



Trabajo Fin de Grado

Estudio experimental de valorización de residuos
de la industria del huevo mediante pirólisis

Experimental study of valorization of waste from
the egg industry by pyrolysis

Autor

Carmen García González

Director/es

Javier Ábrego Garrués
África Navarro Gil

Universidad de Zaragoza / Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2021

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

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 Estudios de la titulación de

(Título del Trabajo)

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

Zaragoza,

Fdo:

Resumen

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado de manera preliminar la viabilidad de valorizar mediante pirólisis los principales residuos derivados de la industria del huevo: cáscaras y lodos del tratamiento de aguas residuales.

Inicialmente, se ha analizado la composición elemental de ambos residuos, para a continuación hacer un estudio estadístico de los experimentos a realizar. Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento de pirólisis en un reactor de lecho fijo. Se recogió la materia obtenida para proceder a analizarla en el laboratorio y poder, así, llegar a las conclusiones obtenidas.

El reactor ha trabajado a una temperatura con un rango de 480-520 °C, obteniendo unas muestras sólidas, líquidas y gaseosas que han sido analizadas posteriormente. El reactor tiene un termopar para controlar la temperatura en todo momento. A la salida de este se encuentra un condensador y a continuación se dispone de un filtro de algodón. El objetivo de estos dos últimos es la recolección de los líquidos obtenidos. Finalmente, se analizan los gases obtenidos mediante un cromatógrafo.

Las muestras obtenidas sólidas han sido sometidas a diversos análisis para determinar características propias, como la porosidad y las cenizas. Los residuos líquidos fueron recolectados, pero no analizados, debido a la poca cantidad recogida. Los gases, han sido analizados mediante un cromatógrafo permitiéndonos conocer su composición durante el proceso de pirólisis.

MEMORIA

Indice

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Materiales y método experimental.....	4
3.1 Caracterización de las muestras y método experimental.....	4
3.1.1 Materia prima.....	4
3.1.2 Descripción de la planta y del sistema utilizado.....	5
- Descripcion del sistema experimental	5
- Procedimiento experimental	6
3.1.3 Planificación de experimentos	7
3.2. Caracterización de productos obtenidos	7
3.3. Análisis de los resultados obtenidos	8
3.3.1 Rendimiento a productos	9
3.3.2. Análisis elemental de la fracción sólida	9
3.3.3 Análisis inmediato de la fracción sólida	13
3.3.4 Análisis FTIR	17
3.3.5 Análisis BET	20
3.3.6 Caracterización de la fracción gaseosa	20
4. Conclusiones y trabajos futuros.....	24
4.1 conclusiones	24
4.2 Trabajos futuros	24
5. Bibliografía	25
ANEXOS.....	26
Anexo 1: Planta de pirólisis	26
Anexo 2: Distribución tamaño partículas	27
Anexo 3. Calibración caudal de nitrógeno	29
Anexo 4: Resultados experimentales	31
Anexo 5: Caracterización de los productos	33
Anexo 6: Análisis ANOVA	36

Índice de tablas

Tabla 1: Análisis inmediato de las cáscaras de huevo y los lodos.....	4
Tabla 2: Análisis elemental de las cáscaras de huevo y los lodos.....	4
Tabla 3: Nomenclatura de experimentos realizados.....	7
Tabla 4: Rendimiento a productos.....	9
Tabla 5: Análisis elemental	9 y10
Tabla 6: Análisis inmediato del char obtenido.....	14
Tabla 7: Análisis BET del char obtenido	20
Tabla 8: Porcentaje volumétrico obtenido de cada gas cuando se ha alcanzado el estado estacionario.....	21

Índice de gráficas y figuras

Figura 1: Esquema de la instalación experimental utilizada.....	5
Gráfica 1: Análisis ANOVA del char obtenido.....	11
Gráfica 2: Distribución ANOVA para el porcentaje de carbono obtenido en el char... ..	12
Gráfica 3: Distribución ANOVA para el porcentaje de hidrógeno obtenido en el char..	12
Gráfica 4: Distribución ANOVA para el porcentaje de nitrógeno obtenido en el char... ..	13
Gráfica 5: Distribución ANOVA para el porcentaje de humedad obtenido en el char... ..	15
Gráfica 6 : Distribución ANOVA para el porcentaje de cenizas a 550°C obtenido en el char.....	15
Gráfica 7: Distribución ANOVA para el porcentaje de humedad obtenido en el char... ..	16
Gráfica 8: Distribución ANOVA para el porcentaje de volátiles obtenido en el char.....	16
Gráfica 9: Resultado FTIR para el experimento CH - 1103.....	17
Gráfica 10: Resultado FTIR para el experimento LODOS 0904.....	18
Gráfica 11: Resultado FTIR para el experimento 25CH75L -2204.....	18
Gráfica 12: Resultado FTIR para el experimento 50CH50L – 1304.....	19
Gráfica 13: Evolución del caudal de gases generados en el experimento CH-0903 hasta 500 grados.....	22
Gráfica 14: Evolución del caudal de gases generados en el experimento LODOS-0904 hasta 500 grados.....	22
Gráfica 15: Evolución del caudal de gases generados en el experimento 50CH50L - 1304 hasta 500 grados.....	23

1. Introducción

El cambio climático supone actualmente una grave amenaza en el planeta, lo que ha llevado a la Unión Europea a desarrollar el Pacto Verde Europeo. Dicho plan tiene como objetivo “la transformación en una economía moderna, eficiente en el uso de los recursos y competitiva” de los países integrantes (Web oficial de la Unión Europea, s.f.). Como consecuencia, se recogieron una serie de propuestas para alcanzar el objetivo de la reducción de las emisiones de gases invernaderos hasta al menos un 55%. (Web oficial de la Unión Europea, s.f.). Entre otros objetivos que se recogieron por la Unión Europea, se adoptó en 2020 un nuevo Plan de Acción en el que se puso el foco en los residuos, buscando prevenir su uso y su transformación en nuevos usos. (Web oficial de la Unión Europea, 2020)

Actualmente la industria del huevo produce un gran volumen de residuos, sólidos y líquidos. Los primeros, derivados de las cáscaras, huevos infértilles y embriones, entre otros. En fase líquida es posible encontrar aguas residuales que han sido previamente utilizadas en la labor de limpieza y las sustancias incorporadas a ella. Las aguas residuales son tratadas en estaciones depuradoras que generalmente se encuentran dentro de la misma industria y a las que son aplicadas operaciones de desbaste y decantación, generando posteriormente un lodo con un alto contenido en humedad. (Phil Glatz, 2011).

Sólo en EE.UU. la producción de residuos en dicha industria ha crecido en las últimas décadas, alcanzando las 140 000 toneladas al año, acabando la mayoría de ellos (hasta el 65%) desechara en el campo, siendo depositadas en el suelo. Dicha práctica está prohibiéndose en diferentes partes por la problemática causada con la incorporación de dicho material en el terreno y los olores que, por tanto, provocan. Esto ha causado una búsqueda de técnicas alternativas para el desecho de estos residuos, ganando cada vez más fuerza el desarrollo de técnicas de compostaje para la fertilización de suelos. (K.C. Das, 2002). Muchas de estas técnicas buscan favorecer el contenido mineral del compostaje, derivando en la inclusión de materiales orgánicos. Un ejemplo a pequeña escala es el añadido de semillas a pequeñas piezas de cáscara de huevo, utilizado para alimentar a diferentes especies de aves. El aditivo de cemento para incrementar la fortaleza es otro de los ejemplos que podemos observar en la reutilización de estos residuos. (Phil Glatz, 2011)

Tras observar la problemática existente con la valorización de dichos residuos es necesario la búsqueda de alternativas para poder llevar a cabo el tratamiento de estos residuos en un contexto de economía circular. La pirólisis se presenta como una solución a esta situación por lo cual es la alternativa planteada preliminarmente en este trabajo.

La pirólisis se constata como un proceso fundamental en los procesos térmicos de aprovechamiento energético de materia orgánica, debido a su presencia en otras etapas de la misma naturaleza, como la combustión. Este proceso se define como un proceso de degradación termoquímica en ausencia de O_2 y presenta diferentes ventajas como la capacidad de reducir significantemente el volumen de residuos presentados. La estabilización del residuo también es un aditivo a esta serie de aspectos ventajosos. Esto es producido respecto a su posible y común descomposición biológica y, por lo tanto, evita la presencia de molestias, olores y agentes patógenos.

Cuando un componente de procedencia orgánica se calienta, se produce una serie de rotura de sus enlaces. Este proceso es considerado de carácter endotérmico, por lo que existen varias etapas de descomposición térmica dependientes de la temperatura:

- Hasta 200°C se produce la deshidratación del biocombustible.
- Desde los 200°C hasta los 280°C se produce la formación de hidrocarburos como HCOOH, CH₃, COOH, CO₂ y H₂O
- En una tercera etapa hasta 500°C se produce una rotura de enlaces C-N y C-O, apareciendo reacciones con el sólido existente, desprendiéndose principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno.

Mediante ese tratamiento se obtienen tres fracciones de diferente naturaleza:

- Fracción sólida, y una de las más importantes, ya que está formada por la parte no volátil de la muestra a pirolizar. Normalmente posee un alto contenido en carbono (como se verá en nuestro caso) y es denominada *char*. Esta fracción será determinante en este estudio, debido a que será la fracción que se obtendrá en mayor proporción. Esto es en parte, consecuencia directa de la cantidad elevada de carbonato cálcico (*CaCO₃*) que se pueden encontrar en las cáscaras de huevo
- Fracción líquida, también con cierta importancia en este proceso. Los compuestos que la forman provienen de diferentes naturalezas y es denominado *bio-oil*.
- Fracción gaseosa, formada por CO, CO₂, H₂, CH₄ y otros hidrocarburos no condensables. Debido a la presencia de diversos gases combustibles, generalmente esta fracción se lleva a combustión para proporcionar la energía necesaria para el proceso. Dichos gases serán analizados, en nuestro caso, más adelante (Fernando Sebastián Nogués, 2010)

Existen distintas condiciones de operación que producen diferentes tipos de pirólisis y productos principales. En torno a los 400°C se puede hablar de carbonización o pirólisis lenta, con muy bajas velocidades de calentamiento y enfocándose en la eliminación de materia volátil y producción de una fase sólida llamada carbón vegetal. El tiempo de residencia del sólido puede llegar a alcanzar varios días. La pirólisis convencional abarca desde los 500°C hasta los 600°C, manteniéndose las velocidades de calentamiento bajas. Los productos mayoritarios en esta etapa son el bio-oil y el char. A partir de los 650°C podemos hablar de pirólisis rápida, realizada a altas velocidades de calentamiento y priorizando la obtención de líquido. Aumentando esta temperatura es posible la obtención de gas, con tiempos de residencia de ambos productos menores de 2 segundos.

Respecto a la fracción denominada *char*, es posible su utilización como combustible sólido, como soporte de catalizadores o como enmienda orgánica para la mejora de suelos de cultivo. En este último caso, dicha fracción sólida se denomina *biochar*. También es posible su uso como preparación de carbón activo, requiriendo en este caso diversos procesos adicionales posteriores a la preparación del *char*. (Hua, 2019)

Respecto a la fracción líquida y sólida, se presenta como una interesante fuente de energía para el proceso, quemándose para tal uso. El líquido puede someterse a etapas posteriores de transformación para obtener un biocombustible. También puede usarse directamente para combustión, aunque sus propiedades como combustible no son las óptimas. Por último, de la mezcla de productos que componen esta fracción sólida

pueden aislar diferentes productos químicos valiosos, que de otro modo se tendrían que obtener a partir del petróleo (y por tanto de una fuente fósil, no renovable).

2. Objetivos

Con esta información, el objetivo principal de este TFG es investigar experimentalmente la viabilidad de llevar a cabo la pirólisis de residuos de la industria del huevo, por separado y de forma conjunta. En concreto, se centrará principalmente en el estudio de los sólidos obtenidos (*char*), al ser éste el principal producto obtenido.

En primer lugar, se investigará la cantidad de sólido generada en función del porcentaje de mezcla de las dos materias primas que nos ocupan: las cáscaras de huevo y los lodos. En esta mezcla en diferentes proporciones de la materia prima se puede esperar una relación lineal dependiente de la cantidad de sólido de la muestra utilizado. Existe, en todo caso, la posibilidad de una posible interacción entre ambas muestras en el momento de realización del ensayo de pirólisis.

Tras la obtención del producto sólido, el sólido obtenido será analizado mediante diferentes técnicas para poder determinar sus características. Entre los análisis principales se encuentran:

- Un análisis elemental de C, H, N, O y S cuyo interés radica en un uso futuro de este producto sólido.
- Un análisis inmediato cuyos datos serán tratados de la misma forma que el anterior.
- Un análisis de porosidad (BET), cuyo resultado nos interesa por el posible uso de soporte para catalizador, así como de adsorbente.
- Análisis de grupos funcionales superficiales (FTIR) que nos proporciona una información complementaria al análisis de porosidad.

Por lo tanto, se ha realizado este trabajo buscando la viabilidad de este tratamiento en una futura valorización de los residuos provenientes de la industria del huevo. Este trabajo es preliminar y no trata diversos aspectos que sería necesario cubrir de cara a un estudio completo de valorización de estos residuos. En concreto, sería necesario realizar un estudio de la influencia de las condiciones de pirólisis (temperatura, tiempo de residencia de los vapores, tipo de reactor...), un estudio más detallado de la distribución de productos resultante, y la determinación de la energía necesaria para poder llevar a cabo la pirólisis; estudios que por su extensión y desarrollo han quedado fuera de este TFG.

