



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Efecto de la fracción inorgánica del purín en la capacidad adsorbente de CO<sub>2</sub> del char de pirólisis

Effect of manure inorganic fraction on CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the pyrolysis char

Autor

Andrés Vicente Oliete

Directoras

María África Navarro Gil  
Gloria Gea Galindo

Grado en Ingeniería Química  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Junio 2022



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./Dña. Andrés Vicente Oliete ,

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

Grado en Ingeniería Química (Título del Trabajo)

Efecto de la fracción inorgánica del purín en la capacidad adsorbente de CO<sub>2</sub> del char de pirólisis

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

Zaragoza, 21 de junio de 2022

Fdo: Andrés Vicente Oliete



## **Agradecimientos**

*A mis directoras por su gran ayuda en la realización de este TFG. A Gloria por ser un ejemplo de trabajo y dedicación, por tu disponibilidad los 7 días de la semana y ser una guía gracias a tus conocimientos y experiencia, especialmente en los momentos más difíciles del TFG. A África por tu apoyo y compañía en tantas horas de trabajo de laboratorio y tu disponibilidad continua para solucionar cualquier problema que me haya surgido en este TFG.*

*A todo el grupo del GPT que me ha acogido estos meses en los laboratorios, en especial a Noemí y a Olga por su ayuda en el trabajo de laboratorio, realización de experimentos y análisis de resultados.*

*A mi familia, pareja y amigos, en especial a mi madre, que siempre está para ayudarme en cualquier momento.*

*Al proyecto PID2019-107200RB-I00 “Mejoras en el aprovechamiento energético de residuos biomásicos en zonas de ganadería intensiva: hacia una economía circular” financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación que ha permitido la realización de este TFG.*

## RESUMEN

En la ganadería y agricultura se generan importantes cantidades de residuos (entre los que destacan los purines) que pueden tener un gran impacto ambiental si no se gestionan correctamente. La principal valorización de estos residuos es su utilización como fertilizante. Sin embargo, en ciertas zonas, el suelo no tiene suficiente capacidad para asimilar estos residuos y su aplicación supone un problema medioambiental. Una de las alternativas para su gestión es su valorización energética mediante digestión anaerobia para la producción de biogás.

El biogás producido contiene compuestos indeseados, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  entre otros, que deben ser retirados antes de su uso como combustible. La adsorción sobre carbón activo aparece como una de las tecnologías más apropiadas para la limpieza del biogás, pero eleva los costes del proceso de digestión dificultando su implementación en zonas agro-ganaderas. En el proyecto en el que se engloba este Trabajo Fin de Grado (TFG) se propone evaluar la integración de la digestión con una etapa termoquímica de pirólisis, en la que se procese el digestato para su transformación en un sólido adsorbente de bajo coste (*char*) que se podrá utilizar como adsorbente de  $\text{CO}_2$ .

Debido a la importancia del efecto de la composición del purín en las propiedades adsorbentes del *char*, en este TFG se ha estudiado el efecto de la fracción inorgánica contenida en el purín sobre su comportamiento termoquímico y sobre la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  del *char* obtenido. Para ello, se ha realizado la co-pirólisis en un reactor de lecho fijo a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{CaCO}_3$ , como representante de la fracción inorgánica, con los componentes orgánicos mayoritarios del purín (celulosa, lignina y soja). Se han estudiado los rendimientos a productos y la composición del gas obtenido, así como su poder calorífico. Se ha caracterizado el *char* obtenido mediante análisis elemental, espectroscopía FTIR para identificar los grupos funcionales en su superficie y mediante adsorción de  $\text{N}_2$  para determinar sus propiedades texturales.

Una vez preparado el *char*, se han obtenido las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  para estos sólidos. En este estudio, se han utilizado dos métodos experimentales (termobalanza y lecho fijo). Las isotermas obtenidas se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Con el fin de determinar posibles efectos de interacción entre la fracción inorgánica y los componentes orgánicos del purín, los resultados experimentales obtenidos, tanto en la pirólisis como en la etapa de adsorción, se han comparado con los de los componentes puros.

Se ha concluido que el  $\text{CaCO}_3$  tiene un efecto sinérgico, tanto en la producción de  $\text{CO}_2$  durante la etapa de pirólisis como en la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , especialmente para la fracción de lignina y soja. Sin embargo, en residuos con elevado contenido en fracción inorgánica, como es el caso del purín, el efecto diluyente del  $\text{CaCO}_3$  en las mezclas es más influyente que este efecto sinérgico.

## Índice

1	Introducción .....	1
1.1	Antecedentes .....	1
1.1.1	Contextualización y problemática.....	1
1.1.2	Pirólisis .....	2
1.1.3	Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	4
1.2	Objetivos .....	6
2	Materiales y métodos experimentales.....	7
2.1	Materias primas .....	7
2.2	Mezclas.....	7
2.3	Método experimental de la pirólisis .....	8
2.4	Caracterización de productos .....	9
2.4.1	Distribución de productos.....	9
2.4.2	Caracterización del <i>char</i> .....	10
2.4.3	Caracterización del gas.....	10
2.5	Método experimental de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	10
2.5.1	Sistema lecho fijo .....	10
2.5.2	Sistema termogravimétrico (TGA).....	13
2.5.3	Ajuste de las isothermas de adsorción.....	14
3	Resultados .....	15
3.1	Distribución de productos en la pirólisis.....	15
3.2	Caracterización del producto gaseoso en la pirólisis .....	17
3.3	Caracterización del producto sólido en la pirólisis.....	21
3.3.1	Análisis elemental .....	21
3.3.2	FTIR.....	23
3.3.3	Superficie específica.....	23
3.4	Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	26
3.4.1	Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	26
3.4.2	Análisis del mecanismo de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	29
4	Conclusiones y trabajos futuros .....	31
5	Referencias.....	32

## Índice de Tablas

Tabla 1. Capacidades de adsorción de CO <sub>2</sub> (100 % vol.) de los chares obtenidos en pirólisis para distintas biomásas. ....	5
Tabla 2. Composición del digestato de purín de vaca [22]. ....	7
Tabla 3. Análisis elemental de las materias primas utilizadas [22][25]. ....	7
Tabla 4. Porcentajes de los componentes (% en peso) y densidades de las mezclas. ....	8
Tabla 5. Porcentajes y caudales de los gases para cada ciclo. ....	12
Tabla 6. Rendimientos a productos de la pirólisis a 550 °C de las mezclas. ....	15
Tabla 7. Rendimientos a productos de la pirólisis de los componentes puros y del purín a 550 °C. ....	15
Tabla 8. Aumento del rendimiento a gas por efecto de la interacción para la pirólisis de cada mezcla. ....	17
Tabla 9. Rendimiento para los gases mayoritarios generados en la pirólisis a 550 °C de los componentes puros. ....	18
Tabla 10. Porcentaje de aumento del rendimiento a CO <sub>2</sub> entre los datos obtenidos de la pirólisis de las mezclas y los valores calculados a partir de la pirólisis de los componentes puros. ....	20
Tabla 11. PCI (kJ/g gas) de los gases generados en la pirólisis de las distintas mezclas experimentales y del calculado a partir de los componentes puros. ....	20
Tabla 12. Valores calculados de la composición teórica del char para cada mezcla. ....	21
Tabla 13. Análisis elemental del char obtenido en pirólisis. ....	22
Tabla 14. Análisis elemental teórico de los chares procedentes de las mezclas. ....	22
Tabla 15. Datos obtenidos en el análisis de la superficie específica de los chares y los calculados teóricamente a partir de los componentes puros. ....	25
Tabla 16. Valores de superficie específica para distintos chares obtenidos por pirólisis a las temperaturas indicadas. ....	25
Tabla 17. Capacidades de adsorción de CO <sub>2</sub> a 25 °C de los chares por lecho fijo (80 %CO <sub>2</sub> *60 %CO <sub>2</sub> ) y por TGA (83,3 %CO <sub>2</sub> ); capacidad de adsorción teórico TGA y el % de aumento de la capacidad de adsorción respecto del calculado.....	27

## Índice de Gráficas

Gráfica 1. Ciclo de adsorción para un 10 % de CO <sub>2</sub> sobre el char obtenido de la pirólisis de la mezcla LigCaCO <sub>3</sub> .....	12
Gráfica 2. Evolución del peso del char (línea naranja) y la presión parcial de CO <sub>2</sub> (línea azul) con el tiempo para el char de la mezcla LigCaCO <sub>3</sub> .....	13
Gráfica 3. Valores experimentales y calculados (teóricos) de la distribución de productos de pirólisis de las mezclas. ....	16
Gráfica 4. Evolución de los gases obtenidos en la pirólisis para CelCaCO <sub>3</sub> y Celulosa pura con el tiempo del ensayo y la temperatura del reactor. ....	18
Gráfica 5. Rendimiento a gases obtenidos experimentalmente y calculados (teóricos) a partir de los componentes puros.....	19
Gráfica 6. Rendimientos a gases en base libre de cenizas para MezclaPurín y purín real.....	20
Gráfica 7. FTIR de los chares obtenidos en la pirólisis. ....	23
Gráfica 8. Volumen adsorbido (línea continua) y desorbido (línea discontinua) de N <sub>2</sub> para los componentes puros y las mezclas.....	24
Gráfica 9. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> con lecho fijo de los chares de pirólisis tanto para mezclas como para componentes puros y de los calculados a partir de los componentes puros. ....	26
Gráfica 10. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> con TGA para los chares obtenidos a partir de las distintas mezclas y para los calculados a partir de los componentes puros.....	28
Gráfica 11. Isoterma ajustada a Langmuir y Freundlich para el Ciclo 1 en TGA de la mezcla CelCaCO <sub>3</sub> .....	29

## Índice de Figuras

Figura 1. Sistema integrado de valorización de residuos de biomasa producidos en el interior o en las inmediaciones de instalaciones ganaderas intensivas [2]. ....	2
Figura 2. Esquema del sistema experimental de pirólisis [26].....	8
Figura 3. Esquema experimental de adsorción de CO <sub>2</sub> en lecho fijo con espectrómetro de masas [22]. ....	11





# 1 Introducción

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) titulado “Efecto de la fracción inorgánica del purín en la capacidad adsorbente de CO<sub>2</sub> del *char* de pirólisis” se ha realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y está enmarcado en el proyecto PID2019-107200RB-I00 “Mejoras en el aprovechamiento energético de residuos biomásicos en zonas de ganadería intensiva: hacia una economía circular” financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Dicho proyecto de investigación está centrado en la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste (*char*) a partir de la pirólisis de residuos ganaderos, como el purín, para reducir el contenido de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en biogases. Este TFG se enmarca en el paquete de trabajo del proyecto, que tiene como objetivo el análisis del efecto de la composición del purín sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del *char*, concretamente sobre el efecto de la fracción inorgánica del purín.

## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Contextualización y problemática

En la actualidad, la ganadería intensiva es la responsable de una gran parte de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero. En España un 14 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> proceden de la agricultura y la ganadería [1]. El sector agroganadero produce además una gran cantidad de residuos de biomasa (estiércol sólido y líquido, restos de cosechas y podas asociadas a la ganadería, subproductos animales no destinados al consumo humano). El principal residuo de este sector son los purines de origen animal que, tradicionalmente, se utilizan como fertilizantes en el sector agrícola. Este tipo de valorización de residuo en zonas con insuficientes terrenos de uso agrícola eleva excesivamente el contenido en nutrientes del suelo, pudiendo causar eutrofización y contaminando aguas subterráneas y superficiales, así como el suelo. Debido a ello, es necesario buscar alternativas para la gestión de estos residuos [2].

Una de las opciones para la valorización energética de los purines es la digestión anaerobia que permite la obtención de biogás. El biogás se produce en ausencia de oxígeno mediante la acción de microorganismos que degradan la materia orgánica produciendo principalmente CH<sub>4</sub> (35-70 %) y CO<sub>2</sub> (15-45 %) con una proporción menor de gases como H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S [3], [4].

Para la utilización de este biogás como combustible se requiere eliminar su contenido en H<sub>2</sub>S y reducir su contenido en CO<sub>2</sub>. Un alto porcentaje de CO<sub>2</sub> disminuye el poder calorífico del biogás, mientras que el H<sub>2</sub>S produce problemas de corrosión y contamina el medio ambiente [5]. Uno de los métodos más utilizados para esta limpieza es la adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, el alto coste de este adsorbente encarece el proceso haciendo muy difícil la implementación de la digestión anaerobia en zonas ganaderas. Debido a esta problemática es necesario buscar adsorbentes de bajo coste que posibiliten este proceso de limpieza [6].

En esta búsqueda de nuevos adsorbentes destaca el *biochar*, un adsorbente obtenido a partir de la conversión termoquímica de la biomasa [6]. En este TFG, siguiendo una de las líneas de investigación del GPT, se busca la implementación de una etapa de pirólisis posterior a la digestión anaerobia con la que se pueda obtener *biochar* de digestato de purín para la limpieza

del biogás, que también podría ser utilizado como fertilizante en suelos agrícolas [2]. En la Figura 1 se presenta el esquema propuesto para el tratamiento de los residuos de áreas de ganadería intensiva.

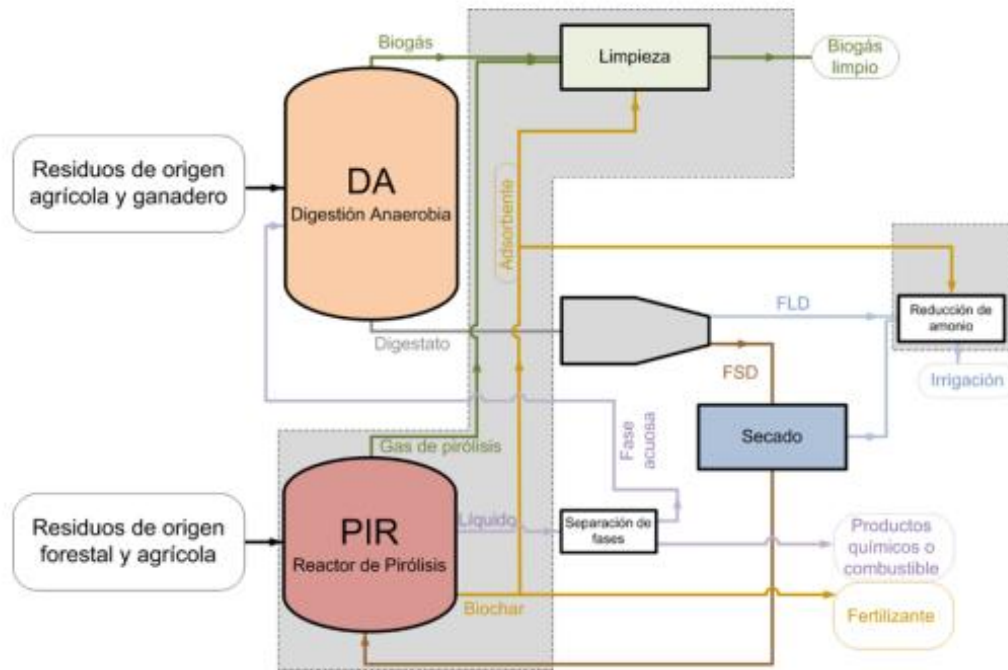


Figura 1. Sistema integrado de valorización de residuos de biomasa producidos en el interior o en las inmediaciones de instalaciones ganaderas intensivas [2].

Las propiedades adsorbentes del *biochar* dependen en gran medida de la composición de la biomasa que se piroliza para su producción. En el caso de los purines, su composición es muy variable, dependiendo del tipo de explotación, la edad y dieta de los animales, el manejo de la explotación e incluso de la estación del año en la que se recoge. Por lo tanto, es necesario profundizar en el efecto de la composición del purín sobre la capacidad de adsorción del *char* obtenido mediante pirólisis. El elevado contenido en cenizas (fracción inorgánica) del purín justifica el desarrollo de este TFG en el que se pretende analizar el efecto de esta fracción sobre la capacidad de adsorción del *char*. Los datos resultantes de este TFG permitirán al equipo de investigación del proyecto en el que se enmarca profundizar en la comprensión del mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre *char*es procedentes de residuos ganaderos, información necesaria para alcanzar los objetivos que se proponen.

### 1.1.2 Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico que puede utilizarse para la valorización de materia orgánica residual; se trata de un proceso de descomposición del material al someterlo a un calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. En el caso de que el objetivo de la pirólisis sea la obtención de *biochar*, es común trabajar a temperaturas de pirólisis entre 300 y 800 °C [7].

En el proceso de pirólisis se obtienen tres productos, cuya distribución depende de la composición de la materia prima que se piroliza y de las condiciones de operación, entre las que

destacan, temperatura, velocidad de calentamiento y tipo de reactor. Los tres productos obtenidos son [7]:

- Gas, compuesto principalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, con posible aplicación como combustible.
- Líquido, obtenido por condensación, con dos fracciones diferenciadas (orgánica y acuosa); podría ser utilizado como combustible o para la elaboración de productos químicos [2].
- Sólido, comúnmente denotado con su nombre anglosajón *char* o *biochar*. Entre sus aplicaciones destaca su uso para obtener energía, como adsorbente o para mejorar la calidad del suelo [8].

De acuerdo a los resultados obtenidos por otros autores [9], [10], la pirólisis puede ser un tratamiento efectivo para obtener *biochar* a partir de residuos agrícolas y ganaderos. Existen varios estudios en bibliografía sobre caracterización del *biochar* obtenido mediante pirólisis de purines. Según algunos autores a partir de la pirólisis de purín vacuno se obtiene un char con bajo contenido en metales pesados, y además se genera menos CO<sub>2</sub> que en un proceso de combustión, lo que lleva a una reducción de emisiones de carbono (C) [9]. En el GPT han estudiado anteriormente la distribución de productos y las propiedades del char en función de la temperatura de pirolisis para purín vacuno, resultando óptimo para la obtención de *biochar* el uso de temperaturas entre 400-550 °C [10]. También han realizado comparaciones entre las propiedades de *biochar* obtenidos mediante pirólisis de residuos de origen animal ricos en proteínas y de proteínas puras (colágeno y soja) [11], [12]. Otros autores han estudiado el efecto sinérgico entre componentes orgánicos durante la pirolisis de residuos agrícolas [13].

Debido al alto contenido en cenizas del purín, éstas podrían afectar de forma significativa en su descomposición térmica. Algunos autores han observado que un mayor contenido de metales alcalinos y alcalino-térreos en la biomasa aumenta la fracción sólida obtenida a partir de la pirólisis [14]. Xu et al [15] han investigado el efecto de compuestos de Ca en la pirólisis y en las propiedades del *biochar* obtenido. La co-pirólisis de purín y CaO y Ca(OH)<sub>2</sub> favorecen la formación de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y reducen significativamente las emisiones de CO<sub>2</sub> y CO. Para el *biochar* con CaO han obtenido la mayor superficie específica y el pH más elevado. El CaO y el CaCO<sub>3</sub> disminuyen el riesgo ambiental al reducir la lixiviación de las fracciones de Cu y Zn. En algunos trabajos se ha observado una reducción del área superficial del *biochar* al incrementar el contenido de cenizas, pudiendo ser debido a un relleno parcial de los poros del *biochar* [16].

