultura, ganadería, silvicultura y pesca fue un total de 50971 miles de toneladas de CO₂ equivalente, un 1.6% menos que en el año 2018 [5]. Aproximadamente el 25 % del total de las emisiones difusas de España provienen del sector agroganadero [6].

El objetivo de España a largo plazo es la reducción de, al menos, el 90% de las emisiones brutas totales de GEI respecto al año 1990. El Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021 – 2030 contempla la mitigación de emisiones de, al menos, el 20% con respecto al 1990. La evolución de emisión de CO₂ en el sector ganadero se detalla en la tabla 1, se puede observar el incremento de hasta un 6.2 % en las emisiones de CO₂ desde 1990 hasta 2020.

Tabla 1. Evolución de las emisiones en el sector ganadero (miles de toneladas de CO₂ equivalentes) [7]

| 1990 | 2005 | 2015 | 2020* | 2025* | 2030* |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 21 885 | 25 726 | 22 854 | 23 247 | 21 216 | 19 184 |

*Estimaciones del Escenario Objetivo de PNIEC

Una medida propuesta por el PNIEC es la reducción de emisiones de GEI en los sectores agrícolas y ganaderos con una correcta gestión de estiércoles y purines encuadrándolo dentro de la Estrategia de Economía Circular.

El purín, diferente a otros residuos biomásicos lignocelulósicos generales, no solo contiene hemicelulosa, celulosa y lignina, sino que también presenta una gran cantidad de extractivos como, por ejemplo, proteínas, almidón, lípidos o azúcares [8][9][10]. Cabe destacar como

propiedad particular de este residuo la gran variedad en su composición, que depende del tipo de ganado, la alimentación e incluso la estacionalidad (Tabla 2). Además, es muy común su mezcla con otro tipo de residuos, especialmente si se piensa en su aprovechamiento energético mediante digestión anaerobia.

Tabla 2. Composición química de purines de animal [9][11]

| Tipo de purín | Hemicelulosa (% peso) | Celulosa (% peso) | Lignina (% peso) | Proteína (% peso) | Cenizas (% peso) |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Cerdo | 27.33 | 14.67 | 6.33 | - | 17.70 |
| Ganado | 18.33 | 23.50 | 19.00 | - | 13.38 |
| Cabra | 19.00 | 6.03 | 21.06 | - | 11.65 |
| Gallina | 24.00 | 4.33 | 16.00 | - | 28.09 |
| Vaca y Gallina | 2.77 | 30.43 | 16.34 | 12.00 | 38.40 |

Una de las soluciones más atractivas desde un punto de vista medioambiental es la digestión anaerobia de estos purines para obtener un biogás, combustible renovable, como producto principal que podría utilizarse en la propia explotación ganadera para producir calor y electricidad. Sin embargo, este biogás precisa de una limpieza antes de su uso como combustible para la eliminación de H₂S y CO₂, que supone un gasto importante para las explotaciones y dificulta la implementación de la digestión anaerobia en las zonas de ganadería. Por este motivo, es necesario la búsqueda de tecnologías de bajo coste para la limpieza del biogás.

En el presente Trabajo de Fin de Máster, continuando con la investigación llevada a cabo en el grupo del GPT, propone la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste a partir de pirólisis del digestato de purines (char) para la limpieza del biogás [12][13]. Pensando en impulsar la economía circular en el ámbito ganadero, se plantea combinar una etapa de pirólisis junto al digestor anaerobio para aprovechar el digestato (subproducto de la digestión) como materia prima para obtener un sólido que adsorba CO₂ y H₂S. Esta estrategia puede permitir, por un lado, gestionar el digestato, residuo cuya problemática no está actualmente solucionada, y por otros costes de limpieza del biogás.

Durante el proceso de pirólisis, la biomasa se calienta a alta temperatura en ausencia de oxígeno, para producir un gas combustible que se puede utilizar para generar energía y, a su vez, un subproducto sólido, llamado char. La fracción gaseosa producida en la descomposición de la biomasa es una mezcla de productos orgánicos volátiles condensables y gases no condensables [14]. El aumento en la temperatura de pirólisis conduce a un char con una mayor superficie [15 - 17], alto pH [18] y alto contenido en carbono, al mismo tiempo que disminuye el contenido de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno en su estructura [19][20]. Durante la pirólisis como consecuencia de la reducción de materia volátil y el aumento de cenizas [21] aumenta la concentración en el char de minerales como sodio, magnesio, calcio o potasio que no se pierden por volatilización [22].

En los últimos años, el char se ha utilizado para diversas aplicaciones, como la mejora de la calidad del suelo, eliminación de contaminantes emergentes en el suelo y el agua, la mitigación de las emisiones de GEI y la producción de energía [23]. Mediante pirólisis de biomasa se pueden obtener sólidos adsorbentes de bajo coste para la captura de CO₂ tal y como han mostrado estudios previos. A modo de ejemplo, Yildiz et al. 2019 [24] obtuvieron una capacidad de adsorción de 48.7 mg/g para el char obtenido a partir de pirólisis a 800 °C de purín de gallinaza y Xu et al. 2016 [25] obtuvieron 23.3 mg/g para char de purín de cerdo a 120 °C para la adsorción de CO₂ a 25 °C.

La capacidad de adsorción de CO₂ del char, definida como la cantidad de CO₂ adsorbida por unidad de masa de char, depende principalmente de las propiedades físico – químicas del char, como el área superficial, tamaño y volumen de poro, basicidad y grupos funcionales en la superficie del char, presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidrofobicidad, polaridad y aromaticidad. Físicamente, la adsorción de CO₂ ocurre a través de fuerzas de Van der Waals entre moléculas de gas y el char, mientras que químicamente, la molécula de CO₂ al ser ligeramente ácida, la presencia de grupos funcionales básicos (como grupos amidas, piridínicos y pirolíticos) y la presencia de ciertos metales pueden proporcionar sitios básicos para la adsorción de CO₂ entre el CO₂ y la superficie del char [22]. Otra característica importante propia de los adsorbentes es la selectividad (mayor o menor afinidad ante un adsorbato contenido en una mezcla de gases), y la regenerabilidad del sólido (manteniendo sus propiedades textuales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización) [26].

En el proceso de adsorción se suele usar materiales porosos de elevada superficie específica, incluyendo superficie externa e interna. Los valores de superficie específica de materiales empleados para la adsorción oscilan entre 300 y 1200 m² g⁻¹. El volumen y tamaño de poro también es un parámetro importante en la adsorción que puede favorecer la presencia de sitios activos. La IUPAC clasifica el tamaño de poro en materiales micro- ($d_p < 2$ nm), meso- ($2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm) y macroporosos ($d_p > 50$ nm) [26]. Generalmente, la adsorción de CO₂ depende de la presencia de microporos con $d_p < 1$ nm [27][28]. Sin embargo, estudios han revelado que poros con $d_p < 0.8$ nm o menos contribuyen a la adsorción a bajas presiones relativas [29].

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma. Esta isoterma de adsorción relaciona la adsorción de moléculas (adsorbato) en una superficie sólida (adsorbato) con la presión de gas de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante [30]. Cuando el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar la estructura porosa del material, se suele utilizar la adsorción de gases como N₂ y CO₂ a 77 y 273 K respectivamente [26]. Las isotermas de adsorción se pueden clasificar en 6 tipos (Figura 1) [31], donde se representa la cantidad adsorbida frente a la presión relativa.

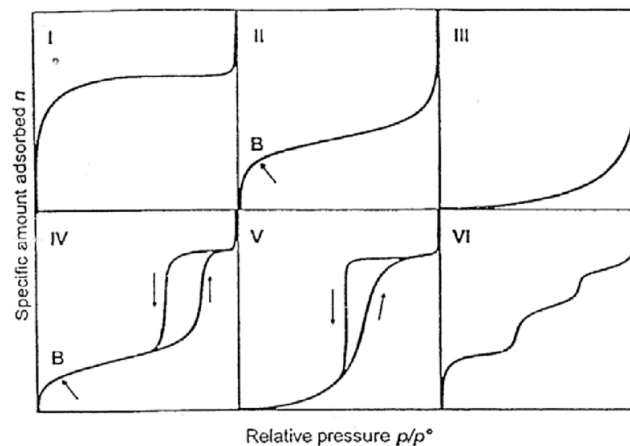


Figura 1. Clasificación de las isotermas según la IUPAC [30]

Muchos modelos describen la adsorción, sin embargo, los principales modelos de adsorción son los propuestos por Langmuir, Freundlich y Brunauer, Emmett y Teller (BET). El modelo de adsorción de Langmuir supone que la superficie es homogénea, tiene un volumen específico donde se puede adsorber una molécula, indicando que cuando todos los sitios están ocupados

no es posible que continúe la adsorción y se produce una saturación del sólido [32]. La isoterma de Freundlich asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características [33]. La isoterma BET considera el llenado de poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato de forma que las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios activos para las moléculas de la segunda capa y así continuamente [26]

La capacidad de adsorción depende de la composición de la materia prima utilizada. La composición de los purines es muy variable dependiendo del tipo de explotación. Este hecho hace que en bibliografía los pocos trabajos existentes muestren a veces resultados dispares en cuanto a la capacidad de adsorción del char obtenido a partir de purines [22][25][34 - 37].

Por este motivo, es importante analizar el efecto de la composición del purín en la preparación del char y en su capacidad para retener CO₂. Este estudio se puede abordar a través del análisis del comportamiento de los principales componentes estructurales del purín, como son la lignina, celulosa, proteínas e inorgánicos. Hasta el momento, apenas existen estudios sistemáticos que comparen la capacidad de adsorción del char de purín con la de los chares procedentes de sus principales componentes.

1.2 Objetivos

El objetivo global de este TFM es profundizar en el efecto de la composición del purín sobre su comportamiento termoquímico, y especialmente, sobre la capacidad de adsorción de CO₂ del char obtenido.

Los objetivos concretos de este TFM se enumeran a continuación:

1. Analizar el efecto de la temperatura de pirólisis (350 – 750 °C) sobre la distribución y las propiedades de los productos (gas y char) procedentes del proceso de pirólisis del purín y de sus principales componentes (lignina, CaCO₃ y proteína de soja).
2. Puesta en marcha de un sistema y procedimiento experimental para la determinación de isotermas de adsorción de gases en sólidos, basado en un dispositivo de lecho fijo seguido de un espectrómetro de masas (MS) para el análisis de la composición de los gases. Comparar dos procedimientos experimentales en la determinación de las isotermas de adsorción: análisis termogravimétrico (TGA) y análisis en lecho fijo con espectrometría de masas (MS). Este estudio comparativo permitirá validar el funcionamiento óptimo del nuevo sistema experimental basado en espectrometría de masas y analizar ventajas y desventajas de ambos procedimientos.
3. Determinar las isotermas de adsorción de CO₂ a 25 °C para los chares obtenidos a partir del purín y de sus diferentes componentes. Análisis de efectos sinérgicos o antagónicos.
4. Analizar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre la capacidad de adsorción de los sólidos preparados.

2 Metodología

Se ha llevado a cabo la caracterización de 3 de los principales componentes del purín co-digerido (lignina, proteína de soja y carbonato de calcio), y del propio purín, mediante análisis elemental, inmediato y espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Seguidamente se ha procedido a realizar la pirólisis de los cuatro materiales en un reactor de lecho fijo a tres temperaturas diferentes (350, 550 y 750 °C) y se ha analizado los productos obtenidos (sólido, líquido y gas). Con el char se ha realizado ensayos de adsorción a 25 °C en dos sistemas experimentales diferentes (termobalanza y lecho fijo con espectrometría de masas para el análisis de gases), obteniéndose las isotermas de adsorción.

Se indica a continuación las dos herramientas estadísticas utilizadas en el análisis de resultados:

- a) Los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la temperatura sobre la distribución de productos de pirólisis, se han analizado con un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) seguido del método Tukey para la comparación de medias empleando el programa estadístico MiniTab. Esta comparación permite discriminar si el efecto observado es estadísticamente significativo frente al error experimental con un nivel de confianza predeterminado (95% en este estudio)
- b) Las isothermas obtenidas experimentalmente, tanto las obtenidas con el sistema termogravimétrico como con el espectrómetro de masas, se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich mediante un análisis de regresión basado en mínimos cuadrados.

2.1 Caracterización de Materias primas

La lignina, la proteína de soja y el carbonato de calcio (99% de pureza) se han adquirido comercialmente. El purín es de vaca y gallinaza co-digerido con restos agroalimentarios, procede de la planta de digestión anaerobia explotada por HTN Biogás en Caparroso (Navarra). La fracción sólida obtenida en la co-digestión, tras la separación de fases, se seca térmicamente, muele y tamiza a un tamaño de partícula inferior a 150 μm en los laboratorios de la Universidad de Zaragoza. Este purín contiene, en peso, un 30.43 % de celulosa, 16.34 % de lignina, 12 % de proteínas, 2.77 % de hemicelulosa, 1.0 % de extractivos y 37.46 % de cenizas [11].

El análisis elemental de las materias se ha realizado en un analizador elemental micromuestra LECO Serie 628 para el carbono, hidrógeno y nitrógeno; y LECO Serie TruMac para el azufre. Por otra parte, en el análisis inmediato, las normas según las cuales se han llevado a cabo el contenido en humedad, cenizas y materia volátil son las normas ISO-18134-1:2015, ISO-1171-1976 e ISO-5623-1974, respectivamente. Las cenizas se han determinado a 550 °C para asegurar que no se produce la descomposición de parte de las cenizas del purín, con alto contenido en carbonatos. Además, se ha identificado los grupos funcionales presentes en las materias primas, a partir de FTIR con un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR.

2.2 Método experimental en pirólisis

2.2.1 Sistema termogravimétrico

Se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras para comprobar el comportamiento de la materia en el proceso de pirólisis. Se ha llevado a cabo en una termobalanza modelo NETZSCH STA 449 F3 que indica la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura y el tiempo, de tal forma que se puede determinar el intervalo de temperatura en el que ocurre la descomposición térmica de un material. Para este ensayo, en torno a 50 mg de materia prima se ha puesto en contacto con 100 mL min^{-1} de N₂ y se ha aumentado la temperatura hasta 750 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

2.2.2 Sistema y procedimiento experimental en el reactor de lecho fijo

El sistema empleado para el proceso de pirólisis consiste en un reactor de lecho fijo en discontinuo para el sólido y continuo para el gas. Un esquema del sistema experimental se muestra en la Figura 1 y la planta experimental se muestra en la Ilustración I-1 del ANEXO I.

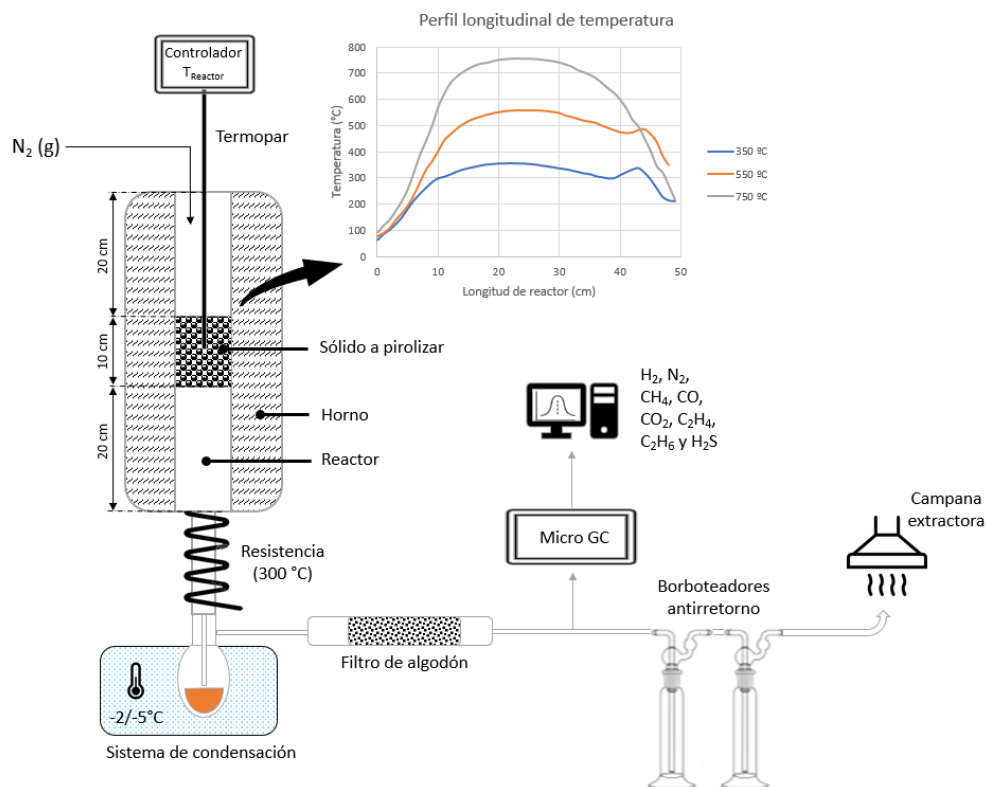


Figura 2. Esquema del sistema experimental de pirólisis en reactor de lecho fijo

La capacidad del reactor varía entre 2 – 6 g de materia dependiendo de la densidad del material. La cantidad de materia introducida se calcula a partir de dicha densidad y del diámetro y la longitud del reactor donde el perfil longitudinal de temperatura se minimiza (10 cm), este cálculo se detalla en el ANEXO I.

El reactor se sitúa en el interior de un horno que le aporta el calor necesario para incrementar la temperatura del sistema a tres temperaturas finales de pirólisis diferentes: 350 °C, 550 °C y 750 °C, alcanzadas con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹ y un tiempo de pirólisis a esa temperatura de una hora. El proceso de pirólisis ocurre en atmósfera inerte, con un caudal de N₂ de 45 N mL min⁻¹, regulado por un controlador de flujo másico. Los vapores condensables y los gases no condensables generados durante el proceso de pirólisis abandonan el reactor por la parte inferior dirigiéndose al sistema de condensación. Los gases condensables se recogen en un condensador de vidrio sumergido en un baño refrigerante de etilenglicol a -3 °C y un filtro de algodón. Los vapores no condensables se analizan en un cromatógrafo de gases (GC) y finalmente se emiten a la atmósfera a través de una campana extractora. El cromatógrafo portátil Micro-GC Agilent 3000-A es capaz de identificar y cuantificar H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y H₂S. El reactor y el sistema de condensación se pesan antes y después del experimento.

Los productos sólidos resultantes (char en el caso de materias primas de carácter orgánico) se pesan, muelen a un tamaño inferior a 125 μm y se almacenan en frascos sellados hasta su posterior análisis. Las muestras de char se nombraron siguiendo la secuencia “Nombre de materia: Temperatura” (por ejemplo, ‘Lignina350’ significa char obtenido en pirólisis de lignina a 350 °C). El producto líquido debido a dificultades para recuperarlo en el sistema de condensación no se analizó. El procedimiento que se ha llevado a cabo en el sistema experimental de reactor de lecho fijo empleado se detalla en ANEXO I, junto a los elementos que lo componen.