3. Materiales y métodos

3.1 Caracterización de las muestras y método experimental.

3.1.1. Materia prima

La materia prima utilizada consiste en los residuos de una planta de producción que trabaja con la industria del huevo. La empresa (Interovo Ibérica) está situada en Grañén, en la provincia de Huesca, y dispone de instalaciones con una capacidad para más de un millón de gallinas ponedoras. Dicha empresa es proveedora de huevo líquido para diferentes empresas relacionadas con la industria alimentaria. (Puértolas, 2019)

Los principales residuos y con los que trabajará serán la cáscara de huevo y los lodos provenientes de las aguas depuradoras obtenidos en la industria.

La cáscara de huevo está formada principalmente por carbonato cálcico, CaCO₃, en partículas cristalinas. Al estar ordenadas de esa manera, presenta una porosidad significativa que permite al embrión respirar, presentando también gran importancia en la esquelogénesis embrionaria. (Z.Liu, 2016) En el desarrollo de los experimentos se comprobará si esta porosidad inicial se traducirá en una porosidad del producto de pirólisis.

Los lodos son obtenidos de la misma planta de producción. Ambos residuos presentan una elevada humedad que ha sido reducido inicialmente para facilitar el trabajo.

A continuación, se muestran los análisis de la materia prima, previos a la realización del experimento. El análisis inmediato se realizó siguiendo la norma UNE – EN 14774-2, UNE – EN 15403 y UNE 15402, calculando la cantidad de humedad, cenizas y volátiles, respectivamente. El cálculo de cenizas y volátiles ha sido realizado en base seca, por lo que son los datos influyentes en el cálculo del carbono fijo, siendo éste realizado como la resta de 100 menos los anteriores. Para el análisis elemental se ha utilizado la máquina LECO CHN628 para el carbono, hidrógeno y nitrógeno. El oxígeno es una resta del porcentaje completo menos las cenizas y los compuestos anteriores.

Tabla 1: Análisis inmediato de las cáscaras de huevo y los lodos

	Humedad (%peso)	Materia volátil (%peso) b.s	Cenizas (%peso) b.s	Carbono fijo
Cáscaras de huevo	15,02	20,49	89,14	-9,63
Lodos	86,45	86,63	7,63	5,74

Tabla 2: Análisis elemental de las cáscaras de huevo y los lodos

	C (%peso)	H (%peso)	N (%peso)	O (%peso)
Cáscaras de huevo	16,00	1,00	1,44	-7,58
Lodos	46,73	6,69	6,06	32,68

Respecto a los resultados del análisis inmediato se observa como en la cáscara de huevo se obtiene una suma de humedad, cenizas y volátiles superior a 100, lo que provoca un porcentaje de carbono fijo negativo. Es destacable el alto contenido en cenizas, indicando la elevada cantidad de componentes inorgánicos en dicha materia, atribuible a la presencia de carbonato de calcio como componente mayoritario. El ensayo de volátiles ha sido realizado a 900°C, mientras que la determinación de cenizas se ha hallado a 550°C. En la determinación de volátiles, se ha descompuesto parte del carbonato cálcico a monóxido de calcio, liberando en consecuencia dióxido de carbono. Esto nos lleva a la conclusión de que el valor de los volátiles incluye parte del contenido inorgánico, volatizado debido a las condiciones analíticas. Esto es consecuencia directa del tipo de material al que nos enfrentamos, ya que las normas mencionadas anteriormente están escritas para analizar muestras sólidas con un porcentaje de carbonato cálcico mínimo o inexistente.

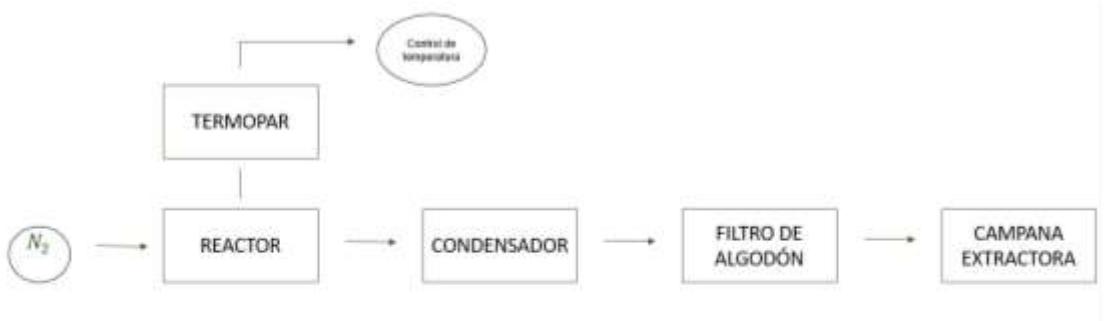
En contraste, los lodos presentan un alto contenido en materia volátil, siendo relativamente bajo el contenido en cenizas.

3.1.2 Descripción de la planta y del sistema utilizado.

- **Descripción del sistema experimental**

El sistema que se utilizó para la realización del experimento de pirólisis estaba formado por diferentes componentes. El esquema de la instalación se muestra a continuación.

Figura 1: Esquema de la instalación experimental utilizada



Para comenzar la preparación del experimento se trituraron las cáscaras y los lodos para facilitar el trabajo a realizar reduciendo el tamaño de partículas. Asimismo, se realizó un cribado para seleccionar un intervalo de tamaño de partícula controlado, entre 40 y 400 µm. Para esto, se utilizó un motero manual y se colocaron unos tamices de diferentes tamaños en serie, consiguiendo la reducción del tamaño de la materia prima a uno más adecuado. El proceso se encuentra explicado en el Anexo 3.

El reactor donde se realizan los experimentos de pirólisis es el principal elemento, donde se introduce la muestra a reaccionar. Consiste en un reactor de lecho fijo donde se introduce una muestra con una masa total de 7g, en diferentes proporciones (de los

residuos puros o sus mezclas), depositada en una cesta en su interior. El tamaño de muestra viene determinado por el tamaño del reactor existente, y al ser relativamente pequeño presenta el problema potencial de obtener escasas cantidades de las diferentes fracciones de producto (sólido, líquido y gas), lo que dificulta su cuantificación.

El reactor presenta una entrada de nitrógeno mediante la cual se introducirá un caudal de 100 ml/min para conseguir atmósfera libre de O₂ en el interior del reactor, habiendo sido el caudal de este gas calibrado con anterioridad (explicado en Anexo 2).

El calor es aportado al sistema mediante un horno con resistencias eléctricas asociadas a unos termopares situados en el interior del reactor, controlando a su vez la temperatura. Para evitar posibles fugas de calor se colocó lana de vidrio como recubrimiento aislante en el reactor.

La salida del reactor para la recolección de líquidos y análisis de gases está formada por un condensador de vidrio, colocado en serie junto con un filtro de algodón. Ambos se encuentran unidos con ayuda de grasa de vacío y de unas pinzas para su sujeción. Por el condensador se hace pasar una corriente de líquido refrigerante (mezcla de etilenglicol y agua, en contacto indirecto) para facilitar la condensación de los gases. El filtro de algodón se encuentra inmediatamente seguido a este, donde los aerosoles que han escapado del condensador son retenidos. A la salida del filtro se encuentra una toma de muestra de gases en la tubería que lleva una muestra al cromatógrafo, donde dicha muestra es analizada en diferentes tiempos. Este cromatógrafo es capaz de identificar y medir H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y H₂S. La salida principal conduce a una campana de extracción, facilitando la expulsión de gases.

• Procedimiento experimental

Para iniciar el experimento, se introduce la muestra en una cesta y se monta el sistema, pesando todo el sistema de condensación de líquidos para la posterior cuantificación de esta fracción de producto. Tras ello, se comprueba si existen fugas con un burbujímetro. Cuando se detecta la ausencia de estas, se procede a comenzar el calentamiento.

En primer lugar, se introduce el refrigerante en el circuito del condensador y a la vez se enciende el horno eléctrico que calienta el reactor, calentándose hasta una temperatura constante de 500°C. Una vez alcanzada la temperatura, el experimento se mantiene un tiempo adicional de 30 minutos a dicha temperatura final de 500°C, variando en unos 20°C. Al comenzar el proceso, también se comienza el análisis de los gases mediante el cromatógrafo. Durante todo el proceso se mantiene constante el caudal de nitrógeno lo que nos permite observar claramente las diferencias producidas al realizar el experimento variando únicamente las proporciones de mezcla de ambas materias primas, manteniendo constante el resto de variables experimentales

Cuando se ha alcanzado el tiempo deseado se procede a apagar el reactor y el flujo de las dos corrientes externas que llegan al sistema (N₂ y refrigerante). Posteriormente, se procede al desmonte del condensador, así como del filtro de algodón. Ambos se pesan y se limpian tras su uso. Los pocos líquidos obtenidos son recolectados con diclorometano, un disolvente que facilita la recogida de los líquidos pegados en las paredes del vidrio. Estos se almacenan, pero no son suficientes para ser analizados.

Cuando el reactor se enfriá, se procede a abrir y sacar el producto obtenido, pesando los sólidos y limpiando la cesta que se encontraba introducida.

3.1.3 Planificación de experimentos

Respecto a los experimentos de pirólisis, se analizó la influencia del grado de mezcla de los dos componentes: lodos y cáscara de huevo. Las condiciones de trabajo fueron idénticas en todos los experimentos. Se utilizó un mismo caudal de entrada de nitrógeno y un mismo rango de temperaturas (entre 480 y 520°C), lo que facilitó el análisis y comparación de los resultados obtenidos.

Inicialmente se planearon 8 experimentos, pero en uno de ellos la muestra se cayó dentro del reactor cuando iba a ser recolectada con lo que los datos obtenidos no fueron correctos. Con ello, se tuvieron que realizar 9 experimentos para poder obtener unos resultados más exactos, teniendo que ser desecharido el experimento número 4.

Los experimentos que se han realizado junto con sus proporciones son los siguientes:

Tabla 3: Nomenclatura de experimentos realizados

Nº experimento	% Cáscara de huevo	% Lodos	Nombre
1	100	0	CH-0903
2	100	0	CH-1603
3	0	100	LODOS-1803
4	0	100	LODOS-0904
5	50	50	50CH50L-1304
6	50	50	50CH50L- 1604
7	75	25	75CH25L – 2004
8	25	75	25CH75L - 2204
9	0	100	LODOS - 2904

3.2 Caracterización de productos obtenidos.

Aquí se procederá a explicar los ensayos realizados, así como los productos obtenidos. En el Anexo 4 se puede encontrar los resultados obtenidos en los experimentos.

A continuación, se adjunta una lista de los ensayos realizados, siendo explicados con posterioridad en el Anexo 5.

Todos los análisis se realizan sobre la muestra sólida. Algunos de éstos (análisis elemental e inmediato) han sido mencionados anteriormente, al haberse aplicado también a las muestras de residuos originales. La muestra líquida obtenida no ha sido analizada debido a la poca cantidad para realizarlo.

1. Análisis elemental para el char obtenido: Se ha analizado la cantidad de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre hallado en los sólidos, así como el oxígeno. Para

- esto se ha utilizado las máquinas LECO CHN628 y LECO TRUMAC, siendo el oxígeno determinado por diferencia de los anteriores.
2. Análisis inmediato para el char obtenido: Se han realizado diferentes ensayos para completar el análisis:

- 2.1. Determinación de la humedad mediante la norma UNE-EN 14774 – 2.
- 2.2. Contenido en volátiles, mediante la norma UNE – EN 15402.
- 2.3. Contenido en cenizas, mediante la norma UNE – EN 15403.
- 2.4. Contenido en carbono fijo.
3. Grupos funcionales mediante la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)
4. Estudio de la porosidad mediante análisis BET.

Por último, se analizan el producto gaseoso obtenido mediante un cromatógrafo, con la ayuda del programa Agilent Cerity. Los gases que puede analizar el cromatógrafo son CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ y C₂H₆.

3.3 Análisis de los resultados obtenidos

A continuación, se procede a mostrar los resultados obtenidos en el análisis de los productos de la fracción sólida. Como se ha comentado anteriormente, los productos líquidos obtenidos no representan una cantidad significativa como para ser analizados.

Todos los experimentos han sido realizados en condiciones similares de presión y temperatura, siendo la presión atmosférica y 500°C respectivamente. También se ha utilizado el mismo caudal de nitrógeno a la hora de realizar el ensayo de pirólisis. Esto nos permite observar claramente las diferencias producidas al realizar el experimento variando únicamente las proporciones de mezcla de ambas materias primas, manteniendo constante el resto de variables experimentales. En el Anexo 4 se encuentran detallados los resultados experimentales obtenidos.