En este TFG se pretende analizar el efecto de las cenizas sobre la descomposición térmica de los principales componentes orgánicos del purín ya que el efecto que provoca la fracción inorgánica en las propiedades texturales del *char* y, en consecuencia, en su capacidad de adsorción, no está claro en la literatura. Respecto a los estudios anteriores publicados en la bibliografía, este TFG analiza de forma sistemática el efecto de CaCO<sub>3</sub>, como representante de la fracción inorgánica, sobre los tres componentes orgánicos mayoritarios del purín bajo las mismas condiciones de operación, de forma que son completamente comparables.

### 1.1.3 Adsorción de CO<sub>2</sub>

La capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, que viene definida como cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por unidad de masa de adsorbente, depende de varios factores como la temperatura y presión de adsorción y de las propiedades físico-químicas del material, entre las que destacan el área superficial, el volumen y tamaño de poros, el tipo de grupos funcionales en la superficie que pueden ser ácidos o básicos y el contenido en metales. En general, el *char* es un adsorbente adecuado para retener CO<sub>2</sub> por su estructura porosa y sus valores de área superficial, pudiendo llegar incluso a mejorar la capacidad de adsorción de materiales menos económicos. Según distintos estudios, el mecanismo que controla la adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie del *char* es la fisisorción donde las fuerzas de interacción entre adsorbente y adsorbato son débiles. Las fuerzas que interactúan entre el CO<sub>2</sub> y el *char* son fuerzas de Van der Waals [8]; otros autores explican el mecanismo de fisisorción del CO<sub>2</sub> mediante el modelo de llenado de poros [17].

Para describir la adsorción se suelen utilizar isotermas que relacionan la cantidad de moléculas que se han adsorbido en el sólido con la presión del gas que está en contacto con la superficie a una temperatura constante. A partir de las isotermas podemos obtener características como la superficie específica; para ello, se adsorben gases como N<sub>2</sub> a 77 K [18]. Uno de los modelos más utilizados para el análisis de las isotermas de adsorción es el de Langmuir. Este modelo supone que la superficie es homogénea, con un número específico de sitios donde se puede adsorber una única molécula. En el caso de adsorción para superficies heterogéneas puede utilizarse la isoterma de Freundlich.

Para mejorar la capacidad de captura del CO<sub>2</sub> se pueden implementar varias modificaciones a través de tratamientos físicos, químicos y físico-químicos [6], [8]. Las modificaciones físicas principalmente se enfocan en mejorar el área superficial y la porosidad del *biochar*, controlando el tamaño de poro que puede jugar un papel importante en la fisisorción. Áreas superficiales y microporosidad elevadas favorecen la adsorción de CO<sub>2</sub> [6]. Para mejorar la quimisorción se han propuesto tratamientos químicos que modifican la química superficial del *char* para favorecer la adsorción de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, la incorporación de metales alcalinos y alcalino-térreos en el *biochar* [19] y de grupos aminos mediante funcionalización con aminas o amoniaco [20] que mejoran la capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub>, al aumentar la basicidad de la superficie. Lahijani et al [19] han investigado el efecto de introducir Mg, Al, Fe, Ni, Ca en el *biochar*, observando un incremento de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en los *biochar*s modificados. En el caso del Mg la capacidad de adsorción aumentó de 69,1 mg/g en el *biochar* sin modificar a 80 mg/g en el modificado. Aunque el mecanismo principal de adsorción de CO<sub>2</sub> propuesto por los autores es la fisisorción, la quimisorción proporcionada por los metales en el *biochar* también puede contribuir. Xu et al [21] han estudiado la adsorción de CO<sub>2</sub> en *biochar*s obtenidos a partir de distintos residuos agrícolas y ganaderos obteniendo una mayor capacidad de captura en aquellos con mayor contenido mineral (K, Na, Ca, Mg) debido a su contribución en la quimisorción de CO<sub>2</sub> al reaccionar con las moléculas de CO<sub>2</sub>. En la Tabla 1 se presenta el efecto en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> para distintas modificaciones en *biochar*s.

Tabla 1. Capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> (100 % vol.) de los chares obtenidos en pirólisis para distintas biomásas.

Materia prima	Tª pirólisis (°C)	Activación	Tª adsorción (°C)	Capacidad adsorción CO <sub>2</sub> (mg/g)
Tallo de algodón[8]	600	Sin activar	20	58
Tallo de algodón[8]	600	Con NH <sub>3</sub>	20	50
Tallo de algodón[8]	600	Con CO <sub>2</sub>	20	54
Purín de vaca y gallinaza[22]	550	Sin activar	25	24,6 (80 % CO <sub>2</sub> )
Purín de gallinaza[23]	400	Sin activar	25	46,64
Purín de gallinaza[23]	400	HCl	25	77
Purín de gallinaza[23]	400	KOH	25	85,8
Paja del arroz[19]	300	Sin activar	20	80
Bagazo de caña de azúcar[19]	600	Sin activar	25	73,6
Madera de nogal[19]	600	Sin activar	25	61
Madera de algodón[19]	600	Sin activar	25	71
Paja de trigo[19]	500	Sin activar	25	34,4
Cáscara de nuez[19]	900	Impregnación con Mg + calentamiento con N <sub>2</sub>	25	72,6

La composición de los residuos agrícolas y ganaderos influye notablemente en las propiedades del *biochar* obtenido con el proceso de pirólisis y, por lo tanto, en su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Su elevado contenido en metales, puede afectar de forma notable a la cantidad de CO<sub>2</sub> que se puede retener. Como ya se ha indicado, los purines presentan una composición muy variable, de manera que los resultados obtenidos para un determinado purín no pueden ser extrapolado a otros residuos. Por ese motivo, para una mayor comprensión del efecto de la composición del residuo sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de estos *biochar*, se requiere el estudio de los componentes mayoritarios por separado, así como de sus mezclas en diferentes proporciones, para analizar posibles efectos sinérgicos y antagónicos entre ellos [24]. Los posibles efectos de interacción entre la fracción inorgánica y las fracciones orgánicas de *chares* semejantes a los procedentes del purín sobre su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> no han sido analizadas hasta el momento. Sin embargo, el efecto de los metales sobre la capacidad de adsorción del *char* puede ser diferente dependiendo del componente orgánico mayoritario en la materia prima (celulosa, lignina o proteína).

## 1.2 Objetivos

El objetivo general de este TFG es profundizar en el efecto de la fracción inorgánica (CaCO<sub>3</sub>) del purín en la capacidad adsorbente de CO<sub>2</sub> del *char* de pirólisis, estudiando las posibles interacciones entre los principales componentes orgánicos del purín (celulosa, lignina y soja) y el CaCO<sub>3</sub>.

Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Analizar posibles interacciones entre los componentes orgánicos del purín y el CaCO<sub>3</sub> durante el proceso de pirólisis, concretamente sobre:
  - los rendimientos a productos
  - las propiedades del *char* obtenido.
2. Analizar posibles interacciones entre los componentes orgánicos del purín y el CaCO<sub>3</sub> durante el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, concretamente sobre:
  - la capacidad de adsorción del *char*
  - el mecanismo de adsorción.

Las tareas específicas que permitirán alcanzar dichos objetivos son las siguientes:

- Obtener el *char* a partir de la pirólisis de las distintas mezclas de los componentes a 550 °C. Analizar los rendimientos a productos de la pirólisis (gas, líquido y *char*) y caracterizar el gas y el *char* obtenido.
- Obtener las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> en el *char* obtenido a partir de las distintas mezclas preparadas, utilizando el método experimental de lecho fijo con espectrómetro de masas y el método de análisis termogravimétrico.
- Ajustar las isothermas obtenidas a los modelos típicos de adsorción, Langmuir y Freundlich.
- Comparar los resultados obtenidos para las distintas mezclas con los resultados obtenidos previamente para los componentes puros y analizar el efecto sinérgico del CaCO<sub>3</sub> con los principales componentes orgánicos del purín.

## 2 Materiales y métodos experimentales

En este apartado se van a describir las materias primas utilizadas y las mezclas obtenidas a partir de ellas para realizar los experimentos de pirólisis. Además, se explicará el método experimental utilizado tanto en las pruebas de pirólisis como en la adsorción de CO<sub>2</sub>. En el Anexo I se pueden encontrar más detalles de los sistemas experimentales.

### 2.1 Materias primas

Para estudiar el efecto de la fracción inorgánica contenida en el purín sobre el comportamiento de sus componentes orgánicos tanto durante el proceso de pirólisis como durante el proceso de adsorción, se ha seleccionado CaCO<sub>3</sub> como compuesto representativo de la fracción inorgánica, y celulosa, lignina y proteína de soja como componentes representativos de la fracción orgánica. Los cuatro componentes se han adquirido comercialmente, la proteína de soja en una farmacia, la celulosa en Sigma Aldrich (Sigma Aldrich code C8002), la lignina organosolv, con una pureza superior al 85 %, en la compañía Hangzhou J & H Chemical Co y, finalmente, el CaCO<sub>3</sub>, con una pureza del 99 %, en Panreac. La selección de estos componentes se ha basado en la caracterización previa realizada al digestato de purín de vaca disponible en el GPT. Dicha composición se muestra en la Tabla 2. La elección de CaCO<sub>3</sub> como compuesto representativo de las cenizas se ha realizado de acuerdo a los resultados obtenidos en un análisis de difracción de rayos X (XRD) al digestato de purín.