2.2.3 Ensayos de caracterización de productos

2.2.3.1 Distribución de productos

El rendimiento a char, líquido y gases no condensables respecto a la materia prima introducida en el reactor se ha calculado con (Ecuación 1).

$$\eta_{materia\ prima \rightarrow (i)} = \frac{masa_{(i)}}{masa_{materia\ prima}} \cdot 100 \quad Ecuación\ 1$$

Donde:

- *Materia prima*, material utilizado en el proceso de pirólisis (g)
- $\eta_{materia\ prima \rightarrow (i)}$, rendimiento correspondiente a cada una de las fracciones obtenidas: sólida, líquida y gaseosa (%)
- $masa_{(i)}$, masa de la fracción sólida, líquida y gaseosa recogidas durante el ensayo de pirólisis, respectivamente (g)
- $masa_{materia\ prima}$, cantidad de materia prima introducida en el lecho fijo (g)

El rendimiento a sólido y líquido se ha obtenido por diferencia de pesada de los sistemas en los que se recogen dichos productos, antes y después de cada ensayo de pirólisis. El rendimiento a gas se ha calculado a partir de la composición de gases obtenida con el cromatógrafo, utilizando N₂ como patrón interno e integrando la variación del caudal másico de cada gas con el tiempo, como se detalla en ANEXO II.

2.2.3.2 Caracterización del producto sólido

Para el producto sólido se han identificado los grupos funcionales presentes en su superficie mediante FTIR y Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Además, se ha determinado el área superficial a partir de un proceso de adsorción y desorción con N₂ líquido a 77 K utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). En algunas muestras, debido a la posibilidad de la presencia de microporos de muy bajo tamaño se ha realizado ensayo de adsorción de CO₂ a 273 K. Este análisis se ha llevado a cabo en un equipo Quantachrome serie autosorb IQ capaz de determinar la superficie específica, tamaño y volumen de poros. Así mismo, para determinar la morfología de la superficie, los chares se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), ensayo realizado en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

2.2.3.3 Caracterización del gas

Para la fracción gaseosa, se ha determinado la evolución de la concentración de cada uno de los gases con el tiempo y la temperatura. Además, se ha calculado el poder calorífico inferior (PCI) del gas obtenido a partir de la composición y del aporte calórico de cada uno de los compuestos (ecuación 2)

$$PCI_{gas} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot PCI_i \quad Ecuación\ 2$$

Donde:

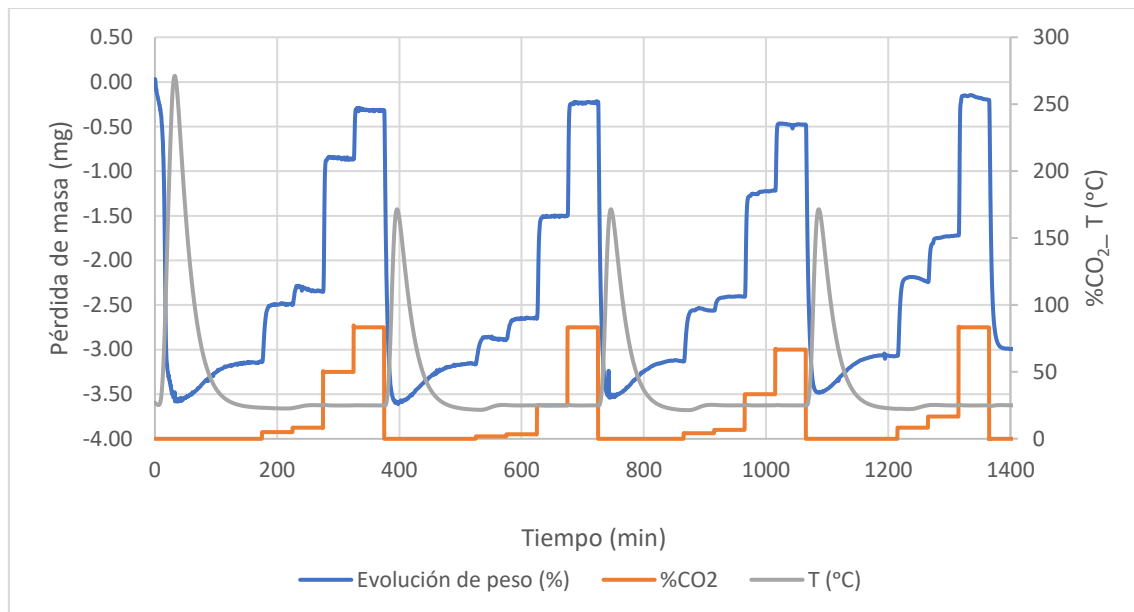
- PCI_{gas} , poder calorífico total del gas obtenido en el ensayo de pirólisis (J/g gas)
- x_i , fracción másica de cada uno de los compuestos gaseosos cuantificados respecto al gas
- PCI_i , poder calorífico inferior de cada uno de los compuestos cuantificados (J/g)

2.3 Método experimental en los ensayos de adsorción de CO₂

2.3.1 Sistema termogravimétrico. Sistema y procedimiento experimental

Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo a 25 °C y presión atmosférica en la misma termobalanza utilizada para el análisis inicial de pirólisis. La muestra de sólido adsorbente (50-100 mg), tamizada a un tamaño de partícula entre 63 y 25 µm de diámetro, se colocó en un crisol cerámico en el interior de un horno, apoyado en una balanza encargada de medir en continuo el cambio de masa de la muestra. Durante el ensayo se hace pasar una corriente gaseosa de una mezcla de CO₂ y N₂ con un caudal constante total de 100 N mL min⁻¹. A su vez, se hace pasar una corriente de 20 N mL min⁻¹ de N₂ para proteger el sistema experimental, lo que provoca que la concentración máxima de CO₂ sea del 83 % en volumen.

El ensayo comienza con una primera desgasificación de la muestra a 250 °C con N₂ durante 1.5 h. Una vez desgasificada la muestra, la temperatura se reduce a 25 °C y el N₂ es sustituido por una mezcla conocida de N₂ y CO₂ que se mantiene durante 50 min permitiendo alcanzar el equilibrio. Si durante ese periodo ocurre adsorción se observa un aumento de peso en la muestra. Alcanzado el equilibrio se cambia la atmósfera aumentando la concentración de CO₂, y se repite el proceso para varias concentraciones de CO₂ entre 2 y 83 % en volumen. Una vez alcanzado el equilibrio para la máxima concentración se realiza una etapa de desorción calentando a 170 °C con N₂. El ensayo consta de 4 ciclos de adsorción y desorción semejantes al explicado, como se muestra en la Gráfica 1.



Gráfica 1. Ciclos de adsorción y desorción en TGA utilizando como adsorbente lignina pirolizada a 750 °C.

El cálculo de la capacidad de adsorción de CO₂ de los chares en el sistema termogravimétricos se muestra en la ecuación 3.

$$\frac{mg \text{ adsorbidos de } CO_2}{gramos \text{ char}} = \frac{masa \text{ char}_{final} - masa \text{ char}_{inicial}}{masa \text{ char}_{inicial}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- $masa \text{ char}_{final}$, masa de char estabilizada al final de la adsorción al % CO₂ establecido
- $masa \text{ char}_{inicial}$, masa de char estabilizada al inicio del ciclo de adsorción

2.3.2 Lecho fijo con espectrometría de masas, sistema y procedimiento

La figura 2 representa un esquema del sistema experimental utilizado, correspondiendo a la instalación de adsorción (Ilustración III-1, III-2 y III-3 del ANEXO III). El sistema experimental de adsorción se compone de un dispositivo de vidrio donde se introduce un lecho fijo de aproximadamente 1 g de material adsorbente (char) soportado sobre lana de vidrio. El dispositivo se introduce en el interior de un horno donde se controla la temperatura del sistema. A través del lecho se hace pasar una mezcla de gases (Ar, N₂ y CO₂) a diferentes concentraciones de CO₂ que están regulados a través de controladores de flujo másico. El CO₂ es el gas cuya adsorción se pretende estudiar (adsorbato), el N₂ es el diluyente y el Ar es el trazador. El flujo total de gas que entra al sistema se mantiene constante a 70 N mL min⁻¹. La composición de los gases, tras atravesar el lecho, son analizados en continuo en un espectrómetro de masas. La evolución con el tiempo del caudal de CO₂ a la salida del dispositivo de adsorción, permite calcular la cantidad de CO₂ adsorbida para cada concentración de CO₂ analizada. La puesta en marcha de este sistema experimental de adsorción de CO₂ se ha implementado como parte de este TFM, en colaboración con la estudiante D^a Raquel Aznar Bailón [38]. La puesta en marcha constó de varias etapas: la instalación de la planta y del espectrómetro de masas, el calibrado de controladores de flujo másico, la adaptación del horno disponible a las necesidades del sistema y finalmente unas pruebas preliminares de adsorción de CO₂ con carbón activo que permitieron validar el sistema.

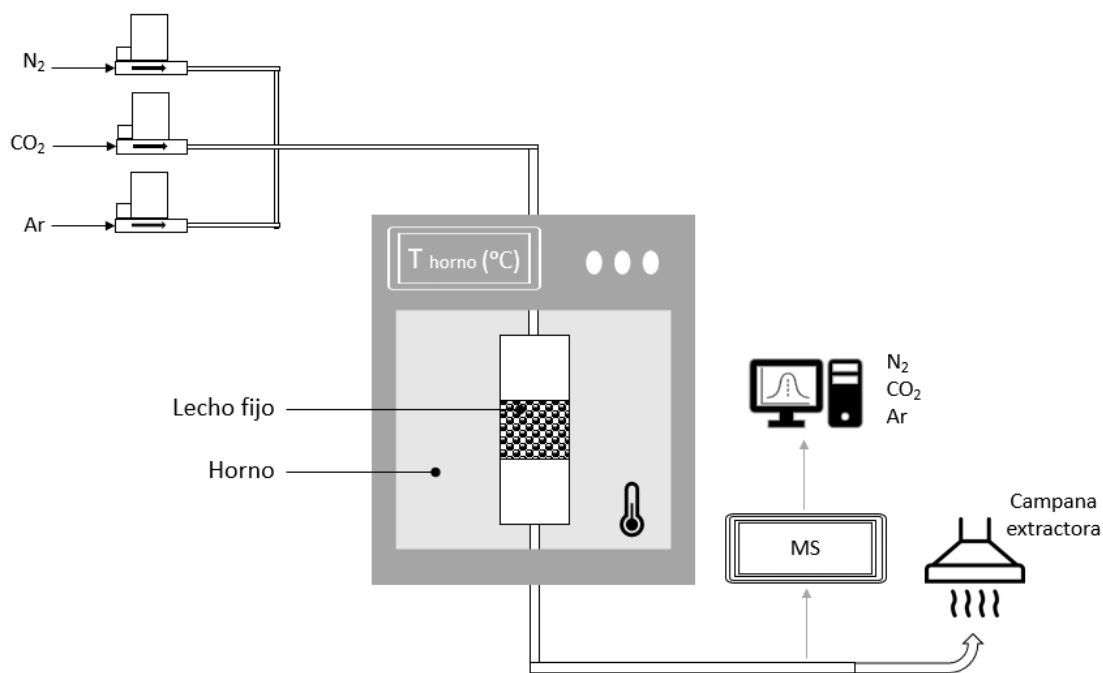


Figura 3. Esquema del sistema experimental de adsorción de CO₂ en lecho fijo seguido de espectrómetro de masas

En el espectrómetro se detectan 3 señales, correspondientes a las masas 28, 40 y 44, propias de los gases N₂, Ar y CO₂, respectivamente. Las señales son directamente proporcionales a los moles de cada componente en el gas obteniéndose la evolución con el tiempo de la concentración volumétrica de los gases de salida. Un esquema del proceso en un ciclo de adsorción/desorción a caudal constante se muestra en la Figura 3.

Las etapas de los ciclos de adsorción/desorción se describen a continuación:

1. Desgasificación. El proceso comienza con una etapa de desgasificación con N₂ a 150 °C, hasta que no se detecta CO₂ en los gases de salida.
2. Estabilización de la señal. Con los medidores de flujo se establece la composición del gas de entrada. Antes de introducir el gas en el sistema, se analiza su composición en el espectrómetro hasta que se estabiliza la señal.
3. Primera adsorción de CO₂ a 25 °C. Una vez que se ha estabilizado la señal, el gas se hace pasar a través del material adsorbente. La adsorción comienza cuando aparece la señal de Ar en el espectrómetro de masas, y termina cuando la señal de CO₂ se mantiene constante, indicando que el sólido ha adsorbido la máxima cantidad de CO₂ correspondiente a esa concentración.
4. Primera desorción de CO₂ a 150 °C. Tras la primera adsorción, se procede a aumentar la temperatura del horno hasta 150 °C sin cambiar el caudal ni la composición de los gases de entrada. Este incremento de temperatura hará que el CO₂ adsorbido en el sólido se desorba, lo que implicaría un aumento en el caudal de CO₂ a la salida. La desorción finaliza cuando la señal de CO₂ permanece constante.
5. Segunda adsorción de CO₂ a 25°C. En esta etapa se deja enfriar el reactor abriendo la puerta del horno. La temperatura disminuye de manera no controlada. Debido al descenso de temperatura, dado que no se cambia la composición de los gases, se produce adsorción.
6. Segunda desorción de CO₂ a 150°C. Semejante a la primera desorción.
7. Ultima desorción de CO₂ a 150 °C con N₂. El ciclo acaba con una desorción a 150 °C e introduciendo un caudal constante de nitrógeno.

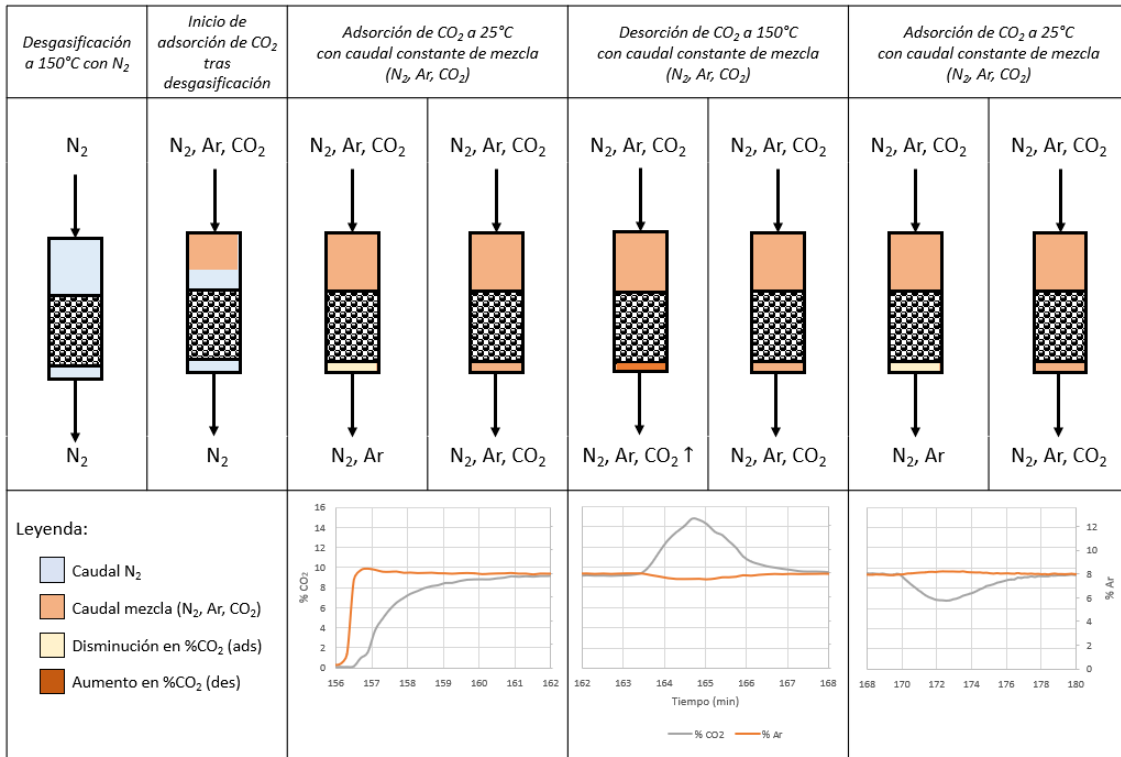


Figura 4. Esquema del proceso de adsorción y desorción de CO₂ en lecho fijo seguido de espectrómetro de masas

A partir de la evolución de la concentración de los gases a la salida con el tiempo, se puede calcular, utilizando como patrón interno el nitrógeno, la evolución del caudal de CO₂ a la salida y mediante integración y aplicando un balance de materia, se puede obtener la cantidad de CO₂ adsorbida, como se detalla en el ANEXO II. En cada ciclo, es posible, a priori, determinar la capacidad de adsorción de 4 formas distintas (2 adsorciones y 2 desorciones). Sin embargo, tras los ensayos preliminares con carbón activo, se decidió calcular la capacidad de adsorción a partir del valor medio de la capacidad obtenida con los picos de desorción, por la mayor precisión y reproducibilidad de los resultados. Los resultados y conclusiones obtenidas a partir de los ensayos preliminares con carbón activo se detallan en el ANEXO IV. Por lo tanto, para cada ciclo se obtiene un punto en las isothermas de adsorción. Una vez finalizado el ciclo se cambia la concentración de CO₂ en el gas de entrada y se comienza otro ciclo. Por cada material, se midió la adsorción de CO₂ para 7 concentraciones diferentes de CO₂ (de 0.5%, 5%, 10%, 25%, 40%, 80% y 100% de CO₂), obteniendo isothermas con 7 puntos.

2.3.3 Ajuste isothermas de adsorción

Se utilizaron las isothermas de Langmuir (ecuación 3) y Freundlich (ecuación 4) para describir los procesos de adsorción de CO₂ a 25 °C para cada uno de los chares obtenidos a las tres temperaturas de pirólisis y para ambos ensayos de adsorción.

$$\bar{C} = \frac{\bar{C}_m \cdot k_g \cdot P_g}{(1 + k_g \cdot P_g)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- \bar{C} , cantidad adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g)
- \bar{C}_m , concentración en el equilibrio de adsorción (mg/g)
- k_g , constante de equilibrio (1/bar)
- P_g , presión del adsorbato, en este caso CO₂ (bar)

$$\bar{C} = k_f \cdot [P_g]^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

- \bar{C} , cantidad adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g)
- k_f , constante indicativa de la capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g barⁿ)
- P_g , la presión del adsorbato, en este caso CO₂ (bar)
- n , constante de equilibrio de adsorción

3 Caracterización de materias primas

En la tabla 3, se muestra el análisis elemental para las diferentes materias primas. El alto contenido en nitrógeno y oxígeno en la proteína se debe a la presencia de grupos nitrogenados y oxigenados, como los presentes en amidas primarias y secundarias, y aminas, respectivamente. Por otra parte, el alto contenido en oxígeno de la lignina es debido a su alto contenido en grupos hidroxilos, fenólicos, éteres, metoxílicos, carbonilos. El contenido en N del purín se debe fundamentalmente a la presencia de proteínas.