3.3.1 Rendimiento a productos

A continuación, se detalla cómo se han obtenido los rendimientos de cada uno de los productos:

$$\eta \text{ sólidos}: \frac{g \text{ de char obtenido}}{g \text{ de muestra alimentada}} \times 100$$

$$\eta \text{ líquidos}: \frac{g \text{ de líquidos obtenido}}{g \text{ de muestra alimentada}} \times 100$$

$$\eta \text{ gases} = 100 - \eta \text{ sólidos} - \eta \text{ líquidos}$$

En la siguiente tabla se pueden encontrar los rendimientos obtenidos:

Tabla 4: Rendimiento a productos

Experimento	% Sólidos	% Líquidos	%Gases
CH-0903	93,89	4,40	1,7
CH-1603	92,71	10,85	-3,57
LODOS-0904	19,77	30,44	49,78
50CH50L-1304	57,28	9,71	33
50CH50L- 1604	54,077	-141,20	187,12
75CH25L – 2004	74	15	11
25CH75L - 2204	33,52	25,39	41,1
LODOS - 2904	20,28	115,85	-36,14

Se puede observar cómo mayoritariamente se obtiene un mayor porcentaje de producto sólido respecto a líquido, especialmente cuando la materia prima predominante es la cáscara de huevo, alcanzando porcentajes de hasta 93,89% respecto a 4,40%. En lo que se refiere al producto líquido, se ha observado que éste se recoge con dificultad (dada la poca cantidad de muestra generada), y que existe gran incertidumbre en los datos obtenidos tanto por la mencionada poca cantidad de producto líquido, como por el procedimiento de recogida usando diclorometano como disolvente. Esta incertidumbre afecta en consecuencia a la fracción de gases obtenida, que se determina por diferencia. Por tanto, los datos de rendimiento a producto se consideran fiables únicamente en el caso de la fracción sólida.

3.3.2 Análisis elemental de la fracción sólida

La fracción de carbono, nitrógeno e hidrógeno se ha realizado con el equipo LECO CHN628 mientras que el análisis de azufre se ha realizado con el equipo LECO TRUMAC. El oxígeno ha sido calculado como una resta de 100 menos el contenido elemental anterior y descontando también las cenizas del análisis inmediato (que se presentan en el apartado siguiente). En el Anexo 5 se puede encontrar más información sobre el proceso.

Tabla 5: Análisis elemental char

	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)	O (% en peso)
CH-0903	12,44	0,27	0,24	18,75
CH-0903	13,07	0,22	0,31	18,1
CH-1603	11,99	0,21	0,45	17,15
CH-1603	12,14	0,20	0,40	17,06
LODOS-2904	52,15	2,79	10,40	11,03
LODOS-2904	51,90	2,82	10,36	11,25
LODOS-0904	52,68	2,64	10,24	6,85
LODOS-0904	50,94	2,80	10,18	8,49

50CH50L-1304	19,79	0,65	1,93	27,49
50CH50L-1304	20,11	0,93	2,00	26,82
50CH50L- 1604	19,95	0,81	2,04	27,73
50CH50L- 1604	20,38	0,78	2,20	27,17
75CH25L – 2004	16,59	0,51	1,16	28,05
75CH25L – 2004	16,12	0,46	1,13	28,6
25CH75L - 2204	29,60	1,41	4,65	19,32
25CH75L - 2204	29,60	1,44	4,65	19,29

En el estudio de la cantidad de carbono presente en el resultado se observa un aumento del mismo cuánto mayor es la proporción de lodos presente, debido a la descomposición térmica de dicha materia orgánica.

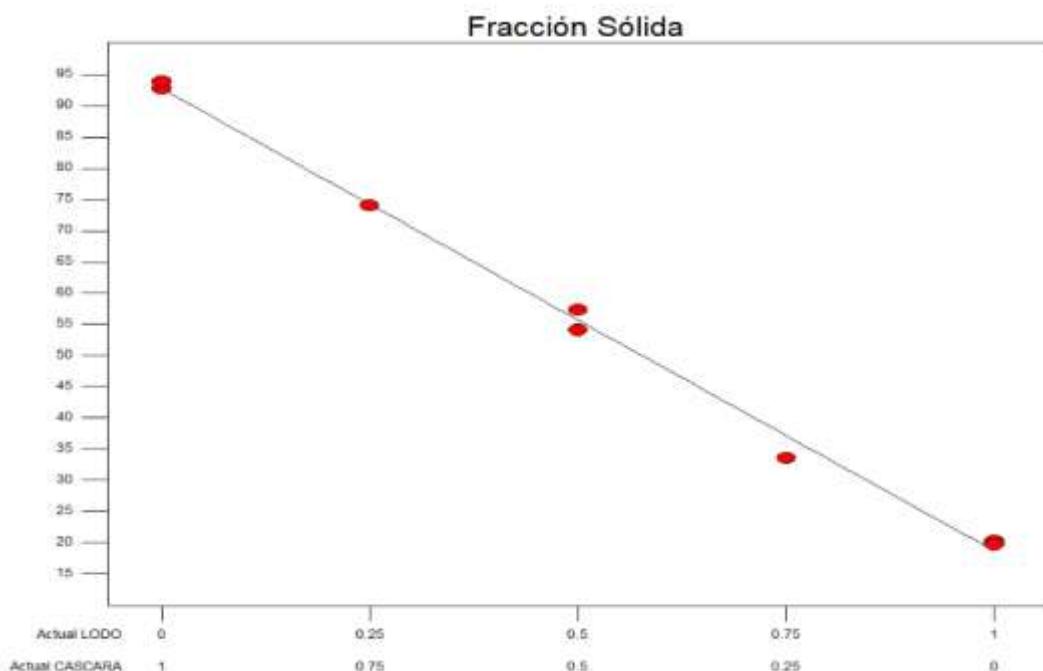
Se puede observar que el contenido en carbono presenta gran peso del análisis, siendo mucho mayor cuanto mayor es la proporción de lodos en la muestra. Pese a ser menor en las muestras con cáscara de huevos, no deja de ser significativa ya que este presenta una mayor parte del compuesto inicial.

En análisis preliminares no se detectaron contenidos significativos de azufre en las muestras, así que se decidió no llevar a cabo el análisis de contenido en azufre. Además, requiere gran cantidad de muestra y la obtenida es escasa.

A partir del análisis elemental del *char* obtenido se ha realizado un análisis de los resultados mediante el método ANOVA (analysis of variance) mediante el programa Design Expert. Este método permite conocer si las variables estudiadas y su proporción tienen influencia en las respuestas obtenidas al caracterizar la fracción sólida, determinando si dichas respuestas tienen un comportamiento lineal respecto al grado de mezcla de los componentes, o si por el contrario existen interacciones entre ellos que causan respuestas no lineales . En el Anexo 6 se incluye los resultados proporcionados por el programa.

El objetivo de este análisis ha sido determinar la influencia de dos variables: la concentración de lodos y de cáscara de huevo, calculando en qué medida afecta el grado de mezcla en las respuestas. Las respuestas que han sido medidas son las siguientes: la fracción de sólido obtenida, descartando líquido y gas y el análisis elemental de la fracción sólida.

Al introducir los datos de la fracción sólida obtenida, el análisis ANOVA presenta un ajuste con un modelo lineal. Este modelo es estadísticamente significativo ya que presenta un valor-F muy bajo (<0,0001), indicando que ambos componentes de la mezcla (cáscara y lodo) influyen en la cantidad de sólido obtenida y de forma lineal. El programa presenta un valor no significativo de falta de ajuste ('Lack of fit'), lo que indica que el ajuste del modelo lineal propuesto es adecuado para los datos experimentales obtenidos. Estos datos indican que, respecto a la fracción sólida, con cualquier mezcla en diferentes proporciones se obtendrá un rendimiento a sólido que será la combinación lineal del rendimiento a sólido de la cáscara junto con la suma del rendimiento a sólido del lodo. La gráfica siguiente permite ver dicha distribución lineal.



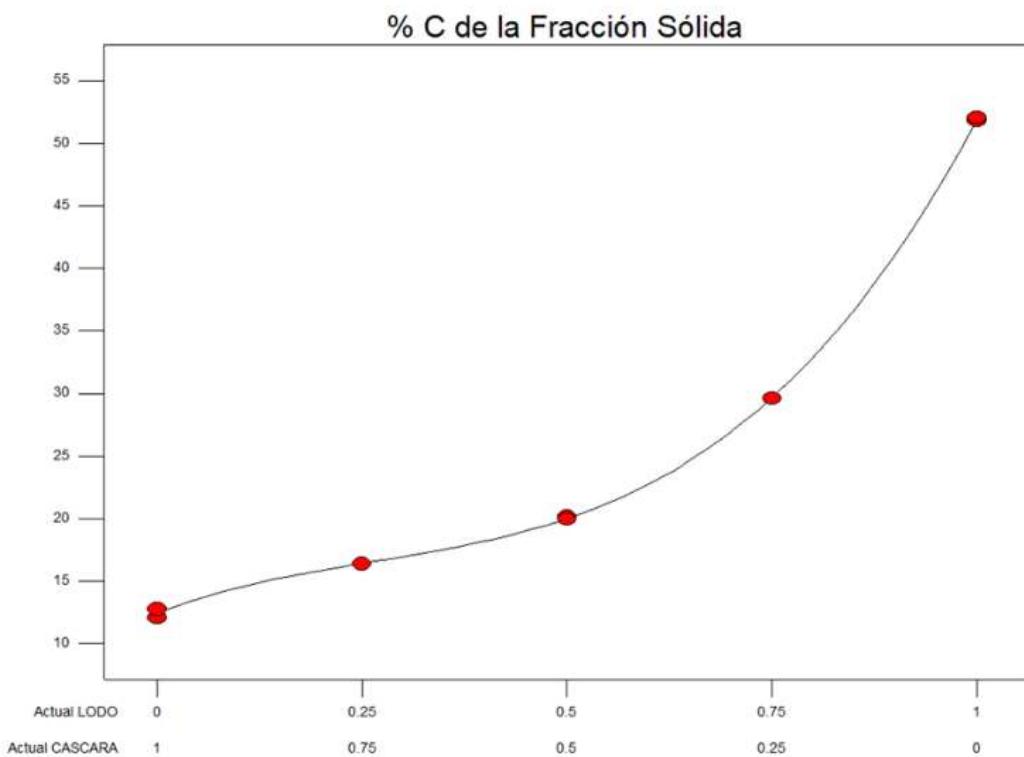
Gráfica 1: Análisis ANOVA del char obtenido

Repetiendo el análisis ANOVA para el análisis elemental se observa que el modelo lineal únicamente no es capaz de explicar los resultados obtenidos. El programa sugiere un modelo cúbico, en el que los siguientes términos influyen en la respuesta obtenida:

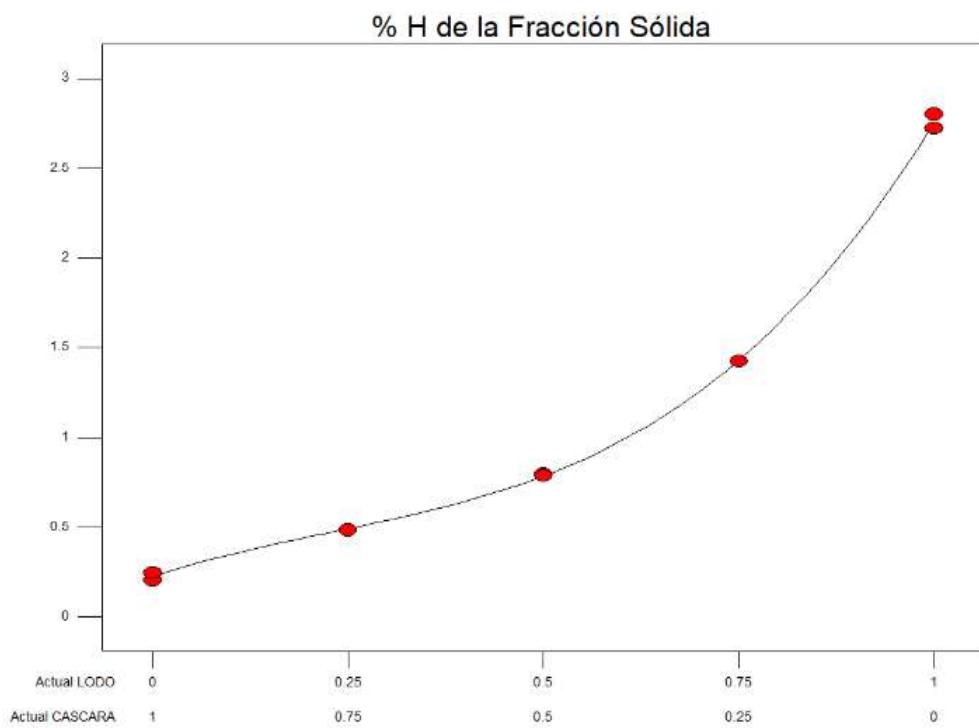
- Modelo lineal
- A * B
- A * B * (A-B)

siendo A y B las dos variables estudiadas (cáscaras y lodos).