Tabla 2. Composición del digestato de purín de vaca [22].

	<b>Celulosa</b>	<b>Lignina</b>	<b>Proteína</b>	<b>Extractivos</b>	<b>Cenizas</b>	<b>Humedad</b>
<b>% en peso</b>	27	17	12	1	32	11

El análisis elemental de las materias primas utilizadas fue realizado en un trabajo previo del Grupo de Investigación [22], [25], y se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis elemental de las materias primas utilizadas [22][25].

	<b>C (% peso)</b>	<b>H (% peso)</b>	<b>N (% peso)</b>	<b>S (% peso)</b>
<b>Celulosa</b>	39,52 ± 0,07	6,10 ± 0,05	-	-
<b>Lignina</b>	45,0 ± 0,2	5,8 ± 0,1	0,6 ± 0,2	-
<b>Soja</b>	48,9 ± 0,1	6,60 ± 0,01	13,60 ± 0,01	1,10 ± 0,02
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	13	-	-	-

### 2.2 Mezclas

Se preparan 5 mezclas diferentes con la composición en peso que se muestra en la Tabla 4. Las mezclas al 50 % de CaCO<sub>3</sub> y 50 % de componente orgánico en peso, así como la mezcla con 25 %



en peso de cada componente, permiten analizar los posibles efectos de interacción. La última muestra identificada como "MezclaPurín" contiene todos los componentes en un porcentaje calculado a partir de la composición del purín real utilizado en el GPT, que ha sido mostrada en la Tabla 2. Para calcular esta composición, se ha asumido que todo el calcio contenido en el purín (55 mg/g) está en forma de CaCO<sub>3</sub>, tal y como se apreció en el análisis de XRD, y se ha considerado que el purín está formado exclusivamente por celulosa, lignina, proteína de soja y carbonato de calcio.

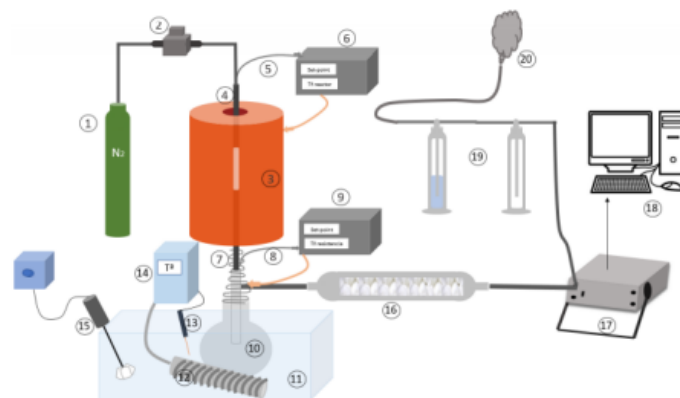
Tabla 4. Porcentajes de los componentes (% en peso) y densidades de las mezclas.

MEZCLAS	Celulosa (%)	Lignina (%)	Soja (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	Densidad mezcla (g/mL)*
CelCaCO <sub>3</sub>	50	0	0	50	0,59 ± 0,02
LigCaCO <sub>3</sub>	0	50	0	50	0,51 ± 0,01
SojaCaCO <sub>3</sub>	0	0	50	50	0,49 ± 0,01
Mezcla25%	25	25	25	25	0,52 ± 0,01
MezclaPurín	39	24	17	20	0,50 ± 0,01

\*Los valores se expresan como media ± desviación estándar. El ensayo se repitió 3 veces.

### 2.3 Método experimental de la pirólisis

La pirólisis se realiza en un reactor de lecho fijo a 550 °C que se encuentra situado dentro de un horno. El sistema experimental se muestra en la Figura 2.



- |   |   |
|---|---|
| 1. Botella de nitrógeno                         | 11. Baño de etilenglicol y agua         |
| 2. Medidor de flujo de gas                      | 12. Serpentín refrigerante (dedo frío)  |
| 3. Horno  | 13. Termopar del baño                   |
| 4. Reactor de lecho fijo                        | 14. Controlador de temperatura del baño |
| 5. Termopar del reactor                         | 15. Agitador mecánico (No utilizado)    |
| 6. Controlador de temperatura del horno         | 16. Filtro de algodón                   |
| 7. Resistencia                                  | 17. Cromatógrafo de gases               |
| 8. Termopar de la resistencia                   | 18. Ordenador                           |
| 9. Controlador de temperatura de la resistencia | 19. Borboteadores                       |
| 10. Condensador de vapores                      | 20. Salida de gases a campana           |

Figura 2. Esquema del sistema experimental de pirólisis [26].

La altura útil del reactor para evitar perfiles longitudinales de temperatura es 10 cm, lo que supone un volumen de 6,36 cm<sup>3</sup> [22]. Para calcular la cantidad de muestra con la que se puede alimentar al reactor ha sido necesario determinar la densidad de lecho en las mezclas. Esta densidad se ha medido pesando un volumen conocido de mezcla. Estos valores se muestran en la Tabla 4.

La temperatura del lecho se mide con un termopar tipo K y se controla con un controlador PID. Para alcanzar los 550 °C se utiliza una rampa de 10 °C/min y una vez alcanzada esa temperatura se mantiene durante 1 h. A la salida del reactor se dispone de una resistencia a 300 °C para evitar la condensación de los vapores antes de alcanzar el condensador. La pirólisis se lleva a cabo en atmósfera inerte, pasando un caudal de N<sub>2</sub> de 45 mL (STP)/min que se regula con un controlador de flujo másico. Los gases y vapores alcanzan un condensador refrigerado en un baño de agua y etilenglicol a una temperatura en torno a -3 °C. Los gases condensables se recogen en este condensador y en un filtro de algodón, mientras que los no condensables se analizan en continuo en un micro-cromatógrafo de gases. Finalmente, los gases pasan por un medidor de flujo volumétrico y se llevan a una campana extractora. El micro-cromatógrafo (Agilent 3000-A) nos dará el porcentaje de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y H<sub>2</sub>S en los gases de salida. Transcurrida la hora de pirólisis a 550 °C se deja enfriar el reactor sin dejar de pasar la corriente de N<sub>2</sub> evitando la oxidación del *char*.

Se han realizado un mínimo de dos experimentos para cada una de las mezclas.

## 2.4 Caracterización de productos

Una vez realizada la pirólisis de las distintas mezclas se procede a la caracterización de los productos obtenidos.

### 2.4.1 Distribución de productos

Para determinar la distribución de productos se calculan los rendimientos a *char*, líquido y gas con la Ecuación 1.

$$\eta_{mezcla \rightarrow i} = \frac{masa_i}{masa_{mezcla}} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- $\eta_{mezcla \rightarrow i}$ , rendimiento correspondiente a cada uno de los productos obtenidos (sólido, líquido, gas) en porcentaje en masa.
- $masa_i$ , masa de sólido, líquido o gas obtenido (g).
- $masa_{mezcla}$ , cantidad de mezcla que introducimos al reactor (g).

El rendimiento a líquido y sólido se obtiene por diferencia de pesada antes y después del experimento de los equipos en los que se recogen. En el caso de los gases se calcula con los porcentajes de cada gas obtenidos en el cromatógrafo de gases y conociendo el caudal de N<sub>2</sub> que pasamos por el lecho fijo, utilizándolo como patrón interno. El líquido, tras pesarlo, se recoge con ayuda de diclorometano o acetona para analizarlo en futuros trabajos.

### 2.4.2 Caracterización del *char*

Para caracterizar el producto sólido se ha realizado un análisis elemental de los *chares* obtenidos en pirólisis utilizando un equipo de la marca Leco (TruSpecMicro). Este análisis se ha realizado antes y después de que el *char* haya sido utilizado como adsorbente. Se llevan a cabo varias repeticiones del ensayo en cada muestra, seleccionando puntos distintos de la muestra para comprobar su homogeneidad.

Para determinar el área superficial se ha realizado un proceso de adsorción y desorción con N<sub>2</sub> a 77 K siguiendo el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este análisis se ha llevado a cabo en un equipo Quantachrome serie autosorb IQ obteniéndose las isothermas y determinando la superficie específica, tamaño y volumen de poros aplicando las ecuaciones de BET y las derivadas del método t-plot.

Para identificar los grupos funcionales presentes en el *char* obtenido se ha realizado un análisis de espectroscopia infrarroja, FTIR, con un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR.

### 2.4.3 Caracterización del gas

Como se ha comentado anteriormente con el cromatógrafo se obtiene la cantidad de cada producto gaseoso generado. Una vez determinadas estas cantidades podemos calcular el poder calorífico inferior del gas generado en la pirólisis,  $PCI_{gas}$ , utilizando la Ecuación 2.

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

Donde:

- $x_i$  es la fracción másica de cada componente gaseoso.
- $PCI_i$ , poder calorífico inferior de cada componente gaseoso [27].

## 2.5 Método experimental de adsorción de CO<sub>2</sub>

El producto sólido obtenido en la pirólisis se ha utilizado como adsorbente de CO<sub>2</sub> en los siguientes ensayos. Los ensayos de CO<sub>2</sub> se han realizado en dos sistemas experimentales diferentes con el fin de comprobar si se obtienen resultados comparables.

### 2.5.1 Sistema lecho fijo

Este primer sistema experimental, presentado en la Figura 3, consiste en un tubo de vidrio en forma de U donde se introduce un lecho fijo de 0,5-1,5 g del *char* obtenido en la pirólisis. El lecho se coloca entre lana de vidrio para evitar su movimiento mientras el gas lo atraviesa. La cantidad que se introduce varía dependiendo del volumen que ocupe este producto sólido, siendo las partículas de un diámetro menor a 50 μm.