Tabla 3. Análisis elemental de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis (en base húmeda)

| | C (% peso) | H (% peso) | N (% peso) | S (% peso) | O^a (% peso) |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| Lignina | 45.0 ± 0.2 | 5.8 ± 0.1 | 0.6 ± 0.2 | - | 48.6 ± 0.3 |
| CaCO₃ | 13 | - | - | - | |
| Soja | 48.9 ± 0.1 | 6.60 ± 0.01 | 13.60 ± 0.01 | 1.10 ± 0.02 | 25.6 ± 0.1 |
| Purín | 29.5 ± 0.5 | 4.1 ± 0.2 | 2.1 ± 0.1 | 1.00 ± 0.03 | 26.0 ± 0.8 |

^aEl contenido en O se calcula como: 100 – C (% peso) – H (% peso) – N (% peso) – S (% peso) – Cenizas (% peso)

A partir del análisis elemental se han calculado las relaciones molares H/C, N/C y O/C recogidas en la tabla 4. Las tres materias orgánicas presentan altas relaciones H/C siendo la soja la materia prima con menos grupos oxigenados y más nitrogenados.

Tabla 4. Relación H/C, N/C, O/C de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis (en base húmeda)

| | H/C | N/C | O/C |
|----------------|------------|------------|------------|
| Lignina | 1.56 | 0.008 | 1.44 |
| Soja | 1.56 | 0.24 | 0.70 |
| Purín | 1.68 | 0.06 | 1.17 |

En la tabla 5 se detalla el análisis inmediato de las materias primas. Destaca la alta materia volátil presente en la proteína de soja que se verá reflejado en el mayor grado de descomposición de la muestra durante los ensayos de pirólisis. Asimismo, es destacable la elevada humedad de la lignina comercial, pudiendo corresponder parte de esa medida a disolventes orgánicos (alcoholes) del proceso de obtención. El purín presenta un alto contenido en cenizas debido a la concentración de materia inorgánica.

Tabla 5. Análisis inmediato de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis (en base húmeda)

| | Humedad (% peso) | Cenizas (% peso) | Materia volátil (% peso) | Carbono fijo (% peso) |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Lignina | 21.8 ± 0.02 | 1.2 ± 0.1 | 67.9 ± 0.1 | 9.0 ± 0.2 |
| CaCO₃ | 0.6 | - | 4.6 | - |
| Proteína Soja | 5.9 ± 0.2 | 4.2 ± 0.1 | 80.8 ± 0.4 | 9.1 ± 0.5 |
| Purín | 11.3 ± 0.9 | 37.4 ± 0.6 | 49.7 ± 0.7 | 1.6 ± 0.5 |

^bEl carbono fijo se calcula por diferencia

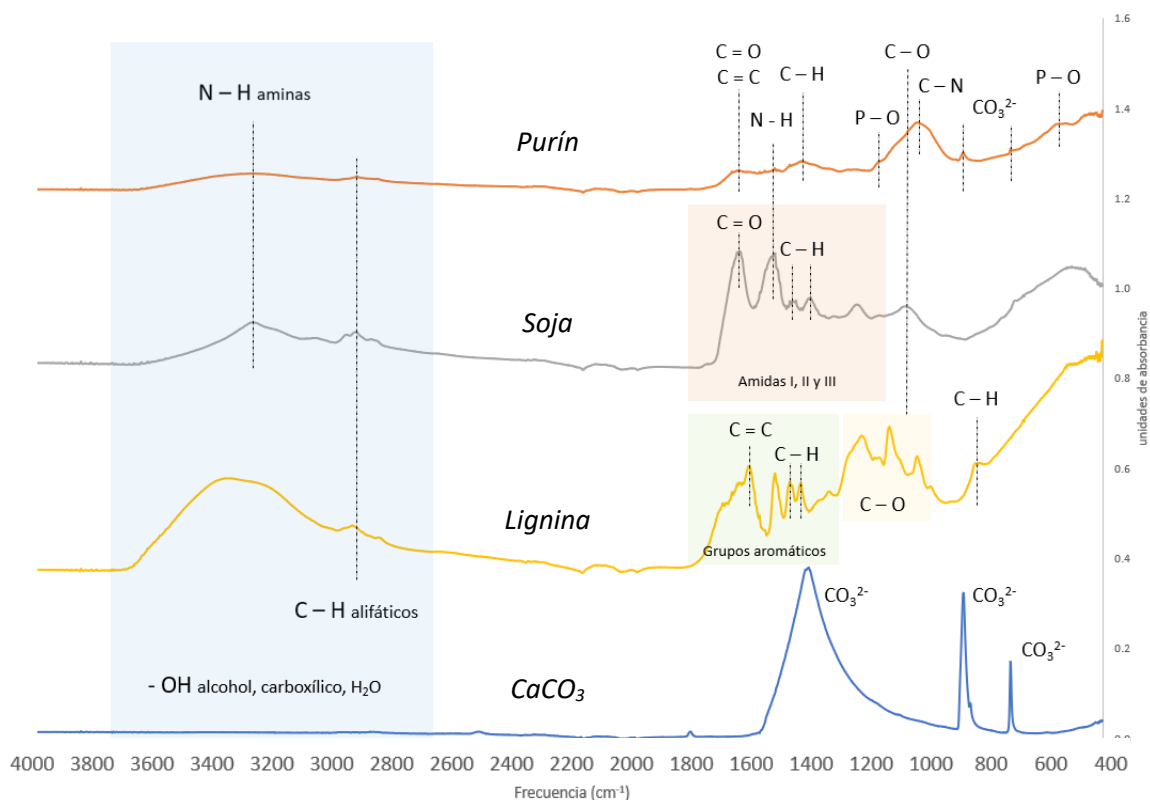
En la Gráfica 2 se muestran los espectros FTIR de las cuatro materias primas utilizadas. El carbonato de calcio se presenta en forma de calcita con picos característicos en 1400, 870 y 710 cm⁻¹ debidas a vibraciones de CO₃²⁻ [39][40]. Los espectros mostrados para las tres materias primas orgánicas presentan una banda ancha entre 3600 – 2800 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces O – H del grupo alcohol o carboxílicos, N – H de aminas o la presencia de agua en la muestra [41 - 44]. En la lignina parte de esta banda ancha puede ser debida a la presencia de agua o alcoholes en la muestra, debido al alto contenido en humedad. En la proteína de soja dicha banda podría corresponder a enlaces de nitrógeno con el grupo carbonilo del enlace péptido en la proteína [45] La siguiente banda entre 2980 – 2850 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces C – H de metilos (CH₃) y metilenos (CH₂) [43][46][47] presentes tanto en la proteína de soja como en la lignina.

La proteína de soja presenta una banda fuerte entre 1630 y 1230 cm⁻¹ asignadas a los grupos funcionales correspondientes a las amidas primarias y secundarias. [45 - 49]. El pico en 1630 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de tensión del carbonilo (C = O) y en 1530 cm⁻¹ a las vibraciones de flexión N – H de las amidas I y II que se asocian a los grupos amido de los

aminoácidos en las proteínas [50] Por otra parte, la banda entre 1460 – 1235 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de tensión de los enlaces C – N de amidas terciarias.

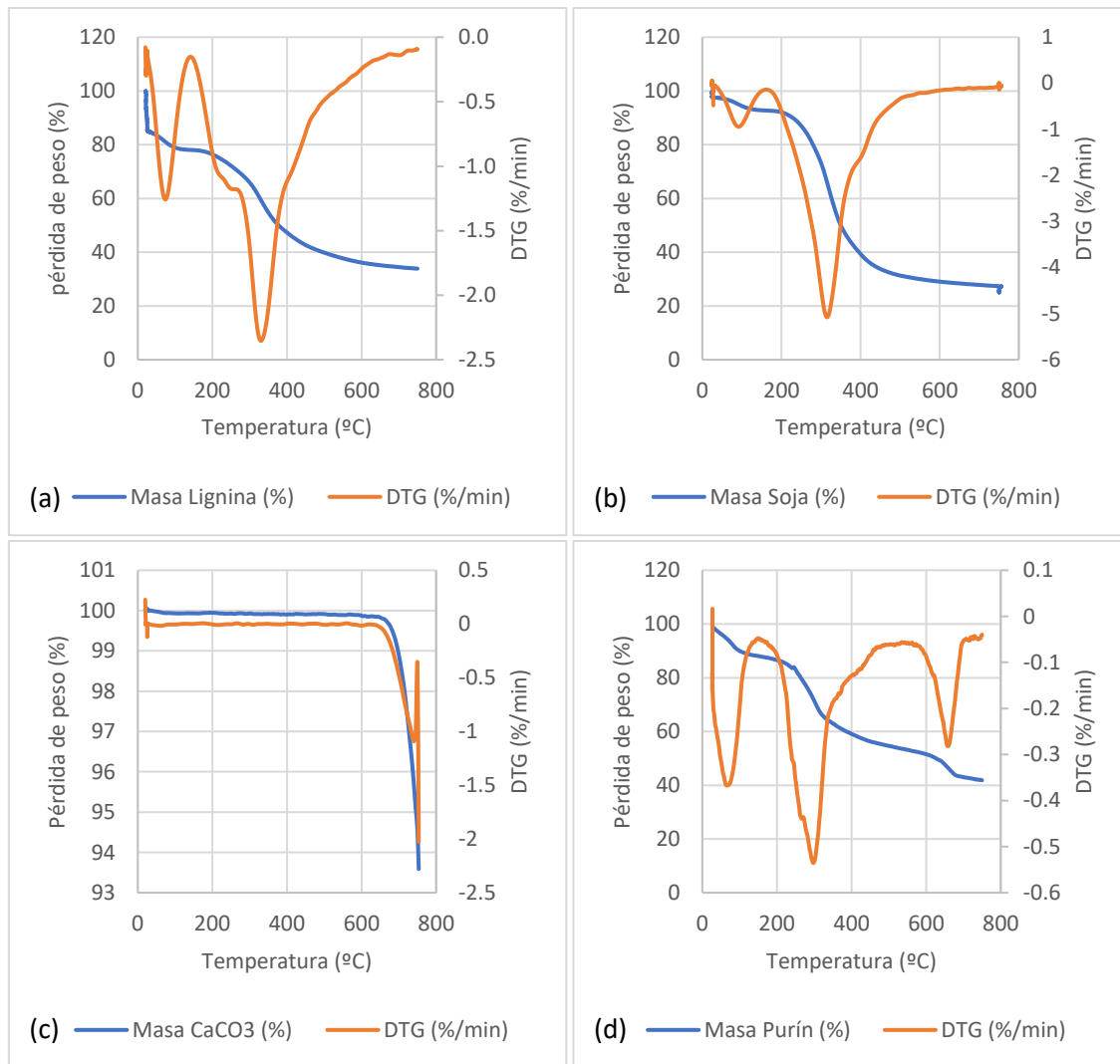
En cuanto a la lignina, existen vibraciones de esqueletos aromáticos en 1600, 1508 cm⁻¹ y deformación de enlace C – H en 1462 y 1422 cm⁻¹. La banda entre 1300 – 1000 cm⁻¹ está asociada a los grupos funcionales propios de la lignina como fenoles unidos a grupos metoxi con vibración de enlace C – H en el anillo en 1335 cm⁻¹, C – O en 1264 cm⁻¹ y C – C, C – O y C = O en 1226 cm⁻¹. Además, enlace C – H en el plano de flexión del anillo aromático y vibración de tensión de C = O en 1146 cm⁻¹ [49].

Finalmente, el espectro del purín recoge parte de los enlaces detallados para las demás materias primas. Presencia de la banda 3400 – 3200 cm⁻¹ perteneciente a enlaces O – H presentes en el agua, carboxilos o alcoholes. La banda en torno a 1630 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones del grupo C = O de amidas primarias de proteínas, o en 1600 y 1500 cm⁻¹ frecuencia de vibración de C = C y C – C de anillos aromáticos de la lignina. El espectro presenta una banda fuerte entre 1060 – 1000 cm⁻¹ correspondiendo a grupos aminas [41][44]. El carbonato se ve reflejado en el espectro del purín, con una ligera banda en 1400, 870 y 710 cm⁻¹ correspondientes a enlaces CO₃²⁻, mientras que las bandas en 1100 y entre 600 y 470 cm⁻¹ están asociados con grupos PO₄³⁻ a través de enlaces P – O [51].



Gráfica 2. Análisis FTIR de las materias primas utilizadas en los ensayos de pirólisis

En la Gráfica 3, se muestra la evolución de pérdida de peso con la temperatura y la derivada del porcentaje en masa respecto al tiempo (DGT) para las 4 materias primas. Se puede observar la pérdida de peso, como consecuencia de la etapa de secado, en la lignina, proteína de soja y purín, entre 80 y 100 °C. A partir de 200 °C las tres materias sufren una brusca descomposición hasta 500°C, donde la descomposición de la lignina se alarga hasta 600 °C. El purín sufre una descomposición ligeramente brusca a 680°C probablemente debida a la descomposición de parte de sus cenizas.



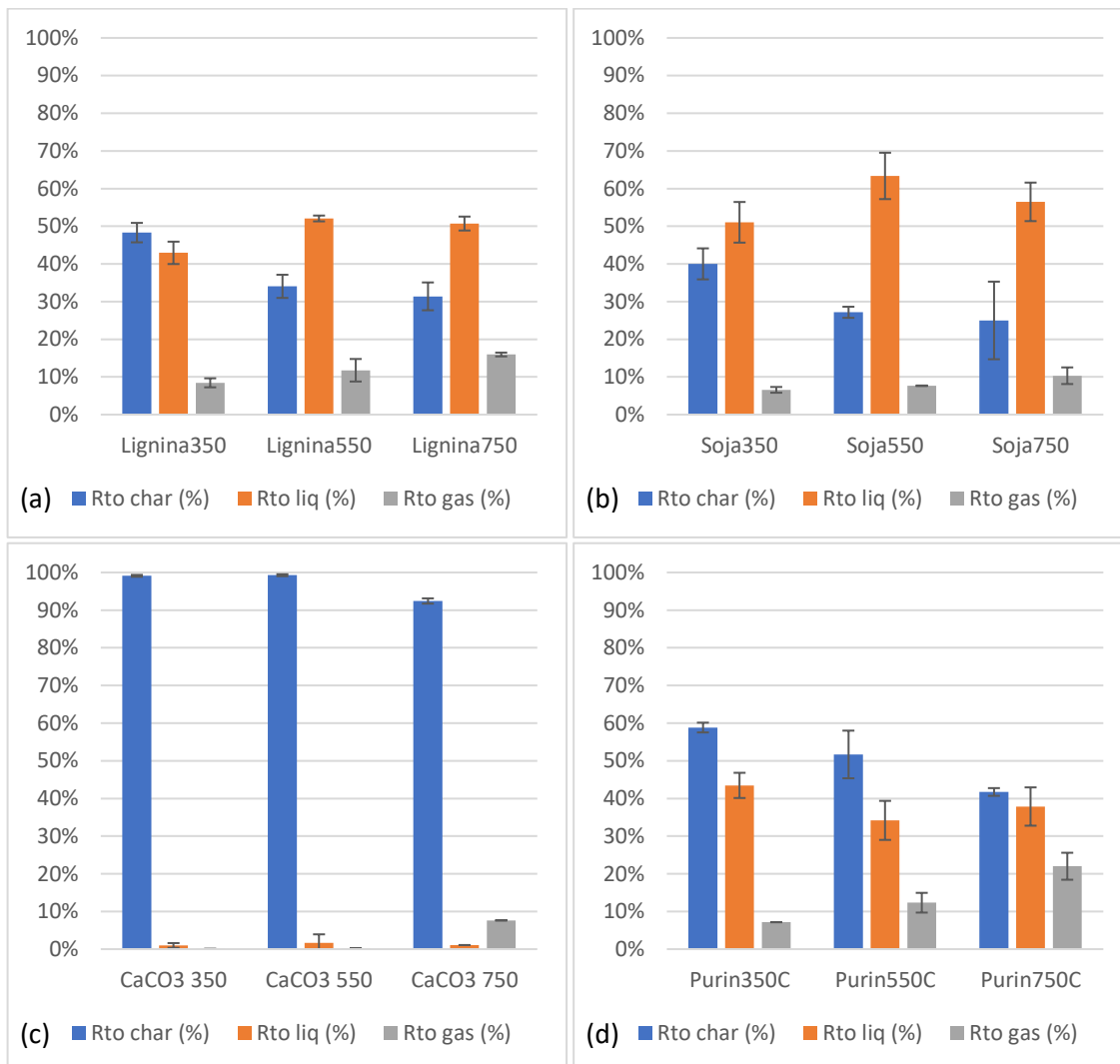
Gráfica 3. Pérdida de masa y DTG de (a) Lignina, (b) Soja, (c) CaCO₃ y (d) Purín

4 Resultados

4.1 Distribución de productos en el proceso de pirólisis

En la Gráfica 4 se muestra la distribución de productos en función de la temperatura final de pirólisis para las materias primas estudiadas. Todos los ensayos han mostrado un cierre de balance superior al 98%. Existe un efecto significativo de la temperatura de pirólisis en el rendimiento a char ($p < 0.05$), donde un incremento de la temperatura provoca una disminución debido a la mayor descomposición de materia orgánica. En el caso de la proteína y la lignina este descenso ocurre especialmente entre 350 y 550 °C y en mucha menor medida entre 550 y 750 °C. Esa tendencia coincide con los resultados obtenidos en TGA en los que se observa que la descomposición prácticamente finaliza a 550 °C. Sin embargo, en el caso del purín, se observa un descenso claro y notable en el rendimiento a char entre 550 y 750 °C debido probablemente a la descomposición de su fracción inorgánica. Esta tendencia también coincide con la pérdida de peso observada en TGA en ese intervalo de temperatura. Tal y como se observa en la gráfica 4(c), el CaCO₃, a bajas temperaturas no se descompone, sin embargo, a 750 °C se observa un descenso del rendimiento al producto sólido y un aumento a gas, coincidiendo con la TGA. El rendimiento a gas, en el caso de las materias orgánicas, muestra una tendencia con la temperatura opuesta, aumentando en todo el intervalo de estudio ($p < 0.05$). En el caso del

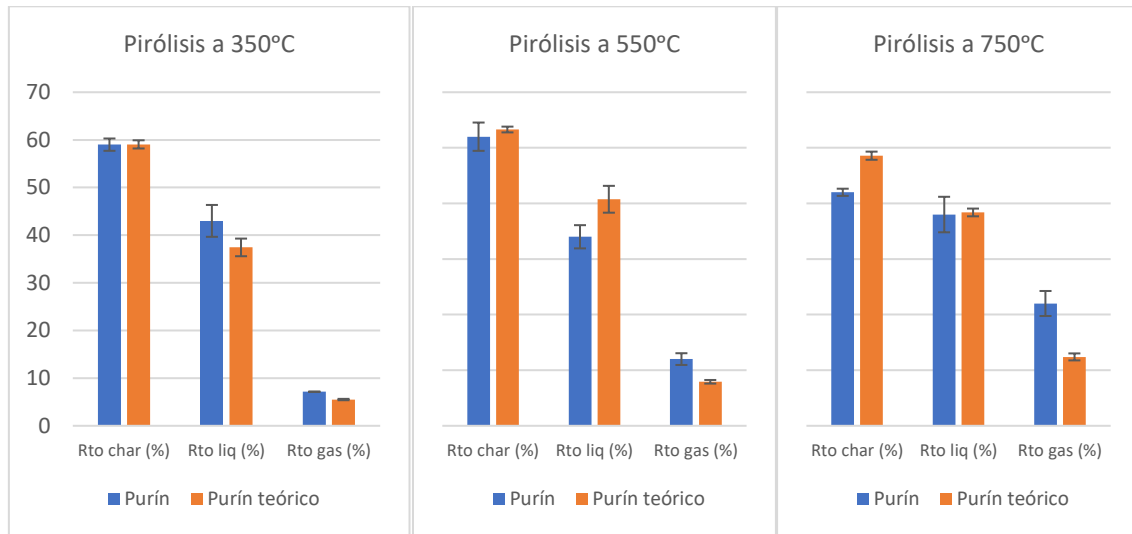
líquido, en la lignina y proteína de soja, se observa un aumento del rendimiento entre 350 y 550 °C ($p < 0.05$), en el purín se observa una alta variabilidad en los resultados obtenidos, lo que no permite asegurar un efecto de la temperatura en el intervalo estudiado, siendo posible que a 350 °C se haya recogido la fracción máxima de líquido ($p > 0.05$). La lignina muestra un mayor rendimiento a char y a gas que la proteína, pero un menor rendimiento a líquido.