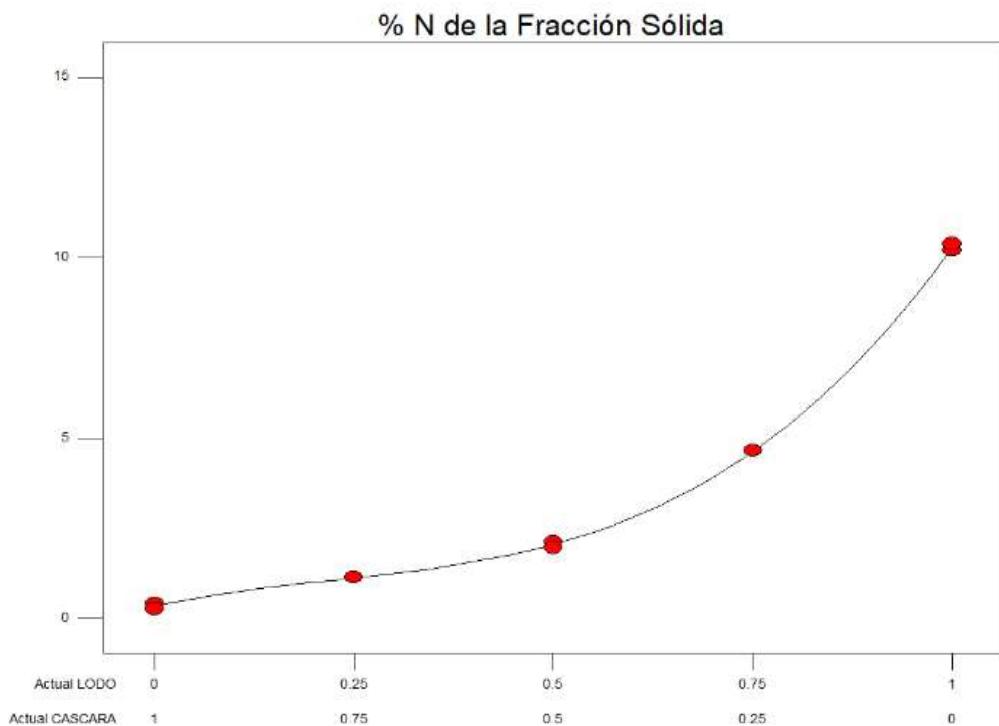
Mediante la representación gráfica se observa la curvatura en el modelo. Es apreciable el hecho de que se obtiene menos carbono del esperable en todas las fracciones de mezcla. Al ser la mayor cantidad de carbono proveniente del lodo permite sugerir que añadir cáscara de huevo a este fomenta la descomposición de materia orgánica del mismo. Esto mismo sucede con la cantidad de hidrógeno y nitrógeno.



Gráfica 2: Distribución ANOVA para el porcentaje de carbono obtenido en el char



Gráfica 3: Distribución ANOVA para el porcentaje de hidrógeno obtenido en el char



Gráfica 4: Distribución ANOVA para el porcentaje de nitrógeno obtenido en el char

3.3.3 Análisis inmediato de la fracción sólida

En la tabla a continuación se puede observar los resultados obtenidos en el análisis inmediato del char en cada uno de los experimentos realizados. Para tratar de obtener la mejor información posible, el análisis del contenido en cenizas se ha realizado conforme a dos normas diferentes, UNE-EN ISO 18122:2016 y UNE 32004:1984 ISO 1171:1981, que corresponden al análisis inmediato de biocombustibles y carbonos, respectivamente. En principio, la norma de biocombustibles sería la que más podría ajustarse a estos residuos; sin embargo, por el alto contenido en carbonato de calcio de las cáscaras de huevo, la determinación de volátiles a 900°C implica que parte de esos carbonatos se descompone, afectando también este hecho al valor de carbono fijo.

En conclusión, las especiales características de las cáscara de huevo en lo que respecta a su contenido inorgánico parece aconsejar determinar las cenizas a 815°C (como se hace para carbonos minerales), aunque probablemente ninguna de las dos normas analíticas se ajusta adecuadamente a este residuo

Tabla 6: Análisis inmediato del char obtenido

	Humedad (% peso)	Cenizas (% peso)		Materia volátil (% peso)	Carbono fijo (% peso)
		550°C	815°C		
CH-0903	1,17	98,09	68,30	13,17	17,36
CH-1603	1,26	96,32	70,20	23,45	5,09
LODOS-0904	9,47	29,90	27,59	19,44	43,2
50CH50L-1304	3,01	85,27	50,14	39,08	7,77
50CH50L- 1604	1,22	83,00	49,47	36,43	12,88
75CH25L – 2004	1,84	92,25	53,69	41,15	3,32
25CH75L - 2204	3,35	70,50	45,02	34,46	17,17
LODOS - 2904	8,08	28,59	23,67	23,24	45,01

El contenido en cenizas es mucho mayor al aumentar la proporción de cáscara de huevo en la mezcla, disminuyendo al aumentar la temperatura. Según esta disminución en el porcentaje, los compuestos orgánicos han sido volatilizados aumentando la concentración de materia inorgánica y de carbono fijo

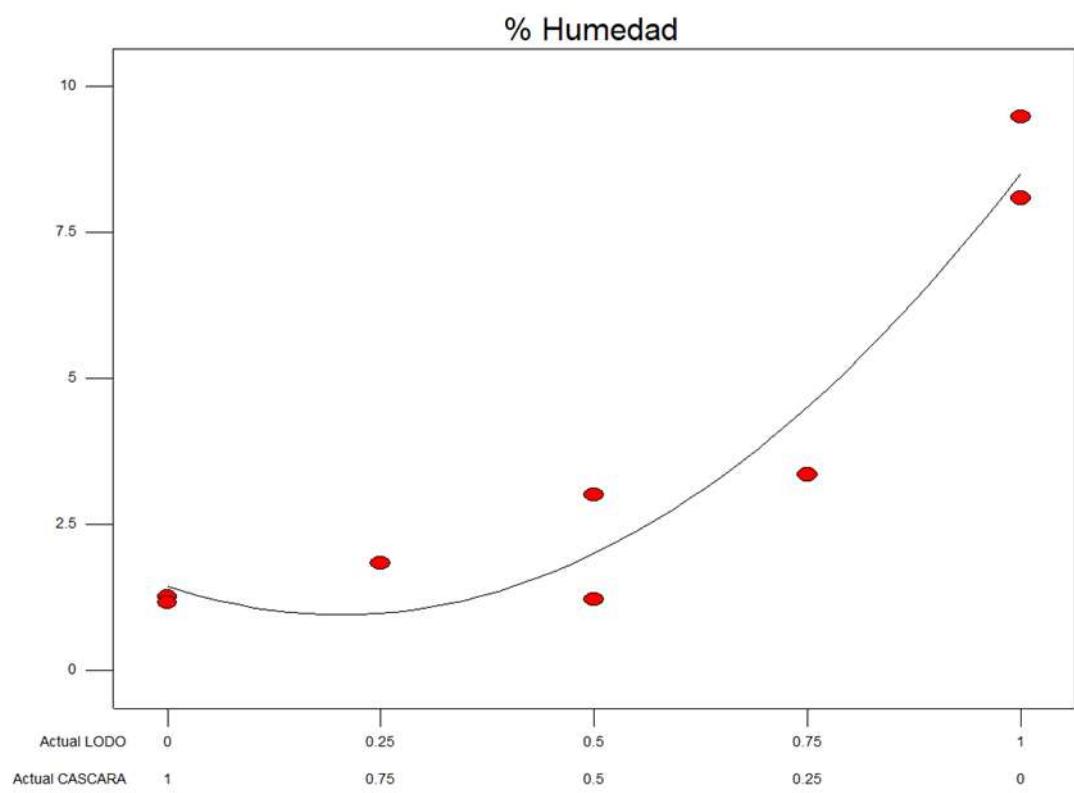
La disminución del porcentaje de humedad en los lodos respecto a la materia prima es notable, así como el del contenido en materia volátil. Esto indica que la mayor parte de materia prima se ha descompuesto en gases, disminuyendo así su tamaño.

Estos resultados han sido completados mediante un análisis ANOVA, siendo los resultados numéricos expuestos en el Anexo 6.

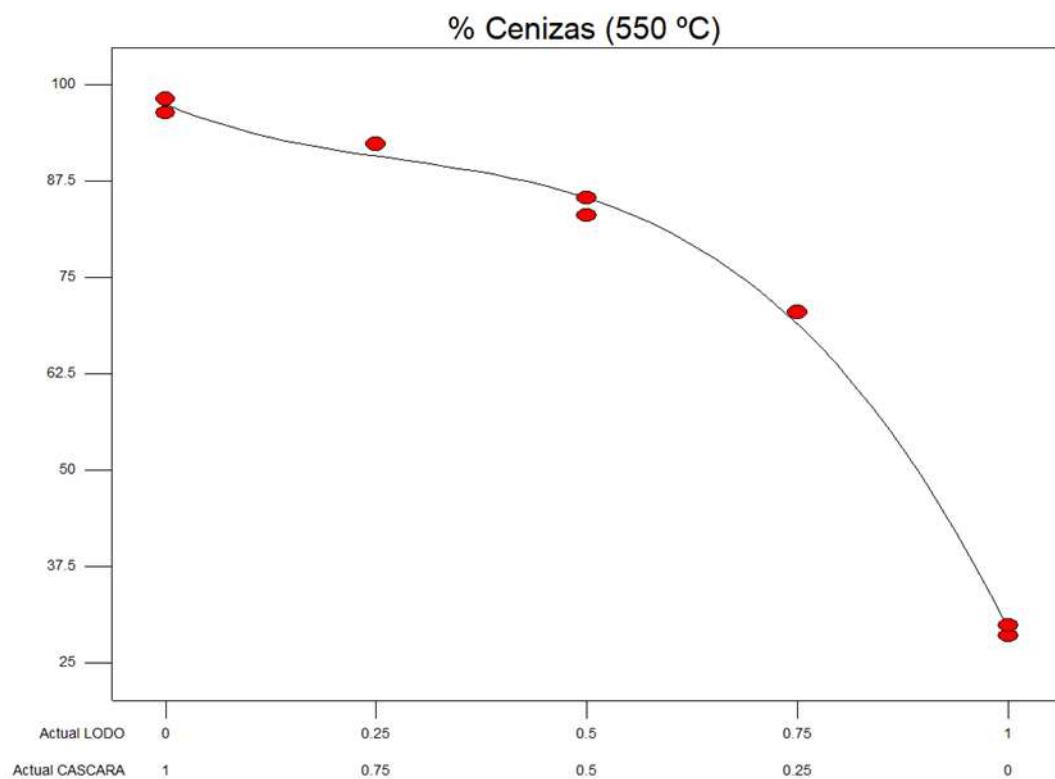
Gráficamente se observa un modelo cúbico, apreciable mediante la curvatura del modelo. Las cenizas calculadas a diferentes temperaturas presentan el mismo comportamiento, lo que complementa que la descomposición del carbonato, confirmándose los resultados obtenidos experimentalmente; aumenta el porcentaje cuanto mayor es la proporción de cáscaras de huevo.

En la Gráfica 7 se puede observar el cambio de curvatura de las cenizas al realizarlas a 815°C. Este cambio se observa en la primera parte de la gráfica, indicando una descomposición de parte del contenido de carbonatos. La parte con la curva descendiente corresponde a los lodos y se mantiene similar al realizar el análisis a 550°C, ya que estos presentan un comportamiento similar a ambas temperaturas.

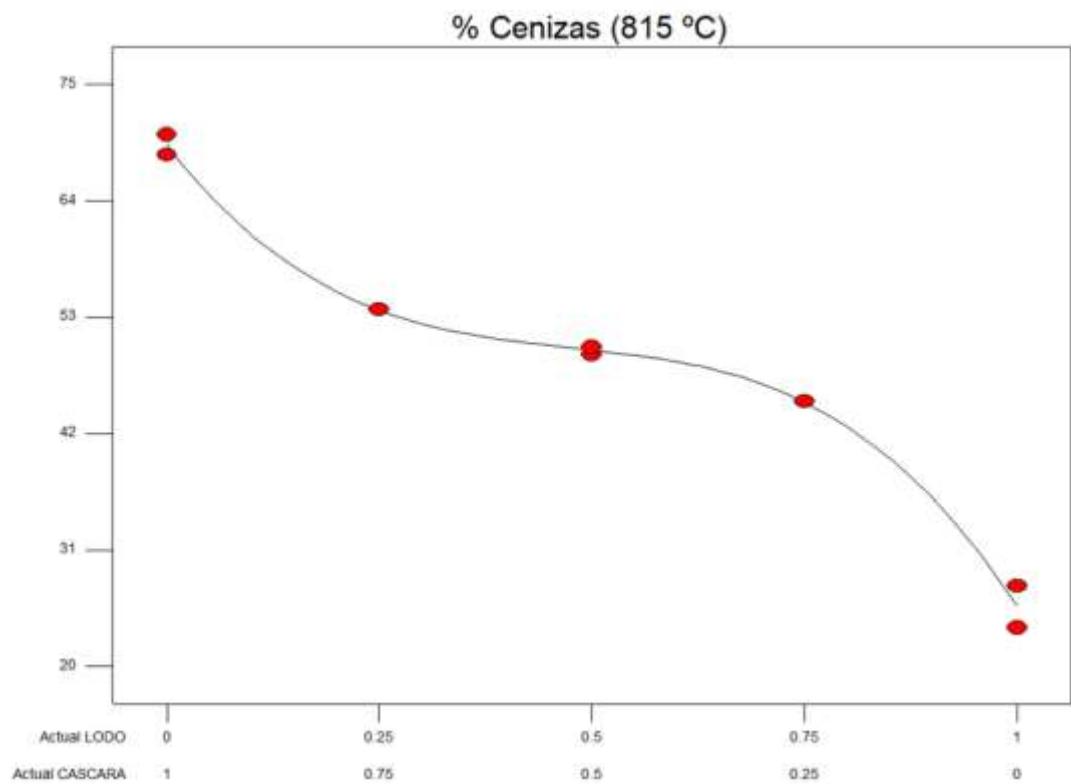
La Gráfica 8 presenta el comportamiento de los volátiles, concordando con lo ya observado en el caso de las cenizas y el análisis elemental: la presencia de ciertas cantidades de cáscara de huevo hace aumentar la materia que se descompone a esas temperaturas.