Una vez introducido el *char* en el tubo en U se introduce en un horno y se le coloca un termopar en el lecho para conocer la temperatura durante el experimento. Conectado a este lecho fijo hay 3 controladores de flujo másico que a su vez están conectados a un ordenador con el que se puede seleccionar el caudal de cada gas que debe pasar por el lecho fijo. Los 3 gases que se utilizan son CO<sub>2</sub> ya que es el gas cuya adsorción se va a analizar, N<sub>2</sub> para poder variar la presión

parcial de CO<sub>2</sub> y, por último, Ar como trazador introduciendo un caudal fijo de Ar de 10 mL (STP)/min. Antes de la entrada del gas al lecho fijo hay un by pass, que se utiliza exclusivamente para poder estabilizar la señal de la concentración de gases deseada antes de hacerla pasar por el lecho.

La salida del lecho está conectada a un espectrómetro de masas que detectará 3 señales correspondientes a las masas moleculares de N<sub>2</sub>, Ar y CO<sub>2</sub>. Con el espectrómetro podremos obtener la concentración volumétrica de cada gas frente al tiempo.

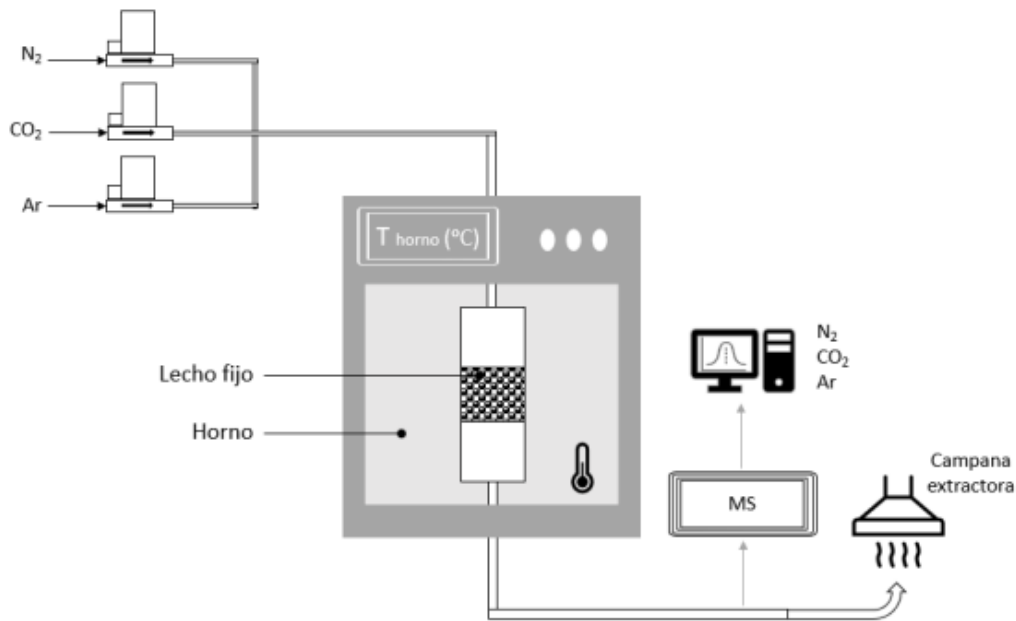


Figura 3. Esquema experimental de adsorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo con espectrómetro de masas [22].

Se van a realizar ciclos de adsorción-desorción para poder calcular la capacidad adsorbente de nuestro sólido. Durante estas etapas el caudal total será de 70 mL (STP)/min. Las etapas en un ciclo son las siguientes:

- **Desgasificación:** se eleva la temperatura a 150 °C mientras se pasa una corriente de N<sub>2</sub> por el lecho hasta que no se detecte CO<sub>2</sub> en la salida. Se baja la temperatura a 25 °C sin dejar de pasar N<sub>2</sub> y se pone el by pass. Se pesa la muestra una vez desgasificada para calcular posteriormente la capacidad de adsorción referida a esta masa y se vuelve a introducir al horno.
- **Estabilización de la señal:** se fija la concentración de cada gas en los controladores y esperamos que la señal se estabilice mientras pasa por by pass.
- **Primera adsorción:** una vez la señal está estabilizada se pasa la corriente por el lecho a 25 °C. Inicialmente no se detecta CO<sub>2</sub> y después progresivamente va aumentando la señal de CO<sub>2</sub> hasta alcanzar un valor constante, momento en el que se considera que ha terminado esta primera adsorción.
- **Primera desorción:** con la señal de CO<sub>2</sub> constante se aumenta la temperatura del lecho hasta 150 °C. En el espectrómetro se observará como la señal del CO<sub>2</sub> aumenta y la de N<sub>2</sub> y Ar disminuyen. Una vez la señal de CO<sub>2</sub> se estabiliza habrá terminado esta etapa.

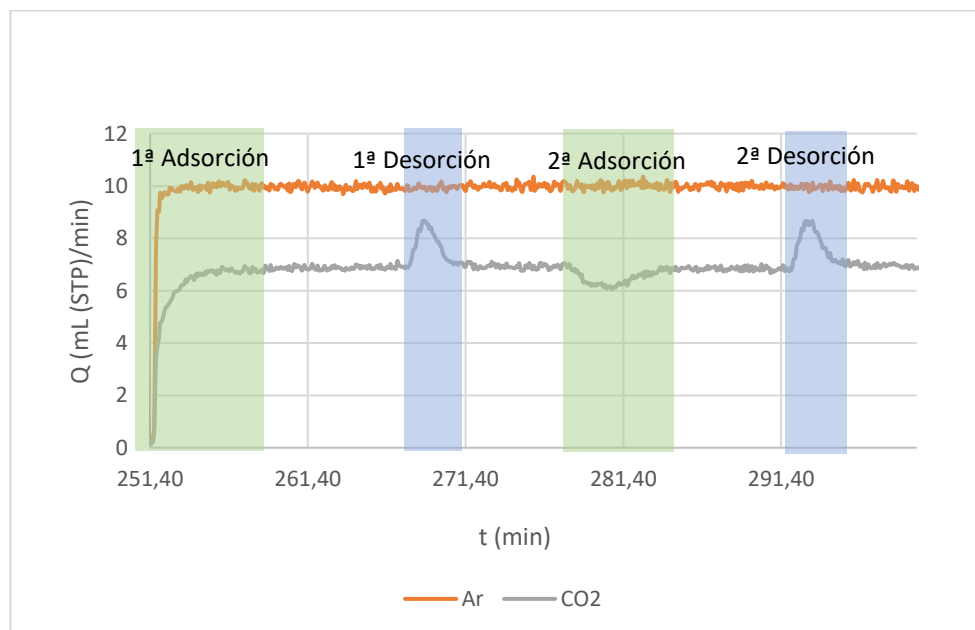
- **Segunda adsorción:** se disminuye la temperatura a 25 °C y el CO<sub>2</sub> comienza a adsorberse, se observa como la señal de CO<sub>2</sub> disminuye y las otras dos señales aumentan. Cuando la señal de CO<sub>2</sub> se estabiliza se pasa a la siguiente etapa.
- **Segunda desorción:** se repite la primera desorción.
- **Desorción final:** una vez terminada la segunda desorción se pasa solo una corriente de N<sub>2</sub> de 70 mL (STP)/min a 150 °C para desorber todo el CO<sub>2</sub> que pueda haberse quedado retenido y no afecte al siguiente experimento con una concentración distinta de CO<sub>2</sub>.

Después de esta desorción se vuelve a la etapa de estabilización de la señal y se cambia en los controladores la concentración de gases. Los porcentajes y caudales de cada ciclo se recogen en la Tabla 5. Cada isoterma se construye con 7 puntos.

Tabla 5. Porcentajes y caudales de los gases para cada ciclo.

Ciclos	% N <sub>2</sub>	% CO <sub>2</sub>	% Ar	N <sub>2</sub> (mL (STP)/min)	CO <sub>2</sub> (mL (STP)/min)	Ar (mL (STP)/min)
1	84,7	1	14,3	59,3	0,7	10
2	80,7	5	14,3	56,5	3,5	10
3	75,7	10	14,3	53	7	10
4	60,7	25	14,3	42,5	17,5	10
5	45,7	40	14,3	32	28	10
6	25,7	60	14,3	18	42	10
7	5,7	80	14,3	4	56	10

Para cada punto de la isoterma hay que realizar el tratamiento de la señal medida por el espectrómetro de masas para obtener la evolución con el tiempo del caudal de CO<sub>2</sub> a la salida. En la Gráfica 1 se presenta como ejemplo los caudales de Ar y CO<sub>2</sub> respecto al tiempo para la muestra LigCaCO<sub>3</sub> en el experimento realizado con 10 % de CO<sub>2</sub>.