Gráfica 4. Distribución de productos en el proceso de pirólisis. Rendimientos a char, líquido y gas. Las barras de error representan el intervalo de confianza al 95%

Finalmente, se ha hecho una estimación teórica de la distribución de productos en la pirólisis de purín (Gráfica 5) a partir de los resultados obtenidos con los componentes, incluyendo la celulosa, cuyos rendimientos fueron calculados por D^a Raquel Aznar Bailón [38]. Asumiendo que el purín seleccionado contiene 33.2 % de celulosa, 16.3 % de lignina, 12 % de proteínas y 37.5 % de cenizas [11] (suponiendo que es CaCO₃). Los resultados obtenidos a 550 °C indican posibles interacciones entre los componentes del purín que favorece un mayor rendimiento a gas y un menor rendimiento a líquido de lo que se puede predecir a partir de la pirólisis de los componentes. Este efecto podría ser debido a la presencia de metales alcalinotérreos en las cenizas del purín que favorecen la formación de gas [11]. Para la distribución de productos a 750 °C también se aprecia una clara interacción entre los componentes del purín, obteniéndose un menor rendimiento a char y mayor a gas de lo que cabría esperar teóricamente. Este descenso puede deberse a que las cenizas del purín se descomponen a 750 °C en mayor medida

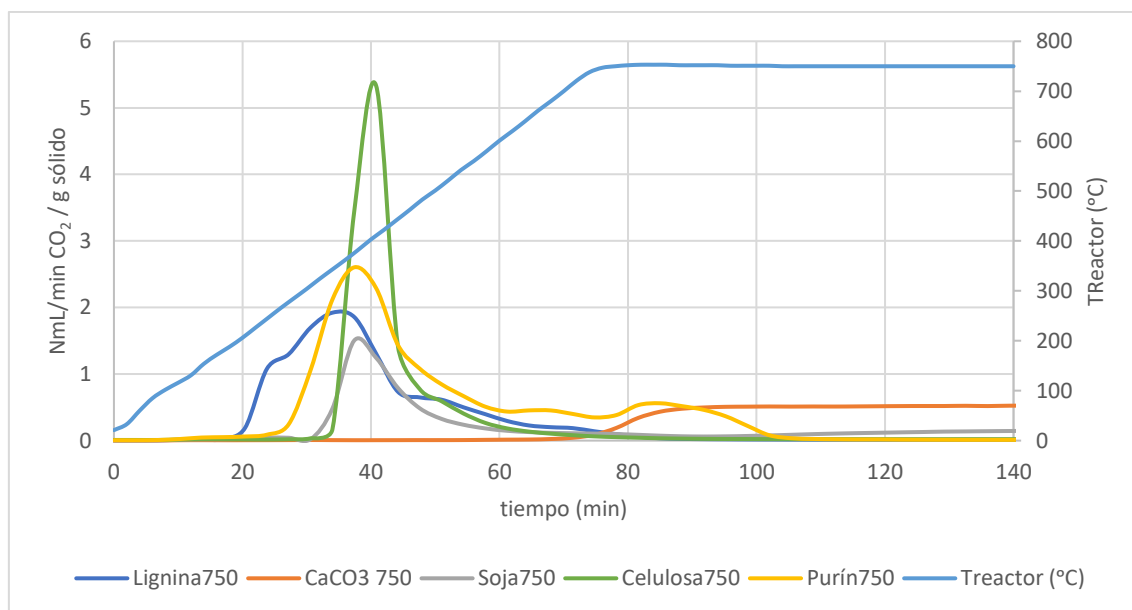
de lo que cabría esperar. Este hecho podría ser debido a que en las cenizas del purín contienen otros componentes como el carbonato de magnesio con una temperatura de descomposición menor.



Gráfica 5. Estimación teórica de la distribución de productos en la pirólisis de purín a partir de sus componentes. Las barras de error representan la desviación estándar

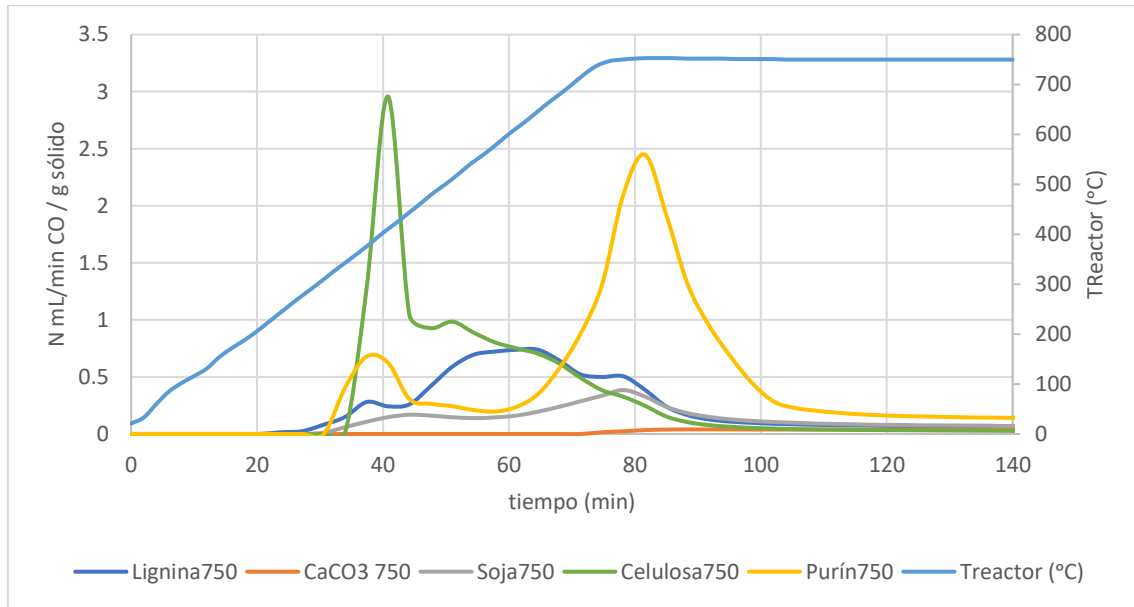
4.2 Caracterización del producto gaseoso en el proceso de pirólisis

En general, los tres componentes orgánicos presentes en el purín se descomponen a los mismos rangos de temperatura. A la temperatura de entre 200 °C y 300 °C comienza la liberación de los gases mayoritarios, CO₂ (Gráfica 6) y CO (Gráfica 7), respectivamente, siendo necesario alcanzar 350 °C para que aparezca el CH₄ (Gráfica 8) y finalmente el H₂ (Gráfica 9) a 500 °C. Este incremento en la liberación de gases durante el proceso coincide con los resultados obtenidos en TGA. Para el caso del purín, el periodo de descomposición observado en TGA alrededor de 650 °C, también coincide con una nueva etapa de liberación de CO y CO₂. Aunque se detectaron dos tipos de hidrocarburos ligeros no condensables (C₂H₄ y C₂H₆) y sulfuro de hidrogeno, las cantidades liberadas eran inferiores al 0.5% del volumen del producto gaseoso.



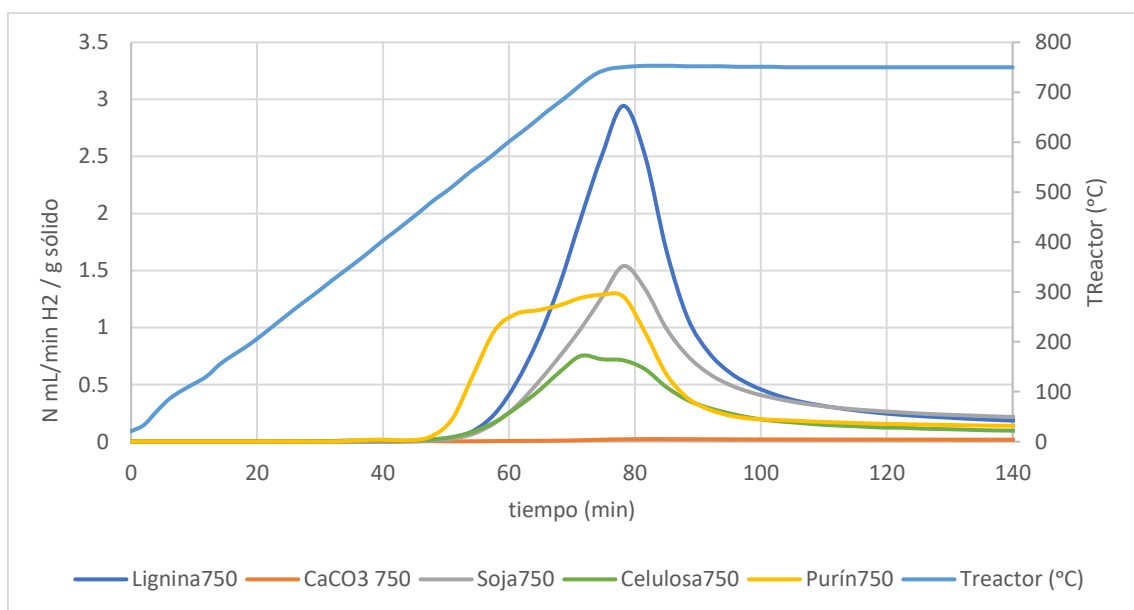
Gráfica 6. Evolución de CO₂ con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas

El CO₂ liberado en la muestra de purín obtuvo un caudal máximo a 350 °C, que coincide con el máximo observado en la producción de CO₂ durante la descomposición de la fracción de celulosa y proteínas presentes en el purín. La descomposición de la lignina comienza a temperaturas más bajas, alrededor de 200 °C mientras que en el purín comienza a 250 °C debido posiblemente a interacciones entre los componentes de la muestra. Finalmente, a 700 – 750 °C podría comenzar la descomposición de los carbonatos en la muestra de purín.

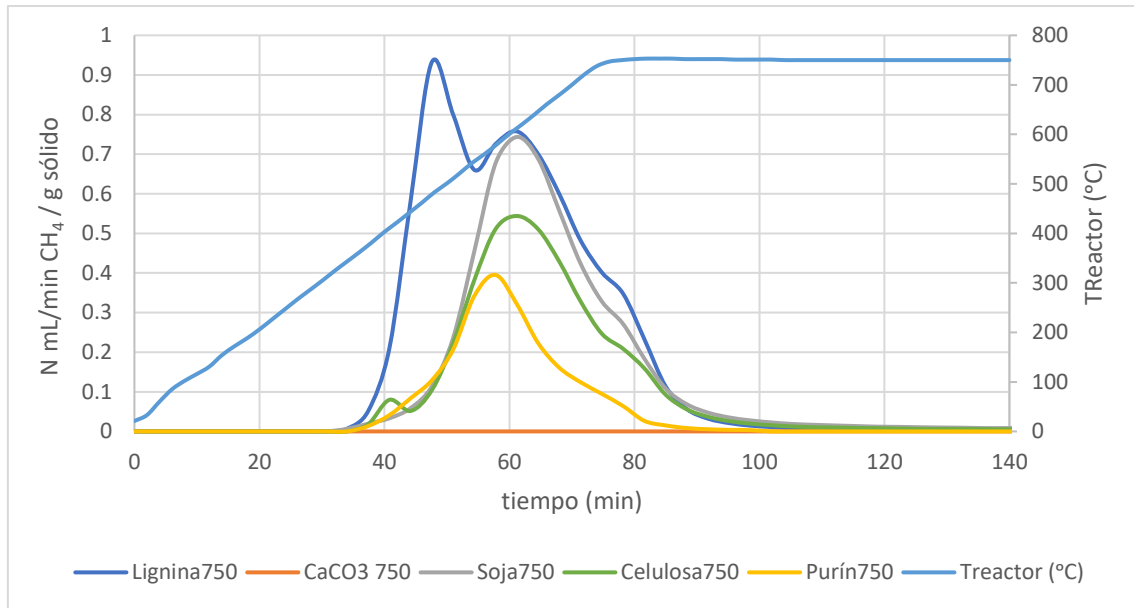


Gráfica 7. Evolución de CO con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas

Por otra parte, el pico presente de CO en la descomposición del purín a 380 °C corresponde a la fracción de celulosa que se descompone rápidamente a esa temperatura y parte de la fracción de proteína y lignina donde la producción de CO sigue siendo significativa hasta 600 °C. El incremento en la producción de CO del purín a 750 °C puede ser debido a la descomposición de carbonatos o interacciones entre los componentes del purín que favorece la formación de CO a altas temperatura observándose también en resultados de TGA.



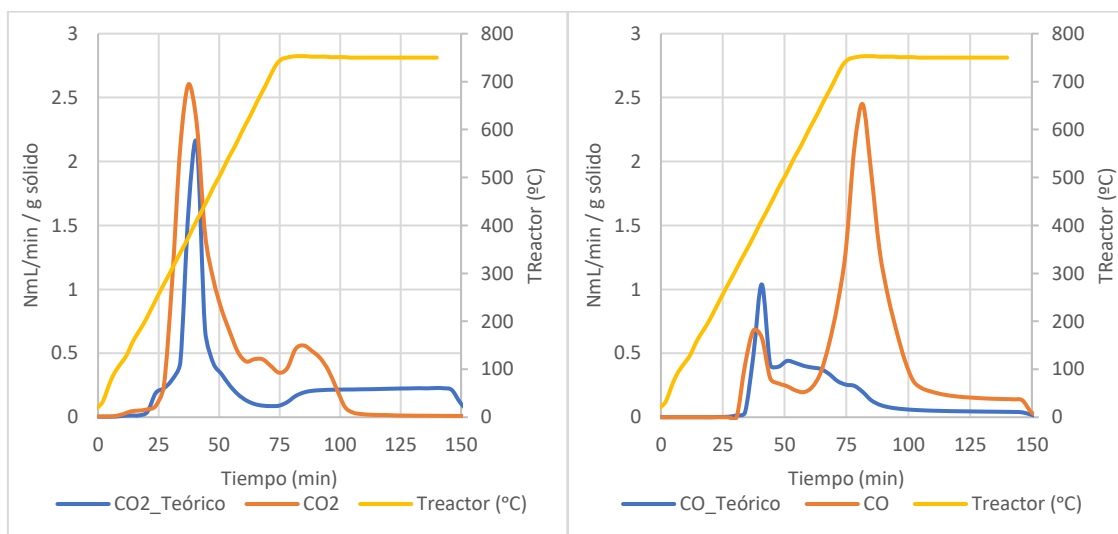
Gráfica 8. Evolución de H₂ con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas



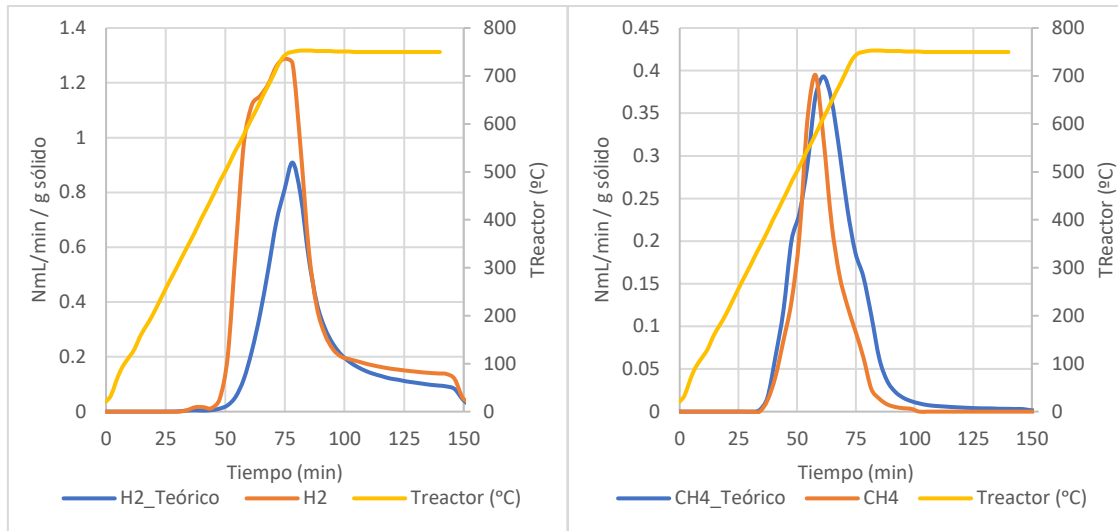
Gráfica 9. Evolución de CH₄ con el tiempo de ensayo y la temperatura del reactor de las diferentes materias primas

La máxima producción de CH₄ y H₂ se alcanza a 600 y 700 °C, respectivamente. La liberación de H₂ puede ser debida a la condensación aromática y el craqueo térmico de hidrocarburos pesados presentes en la muestra [52]. La pirólisis de lignina libera más H₂ y CH₄ debido a la mayor presencia de anillos aromáticos y grupos funcionales metoxilo [42] mientras que la celulosa es el componente orgánico que libera menor cantidad de H₂.

Finalmente, se ha hecho una estimación de la evolución de los gases mayoritarios para el purín a partir de sus componentes, obteniéndose la Gráfica 10 y 11. Destaca sobre todo el comportamiento del CO en la descomposición del purín. Cabría esperar que la liberación de CO fuera a partir del 350 °C con una descomposición lenta hasta 700 °C, sin embargo, se ha demostrado que el purín desprende gran cantidad de CO a 750 °C pudiendo indicar que existen sinergias entre los materiales que lo componen. También se observa sinergias con el H₂, se genera más de lo esperado teóricamente pudiendo deberse a la presencia de cenizas que favorecen y catalizan algunas de las reacciones que producen H₂.