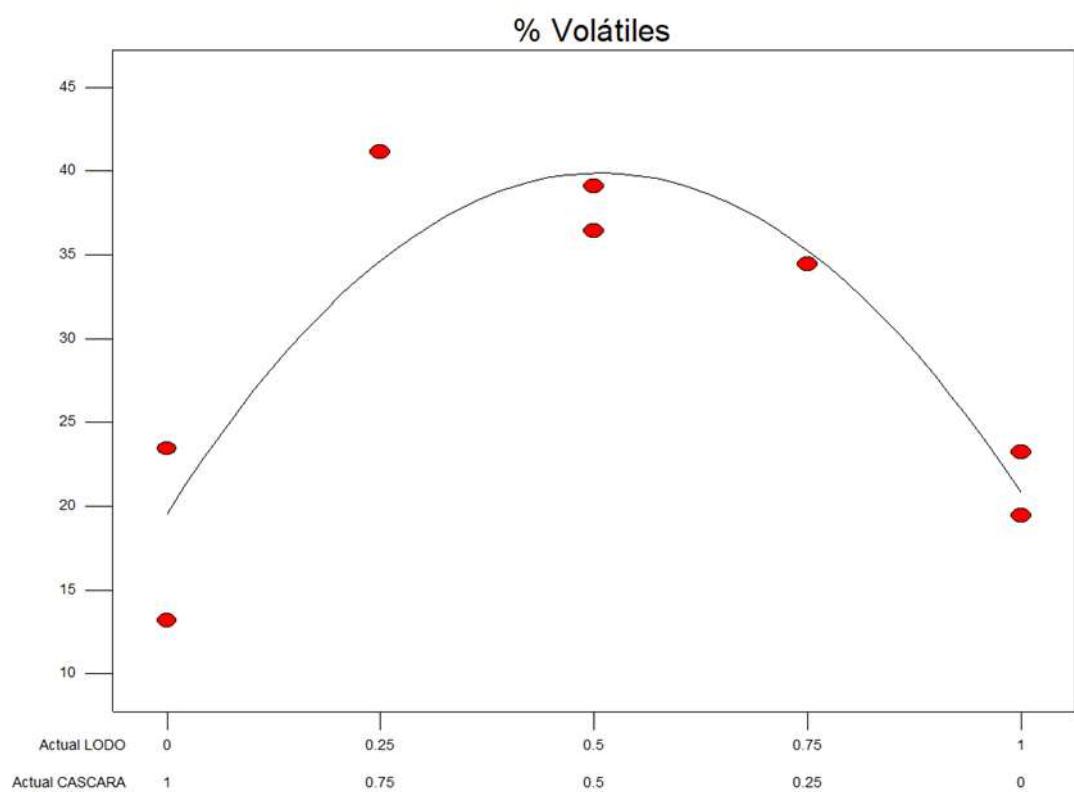
Gráfica 5: Distribución ANOVA para el porcentaje de humedad obtenido en el char



Gráfica 6 : Distribución ANOVA para el porcentaje de cenizas a 550°C obtenido en el char



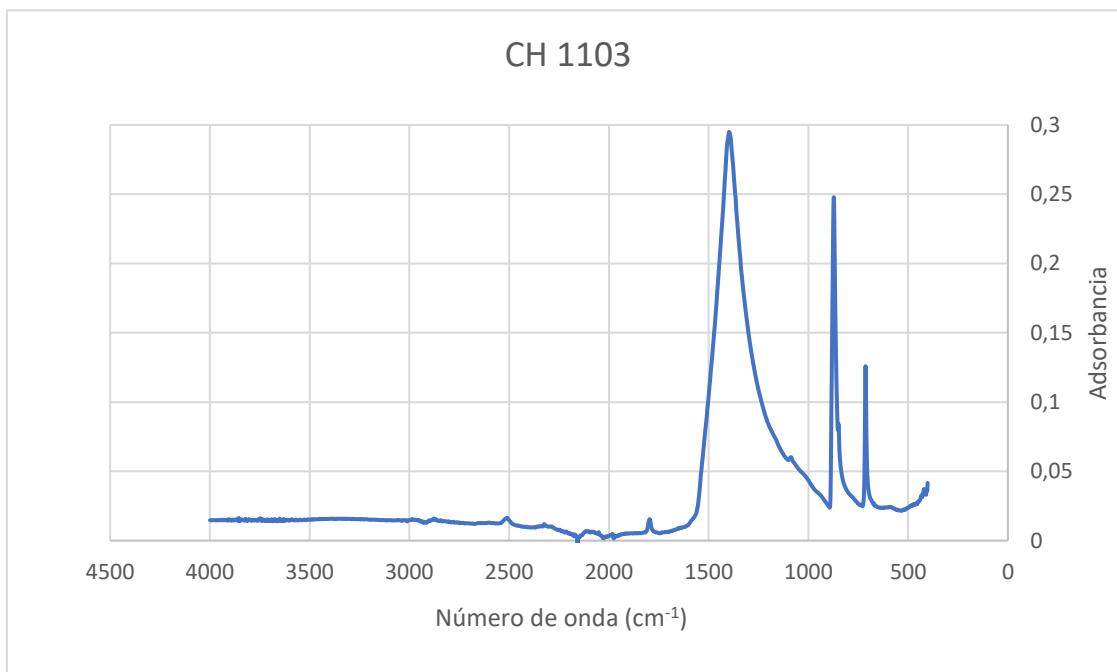
Gráfica 7: Distribución ANOVA para el porcentaje de humedad obtenido en el char



Gráfica 8: Distribución ANOVA para el porcentaje de volátiles obtenido en el char

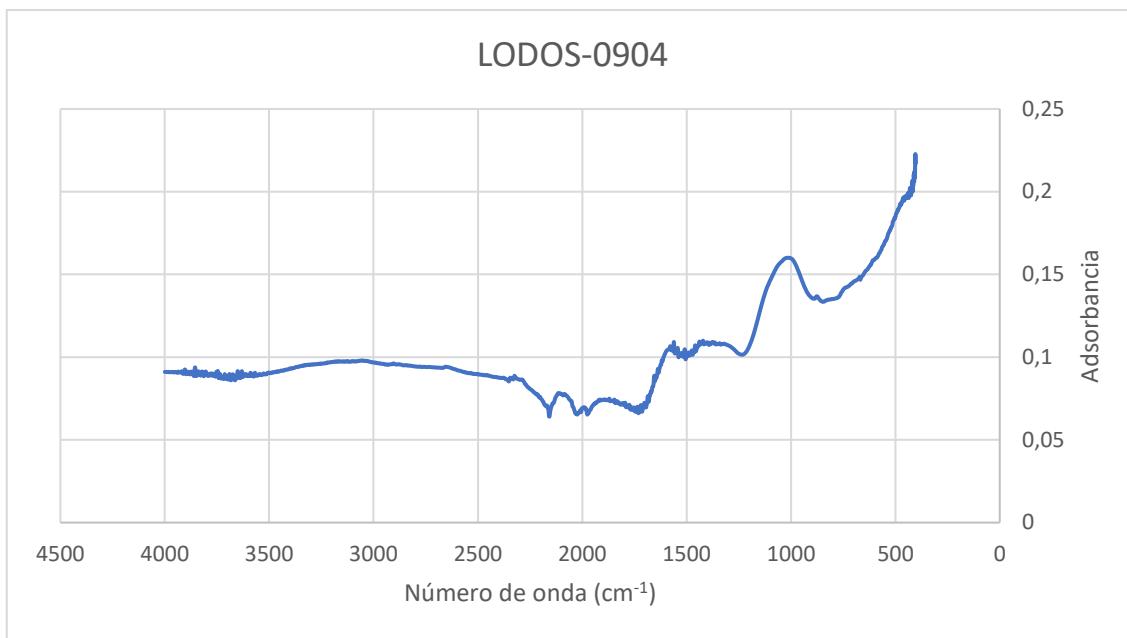
3..3.4 Análisis FTIR (Transformada de Fourier Infrarroja)

Este análisis tiene como objetivo la comparación cualitativa de los grupos funcionales presentes en el char. Este procedimiento se realiza mediante una señal infrarroja que es enviada por el equipo a través de la muestra a analizar. Esta rebota en la superficie de la muestra generando picos diferentes y caracteriza la muestra mediante un espectro de diferentes longitudes de onda. Tras obtener los puntos que conforman las longitudes de onda, se estima una idea de los enlaces según los picos.

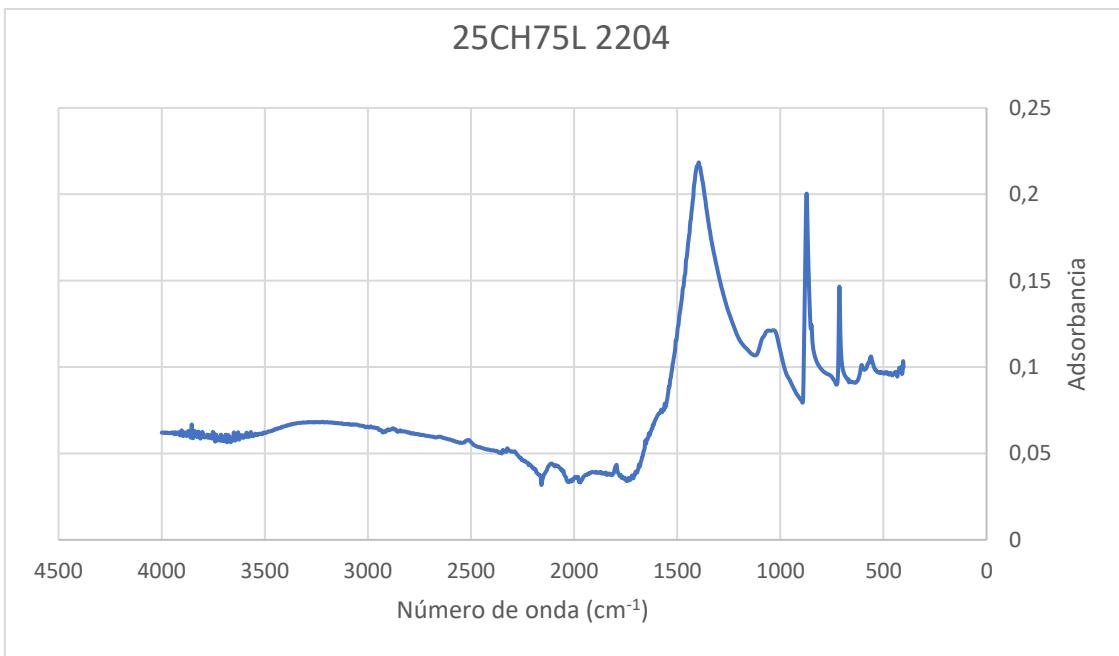


Gráfica 9: Resultado FTIR para el experimento CH - 1103

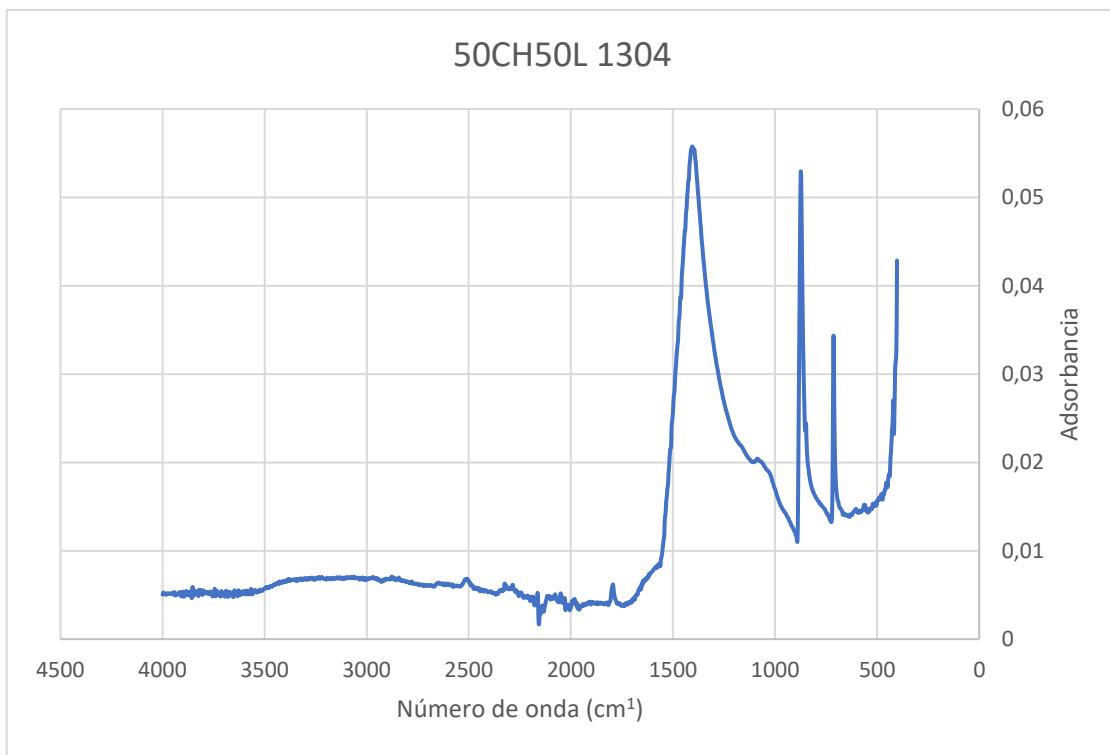
Se observa como la cáscara de huevo presentan tres picos característicos del carbonato, siendo un pico principal en torno a los $1350\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$; correspondiente al carbonato de calcio.