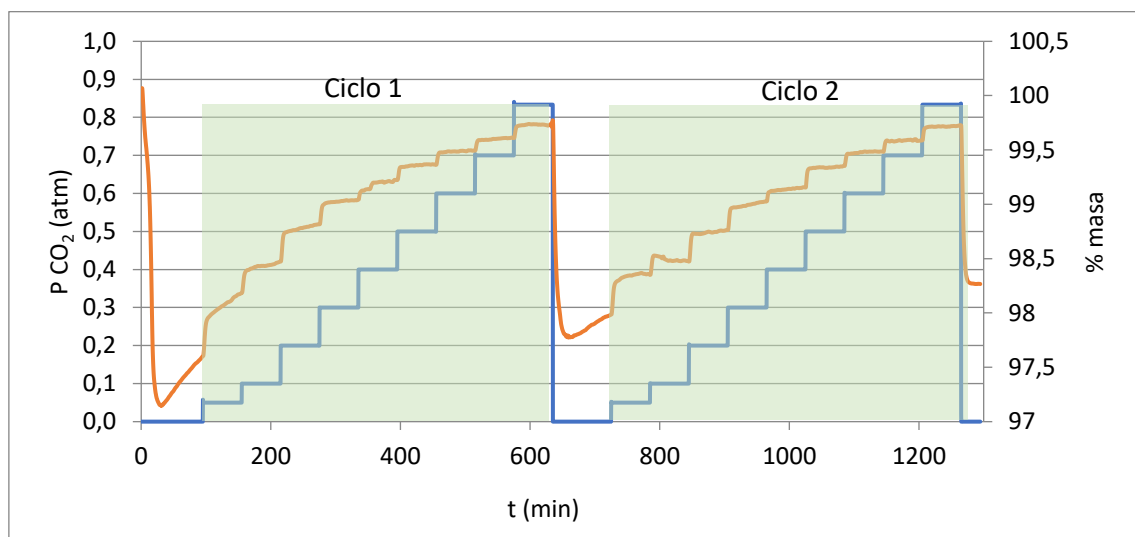
Gráfica 1. Ciclo de adsorción para un 10 % de CO<sub>2</sub> sobre el char obtenido de la pirólisis de la mezcla LigCaCO<sub>3</sub>.

Para calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido por la muestra se plantea un balance de materia en estado no estacionario al CO<sub>2</sub> en el lecho. Para resolver dicho balance es necesario integrar numéricamente el caudal de CO<sub>2</sub> a la salida. Para medir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del *char* solo se han utilizado los picos de desorción debido a que resultan más claros que los picos de adsorción; en estos últimos, la integración ha resultado muy poco precisa debido a la dificultad en el tratamiento de los datos. Este hecho ha provocado la necesidad de utilizar también el sistema termogravimétrico para medir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y poder así contrastar datos.

### 2.5.2 Sistema termogravimétrico (TGA)

En este sistema experimental se mide la adsorción de CO<sub>2</sub> del *char* mediante una termobalanza. La cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida y desorbida se cuantifica a partir de la variación de peso en la muestra; durante la adsorción se observa un aumento de peso y durante la desorción lo contrario. Se analiza como varía el peso del sólido en una atmósfera con concentraciones determinadas de CO<sub>2</sub>.

En primer lugar, se desgasifica la muestra a 170 °C con 100 mL (STP)/min de N<sub>2</sub> durante 1,5 h. Una vez se ha desgasificado la muestra y se ha estabilizado el peso, se disminuye la temperatura a 25 °C y se cambia el N<sub>2</sub> por una mezcla de concentraciones conocidas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Cuando el peso se ha vuelto a estabilizar se cambia la concentración de esta mezcla sin hacer una desgasificación intermedia. Se repite este último paso para 9 concentraciones distintas (5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, y 83,3 %), no se puede llegar al 100 % debido a que se necesita un caudal constante de 20 mL (STP)/min como protección del sistema experimental. Una vez acabado se desorbe el CO<sub>2</sub> calentando en presencia de N<sub>2</sub> a 170 °C. Se repite de nuevo el proceso anterior para analizar la reversibilidad del proceso. La Gráfica 2 presenta, a modo de ejemplo, la evolución de la masa del *char* LigCaCO<sub>3</sub> conforme aumentamos la presión parcial de CO<sub>2</sub> para los dos ciclos.



Gráfica 2. Evolución del peso del char (línea naranja) y la presión parcial de CO<sub>2</sub> (línea azul) con el tiempo para el char de la mezcla LigCaCO<sub>3</sub>.

Para calcular la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del *char* mediante termogravimetría para cada concentración se utiliza la Ecuación 3.

$$\frac{mg \text{ adsorbidos } CO_2}{g \text{ char}} = \frac{masa_{final} - masa_{inicial}}{masa_{inicial}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- $masa_{final}$  es la masa del *char* al final de una etapa de adsorción, correspondiente a un porcentaje determinado de CO<sub>2</sub>.
- $masa_{inicial}$ , masa inicial del *char* una vez se ha desgasificado la muestra.

### 2.5.3 Ajuste de las isothermas de adsorción

Para describir los procesos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C se han utilizado las isothermas de Langmuir (Ecuación 4) y de Freundlich (Ecuación 5) para los dos métodos experimentales utilizados.

$$\bar{C} = \frac{C_m * k_g * P_g}{(1 + k_g * P_g)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

- $\bar{C}$ , cantidad adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g).
- $C_m$ , concentración en el equilibrio de adsorción (mg/g).
- $k_g$ , constante de equilibrio (1/bar).
- $P_g$ , presión parcial de CO<sub>2</sub> (bar).

$$\bar{C} = k_f * [P_g]^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

- $\bar{C}$ , cantidad adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g).
- $K_f$ , constante de equilibrio (mg/g bar<sup>n</sup>).
- $P_g$ , presión de CO<sub>2</sub> (bar).
- $n$ , constante referida a la afinidad de adsorción entre adsorbato y adsorbente.

## 3 Resultados

### 3.1 Distribución de productos en la pirólisis

La Tabla 6 presenta los rendimientos a productos calculados a partir de los resultados experimentales en la pirólisis de las distintas mezclas a 550 °C.

Tabla 6. Rendimientos a productos de la pirólisis a 550 °C de las mezclas.

	Rdto a <i>char</i> (%)	Rdto a líquido (%)	Rdto a gas (%)
<b>CelCaCO<sub>3</sub></b>	60 ± 2	36 ± 4	8 ± 1
<b>LigCaCO<sub>3</sub></b>	69,5 ± 0,3	27 ± 9	8,00 ± 0,01
<b>SojaCaCO<sub>3</sub></b>	60,1 ± 0,1	34 ± 3	5,7 ± 0,9
<b>Mezcla25%</b>	46,0 ± 0,4	41,2 ± 0,4	10,06 ± 0,03
<b>MezclaPurín</b>	39,5 ± 0,2	53 ± 1	11,9 ± 0,2
<b>MezclaPurín (libre de cenizas)</b>	25	66	15

Para poder comparar, en la Tabla 7 se recogen los datos de los rendimientos a productos de la pirólisis de los componentes puros a 550 °C obtenidos en el Grupo en trabajos anteriores [22], [25].

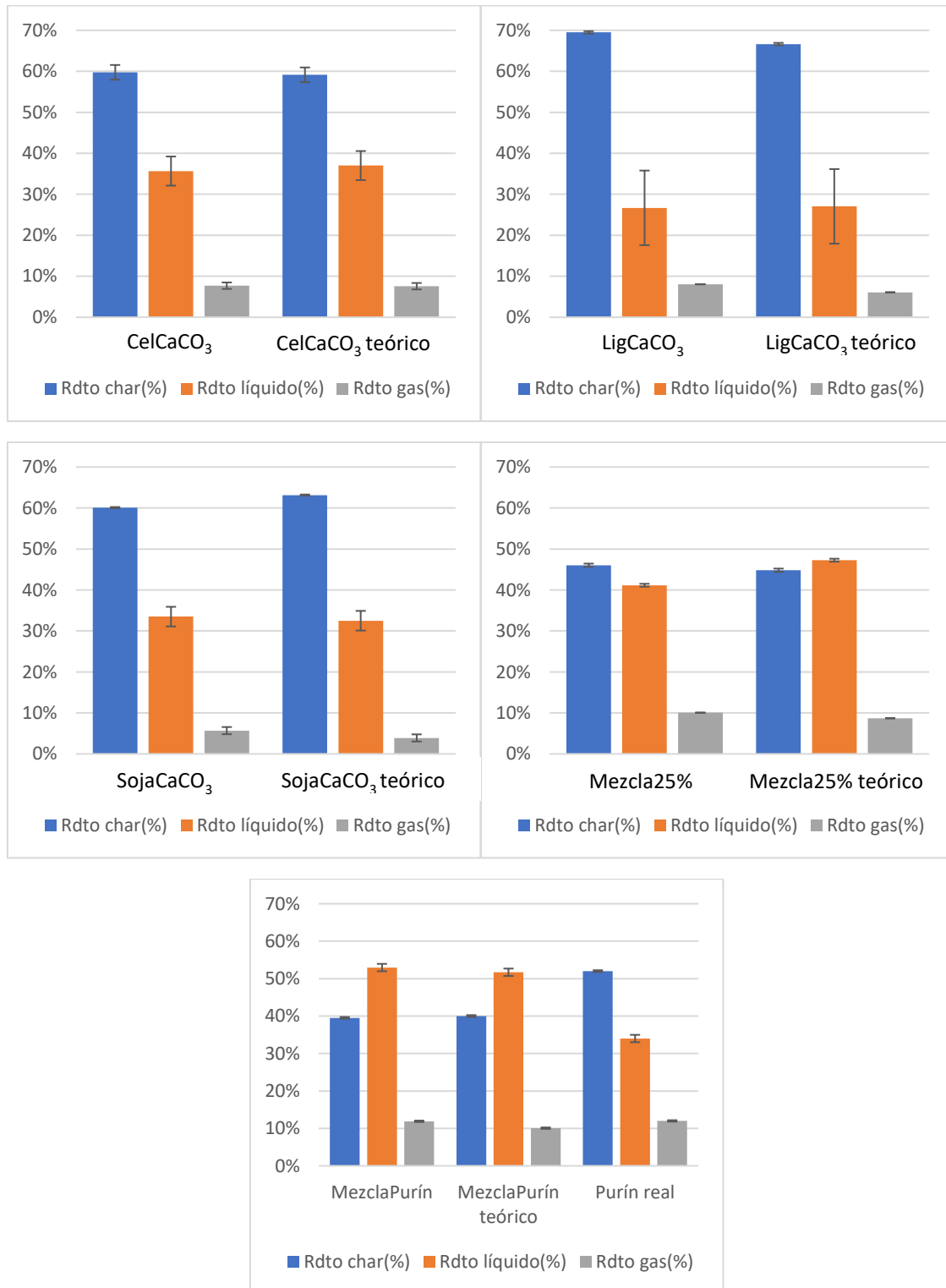
Tabla 7. Rendimientos a productos de la pirólisis de los componentes puros y del purín a 550 °C.