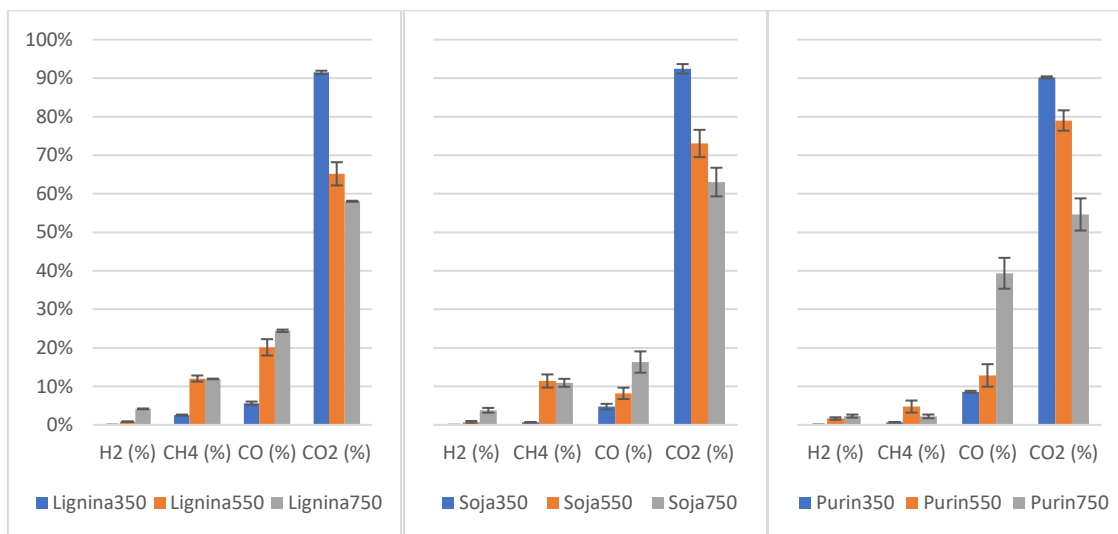


Gráfica 10. Evolución teórica de CO₂ y CO en el purín



Gráfica 11. Evolución teórica de gases mayoritarios en el purín

En la Gráfica 12, se detallan los rendimientos obtenidos de los gases mayoritarios en la pirólisis de cada uno de los materiales empleados con respecto al volumen de gas generado, en el ANEXO IV se recogen los rendimientos de los demás gases obtenidos. Como ya se ha comentado, al aumentar la temperatura del sistema se produce mayor descomposición del sólido aumentando el rendimiento a gases. En el caso de la lignina y la proteína de soja, la diferencia entre los rendimientos a CO₂ a las distintas temperaturas son mínimas, ya que la máxima descomposición se produce a 340 y 385°C respectivamente.



Gráfica 12. Rendimiento a gases con respecto al gas en el proceso de pirólisis de las tres materias orgánicas. Las barras de error representan la desviación estándar

Al aumentar la temperatura del proceso de pirólisis aumenta la concentración de H₂ y CH₄ en el gas generado. Ambos gases son los principales contribuyentes del poder calorífico del gas, de forma que un aumento de temperatura conlleva un incremento del poder calorífico del gas (Tabla 6). La menor cantidad de estos gases liberados en la descomposición del purín provoca un menor PCI del gas.

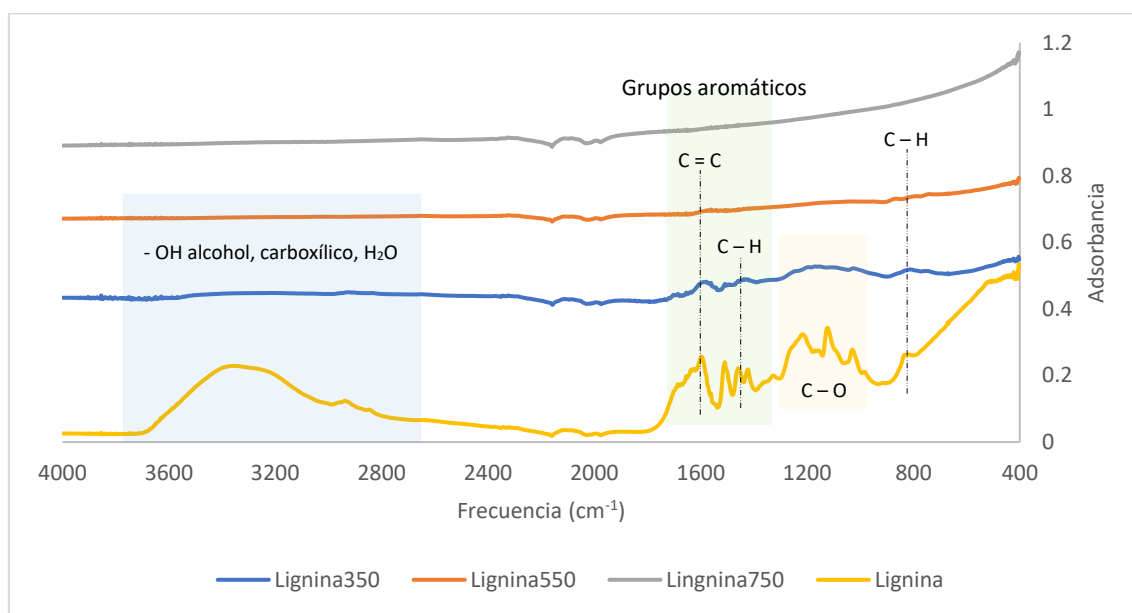
Tabla 6. Poder calorífico inferior (J/kg gas) del producto sólido obtenido a las distintas temperaturas

| PCI (MJ/kg gas) | Lignina | Proteína Soja | Purín |
|-----------------|---------|---------------|-------|
| 350°C | 1.9 | 1.4 | 1.4 |
| 550°C | 9.9 | 10.3 | 6.4 |
| 750°C | 14.1 | 14.1 | 8.4 |

4.3 Caracterización del producto sólido en el proceso de pirólisis

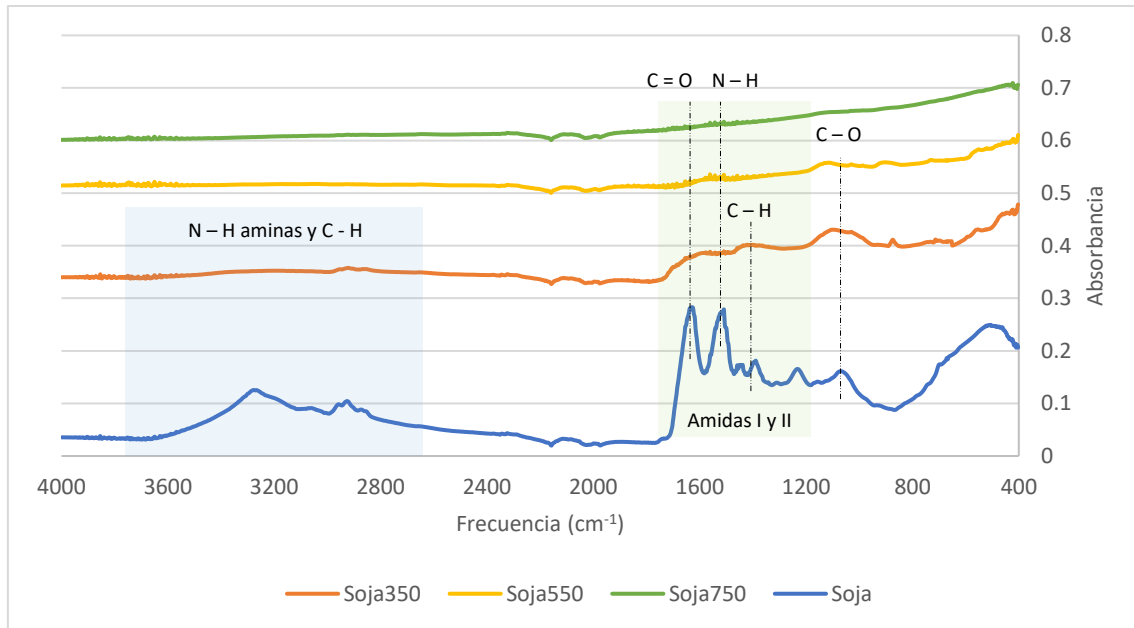
4.3.1 FTIR

El espectro de la lignina (gráfica 13) muestra que un ligero incremento en la temperatura de pirólisis provoca rápidamente la ruptura de enlaces débiles, como enlaces O – H correspondiente a las moléculas de agua, alcoholes, carboxilos y enlaces C – H de estructuras orgánicas de grupos metoxi o metílicos, estos últimos siguen apareciendo ligeramente a 350 °C. Por otra parte, la banda entre 1700 – 1000 cm⁻¹ comienza a desaparecer a 350 °C por una pérdida importante de grupos funcionales oxigenados, carbonilos y carboxílicos (C – H, C – O, C – C) hasta que finalmente se descompone por completo a 750 °C. Se puede concluir que con la temperatura se confirma la pérdida de grupos funcionales oxigenados en el char y aumenta la aromaticidad.



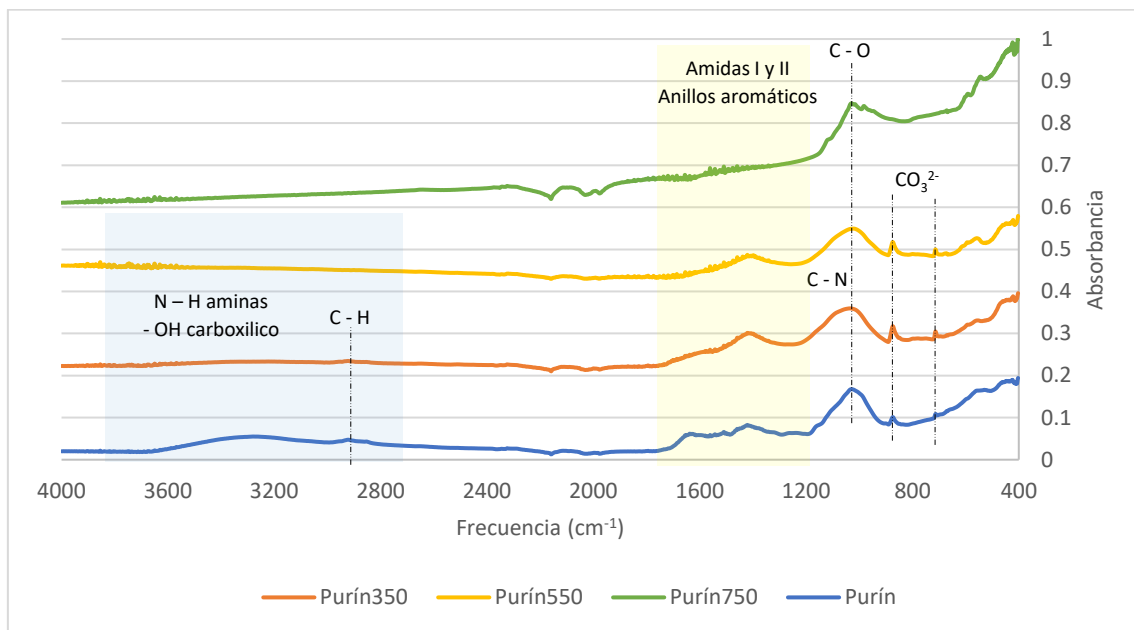
Gráfica 13. Comparativa de los grupos funcionales de la lignina con sus chares obtenidos a diferentes temperaturas

El espectro FTIR obtenido para la proteína de soja se muestra en la Gráfica 14, se observa su descomposición gradualmente con el aumento de la temperatura. Las bandas correspondientes a vibraciones de enlace de O – H, C – H y C – N entre 3600 y 2800 cm⁻¹ desaparecen prácticamente a 350 °C. Las amidas primarias y secundarias presentes en la proteína (1600 – 1300 cm⁻¹) se descomponen rápidamente, reduciendo significativamente su presencia a 350°C, y desapareciendo gradualmente con la temperatura, siendo casi inapreciables a 750 °C. Las bandas entre 1400-1200 cm⁻¹, correspondiente a amidas terciarias, también reduce su presencia con la temperatura.



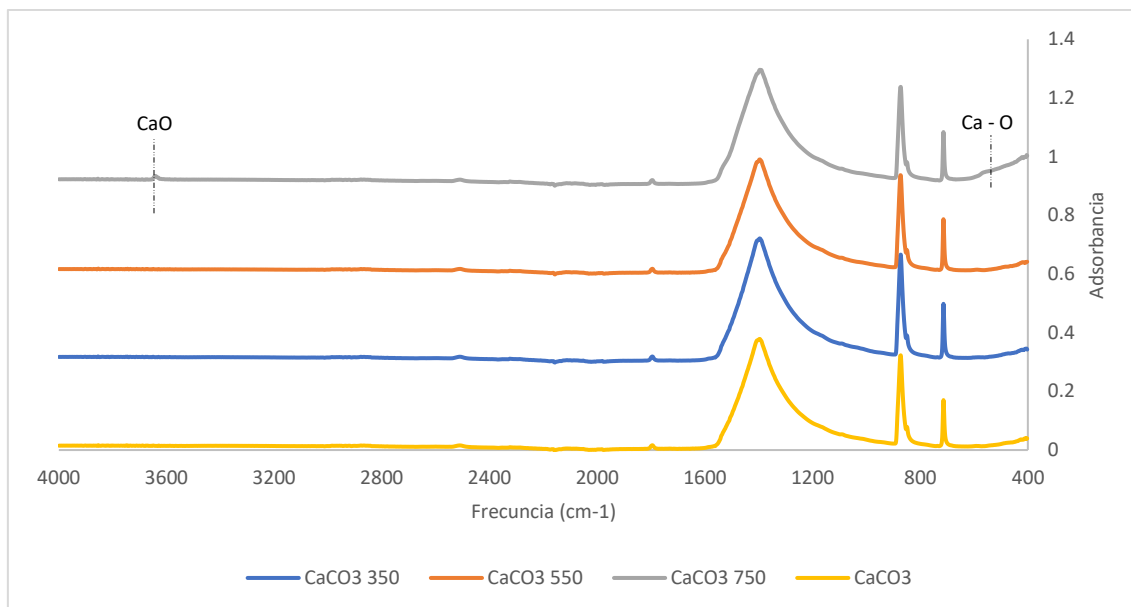
Gráfica 14. Comparativa de los grupos funcionales de soja con los chares obtenidos a diferentes temperaturas

En la gráfica 15 se muestran los espectros FTIR de las muestras de char del purín. La banda ancha entre 3600 – 2850 cm⁻¹ correspondiente a enlaces débiles O – H y enlaces C – H de grupos alquilo disminuyó con el aumento de la temperatura, desapareciendo a 550 °C. Entre 1600 – 1200 cm⁻¹ desaparece gradualmente con el incremento de temperatura de pirólisis correspondiendo tanto a grupos oxigenados provenientes de la lignina como nitrogenados provenientes de la proteína de soja. La banda entre 1060 – 1000 cm⁻¹ atribuido a grupos C – N de aminas en el purín y en el char a 350 °C y 550 °C fue transformada a un pico agudo en el char a 750 °C pudiendo ser debida a la vibración de C – O o fosfatos [53]. El pico a 900 cm⁻¹ se debe en parte a la presencia de los carbonatos en el purín, su presencia se mantiene hasta 550 °C y a 750 °C disminuye.



Gráfica 15. Comparativa de los grupos funcionales del purín con sus chares obtenidos a diferentes temperaturas

En cuanto al CaCO₃ (gráfica 16), en general, se puede apreciar que prácticamente no se produce cambio alguno en la composición al aumentar la temperatura. Sin embargo, el sólido obtenido de la descomposición del CaCO₃ a 750 °C presenta un ligero pico en una longitud de onda aproximada de 3640 cm⁻¹, pudiendo corresponder a CaO. Así mismo, a esta temperatura, aparece una banda alrededor de 430 y 550 cm⁻¹ correspondiendo a enlaces Ca – O [54 - 56]. Esta evolución observada en los espectros FTIR corrobora que, en el sistema experimental utilizado, a 750 °C se produce la descomposición de una parte del CaCO₃ produciéndose CaO.



Gráfica 16. Comparativa de los grupos funcionales del CaCO₃ con los productos obtenidos a diferentes temperaturas

4.3.2 XPS

Para completar la caracterización de los chares obtenidos, se ha utilizado un análisis XPS para dilucidar las diferencias en la superficie química entre los chares de lignina, proteína de soja y purín. A partir de un barrido general, se ha cuantificado el % atómico de los diferentes elementos detectados en la superficie (C, N, O, S, P, Ca, Mg, Na, Si y Al) (Tabla 7 y 8). Se puede observar la alta concentración de carbono en la superficie de los chares de lignina y proteína de soja (80 – 90%) que aumenta con la temperatura de pirólisis y una disminución en la concentración de oxígeno. Sin embargo, ocurre el efecto contrario en el purín, por el aumento de la concentración de inorgánicos con la temperatura. En cuanto al nitrógeno presente en las muestras de purín, disminuye su concentración con la temperatura debido a la ruptura de enlaces de C – N y N – H de amidas y aminas procedentes de las proteínas, corroborándose este hecho con la proteína de soja, especialmente al aumentar la temperatura de 550 a 750 °C. En los chares procedentes de proteína de soja se observa en la superficie un mayor contenido de N que de O, ocurriendo lo contrario en la lignina. En el purín, debido a la fracción inorgánica el contenido superficial de O es mucho mayor. La presencia de azufre en las muestras se ve reducida con el aumento de temperatura.

Tabla 7. Composición y relación atómicas en la superficie de los chares obtenidos

| | T (°C) | % atómico C | % atómico O | % atómico N | N/C | O/C |
|----------------|--------|-------------|-------------|-------------|------|------|
| Lignina | 350 | 84.1 | 13.7 | 1.3 | 0.02 | 0.16 |
| | 550 | 87.4 | 9.3 | 1.4 | 0.02 | 0.11 |
| | 750 | 89.8 | 7.1 | 1.4 | 0.02 | 0.08 |
| Soja | 350 | 79.2 | 9.4 | 10.7 | 0.14 | 0.12 |
| | 550 | 81.4 | 6.5 | 10.8 | 0.13 | 0.08 |
| | 750 | 83.2 | 5.9 | 9.4 | 0.11 | 0.07 |
| Purín | 350 | 60.5 | 26.3 | 2.9 | 0.05 | 0.43 |
| | 550 | 58.6 | 26.2 | 2.2 | 0.04 | 0.45 |
| | 750 | 55.2 | 27.7 | 1.7 | 0.03 | 0.50 |

Tabla 8. Composición atómica en la superficie de los chares obtenidos (continuación)

| | T (°C) | Ca (%at) | Mg (%at) | Na (%at) | P (%at) | S (%at) | Si (%at) | Al (%at) |
|----------------|--------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|
| Lignina | 350 | 0.3 | - | 0.2 | - | - | 0.5 | - |
| | 550 | 0.2 | - | 1.0 | - | - | 0.6 | - |
| | 750 | - | - | 1.2 | - | - | 0.5 | - |
| Soja | 350 | - | - | 0.2 | 0.1 | - | 0.3 | - |
| | 550 | - | - | 0.6 | 0.3 | - | 0.4 | - |
| | 750 | - | - | 0.6 | 0.4 | - | 0.5 | - |
| Purín | 350 | 2.7 | 1.3 | 0.7 | 2.2 | 0.4 | 1.9 | 1.2 |
| | 550 | 3.4 | 1.5 | 1.7 | 2.8 | 0.1 | 1.7 | 1.4 |
| | 750 | 5.9 | 1.1 | 0.9 | 3.5 | 0.0 | 2.0 | 1.7 |

En la Figura IV-2 del ANEXO IV se muestra una comparativa de los espectros XPS de las muestras de purín pirolizado a las tres temperaturas. Las Figuras IV-3 a IV-11 se muestra un tanteo de ajuste en las regiones C1s, O1s y N1s en las diferentes muestras, estos picos pueden ser deconvolucionado en varias especies correspondiendo a diferentes enlaces de grupos funcionales asignados a compuestos presentes en las muestras (tabla 9). Las complejas composiciones y reacciones producidas en la pirólisis de las muestras empleadas impiden un análisis profundo y detallado de los grupos funcionales presentes. Un resumen de los principales grupos funcionales obtenidos a partir del análisis XPS se recogen en la tabla 10.