Gráfica 10: Resultado FTIR para el experimento LODOS 0904



Gráfica 11: Resultado FTIR para el experimento 25CH75L -2204



Gráfica 12: Resultado FTIR para el experimento 50CH50L - 1304

Al descomponerse el sólido en la pirólisis del experimento, los grupos funcionales presentes en el sólido disminuyen, por lo que la señal de los componentes orgánicos disminuirá a la vez que aumenta la concentración de inorgánicos de la muestra. Al encontrarnos con unos picos tan marcados podemos concluir que el carbonato presente en las mezclas no se descompone a esa temperatura porque su intensidad no ha bajado.

En la Gráfica 10 se encuentra el resultado FTIR para los lodos. Se puede observar que en 990 existe un grupo característico de C-H, mientras que en torno a 1500 cm⁻¹ el grupo presente es -OH. (Universidad de Granada, s.f.). Este grupo desaparece casi en su totalidad cuando se produce las mezclas, ya que, como se puede observar en las Gráficas 11 y 12 los carbonatos ocultan los demás grupos funcionales.

3.3.5 Análisis BET

Mediante el análisis BET permite determinar el área superficial (superficie específica) de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, normalmente N₂.

Tabla 7: Análisis BET del char obtenido

	Superficie específica (m ² /g)
CH-0903	4,69
CH-1603	3,23
LODOS-0904	4,41
50CH50L-1304	7,18
50CH50L- 1604	4,05
75CH25L – 2004	0,37
25CH75L - 2204	0
LODOS - 2904	2,90

Las bajas superficies específicas nos indican que los sólidos no poseen apenas estructura porosa, por lo que la utilización de estos como material adsorbente en sustitución de otros de bajo coste no es recomendable.

Pese a no ser el único dato a tener en cuenta, su uso como soporte catalítico tampoco es útil, ya que estos deben poseer una alta área superficial y no es el caso.

Estos datos están sujetos a una incertidumbre experimental, que añadido al método de caracterización, se decidió que el análisis ANOVA no fuese realizado en este caso.

3.3.6 Caracterización de la fracción gaseosa

El gas salida del reactor es analizado por un cromatógrafo, permitiendo la detección y cuantificación de diferentes compuestos: H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y H₂S.

Para poder conocer el porcentaje volumétrico más aproximado del gas de salida es necesario normalizar a 100 los datos obtenidos, ya que, por errores de calibración y existencia de gases en menor proporción, la suma total de los gases medidos es menor de este número. En la Tabla 8 se observa dichos porcentajes en todos los ensayos cuando se ha alcanzado el estado estacionario, omitiendo el N₂ ya que actúa como inerte.

Tabla 8: Porcentaje volumétrico obtenido de cada gas cuando se ha alcanzado el estado estacionario

	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S
CH-0903	59,07	0	0	39,47	0,40	1,06	0
CH-1603	38,93	6,67	0	52,77	0,71	0,93	0
LODOS-0904	20,87	26,68	0	21,19	71,30	13,80	0,16
50CH50L-1304	3,61	2,08	0	92,63	0,76	0,99	0,20
50CH50L- 1604	4,48	2,31	0	90,89	0,69	1,24	0,39
75CH25L – 2004	25,99	16,82	0	36,98	11,14	8,97	0,14
25CH75L - 2204	17,79	20,35	0	38,79	12,51	12,33	0,09
LODOS - 2904							

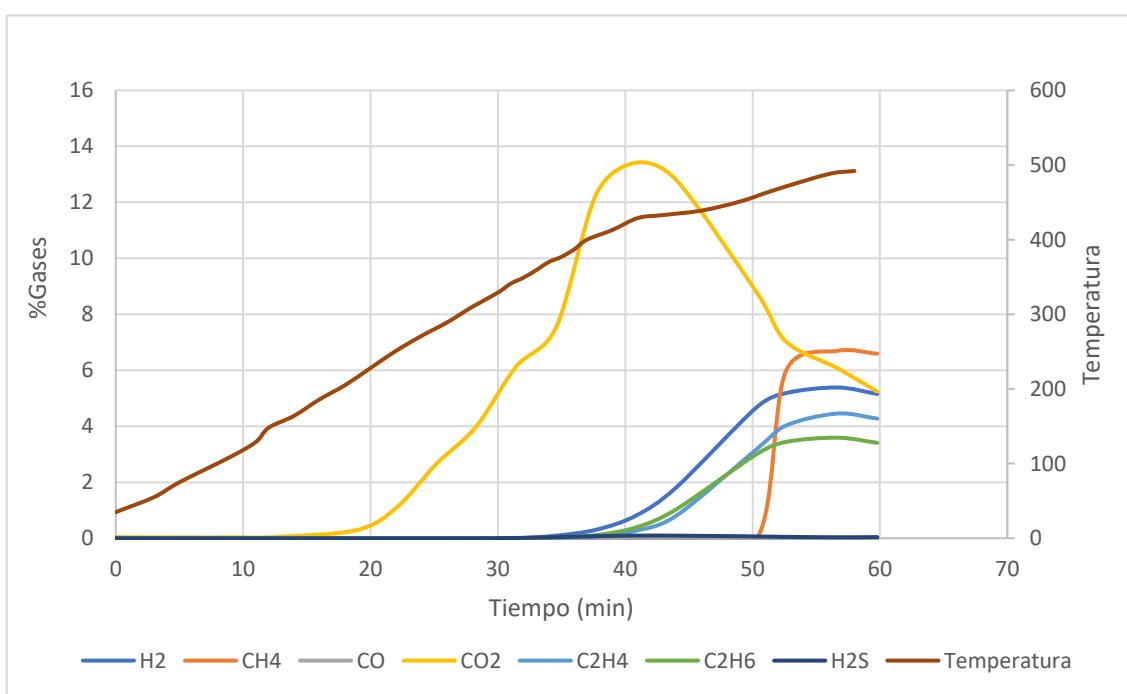
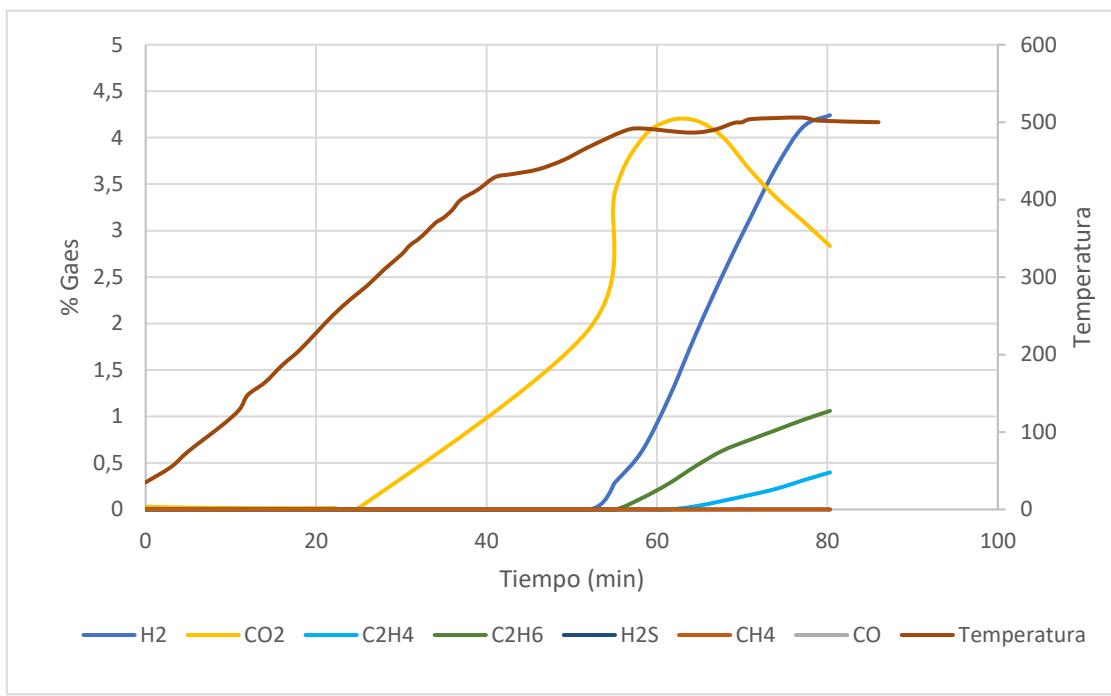
Se puede observar como en el experimento “Lodos-2904” no se pudieron recoger datos debido a un error.

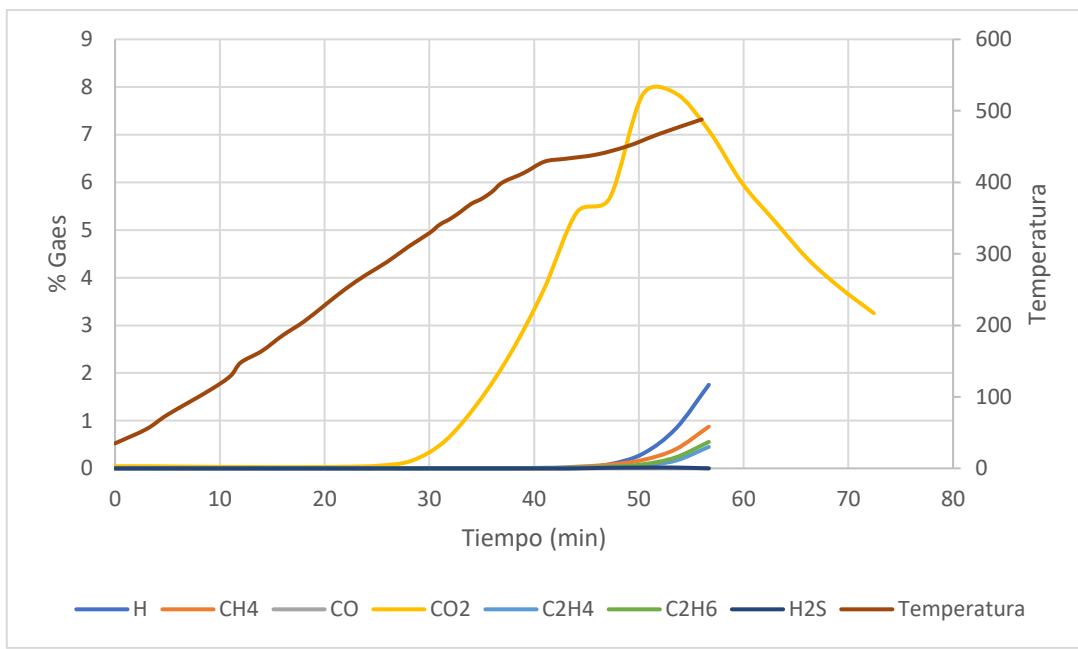
Comparando los porcentajes obtenidos se puede observar como en la mezcla de componentes en la misma proporción, el CO₂ liberado es mucho mayor que en el resto de experimentos.

En las gráficas siguientes se puede apreciar la evolución de los gases generados en el proceso de pirólisis en diferentes proporciones respecto al tiempo. Se observa que el CO₂ comienza a desprenderse a partir del 250°C, alcanzando el pico máximo con una temperatura cercana a los 450°C. Es en ese momento en el que empiezan a generarse los gases minoritarios, como el metano, el hidrógeno y el etano.

Se puede apreciar la ausencia del CO en todo momento. Esto se debe a que pese a que el cromatógrafo fue calibrado de igual manera para el CO que para el resto de experimentos, no se detectó la presencia de este gas durante los experimentos.

Se puede observar mayor generación de metano cuando el componente mayoritario es el lodo, según se puede ver en la Gráfica 14. Es en este experimento en el que se alcanza el porcentaje de dióxido de carbono más alto (hasta el 12,77%). Cabe destacar que al realizar en análisis elemental de la materia prima era este residuo el que presentaba un porcentaje de carbono mayor, lo que favorecería el desprendimiento de dichos gases.





Gráfica 15: Evolución del caudal de gases generados en el experimento 50CH50L - 1304 hasta 500 grados

4. Conclusiones y trabajos futuros

4.1 Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio preliminar de pirólisis de residuos en distintas proporciones de la industria del huevo, particularmente cáscaras de huevo y lodos provenientes del procesamiento de huevos.

La fracción mayoritaria obtenida ha sido sólida, por lo que ha sido caracterizada. La más abundante ha correspondido a la cáscara de huevo, al estar formada principalmente por carbonato de calcio. Los lodos también han proporcionado gran cantidad de sólidos, aunque en menor medida. La fracción líquida ha sido escasa, así como difícil de recuperar, lo que ha impedido su caracterización y cuantificación. La composición gaseosa generada ha sido determinada.