	Rdto a <i>char</i> (%)	Rdto a líquido (%)	Rdto a gas (%)
<b>Celulosa</b>	19 ± 2	72 ± 5	15 ± 1
<b>Lignina</b>	34 ± 1	52,1 ± 0,3	12 ± 1
<b>Soja</b>	27 ± 1	63 ± 5	7,66 ± 0,06
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	99,3 ± 0,3	-	-
<b>Purín</b>	52	34	12
<b>Purín (libre de cenizas)</b>	29	50	18

Al comparar los resultados obtenidos en las mezclas (Tabla 6) con los presentados en la Tabla 7 para los macrocomponentes puros orgánicos destaca el elevado rendimiento a *char* en las mezclas, llegando a triplicarlo en el caso de la celulosa. Este resultado es esperado dado que, tal y como se aprecia en la Tabla 7, el CaCO<sub>3</sub> no se descompone a 550 °C. Como la Mezcla25% y la MezclaPurín contienen menos CaCO<sub>3</sub> se observa que el rendimiento a *char* es menor, aumentando el rendimiento a líquido y gas. La pirólisis de la lignina pura da lugar al mayor rendimiento a *char* de los tres compuestos orgánicos, por eso la mezcla LigCaCO<sub>3</sub> es en la que se obtiene un mayor rendimiento a *char*. La MezclaPurín es la única donde el rendimiento a *char* no es el mayoritario y el rendimiento a líquido supera al 50 %, debido a que es la mezcla que menos CaCO<sub>3</sub> contiene (20 % en peso) y el componente mayoritario de esta mezcla es la celulosa (39 % en peso), que es el componente puro que mayor cantidad de líquido produce.



En la Gráfica 3 se representan los rendimientos obtenidos experimentalmente a partir de la pirólisis de las mezclas, junto a los rendimientos teóricos que cabrían esperar si no existieran efectos de interacción entre la fracción inorgánica y los componentes orgánicos, es decir si solo existiera un efecto aditivo. Estos rendimientos teóricos se han calculado a partir de los obtenidos previamente para los macro-componentes puros (Tabla 7) teniendo en cuenta la composición de la mezcla. Estos rendimientos calculados se denotan como “teóricos”.



Gráfica 3. Valores experimentales y calculados (teóricos) de la distribución de productos de pirólisis de las mezclas.

De forma general, en la mayoría de los casos los valores experimentales son similares a los valores calculados teóricamente. En el caso del rendimiento a *char*, no se observa una tendencia clara. En el rendimiento a líquido, únicamente la Mezcla25%, presenta un mayor valor calculado teóricamente que experimentalmente (47 % versus 41 %, respectivamente).

En el caso del rendimiento a gas, en todas las mezclas, excepto en CelCaCO<sub>3</sub>, se observa un pequeño aumento de los valores obtenidos experimentalmente frente a los calculados teóricamente. En la Tabla 8 se puede observar el porcentaje de aumento de rendimiento a gas de las pirólisis de las mezclas respecto al valor calculado a partir de los componentes puros.

Tabla 8. Aumento del rendimiento a gas por efecto de la interacción para la pirólisis de cada mezcla.

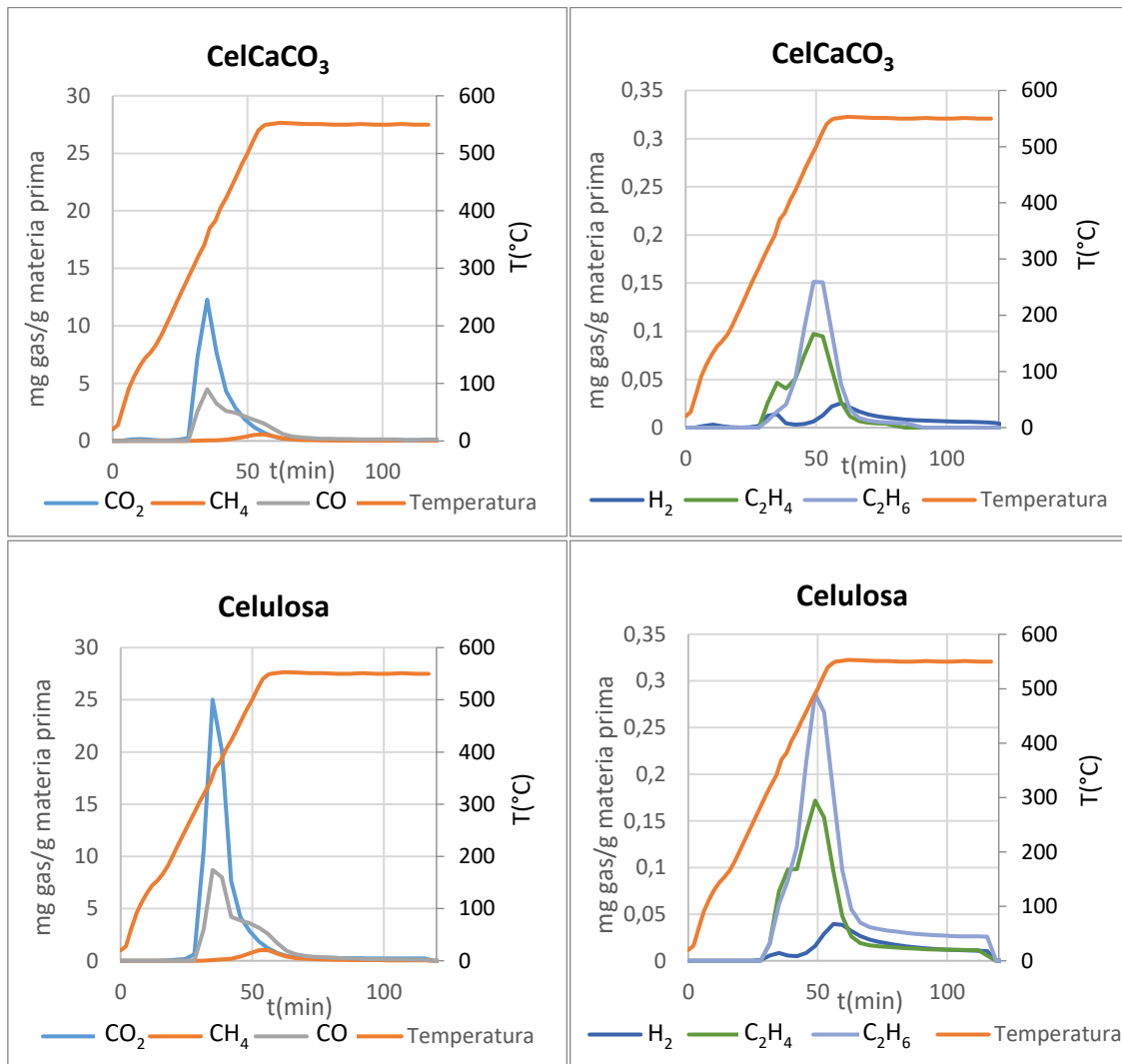
	CelCaCO <sub>3</sub>	LigCaCO <sub>3</sub>	SojaCaCO <sub>3</sub>	Mezcla25%	MezclaPurín
$\frac{\text{experimental} - \text{teórico}}{\text{teórico}} \cdot 100$	1 %	33 %	46 %	16 %	18 %

Este mayor rendimiento en el producto gaseoso puede indicar la existencia de una interacción entre componentes. Por un lado, la presencia de los componentes orgánicos podría provocar que la descomposición del carbonato comience, aunque en pequeña extensión, a temperaturas inferiores a cuando se descompone de forma aislada (600-700 °C), esto provocaría un aumento en la producción de CO<sub>2</sub>, pero también podría ocurrir que la fracción inorgánica, concretamente el Ca, actúe de catalizador favoreciendo la descomposición de las fracciones orgánicas o el craqueo de los volátiles generados durante su descomposición. La primera hipótesis supondría un leve descenso del rendimiento a *char*, y la segunda podría suponer un descenso del rendimiento a *char* y/o líquido. Este efecto sinérgico se aprecia con la lignina y la soja, pero no ocurre lo mismo con la celulosa. En cualquier caso, como se ha indicado, el posible efecto de interacción no es muy notable.

Comparando los resultados obtenidos para la mezcla que simula el purín con los obtenidos para la muestra de purín real, se observan ciertas discrepancias debido probablemente al mayor contenido en cenizas del purín real (32 %) con respecto al de la MezclaPurín (20 %) en la que solo se ha considerado el CaCO<sub>3</sub>. Para una comparación más precisa entre estas muestras, se han calculado los rendimientos en base libre de cenizas (Tablas 6 y 7), obteniéndose resultados que, aunque más parecidos, siguen mostrando diferencias, debido a aquellas fracciones minoritarias que no se han considerado en la mezcla modelo.