Los espectros representados en el char de lignina corroboran el contenido en fenoles y grupos metoxi con enlaces C = C y C – H (285.0 eV), C – O y grupos hidroxilos unidos a aromáticos (533.2 ± 0.2 eV y 286.3 ± 0.4 eV), observados en el análisis FTIR. El XPS también muestra la presencia de grupos C = O correspondiente a grupos carboxílicos (531.4 ± 0.2 eV y 288.6 ± 0.3 eV). Se observa el descenso de la concentración de oxígeno en la superficie y un aumento de C = C, indicando la desaparición de grupos funcionales oxigenados y aromáticos como se observa en el FTIR. Aunque en el espectro FTIR no se muestra la presencia de grupos oxigenados a 750 °C, el espectro XPS muestra que siguen existiendo dichos grupos en la superficie del sólido, aunque en menor proporción. Por otra parte, el espectro de C1s muestra una alta concentración de enlaces C – C (58%) a 350°C que se ve incrementado con la temperatura de pirólisis alcanzando hasta un 75% del carbono de la muestra. Las vibraciones del carbono aromático también se ven representadas en el espectro con energías de enlace mayores a 290 eV.

Tabla 9. XPS. Asignación del grupo funcional a la energía (eV)

| Grupo funcional | Compuesto asignado | Energía (eV) | Referencia |
|--|---|---------------|--------------------|
| C – O aromático | Éter o grupo hidroxilo unidos a aromáticos | 533.0 – 533.4 | [57 - 58] |
| C – O alifático | Éter o grupo hidroxilo unidos a alifáticos o vibración de carbonilos | 532.5 – 532.9 | [57 - 58] |
| C = O | En grupos carbonilos, lactonas o carboxílicos | 531.2 – 531.6 | [57 - 58] |
| O₂/H₂O | Agua u oxígeno absorbido en la superficie | 534.8 – 535.2 | [58] |
| C – C C – H | C – C primarios y C – H alifáticos C = C | 285.0 | [57 - 59] |
| C – O C – N C – N = O | Éter y hidroxilos unidos a C; C asociado con éter unidos a lactonas/ésteres Óxidos de nitrógeno | 285.9 – 286.7 | [57 - 60][67] |
| O – C = O C – N₃ O – C – N₂ | Grupos carboxílicos, lactonas, ésteres | 288.3 – 288.9 | [57 - 59][67] |
| Aromáticos | Vibraciones de aromáticos | 290.8 – 293.1 | [60] |
| N = C | N – piridínico en aromáticos | 397.8 – 398.8 | [61 - 62][64 – 67] |
| N – C | N – pirrolítico en aromáticos; N – amida, N – amino | 399.5 – 400.7 | [62][64 - 67] |
| N ≡ C | Nitrilos | 399 | [66][68] |
| O = N – C | Óxidos de nitrógeno o quimisorción de N ₂ | 402.2 – 405 | [62][64 - 67] |
| NO₃⁻ | Nitratos | > 405 | [57] |
| K | Potasio | 292.9 – 295.8 | [63] |
| Ca | CaCO ₃ | 347.2 | [57] |

Se confirma con el análisis XPS el alto contenido en nitrógeno de la proteína de soja, observada en el análisis FTIR, con la presencia de enlaces C – N (400.1 ± 0.6 eV y 286.3 ± 0.4 eV), representando un 75% del nitrógeno de la muestra a 350 °C y a 750 °C en la superficie, mientras que a 550 °C disminuye hasta el 53%. Por otro lado, existe la presencia de N – piridínico en 398.3 ± 0.5 eV a las tres temperaturas. Además, aparece el enlace C = O del grupo carboxílico observado también en FTIR.

Finalmente, el purín de composición variable presenta todos los grupos funcionales descritos anteriormente debido a la presencia de lignina y proteínas, y de celulosa que no se trata en este proyecto. Así mismo, el carbonato de calcio se puede observar en la Figura IV-2 del ANEXO IV, en 347.2 eV. El análisis XPS también demostró la presencia de potasio en la región de C1s.

Tabla 10. Resumen de los diferentes grupos funcionales de los chares a partir del análisis XPS

| Enlace | O1s (% área) | | N1s (% área) | | C1s (% área) | | |
|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | C = O | C – O | C = N | C – N | C – C/H | C – O/N | C = O |
| Energía (eV) | 531.4 ± 0.2 | 533.0 ± 0.4 | 398.3 ± 0.5 | 400.1 ± 0.6 | 285.0 | 286.3 ± 0.4 | 288.6 ± 0.3 |
| Lignina350 | 21.80 | 73.41 | - | 100.00 | 58.01 | 31.62 | 7.50 |
| Lignina550 | 74.97 | 19.70 | 29.62 | 70.38 | 68.29 | 20.20 | 5.74 |
| Lignina750 | 41.35 | 52.24 | 43.78 | 56.22 | 35.41 | 39.77 | 12.53 |
| Soja350 | 19.05 | 80.95 | 24.88 | 75.12 | 56.03 | 37.06 | 4.97 |
| Soja550 | 40.55 | 52.07 | 35.70 | 53.41 | 44.74 | 36.20 | 12.82 |
| Soja750 | 31.72 | 60.92 | 20.64 | 74.17 | 41.64 | 43.92 | 7.59 |
| Purín350 | 46.52 | 40.79 | 7.78 | 77.37 | 50.09 | 40.98 | 6.05 |
| Purín550 | 51.94 | 41.15 | 32.54 | 45.15 | 51.03 | 33.89 | 6.82 |
| Purín750 | 43.74 | 45.63 | - | 100 | 44.77 | 37.22 | 9.21 |

4.3.3 Superficie específica

En la tabla 11, se recogen los resultados obtenidos de análisis de superficie específica de los chares de lignina y de CaCO₃ a 750 °C medidas con N₂ a 77 K aplicando la ecuación BET. Los resultados parecen indicar que el CaCO₃ es un sólido no poroso incapaz de adsorber CO₂. Por otro lado, cabría esperar que, al incrementar la temperatura de pirólisis, la superficie específica del sólido aumentara debido a la descomposición de la fracción orgánica. Sin embargo, se observa un máximo a 550 °C en la superficie del char de lignina. Hay que indicar que utilizando N₂ a 77 K, no es posible medir la presencia de microporos ya que el N₂ difunde muy lentamente.

Tabla 11. Superficie específica. Método BET con N₂

| N ₂ | S _{BET} (m ² /g) | V _{microporo} (cm ³ /g) | S _{microporo} (m ² /g) | S _{externa} (m ² /g) |
|-----------------------|---|--|---|---|
| Lignina350 | 1.9 | 0.00 | 0.00 | 1.9 |
| Lignina550 | 127.0 | 0.05 | 86.9 | 40.2 |
| Lignina750 | 60.6 | 0.02 | 38.8 | 21.8 |
| CaCO ₃ 750 | 3.2 | 0.00 | 0.0 | 3.2 |

En la proteína de soja no se obtuvo superficie específica a partir de ensayos de N₂, los resultados mostraron una casi inexistente adsorción de N₂ en los chares. Sin embargo, utilizando CO₂ sí se detectó adsorción. Esto podría indicar la presencia de poros muy pequeños donde la difusión de N₂ a 77K es tan lenta e impedida además por la pared del poro, que no se haya conseguido alcanzar el equilibrio dando error en el análisis. Sin embargo, el CO₂ al trabajar a una temperatura mayor (273 K) el movimiento es más rápido y alcanza antes el equilibrio de adsorción. Los resultados de superficie específica y tamaño de poros con CO₂ se recogen en la tabla 12, donde se pueden observar tendencias similares a la lignina. El char a 550 °C presenta mayor superficie (250 m²/g) frente al char obtenido a 750 °C, el cual muestra la misma superficie específica que el obtenido a 350 °C (153 m²/g).

Tabla 12. Superficies específicas, volumen y tamaño de poro a partir del método Dubinin con CO₂

| CO ₂ | S específica (m ² /g) | V poro (cm ³ /g) | D poro (nm) |
|-----------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------|
| Soja350 | 153 | 0.052 | 1.012 |
| Soja550 | 250 | 0.088 | 0.746 |
| Soja750 | 154 | 0.052 | 0.724 |

En cuanto a los chares de purín, se han realizado dos ensayos de adsorción para observar la superficie específica, la primera de ellas con N₂ a 77 K a partir de la ecuación BET y la segunda con CO₂ a 273 K con la ecuación Dubinin Radushkevich, cuyos resultados se recogen en la tabla 13. Se puede observar que la superficie específica de estos chares aumenta con la temperatura de pirólisis. Además, las superficies específicas obtenidas con CO₂ son superiores a las obtenidas con N₂. Estos chares presentan menor superficie que la proteína de soja (con CO₂) y que la lignina (con N₂) a 550 °C, debido a la presencia de carbonatos.

Tabla 13. Superficies específicas obtenidas con N₂ (BET) y CO₂ (Dubinin Radushkevich)

| | S esp. con N ₂ (m ² /g) | S esp. con CO ₂ (m ² /g) |
|-----------------|---|--|
| Purín350 | 5.0 | 79.6 |
| Purín550 | 28.8 | 140.0 |
| Purín750 | 130.1 | 187.0 |

Finalmente, en la tabla 14, se recogen algunos estudios de superficie específica de diferentes purines de animal. Se observa que todos ellos presentan superficies muy dispares entre sí, mostrando que la composición del purín es muy importante a la hora de analizar la capacidad de adsorción de un gas. El char de purín obtenido a 750 °C presentó mayor superficie específica con N₂ que otros estudios, incluso mayor a 550 °C con CO₂.

Tabla 14. Superficies específicas medidas con N₂ o CO₂ para diferentes chares de purines obtenidos en pirólisis

| | Temperatura de pirólisis | S específica (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Tamaño de poro (nm) |
|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Purín de Gallina [24] | 800 °C | (N ₂) 4.4 | 0.009 | - |
| Purín de Yak [34] | 300 °C | (N ₂) 3.6 | - | 11.3 |
| | 500 °C | (N ₂) 17.3 | 4.4 | 7.5 |
| | 700 °C | (N ₂) 82.9 | 52.8 | 3.6 |
| Purín de Cerdo [25] | 500 °C | (CO ₂) 31.6 | 0.04 | - |
| Purín de Cerdo [35] | 300 °C | (N ₂) 3.3 | 0.02 | 229.9 |
| | 500 °C | (N ₂) 6.3 | 0.03 | 184.5 |
| | 700 °C | (N ₂) 20.5 | 0.05 | 88.4 |
| Purín de Cerdo [36] | 500 °C | (N ₂) 15.4 | 0.032 | 8.28 |
| Purín de Gallina [37] | 700 °C | (N ₂) 3.37 | - | - |

4.3.4 SEM

Las imágenes SEM muestran visualmente la micromorfología de los chares (Figuras IV-12 a IV-14 del ANEXO IV). Como se observa en la Figura 1, 2 y 3 la superficie de los chares de lignina y de soja muestran que las partículas individuales tienen formas poligonales con múltiples

superficies lisas donde no se observan poros, aunque, hay que indicar que, la presencia de ultramicroporos no podría detectarse teniendo en cuenta la escala de trabajo. En el caso de los chares de purín la superficie fue más rugosa al aumentar la temperatura, observándose un incremento en el tamaño de los poros, especialmente a 750 °C, lo que concuerda con la mayor superficie BET, debida a micro y mesoporos, obtenida en los ensayos de adsorción con N₂.

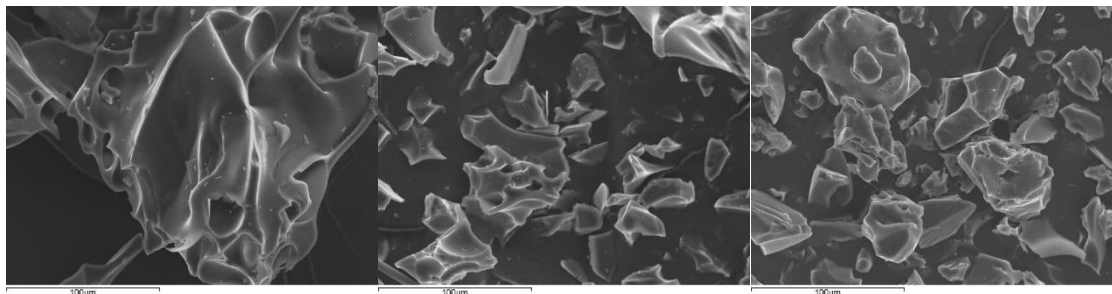


Figura 1.. Microscopía electrónica de barrido (100 μm) (SEM) de lignina pirolizada a (a) 350°C (b) 550°C (c) 750°C

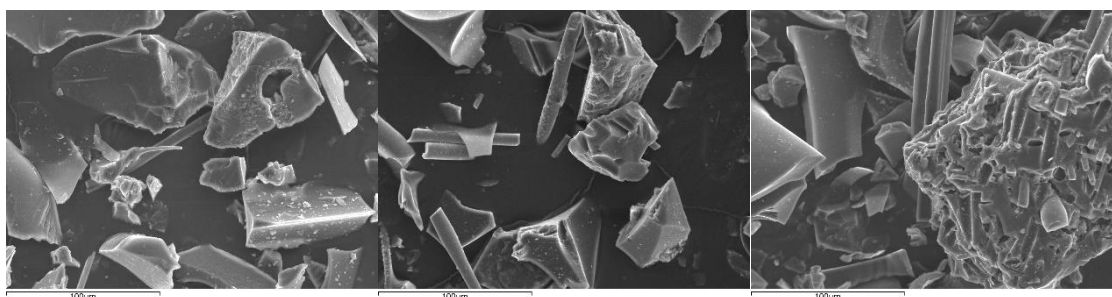


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido (100 μm) (SEM) de soja pirolizada a (a) 350°C (b) 550°C (c) 750°C

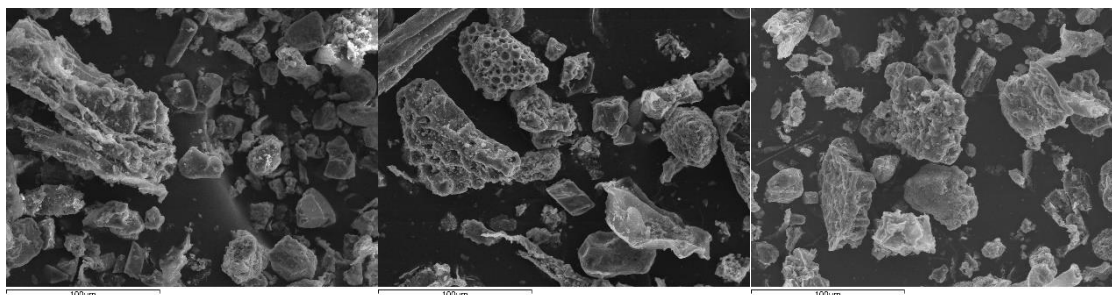


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido (100 μm) (SEM) de purín pirolizado a (a) 350°C (b) 550°C (c) 750°C

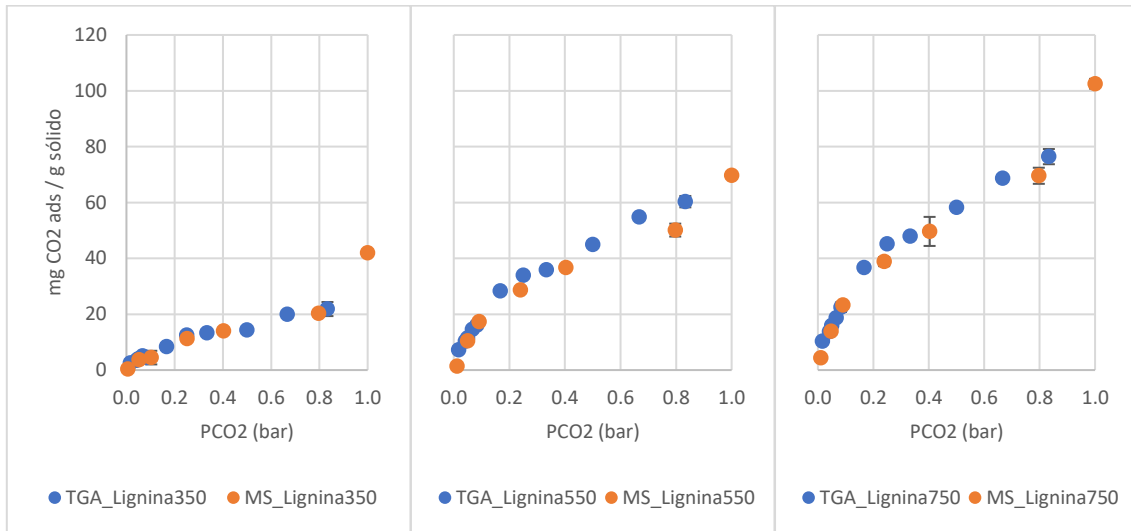
4.4 Adsorción de CO₂

4.4.1 Isotermas individuales de adsorción de CO₂

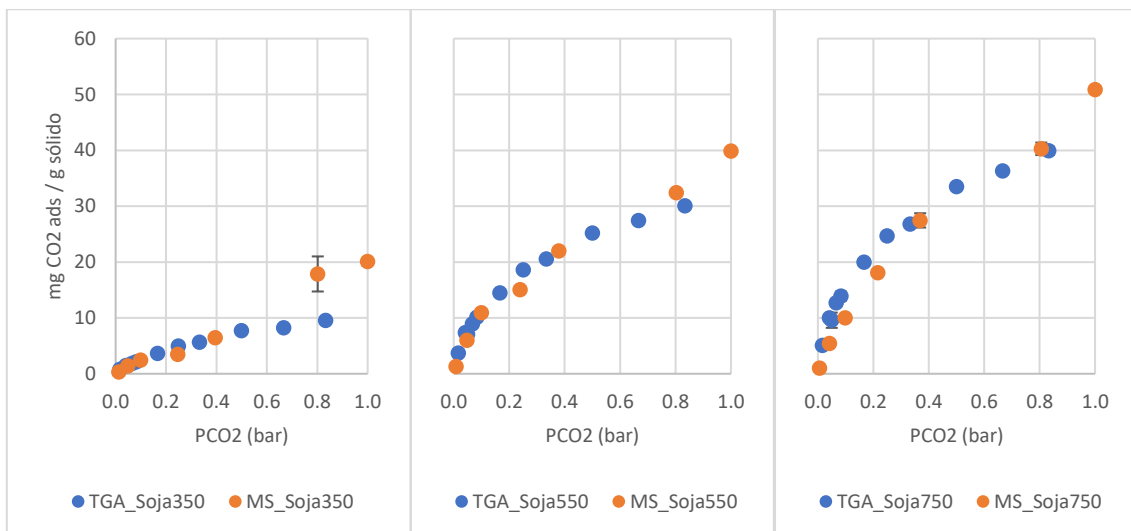
En las gráficas 16, 17 y 18 se muestran, para los dos sistemas experimentales empleados (TGA y MS), las isotermas individuales de adsorción de CO₂ a 25 °C de los chares obtenidos en la pirólisis de lignina, proteína de soja y purín. Las isotermas muestran que la capacidad de adsorción de los chares aumenta con la temperatura de pirólisis. En general, cabe destacar que un aumento de la superficie específica favorece a la adsorción de CO₂ debido a que la molécula es apolar, pudiendo establecer fuerzas moleculares de atracción (tipo fuerzas de Van der Waals) entre el CO₂ y la superficie carbonosa del char. Sin embargo, en el apartado 4.3.3, en el caso de char de lignina y de proteína se ha observado un máximo de superficie a 550 °C. Por lo tanto, debe existir otro aspecto que afecta a la capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C. Otros de los aspectos que podrían favorecer la adsorción es la presencia de grupos funcionales de carácter básico en la superficie del char debido al carácter ácido de la molécula de CO₂. Para el caso de los chares de

proteína de soja, tal y como se observó en el análisis XPS, los grupos funcionales nitrogenados en la superficie también muestran un descenso en su concentración con la temperatura, aunque su distribución a 750 °C favorece la presencia de grupos pirolíticos, más básicos, frente a los piridínicos. En el caso de la lignina debe comprobarse la posible presencia de mayor cantidad de ultramicroporos a 750 °C que a 550 °C.