El análisis elemental de la fracción sólida, complementado con el análisis de varianza ANOVA, revelan que no existe un comportamiento lineal en cuanto a la presencia de carbono, hidrógeno y nitrógeno en las mezclas de ambos residuos. Esto parece indicar que la presencia de cáscara de huevo potencia la descomposición térmica de los componentes del lodo. Esto es interesante desde el punto de vista de reducción del volumen de los residuos generados por esta industria, facilitando su manejo y transporte posterior. No fue posible determinar si esta descomposición adicional repercutió en la cantidad de fracción líquida, gaseosa o ambas obtenidas, debido a la dificultad en la determinación de los rendimientos a productos líquido y gas.

El análisis FTIR presenta un carácter cualitativo, no permitiendo extraer conclusiones generales. Sí que es posible constatar la presencia de altas cantidades de carbonatos, principalmente de calcio, como era de esperar.

Al presentar las muestras sólidas una superficie específica por debajo de m^2/g se puede concluir que no sería adecuado el uso de esta fracción sólida para aplicaciones de adsorción y uso como soporte de catalizadores. Los bajos valores obtenidos y la alta incertidumbre no permiten determinar las interacciones de componentes mediante el análisis ANOVA, por lo que para conocerlas sería necesaria una activación física o química.

El análisis de la composición gaseosa generada muestra una presencia de CH_4 e hidrocarburos ligeros en cantidades apreciables, lo que permitiría su combustión, proporcionando energía para llevar a cabo el proceso de pirólisis. En principio, la fracción líquida podría destinarse al mismo proceso.

4.2 Trabajos futuros

Los trabajos futuros para la valorización conjunta de estas mezclas podrían centrarse en el análisis de la fracción líquida y la determinación detallada de los rendimientos a productos.

El char obtenido podría probarse como enmienda para agricultura. La caracterización de los sólidos no permite obtener datos concluyentes sobre otros posibles usos para esta fracción.

5. Bibliografía

1. Fernando Sebastián Nogués, D. G.-G. (2010). *Energía de la biomasa (Volumen I)*. Zaragoza.
2. Hua, G. (2019). Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage.
3. K.C. Das, M. M. (2002). *Effect of Poultry Litter Amendment on Hatchery Waste Composting*. Georgia.
4. Phil Glatz, Z. M. (2011). *Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review*.
5. Puertolas, P. (14 de Enero de 2019). *Heraldo de Aragón*. Obtenido de <https://www.heraldo.es/noticias/aragon/huesca/2019/01/13/la-holandesa-interovo-invierte-mas-tres-millones-ampliar-sus-instalaciones-granen-1287037-2261127.html>
6. Universidad de Granada. (s.f.). Obtenido de <http://www.ugr.es/~quiored/doc/IR.pdf>
7. Web oficial de la Unión Europea. (s.f.). Obtenido de https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es
8. Web oficial de la Unión Europea. (11 de Marzo de 2020). Obtenido de https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_20_420
9. Z.Liu, X. S. (2016). *Characteristics of glycosaminoglycans in chicken eggshells and the influence of disaccharide composition on eggshell properties*.

ANEXO 1: PLANTA PIRÓLISIS.

A continuación, se integran fotografías de la planta de pirólisis explicada con anterioridad.

En primer lugar, se pueden observar en la Figura 2 todos los componentes de la planta de pirólisis montados en serie. En la Figura 3 está presente el reactor en el que se realizaron los experimentos. Este está cubierto con lana de vidrio para la mejor conservación del calor como se explicó en la memoria.



Figura 2: Planta pirólisis



Figura 3: Reactor

En las figuras 4 y 5 se puede observar el condensador y el sistema que se utilizó para la recolección de líquidos. Como antes fue explicado, fue casi imposible recoger cantidad suficiente para analizar, teniendo que utilizar gran cantidad de disolvente. La mayor cantidad fue obtenida con la pirólisis de lodos (la de la imagen, exactamente), pudiéndose observar su escasez.



Figura 5: Condensador tras la realización de un experimento con componente mayoritario de lodos



Figura 5: Recolección de la fracción líquida

ANEXO 2. DISTRIBUCIÓN TAMAÑO PARTÍCULAS.

Previo a iniciar el ensayo de pirólisis la materia prima fue disminuida en tamaño para facilitar su manipulación. Esto se realizó mediante un mortero manual y una serie de tamices en serie de diferentes tamaños, ayudando así a la elección de los tamaños más adecuados. Los tamices utilizados presentaban los siguientes tamaños: 400, 315, 200, 80, 63, 40 μm . El objetivo era obtener la mayor parte de partículas menor de 400 μm , siendo descartadas las mayores de este tamaño.

Al realizarse una primera pasada en las cáscaras de huevo se creyó insuficiente la cantidad obtenida, por lo que se realizó una segunda molida y pasada de las partículas mayores para obtener una cantidad mayor. Esto no fue necesario en el caso de los lodos. Todos los datos quedan recogidos en las siguientes tablas.

Tabla 9: Distribución tamaño cáscaras de huevo

	Peso cáscaras 1a pasada	Pcáscara 2a pasada	PTCÁSCARA
µm	g	g	g
Tapa			
400	693,1	386,7	386,7
315	43,9	95,8	139,7
200	51	51,9	102,9
80	52,7	59,5	112,2
63	11,9	9,2	21,1
40	15,2	70,3	85,5
Parte inferior	14,2	34	34

Tabla 10: Distribución tamaño partículas de lodos

Tamaño tamices	Peso lodos
µm	g
Tapa	
400	59,5
315	23,6
200	37,7
80	32,3
63	9,4
40	0,2
Parte inferior	0,1

Tablas 11 y 12: Porcentaje de distribución de tamaño de partículas

Tamaño partícula (µm)	% Partícula
>400	43,83856706
400 -315	15,83720667
315 - 200	11,66534407
200 - 80	12,7196463
80 - 63	2,392019045
63 - 40	9,692778597
< 40	3,854438272

Tamaño partícula (µm)	% Lodos
>400	36,54791155
400 -315	14,4963145
315 - 200	23,15724816
200 - 80	19,84029484
80 - 63	5,773955774
63 - 40	0,122850123
< 40	0,061425061

Respecto a las cáscaras de huevo ha sido útiles el 56,16%, mientras que respecto a los lodos el porcentaje asciende a 63,45%

ANEXO 3. CALIBRACIÓN CAUDAL DE NITRÓGENO.

Para la calibración de este caudal se utilizará un burbuímetro y un cronómetro como instrumentos principales. El oxígeno será conectado a este burbuímetro y se medirá el tiempo en el que la burbuja llega a los 25 ml, multiplicándose después este número por cuatro y obteniendo por lo tanto el caudal a los 60 min.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

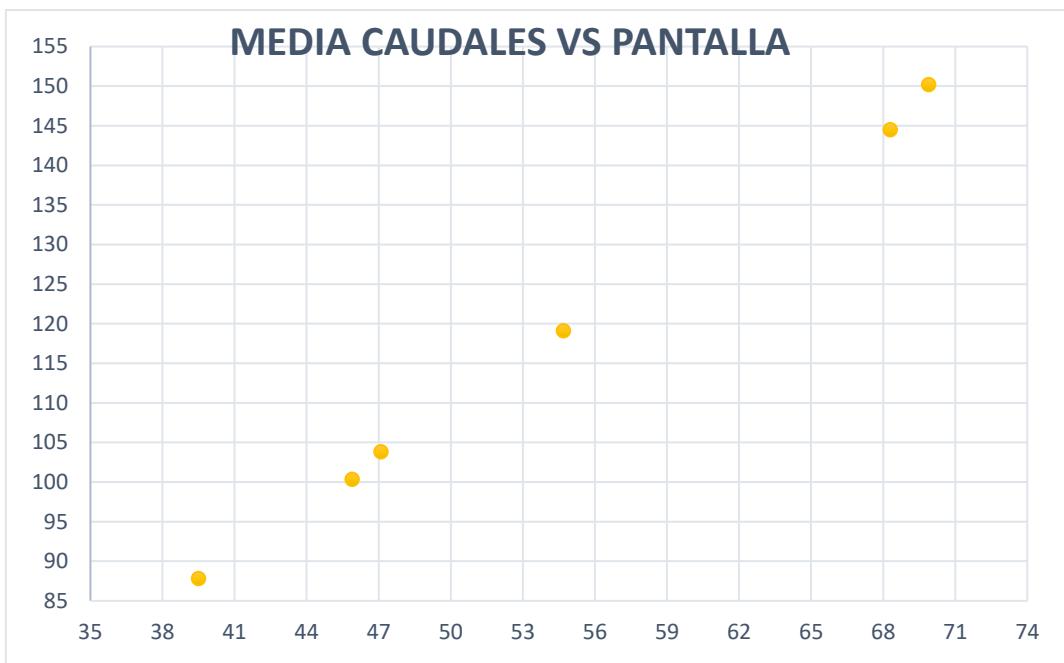
Tabla 13: Calibración de caudal de Nitrógeno

TIEMPO (s)	PANTALLA	RUEDA	Q (ml/min)
10,3	68,3	6. 85	
10,4	68,3		
10,44	68,3		
10,38	68,3		144,508671
10,25	69,9	7.0	
9,65	69,9		
10,04	69,9		
10	69,9		
9,985	69,9		150,225338
12,57	54,7	5.50	
12,51	54,7		
12,69	54,7		
12,59	54,7		119,142176
17,1	39,5	4.0	
17,01	39,5		
17,12	39,5		
17,0766667	39,5		87,8391567
14,36	47,1	4.7	
14,49	47,1		
14,49	47,1		
14,4466667	47,1		103,83018
14,95	45,9	4.6	
14,8	45,9		
15,09	45,9		
14,9466667	45,9		100,356824

En esta tabla se puede observar el tiempo que tarda la burbuja en alcanzar la marca determinada. Este proceso se ha realizado tres veces y posteriormente se ha realizado la media aritmética de cada uno de ellos, calculándose el caudal a través de este dato.

La columna de pantalla y rueda son las dos variables que determinan el caudal, alcanzando con su variación el caudal buscado (100 ml/min).

A continuación se adjunta una tabla que ilustra la dependencia lineal existente:



Gráfica 16: Dependencia del caudal de nitrógeno

En dicha gráfica se observa la dependencia lineal de los caudales de nitrógeno obtenidos cada minuto con los datos de la pantalla, lo que permitió una mejor calibración y aproximación de este.

ANEXO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación, se exponen los resultados obtenidos en los ensayos de pirólisis realizados, descartando el experimento LODOS – 1803, que se descartó como anteriormente ha sido explicado.

La masa final sólida ha sido considerada la obtenida al pesar los residuos de la cesta introducida en el reactor (char). Respecto a la líquida, fue la pesada con el filtro de algodón y el condensador, siendo luego descontada la masa de estos para determinarla. El porcentaje gaseoso es determinado mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{obtenido Gaseoso} = 100 - \% \text{obtenido Sólido} - \% \text{obtenido Líquido}$$

Siendo el % obtenido calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{obtenido sólidos} = \frac{\text{Masa final sólidos}}{\text{Masa inicial}} * 100$$

$$\% \text{obtenido líquidos} = \frac{\text{Masa final líquidos}}{\text{Masa inicial}} * 100$$

Tabla 14 :Resultado experimental CH-0903

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,04	6,61	93,89
Líquidos	-	0,31	4,40
Gases	-	-	1,70

Tabla 15:Resultado experimental CH-1603

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,00	6,49	92,71
Líquidos	-	0,76	10,85
Gases	-	-	-3,57

Tabla 16:Resultado experimental LODOS - 0904

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,03	1,39	19,77
Líquidos	-	2,14	30,44
Gases	-	-	49,78

Tabla 17:Resultado experimental 50CH50L-1304

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,00	4,01	57,28
Líquidos	-	0,68	9,71
Gases	-	-	33,00

Tabla 18: Resultado experimental 50CH50L-1604

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	6,99	3,78	57,28
Líquidos	-	-10,87	-155,507
Gases	-	-	201,43

Tabla 19: Resultado experimental 75CH25L – 2004

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,00	5,18	74,00
Líquidos	-	1,05	15,00
Gases	-	-	11,00

Tabla 20: Resultado experimental 75CH25L – 25CH75L - 2204

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,01	2,35	33,52
Líquidos	-	1,78	25,39
Gases	-	-	41,084

Tabla 21: Resultado experimental 75CH25L – LODOS - 2904

	Masa inicial(g)	Masa final (g)	% obtenido
Sólidos	7,00	1,42	20,28
Líquidos	-	8,11	115,857
Gases	-	-	41,084

ANEXO 5: CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

5.1 Análisis elemental.

En este análisis se determina la fracción de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre con la ayuda de los equipos LECO CHN628 para los tres primeros y LECO TRUMAC para este último. La fracción de oxígeno se calcula como una resta de los anteriores junto con las cenizas. La cantidad de muestra introducida para analizar ha sido entorno a los 215mg.



Figura 6: Equipo LECO CHN628



Figura 7: Balanza

5.2 Análisis del contenido en humedad

Para la realización de este análisis se seguirán las directrices marcadas en la NORMA UNE – EN 14774-2, detalladas a continuación.

- La temperatura de secado ha de ser de 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).
- Necesario realizar un intercambio de aire entre 3 y 5 veces por hora.
- La balanza ha de estar calibrada aproximadamente 0,1g.
- Mínimo 300g

Se comenzará pesando la muestra a analizar, para posteriormente introducirla en un horno con la temperatura adecuada. Se irá sacando de este, introduciéndolo en un desecador y volviendo a introducirlo en el horno en numerosas ocasiones con un intervalo de tiempo de 15 minutos en el desecador y 30 en el horno.

Para el cálculo de la humedad (llamado M_{ad}) se utilizará la siguiente fórmula:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3) + m_4}{(m_2 - m_1) + m_4} \times 100$$

Siendo:

- m₁: masa en gramos en el recipiente vacío.
- m₂: masa del recipiente y la muestra presecado.
- m₃: masa del recipiente y la muestra después del secado.
- m₄: masa de la humedad del embalaje.

5.3 Análisis del contenido en materia volátil

Para la realización de este análisis se seguirán las directrices establecidas en la norma UNE – EN 15402.

Para ello, se utilizará un crisol de sílice fundido con una masa que oscile entre los 10 y los 14g.

Dicho crisol se introducirá en un horno con una temperatura 900($\pm 10^{\circ}\text{C}$), extrayéndolo de allí cada 7 minutos para dejarlo durante unos 15 minutos en el desecador y posteriormente pesar la muestra.

La fórmula con la que se analizará el contenido en materia volátil es la siguiente:

$$\text{Volátiles} = \frac{100 - (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ad}$$

Siendo:

- m₁: masa en gramos en el crisol vacío junto con la tapa.
- m₂: masa del crisol y la muestra antes de ser introducidos en el horno.
- m₃: masa del recipiente y la muestra al salir del horno.
- M_{ad} : fracción másica de humedad.

5.3 Análisis del contenido en cenizas

En el análisis del contenido en cenizas se ha seguido la norma UNE-EN 15403:2011.

Para ello, es necesario un mínimo de dos determinaciones sobre la muestra de ensayo.

La muestra es depositada sobre un plato que es calentado previamente en un horno a 500+10°C durante al menos 60 minutos. Cuando el plato se enfriá, se deja en el desecador para proceder posteriormente a pesar la muestra, colocando aproximadamente 1 gramo de esta. Se pesa el conjunto del plato y muestra para, posteriormente, introducirlo en la estufa previamente calentada con la rutina establecida en la norma.

El plato y la muestra son sacados de la estufa, dejándolos enfriar hasta 10 minutos y siendo introducidos posteriormente en el desecador. En el momento en el que la temperatura ambiente es alcanzada, este plato se saca y se produce a su peso, registrando la masa. Se calcula el contenido en ceniza de la siguiente manera:

$$A_{db} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Siendo:

- m_1 : masa, en gramos, del plato vacío.
- m_2 : masa, en gramos, del plato y la muestra.
- m_3 : masa, en gramos, del plato y la ceniza.
- M_{ad} : fracción másica de humedad.

ANEXO 6: ANÁLISIS ANOVA

La técnica de análisis de varianza (ANOVA) es una herramienta de análisis estadística que se utiliza para comparar las varianzas entre las medias de diferentes grupos, comparando si existe alguna diferencia entre ellas. Para realizar esta comparación se estudia el efecto de uno o más factores (con niveles diferentes) sobre la media de la variable.

Este análisis parte de una hipótesis nula, en la que la media de la variable estudiada es la misma en los diferentes grupos. Esta se contrapone con la hipótesis alternativa, que indica que existe al menos dos medias que difieren entre ellas.

El funcionamiento básico de este análisis consiste en el cálculo de la media de cada uno de los grupos para, a continuación, comparar la varianza de las diferentes medias respecto a la diferencia promedio dentro de los grupos. Según las medias estén más alejadas entre ellas la varianza incrementará y dejará de ser igual a la promedio.

6.1. Análisis elemental

ANOVA realizó un análisis estadístico de las respuestas mediante el programa Design Expert.

Para el análisis elemental, esta fue la tabla introducida en el programa

Std	Run	Block	Component 1 A1200	Component 2 B1200A1200B1200C1200	Response 1 50,00	Response 2 100,00	Response 3 150,00	Response 4 200,00	Response 5 250,00	Response 6 300,00	Response 7 350,00	Response 8 400,00	Response 9 450,00	Response 10 500,00	Response 11 550,00	Response 12 600,00
1	1	Block 1	0,000	1,000	0,00				12,78	0,344	3,272					
2	2	Block 1	0,000	0,000	57,28				99,96	0,7671	1,960					
3	3	Block 1	0,000	0,000	54,98				31,17	0,7940	2,122					
4	4	Block 1	0,000	0,000	19,77				82,00	2,9	10,36					
5	5	Block 1	0,000	0,000	52,71				12,37	0,289	3,429					
6	6	Block 1	0,000	0,000	6,26				99,9	1,427	4,651					
7	7	Block 1	0,000	0,000	74				96,38	0,489	1,167					
8	8	Block 1	0,000	0,000	28,26				91,31	2,721	10,21					

Figura 8: Ajuste de la fracción sólida mediante el método ANOVA.

A continuación, se indica la tabla resultante obtenida por el programa, en el que indica un modelo F significante en la distribución lineal de la fracción sólida.

Response 1 SOLIDO						
ANOVA for Mixture Linear Model						
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	6181.98	1	6181.98	1562.33	< 0.0001	significant
Linear Mixture	6181.98	1	6181.98	1562.33	< 0.0001	
Residual	23.74	6	3.96			
Lack of Fit	17.80	3	5.93	2.99	0.1960	not significant
Pure Error	5.95	3	1.98			
Cor Total	6205.72	7				
The Model F-value of 1562.33 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.						
Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant.						
In this case Linear Mixture Components are significant model terms.						
Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.						
If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.						
The "Lack of Fit F-value" of 2.99 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 19.60% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.						

Figura 9: Respuesta ANOVA para la fracción sólida

La falta de ajuste no significante es buena, ya que se busca que el modelo se ajuste.

Posteriormente, se indica la respuesta del programa para el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Response	5	C (elem)			
ANOVA for Mixture Cubic Model					
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value
Model	1883.54	3	627.85	8349.49	< 0.0001 significant
Linear Mixture	1629.44	1	1629.44	21669.30	< 0.0001
AB	235.25	1	235.25	3128.50	< 0.0001
AB(A-B)	18.85	1	18.85	250.68	< 0.0001
Residual	0.30	4	0.075		
Lack of Fit	0.014	1	0.014	0.15	0.7243 not significant
Pure Error	0.29	3	0.095		
Cor Total	1883.85	7			

The Model F-value of 8349.49 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant.

In this case Linear Mixture Components, AB, AB(A-B) are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 0.15 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 72.43% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Figura 10: Respuesta ANOVA para el contenido en Carbono

.El análisis nos muestra un modelo cúbico con una falta de ajuste ('lack of fit') de 0,15, indicando su irrelevancia

Response	6	H (elem)			
ANOVA for Mixture Cubic Model					
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value
Model	7.67	3	2.56	2503.91	< 0.0001
Linear Mixture	6.82	1	6.82	6685.74	< 0.0001
AB	0.79	1	0.79	778.86	< 0.0001
AB(A-B)	0.048	1	0.048	47.13	0.0024
Residual	4.083E-003	4	1.021E-003		
Lack of Fit	1.736E-004	1	1.736E-004	0.13	0.7393
Pure Error	3.909E-003	3	1.303E-003		
Cor Total	7.67	7			

The Model F-value of 2503.91 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant.

In this case Linear Mixture Components, AB, AB(A-B) are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 0.13 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 73.93% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Figura 11: Respuesta ANOVA para el contenido en hidrógeno

Response 7 N (elem)

ANOVA for Mixture Cubic Model

*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of		Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
	Squares	df				
Model	122.04	3	40.68	3975.50	< 0.0001	significant
Linear Mixture	104.08	1	104.08	10171.78	< 0.0001	
AB	17.00	1	17.00	1661.05	< 0.0001	
AB(A-B)	0.96	1	0.96	93.67	0.0006	
Residual	0.041	4	0.010			
Lack of Fit	1.672E-003	1	1.672E-003	0.13	0.7444	not significant
Pure Error	0.039	3	0.013			
Cor Total	122.08	7				

The Model F-value of 3975.50 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant.

In this case Linear Mixture Components, AB, AB(A-B) are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 0.13 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 74.44% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Figura 12: Respuesta ANOVA para el contenido en nitrógeno

6.2. Análisis inmediato

Response	6	Humedad				
ANOVA for Mixture Quadratic Model						
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	70.10	2	35.05	35.51	0.0011	significant
Linear Mixture	56.00	1	56.00	56.75	0.0007	
AB	14.10	1	14.10	14.28	0.0129	
Residual	4.93	5	0.99			
Lack of Fit	2.36	2	1.18	1.38	0.3763	not significant
Pure Error	2.57	3	0.86			
Cor Total	75.04	7				
The Model F-value of 35.51 implies the model is significant. There is only a 0.11% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.						
Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant.						
In this case Linear Mixture Components, AB are significant model terms.						
Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.						
If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.						
The "Lack of Fit F-value" of 1.38 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 37.63% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.						

Figura 13: Respuesta ANOVA para el contenido en humedad

Response	7	Cenizas 550°C				
ANOVA for Mixture Cubic Model						
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	5617.91	3	1872.64	592.54	< 0.0001	significant
Linear Mixture	4788.62	1	4788.62	1515.21	< 0.0001	
AB	762.82	1	762.82	241.37	0.0001	
AB(A-B)	66.48	1	66.48	21.03	0.0101	
Residual	12.64	4	3.16			
Lack of Fit	7.64	1	7.64	4.58	0.1217	not significant
Pure Error	5.00	3	1.67			
Cor Total	5630.55	7				
The Model F-value of 592.54 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.						
Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant.						
In this case Linear Mixture Components, AB, AB(A-B) are significant model terms.						
Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.						
If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.						
The "Lack of Fit F-value" of 4.58 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 12.17% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.						

Figura 14: Respuesta ANOVA para el contenido en cenizas a 550°C

Response		8	Cenizas 815 °C																																																								
ANOVA for Mixture Cubic Model																																																											
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***																																																											
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]																																																											
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Source</th> <th>Sum of Squares</th> <th>df</th> <th>Mean Square</th> <th>F Value</th> <th>p-value</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Model</td> <td>1949.63</td> <td>3</td> <td>649.88</td> <td>288.95</td> <td>< 0.0001</td> </tr> <tr> <td>Linear Mixture</td> <td>1863.55</td> <td>1</td> <td>1863.55</td> <td>765.50</td> <td>< 0.0001</td> </tr> <tr> <td>AB</td> <td>9.34</td> <td>1</td> <td>9.34</td> <td>3.84</td> <td>0.1218</td> </tr> <tr> <td>AB(A-B)</td> <td>76.74</td> <td>1</td> <td>76.74</td> <td>31.52</td> <td>0.0049</td> </tr> <tr> <td>Residual</td> <td>9.74</td> <td>4</td> <td>2.43</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lack of Fit</td> <td>0.025</td> <td>1</td> <td>0.025</td> <td>7.733E-003</td> <td>0.9355</td> </tr> <tr> <td>Pure Error</td> <td>9.71</td> <td>3</td> <td>3.24</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Cor Total</td> <td>1959.38</td> <td>7</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Model	1949.63	3	649.88	288.95	< 0.0001	Linear Mixture	1863.55	1	1863.55	765.50	< 0.0001	AB	9.34	1	9.34	3.84	0.1218	AB(A-B)	76.74	1	76.74	31.52	0.0049	Residual	9.74	4	2.43			Lack of Fit	0.025	1	0.025	7.733E-003	0.9355	Pure Error	9.71	3	3.24			Cor Total	1959.38	7			
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value																																																						
Model	1949.63	3	649.88	288.95	< 0.0001																																																						
Linear Mixture	1863.55	1	1863.55	765.50	< 0.0001																																																						
AB	9.34	1	9.34	3.84	0.1218																																																						
AB(A-B)	76.74	1	76.74	31.52	0.0049																																																						
Residual	9.74	4	2.43																																																								
Lack of Fit	0.025	1	0.025	7.733E-003	0.9355																																																						
Pure Error	9.71	3	3.24																																																								
Cor Total	1959.38	7																																																									
<p>The Model F-value of 288.95 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.</p> <p>Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant. In this case Linear Mixture Components, AB(A-B) are significant model terms.</p> <p>Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.</p> <p>If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.</p> <p>The "Lack of Fit F-value" of 0.01 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 93.55% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.</p>																																																											

Figura 15: Respuesta ANOVA para el contenido en cenizas a 815°C

Response	9	Volátiles								
ANOVA for Mixture Quadratic Model										
*** Mixture Component Coding is L_Pseudo. ***										
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]										
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	F	p-value				
Model	620.62	2	310.31	13.01	0.0104	significant				
Linear Mixture	1.64	1	1.64	0.069	0.8037					
AB	618.99	1	618.99	25.95	0.0038					
Residual	119.27	5	23.85							
Lack of Fit	55.70	2	27.85	1.31	0.3891	not significant				
Pure Error	63.57	3	21.19							
Cor Total	739.90	7								
 The Model F-value of 13.01 implies the model is significant. There is only a 1.04% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.										
 Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant. In this case AB are significant model terms.										
Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.										
 The "Lack of Fit F-value" of 1.31 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 38.91% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.										

Figura 16: Respuesta ANOVA para el contenido en volátiles