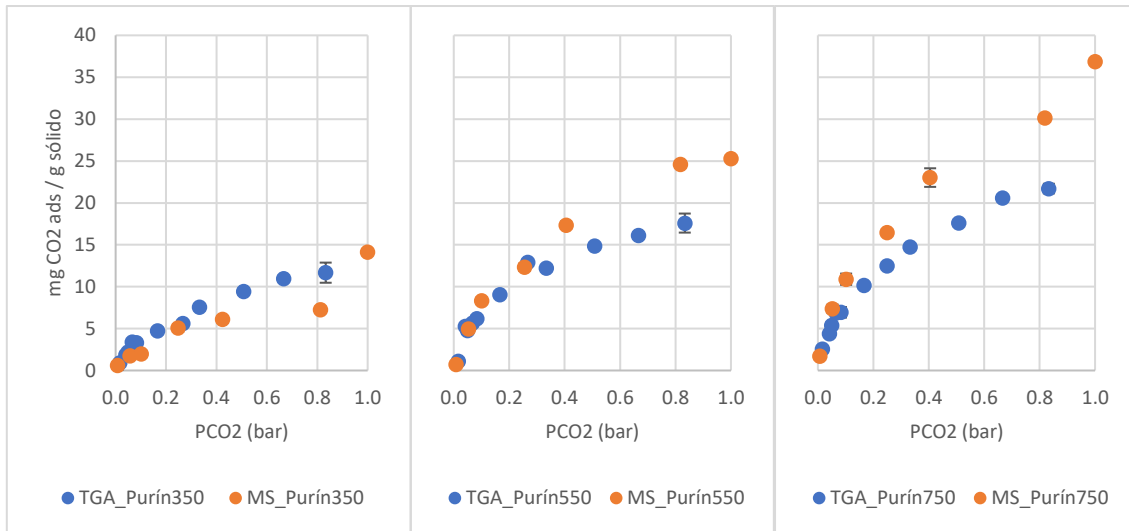
Por otro lado, los sólidos provenientes de la descomposición del CaCO₃ se ha comprobado que no adsorben CO₂ a 25 °C. Podría esperarse que, si se formase de forma significativa CaO en la descomposición térmica del carbonato, este sólido tuviese capacidad de reaccionar con CO₂ para regenerar el CaCO₃, pero esa reacción es muy lenta a 25 °C.



Gráfica 17. Isotermas de adsorción de chares de lignina con termobalanza (TGA) y espectrometría de masas (MS). Las barras de error representan la desviación estándar



Gráfica 18. Isotermas de adsorción de chares de soja con termobalanza (TGA) y espectrometría de masas (MS). Las barras de error representan la desviación estándar



Gráfica 19. Isotermas de adsorción de chares de purín con termobalanza (TGA) y espectrometría de masas (MS). Las barras de error representan la desviación estándar

Cabe destacar los resultados obtenidos con el MS para un 100% CO₂, dichos resultados parecen discrepar de los demás puntos de la isoterma, siendo valores que habría que validar, ya que para el análisis en dicho punto se ha modificado el sistema experimental. Por este motivo, se ha descartado dicho punto para los análisis posteriores.

En la Tabla 15 se muestran los mayores valores (al 80% CO₂) obtenidos de capacidad de adsorción para los sólidos estudiados. La capacidad máxima de adsorción de CO₂ del char de lignina es el doble de los obtenidos para los chares que provienen de la proteína de soja. Los valores obtenidos para la lignina se acercan a los obtenidos en los ensayos preliminares con un carbón activo comercial (35 mg/g a 25 % de CO₂, Tabla IV-1 de ANEXO IV).

Tabla 15. Resumen de la capacidad de adsorción al 83% CO₂ en TGA y 81 ± 1 % CO₂ en MS

| | TGA (83% CO ₂) | MS (81 ± 1 % CO ₂) |
|-------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Lignina350 | 21 ± 3 | 20.3 ± 0.5 |
| Lignina550 | 60 ± 2 | 50 ± 2 |
| Lignina750 | 76 ± 3 | 69 ± 3 |
| Soja350 | 9.5 ± 0.3 | 18 ± 3 |
| Soja550 | 30.1 ± 0.8 | 32.4 ± 0.4 |
| Soja750 | 39.9 ± 0.8 | 40 ± 1 |
| Purín350 | 12 ± 1 | 7.3 ± 0.2 |
| Purín550 | 18 ± 1 | 24.6 ± 0.4 |
| Purín750 | 21.7 ± 0.6 | 30.1 ± 0.5 |

El char de purín es el material con menor capacidad de adsorción. La presencia de carbonatos en su estructura reduce su capacidad de adsorción de CO₂, ya que son inferiores a los que presentan sus componentes orgánicos.

4.4.2 Isotermas ajustadas de adsorción de CO₂

En la tabla 16 y 17, se recogen los parámetros obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados de las isotermas experimentales obtenidas a los modelos de Langmuir y Freundlich, descritas en la sección de metodología. Como se puede observar en los parámetros de Langmuir para los tres materiales estudiados, la concentración de adsorción en el equilibrio (C_m), junto con la constante

de equilibrio (k_g) aumenta con la temperatura de pirólisis. En el caso de los parámetros de Freundlich, la capacidad de adsorción del adsorbente (k_f) aumenta también con la temperatura, sin embargo, el parámetro n se mantiene constante para todos los casos próximo a 2 indicando que se trata de una adsorción física [69].

En general, los valores de R^2 obtenidos con ambos modelos son altos, superiores al 98% en todos los casos, sin embargo, los parámetros de ajuste obtenidos para el modelo de Langmuir presentan errores estándar muy altos con coeficientes de variación superiores al 20%. Por lo tanto, el modelo de Freundlich parece ajustar mejor las isotermas obtenidas.

Tabla 16. Parámetros obtenidos de las isotermas de Langmuir y Freundlich para los chares obtenidos en TGA

| Char | Parámetros Langmuir | | Parámetros Freundlich | |
|-------------|---------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------|
| | \bar{C}_m (mg/g) | k_g (1/bar) | n | k_f (mg/(gbar ⁿ)) |
| Lignina 350 | 32 ± 6 | 2.3 ± 0.9 | 1.7 ± 0.2 | 24 ± 2 |
| Lignina 550 | 81 ± 5 | 2.9 ± 0.4 | 1.81 ± 0.07 | 67 ± 2 |
| Lignina 750 | 98 ± 4 | 3.4 ± 0.4 | 1.91 ± 0.06 | 85 ± 1.5 |
| Soja 350 | 15 ± 4 | 2 ± 1 | 1.6 ± 0.2 | 10.9 ± 0.8 |
| Soja 550 | 37 ± 2 | 4.4 ± 0.5 | 2.08 ± 0.08 | 33.8 ± 0.8 |
| Soja 750 | 48 ± 2 | 4.7 ± 0.4 | 2.14 ± 0.06 | 44.6 ± 0.8 |
| Purín 350 | 17 ± 3 | 2 ± 1 | 1.7 ± 0.2 | 13.5 ± 0.9 |
| Purín 550 | 21 ± 2 | 5 ± 1 | 2.2 ± 0.2 | 19.9 ± 0.8 |
| Purín 750 | 28 ± 2 | 3.9 ± 0.7 | 2.0 ± 0.1 | 24.6 ± 0.8 |

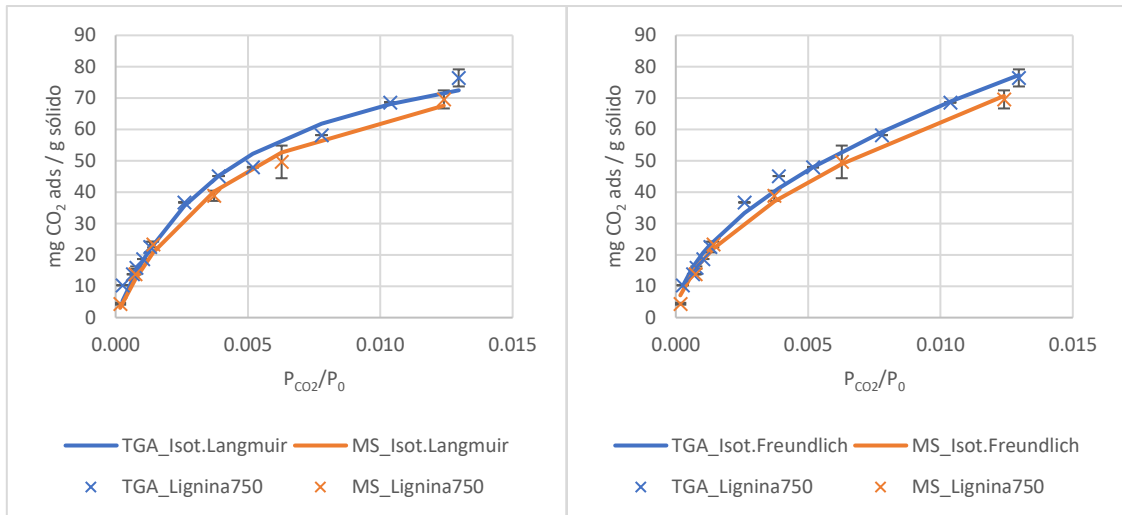
Parámetro = valor ± error estándar

Tabla 17. Parámetros obtenidos de las isotermas de Langmuir y Freundlich para los chares obtenidos en MS

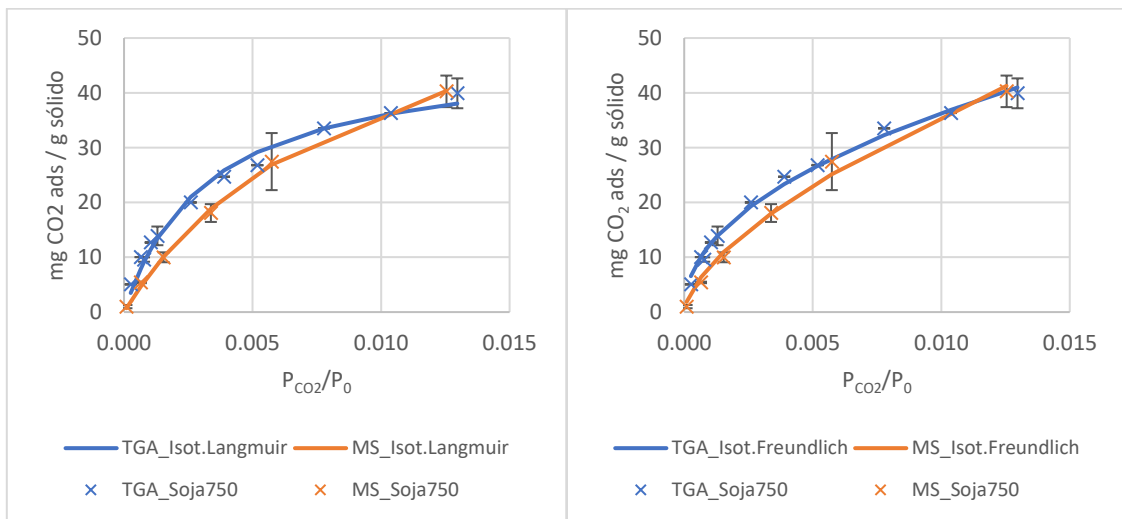
| Char | Parámetros Langmuir | | Parámetros Freundlich | |
|-------------|---------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------|
| | \bar{C}_m (mg/g) | k_g (1/bar) | n | k_f (mg/(gbar ⁿ)) |
| Lignina 350 | 34 ± 11 | 2 ± 1 | 1.6 ± 0.3 | 24 ± 2 |
| Lignina 550 | 68 ± 6 | 3.3 ± 0.7 | 1.9 ± 0.1 | 58 ± 2 |
| Lignina 750 | 95 ± 6 | 3.1 ± 0.5 | 1.86 ± 0.08 | 85 ± 3 |
| Soja 350 | 22 ± 38 | 1 ± 2 | 0.77 ± 0.08 | 24 ± 2 |
| Soja 550 | 50 ± 5 | 2.2 ± 0.4 | 1.73 ± 0.09 | 37 ± 1 |
| Soja 750 | 70 ± 6 | 1.7 ± 0.3 | 1.58 ± 0.06 | 47 ± 1 |
| Purín 350 | 10 ± 6 | 3.4 ± 0.8 | 1.9 ± 0.2 | 8.6 ± 0.8 |
| Purín 550 | 21 ± 2 | 5 ± 1 | 1.8 ± 0.1 | 27.9 ± 0.7 |
| Purín 750 | 28 ± 2 | 3.9 ± 0.7 | 1.95 ± 0.09 | 34.2 ± 0.8 |

Parámetro = valor ± error estándar

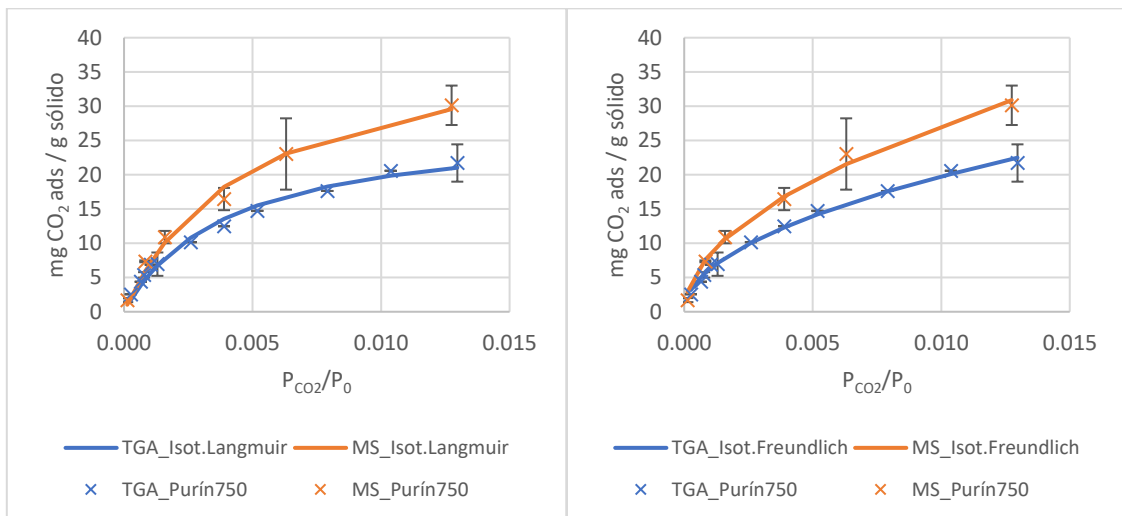
Partiendo de los resultados anteriores, se comparan en las gráficas 20, 21 y 22 los resultados experimentales con los obtenidos a partir del ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich para los chares preparados a 750°C. En la graficas se representa la capacidad de adsorción de CO₂ del sólido frente a la presión relativa (P_{CO_2}/P_0). Las isotermas experimentales obtenidas corresponden a presiones relativas bajas, observándose únicamente la parte inicial de la isoterma completa. Por ese motivo, el hecho de que los modelos ajusten los datos experimentales no implica que el mecanismo por el que ocurra la adsorción sea el descrito por los modelos de Langmuir y Freundlich.



Gráfica 20. Isotermas de adsorción de CO₂ ajustadas a la ecuación de Langmuir para el char de lignina a 550 °C. Las barras de error representan la desviación estándar

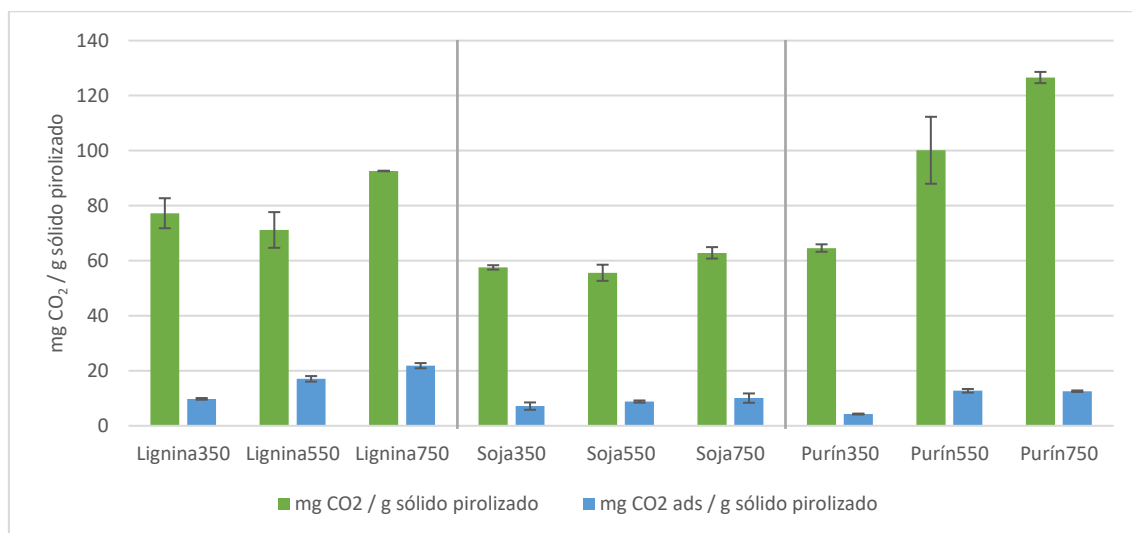


Gráfica 21. Isotermas de adsorción de CO₂ ajustadas a la ecuación de Langmuir para el char de soja a 750 °C. Las barras de error representan la desviación estándar



Gráfica 22. Isotermas de adsorción de CO₂ ajustadas a la ecuación de Langmuir para el char de purín a 750 °C. Las barras de error representan la desviación estándar

En la Gráfica 23 se recoge una comparativa de la máxima capacidad de adsorción de CO₂ de cada uno de los chares obtenidos en el proceso de pirólisis (a 80 % de CO₂), frente a la cantidad de CO₂ producido durante el proceso por gramo de sólido pirolizado. Como se puede apreciar, la cantidad de CO₂ desprendido durante el proceso de pirólisis de todas las materias primas orgánicas es mayor de lo que el char es capaz de adsorber, sobre todo en el caso del purín que muestra que la liberación de CO₂ es de hasta 10 veces superior a la cantidad que el sólido es capaz de adsorber. La lignina, cuya capacidad de adsorción es mayor que el resto de las materias primas consigue adsorber solo un 20 % de CO₂ que desprende a 750 °C, y la proteína de soja a la misma temperatura un 15 %.



Gráfica 23. Capacidad de adsorción de CO₂ frente a la cantidad de CO₂ desprendido en la pirólisis por gramo de sólido. Las barras de error representan la desviación estándar.

4.4.3 Regenerabilidad del sólido

Se ha observado en los experimentos realizados en MS y TGA un comportamiento similar del char en los ciclos de adsorción/desorción, mostrando la regeneración del sólido al menos en 4 ciclos.

4.4.4 Comparativa entre equipos

En cuanto a la comparación entre los dos sistemas experimentales utilizados, en las gráficas 16, 17 y 18, se observa que, en general, los resultados obtenidos a bajas concentraciones de CO₂ son similares, sin embargo, al incrementar la concentración de 40 al 80 % se observan mayores discrepancias, especialmente en chares obtenidos a baja temperatura y con baja capacidad de adsorción como es el caso del char de proteína de soja a 350 °C. En el caso del purín, las diferencias entre ambos sistemas experimentales son considerables, la mayor heterogeneidad del material podría explicar estas discrepancias, pero es necesario seguir profundizando en las causas que provocan las diferencias observadas. Los resultados obtenidos muestran que el método experimental puesto en marcha en este trabajo (MS), es apropiado para determinar capacidades de adsorción de gases en sólidos, especialmente para concentraciones del adsorbato inferiores al 80 %. Sin embargo, el tratamiento de los datos es mucho más laborioso con MS que con TGA.

5 Conclusiones

Los ensayos experimentales de pirólisis en lecho fijo de las cuatro materias primas han reflejado la misma tendencia observada en el sistema termogravimétrico. La descomposición de las tres

materias orgánicas comienza en una primera etapa de 100 a 300 °C donde se desprende en mayor medida CO₂ y CO, y una segunda etapa hasta 600 °C donde se libera H₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros. En la descomposición del purín existe una tercera etapa de liberación de CO debido a la presencia de carbonatos en la muestra.

En los componentes orgánicos de purín (lignina y proteína) se ha observado un efecto importante de la temperatura entre 350 y 550 °C, pero en menor medida entre 550 y 750 °C sobre el rendimiento a productos, disminuyendo el char y aumentando el líquido y el gas con la temperatura. Sin embargo, debido a la descomposición de carbonatos se observa un efecto de la temperatura más importante en el intervalo entre 550 y 750 °C. Los resultados obtenidos con relación a la distribución de productos y la composición del gas muestran interacciones entre los componentes apreciándose especialmente a 750 °C, con un menor rendimiento a char y un mayor rendimiento a gas de lo que se puede predecir de forma teórica. Además, se ha observado un incremento en el rendimiento a H₂ y a CO.

En cuanto a las propiedades del char, hay que remarcar la pérdida de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie a medida que aumenta la temperatura de pirólisis. Los chares de proteína presentaron grupos nitrogenados de carácter básico cuya distribución se ve modificada con la temperatura, observándose un comportamiento semejante en el purín.

En cuanto a la estructura porosa de los chares cabe destacar la posible presencia de ultramicroporos en el char de proteínas y probablemente de lignina que favorece la retención de CO₂. El char de purín debido a su contenido en carbonato muestra una superficie y un volumen de microporos inferior al de sus componentes orgánicos.

La capacidad de adsorción de los chares de los componentes orgánicos aumenta con la temperatura de pirólisis. Los chares de lignina presentaron mayor capacidad de adsorción que los procedentes de la proteína, alcanzándose valores cercanos a los obtenidos con carbones activos comerciales. En el char de purín, como consecuencia de la presencia de carbonatos, su capacidad de adsorción de CO₂ se ve reducida. Finalmente, remarcar que los resultados no muestran una relación directa de la capacidad de adsorción de CO₂ con el contenido en grupos funcionales, ni tampoco con la superficie BET. La presencia de ultramicroporos parece influir de forma más notable en la adsorción de CO₂.

En cuanto a la comparación de los dos sistemas experimentales utilizados para el estudio de adsorción de CO₂, se puede concluir que, los resultados obtenidos en el sistema experimental de lecho fijo seguido de espectrometría de masas han sido comparables con el análisis termogravimétrico para concentraciones de CO₂ inferiores al 80 %. Por lo tanto, sería posible el uso de este sistema para el análisis de adsorción de otro tipo de gases presentes en el biogás, como el H₂S altamente corrosivo para la TGA y para el análisis de adsorción competitiva. El uso del MS implicó un análisis y tratamiento de datos más laborioso que la TGA.

6 Trabajos futuros

El presente trabajo se enmarca en un proyecto mayor realizado por el Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza cuyo objetivo principal es la mejora del aprovechamiento energético de residuos biomásicos de ganadería intensiva con su valorización termoquímica y la obtención de sólidos adsorbentes de bajos coste para la reducción de CO₂ y H₂S en biogases.

Por lo que uno de los principales trabajos futuros basados en el presente trabajo es la validación de los resultados obtenidos con 100 % de CO₂, ya que su tendencia puede parecer discrepante con el resto de las concentraciones y se repetirá el estudio de adsorción con el digestato de purín para intentar justificar las diferencias observadas con los dos sistemas experimentales utilizados.

Una vez validado el sistema de adsorción con espectrometría de masas, comprobado con el análisis termogravimétrico, es el uso de este sistema para observar el comportamiento de los charres obtenidos en pirólisis frente a la adsorción de H₂S, adsorción competitiva entre H₂S y CO₂ y adsorción a bajas temperaturas.

Debido a que se observó alta capacidad de adsorción de CO₂ en el char de lignina, sería interesante la realización de una co – pirólisis con otros residuos biomásicos, como es el purín, para comprobar si induce a el incremento en la superficie específica del sólido y, por lo tanto, aumentar su capacidad de captura de CO₂.

7 Acrónimos y nomenclatura

| | |
|-------|---|
| TFM | Trabajo de Fin de Máster |
| GPT | Grupo de Procesos Termoquímicos |
| I3A | Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón |
| GEI | Gases de efecto invernadero |
| PNIEC | Plan Nacional Integrado de Energía y Clima |
| MS | Espectrómetro de masas |
| TGA | Análisis gravimétrico térmico |
| ANOVA | Análisis de varianza |
| FTIR | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier |
| GC | Cromatografía de gases |
| XPS | Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X |
| BET | Teoría de Brunauer – Emmett – Teller |
| SEM | Microscopia Electrónica de Barrido |

8 Bibliografía

- [1] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. Informe de Inventario Nacional Gases de Efecto Invernadero 1990 – 2021. España **2021** [En línea: consultado el 14 de junio de 2021] https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei/es-2021-nir_tcm30-523942.pdf
- [2] España. Directiva 2010/75/EU del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). Diario Oficial de la Unión Europea, 17 de diciembre de 2010, núm. 334, pp 17 – 119.
- [3] Unión Europea, Directiva (UE) 2016/2284 del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de diciembre de 2016 relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2003/35/CE y se deroga la Directiva 2001/81/CE. Diario Oficial de la Unión Europea, 17 de diciembre de 2016, núm. 334, 17.
- [4] Unión Europea, Directiva 91/676/CEE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. Diario Oficial de la Unión Europea, 31 de diciembre de 1991, núm. 375, 1 – 8
- [5] Las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) en España, EpData 2021 [En línea: consultado el 14 de junio de 2021] <https://www.epdata.es/datos/emisiones-gases-efecto-invernadero-datos-graficos/218>
- [6] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. Sector agrícola y ganadero [En línea: consultado el 16 de junio de 2021] <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/agricola.aspx>

- [7] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. Borrador del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021 – 2030
https://ec.europa.eu/energy/sites/default/files/documents/spain_draftnecp.pdf
- [8] Wang, L., Shahbazi, A., & Hanna, M. A. Characterization of corn stover, distiller grains and cattle manure for thermochemical conversion. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35(1), 171–178.
- [9] D. Tu, H. Dong, and B. Shang. Pyrolysis Behavior of Selected Manures Using TG-FTIR Techniques. *Conference: Livestock Environment VIII*, **2008**
- [10] Cao, H., Xin, Y., Wang, D., & Yuan, Q. Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model. *Bioresource Technology* **2014**, 172, 219–225.
- [11] Ruiz-Gómez, N., Quispe, V., Ábrego, J., Atienza-Martínez, M., Murillo, M. B., & Gea, G. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. *Waste Management* **2017**, 59, 211–221
- [12] Sancho, M. Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes a partir de subproductos de origen animal y de la proteína de colágeno. Trabajo Fin de Grado **2020**, Universidad de Zaragoza.
- [13] Pérez, I. Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste a partir de purines y proteína de soja. Trabajo Fin de Grado **2020**, Universidad de Zaragoza
- [14] Chatterjee, Riya & Sajjadi, Baharak & Chen, Wei-Yin & Mattern, Daniell & Hammer, Nathan & Raman, Vijayasankar & Dorris, Austin. Effect of Pyrolysis Temperature on PhysicoChemical Properties and Acoustic-Based Amination of Biochar for Efficient CO₂ Adsorption. *Frontiers in Energy Research* **2020**. 8. 85.
- [15] Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., Ok, Y.S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* **2012**, 118, 536–544Zhang 2015
- [16] Zhang J, Liu J, Liu R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresour Technol* **2015** 176:288–291
- [17] Tag AT, Duman G, Ucar S, Yanik J. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *J Anal Appl Pyrol* **2016**, 120:200–206
- [18] Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 223–228
- [19] Zhang, H., Chen, C., Gray, E. M., and Boyd, S. E. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass Bioenergy* **2017**, 105, 136–146.
- [20] Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., Palacios, J., Grenier, M., and Zegan, D. The production of engineered biochars in a vertical auger pyrolysis reactor for carbon sequestration. *Energies* **2017**, 10:288.
- [21] Zhao S-X, Na T, Wang X-D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies* **2017**, 10:1293
- [22] Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Fang, J., Sun, Y., and Cao, X. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chem. Eng. J.* **2013**, 231, 512–518
- [23] Dissanayake, P. D. et al. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: a critical review. *Renewable and Sustainable. Energy Reviews* **2020**,119

- [24] 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 Safety and Environmental Protection* **2019**
- [25] Xu, X., Kan, Y., Zhao, L., & Cao, X. Chemical transformation of CO₂ during its capture by waste biomass derived biochars. *Environmental Pollution* **2016**, 213, 533–540
- [26] Seader, J.D., Henley, E.J., Separation process principles, Ed. John Wiley & Sons Inc., New York (2006) Chapter 15. Adsorption, ion exchange and chromatography
- [27] Zhang Z, Zhou J, Xing W, Xue Q, Yan Z, Zhuo S, et al. Critical role of small micropores in high CO₂ uptake. *Phys Chem Chem Phys* **2013**; 15:2523
- [28] Sevilla M, Fuertes AB. CO₂ adsorption by activated templated carbons. *J Colloid Interface Sci* **2012**; 366:147–54
- [29] Chiang YC, Juang RS. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: a review. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2017**; 71:214–34.
- [30] Masel R. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience publication **1996**, England
- [31] Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Appl. Chem* **1982**, vol. 54, núm. 11, pp. 2201 - 2218
- [32] Ortega, N., Nuñez, O. Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. **2012** 3(1):81-91
- [33] Imibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, Donbebe Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* **2017**
- [34] Zhang, Jianghong & Huang, Bing & Chen, Liang & Li, Yang & Li, Wei & Luo, Zhuaxi. Characteristics of biochar produced from yak manure at different pyrolysis temperatures and its effects on the yield and growth of highland barley. *Chemical Speciation & Bioavailability* **2018**, 30. 1-11..
- [35] Liu, Y., Yao, S., Wang, Y., Lu, H., Brar, S. K., & Yang, S. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. *Bioresource Technology* **2017**, 235, 332–337
- [36] Jung S, Kim M, Jung JM, Kwon EE. Valorization of swine manure biochar as a catalyst for transesterifying waste cooking oil into biodiesel. *Environ Pollut.* **2020**
- [37] Kwon, G., Cho, D.-W., Hyun Moon, D., Kwon, E. E., & Song, H. Beneficial use of CO₂ in pyrolysis of chicken manure to fabricate a sorptive material for CO₂. *Applied Thermal Engineering* **2019**, 154, 469–475.
- [38] Aznar, R. Estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas. Trabajo de Fin de Máster 2021, Universidad de Zaragoza
- [39] National Institute of Standards and Technology (NIST). Libro del Web de Química del NIST [En línea: consultado el 5 de junio de 2021]
- [40] Tinti, Anna & Tugnoli, Vitaliano & Bonora, Sergio & Francioso, Ornella. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. *Journal of Central European Agriculture* **2015**, 16. 1-22.
- [41] Xu, Y., & Chen, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* **2013**, 146, 485–493.
- [42] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, 86(12-13), 1781–1788.
- [43] Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42(14), 5137–5143.

- [44] Daramy, Moses & Kawada, Ryoka & Oba, Shinya. Alterations of the Chemical Compositions, Surface Functionalities, and Nitrogen Structures of Cage Layer Chicken Manure by Carbonization to Improve Nitrogen Bioavailability in Soil. *Agronomy* **2020**, 10. 1031.
- [45] Guerrero, P., Retegi, A., Gabilondo, N., & de la Caba, K. Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. *Journal of Food Engineering* **2010**, 100(1), 145 –151.
- [46] Schmidt, V., Giacomelli, C., & Soldi, V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate–sodium dodecyl sulfate. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 87(1), 25–31.
- [47] Cao, X., & Harris, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology* **2010**, 101(14), 5222–5228.
- [48] Zhang, Wanrong & Sun, Hongguang & Zhu, Chao & Wan, Kai & Zhang, Yu & Fang, Zhengping & Ai, Zhaoquan. Mechanical and water-resistant properties of rice straw fiberboard bonded with chemically-modified soy protein adhesive. *RSC Advances* **2018**, 8. 15188-15195.
- [49] Horikawa, Yoshiki & Hirano, Seiya & Mihashi, Asako & Kobayashi, Yoshinori & Zhai, Shengcheng & Sugiyama, Junji. Prediction of Lignin Contents from Infrared spectroscopy: Chemical Digestion and Lignin/Biomass Ratios of *Cryptomeria japonica*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2019**, 188. 10.1007/s12010-019-02965-8.
- [50] Wellner, Nikolaus & Belton, Peter & Tatham, Arthur. Fourier transform IR spectroscopic study of hydration-induced structure changes in the solid state of ω -gliadins. *The Biochemical journal* **1996**, 319 (Pt 3). 741-7.
- [51] Maluf, Henrique & Silva, Carlos & Morais, Everton & Paula, Leonardo. Is Composting a Route to Solubilize Low-Grade Phosphate Rocks and Improve MAP-Based Composts?. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2018**. 42.
- [52] Yang, H.P., Yan, R., Chen, H.P., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, C.G. Mechanism of palm oil waste pyrolysis in a packed bed. *Energy Fuels* **2006a**, 20, 1321–1328
- [53] Zolfi Bavariani, Mokhtar & Ronaghi, Abdolmajid & Ghasemi-Fasaei, Reza. Influence of Pyrolysis Temperatures on FTIR Analysis, Nutrient Bioavailability, and Agricultural use of Poultry Manure Biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **2019**, 50, 1-10.
- [54] Habte, Lulit. Synthesis of Nano-Calcium Oxide from Waste Eggshell by Sol-Gel Method. *Sustainability* **2019**, 11.
- [55] Mmusi, Keene & Odisitse, Sebusi & Nareetsile, Florence. Comparison of CaO-NPs and Chicken Eggshell-Derived CaO in the Production of Biodiesel from *Schinziophyton rautanenii* (Mongongo) Nut Oil. *Journal of Chemistry* **2021**. 1-15.
- [56] Mirghiasi, Zahra & Bakhtiari, Fereshteh & Darezereshki, Esmael & Esmailzadeh, Esmat. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20. 113–117
- [57] <https://xpsimplified.com/periodictable.php> [En línea: consultado el 11 de junio de 2021]
- [58] Smith, M., Scudiero, L., Espinal, J., McEwen, J.-S., & Garcia-Perez, M. Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations. *Carbon* **2016**, 110, 155–171.
- [59] Gengenbach, Thomas & Major, George & Linford, Matthew & Easton, Christopher. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2021**. 39. 013204.

- [60] Minati, Luca. Surface Engineering for Microsensing. PhD thesis **2009**, University of Trento, FBK.
- [61] Daramy, Moses & Kawada, Ryoka & Oba, Shinya. Alterations of the Chemical Compositions, Surface Functionalities, and Nitrogen Structures of Cage Layer Chicken Manure by Carbonization to Improve Nitrogen Bioavailability in Soil. *Agronomy* **2020**, 10. 1031.
- [62] Zhan, H., Zhuang, X., Song, Y., Huang, Y., Liu, H., Yin, X., & Wu, C. Evolution of nitrogen functionalities in relation to NO_x precursors during low-temperature pyrolysis of biowastes. *Fuel* **2018**, 218, 325–334
- [63] Tesson, Benoit & Genet, Michel & Fernandez, Vincent & Degand, Simon & Rouxhet, Paul & Martin-Jezequel, Veronique. Surface Chemical Composition of Diatoms. *Chembiochem: a European journal of chemical biology* **2009**. 10. 1915.
- [64] Osadchii, D. Y., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V., & Gascon, J. Revisiting Nitrogen Species in Covalent Triazine Frameworks. *Langmuir* **2017**, 33(50), 14278–14285.
- [65] Meesuk, Sirimirin & Sato, Kazuyoshi & Hoshino, Akihiro & Utsumi, Kazuhiko & Takarada, Takayuki. Nitrogen Conversion of Pig Compost during Pyrolysis. *Journal of chemical engineering of Japan* **2013**, 46. 556–561.
- [66] Abdul Razzaq, Amir & Yao, Yuanzhou & Shah, Rahim & Qi, Pengwei & Miao, Lixiao & Chen, Muzi & Zhao, Xiaohui & Peng, Yang & Deng, Zhao. High-Performance Lithium Sulfur Batteries Enabled by a Synergy between Sulfur and Carbon Nanotubes. *Energy Storage Materials* **2018**, 16.
- [67] Ayiania, M., Smith, M., Hensley, A. J. R., Scudiero, L., McEwen, J.-S., & Garcia-Perez, M. Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles. *Carbon* **2020**.
- [68] Matsuoka, Masao & Isotani, Sadao & Mansano, Ronaldo & Sucasaire, Wilmer & Pinto, Ricardo & Mittani, Juan & Ogata, Kiyoshi & Kuratani, Naoto. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering. *World J. Nano Sci. Eng.* **2012** 2.
- [69] Jarquín, M., Lacayo, M. Remoción de plomo en solución acuosa usando criogeles basados en polyacrylamide como adsorbente: Estudio de equilibrio en modo batch. *Revista Torreón Universitario* **2020**, 9, 25