### 3.2 Caracterización del producto gaseoso en la pirólisis

La evolución de los gases con la temperatura y el tiempo es similar en todos los experimentos de mezclas. A modo de ejemplo se muestra esta evolución para la mezcla CelCaCO<sub>3</sub> y para la celulosa pura en la Gráfica 4. La evolución de los gases para el resto de mezclas se presentan en el Anexo II. Se observa que el CO<sub>2</sub> y CO se liberan en el intervalo de 200-300 °C. El CH<sub>4</sub> y el H<sub>2</sub> aparecen a temperaturas más elevadas (a partir de 400 °C). En el caso del H<sub>2</sub> el máximo se obtiene a temperaturas superiores a las utilizadas en el experimento (700 °C) [22]. El intervalo en el que aparecen los gases coincide con el observado para los componentes puros.

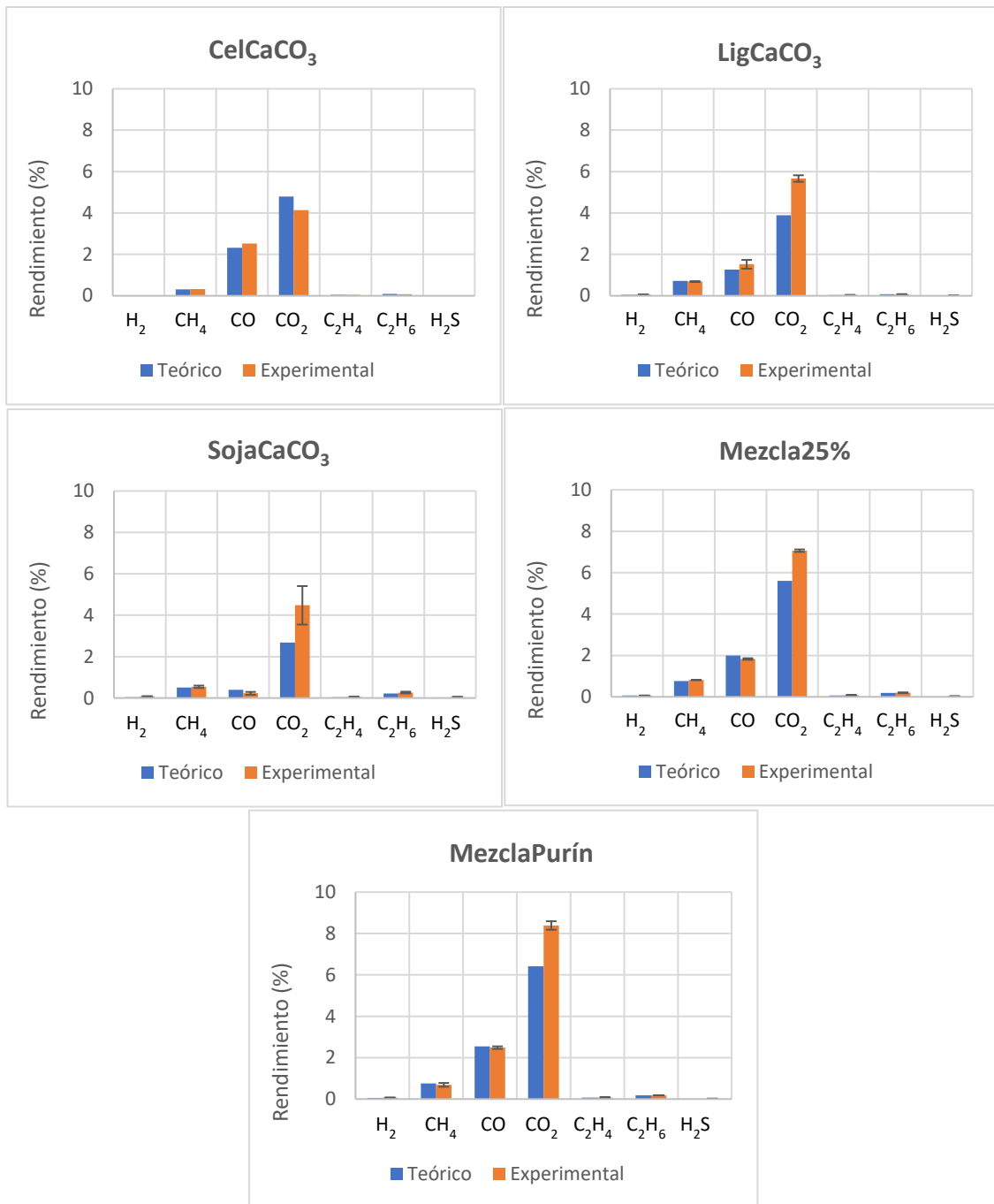


Gráfica 4. Evolución de los gases obtenidos en la pirólisis para CelCaCO<sub>3</sub> y Celulosa pura con el tiempo del ensayo y la temperatura del reactor.

En la Gráfica 5 se recogen los datos de los rendimientos a los gases mayoritarios generados en la pirólisis de las distintas mezclas junto a los datos calculados teóricamente a partir de los gases obtenidos en la pirólisis de los componentes puros a 550 °C. Los datos para los componentes puros se han obtenido de la referencia [22], [26] y se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Rendimiento para los gases mayoritarios generados en la pirólisis a 550 °C de los componentes puros.

	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)
<b>Celulosa</b>	9,4	4,6	0,61	0,045
<b>Lignina</b>	7,6	2,5	1,4	0,11
<b>Soja</b>	5,2	0,79	1,0	0,09
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	0,16	0,00	0,00	0,00



Gráfica 5. Rendimiento a gases obtenidos experimentalmente y calculados (teóricos) a partir de los componentes puros.

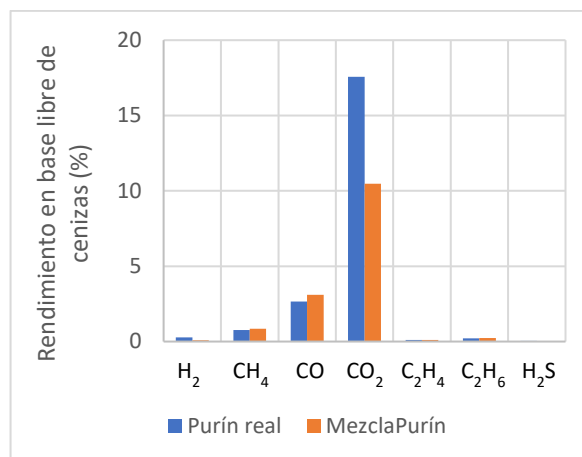
No se aprecia diferencia significativa entre los valores calculados y los experimentales en la mayoría de los gases generados en la pirólisis de las mezclas, a excepción del CO<sub>2</sub>, cuyo rendimiento aumenta con respecto al teórico en la mayoría de los casos, explicando el aumento observado en el rendimiento a gas. La Tabla 10 muestra el porcentaje de aumento en el rendimiento a CO<sub>2</sub> como consecuencia de la interacción entre el CaCO<sub>3</sub> y los componentes orgánicos.

Tabla 10. Porcentaje de aumento del rendimiento a CO<sub>2</sub> entre los datos obtenidos de la pirólisis de las mezclas y los valores calculados a partir de la pirólisis de los componentes puros.

	CelCaCO <sub>3</sub>	LigCaCO <sub>3</sub>	SojaCaCO <sub>3</sub>	Mezcla25%	MezclaPurín
<b>Aumento de CO<sub>2</sub></b>	-14 %	46 %	67 %	26 %	31 %

El caso de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub> es el único en el que la cantidad de CO<sub>2</sub> generado en la pirólisis es un poco menor que el calculado teóricamente. El aumento de CO<sub>2</sub> con respecto al esperado teóricamente se podría explicar por descomposición de una pequeña fracción de CaCO<sub>3</sub> en presencia de los componentes orgánicos para formar CaO, liberando una molécula de CO<sub>2</sub>. De esta manera se obtendría más cantidad de CO<sub>2</sub> experimentalmente que teóricamente. Pero, también podría deberse a un efecto catalítico del Ca que favorezca las reacciones de descarboxilación de las fracciones orgánicas.

Comparando los rendimientos a cada uno de los gases obtenidos en la mezcla que simula el purín con los obtenidos para el purín real en base libre de cenizas (Gráfica 6) se observa para este último un mayor rendimiento a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, lo que indica que posiblemente el resto de la fracción inorgánica que no es CaCO<sub>3</sub> también afecta de forma significativa a una mayor descomposición de la fracción orgánica.



Gráfica 6. Rendimientos a gases en base libre de cenizas para MezclaPurín y purín real.

Para terminar con la caracterización de los gases producidos en la pirólisis, se ha calculado el Poder Calorífico Inferior (PCI) para cada uno de los gases obtenidos a partir de las mezclas. Los resultados se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11. PCI (kJ/g gas) de los gases generados en la pirólisis de las distintas mezclas experimentales y del calculado a partir de los componentes puros.

	CelCaCO <sub>3</sub>	LigCaCO <sub>3</sub>	SojaCaCO <sub>3</sub>	Mezcla25%	MezclaPurín	Purín real[22]
<b>PCI<sub>exp</sub></b> <b>(kJ/g gas)</b>	6,74	7,50	9,10	7,54	6,40	6,40
<b>PCI<sub>calculado</sub></b> <b>(kJ/g gas)</b>	6,03	9,75	11,47	8,59	7,87	-

Como se puede observar en la Tabla 11, el PCI del gas generado en la pirólisis de MezclaPurín coincide con el gas generado en la pirólisis del purín real. Si comparamos los valores obtenidos con los calculados se observa claramente que para todas las mezclas el PCI de los gases obtenidos en nuestros experimentos es menor que el calculado a partir de los componentes puros, a excepción de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub>. Esta disminución de PCI se debe a una generación de CO<sub>2</sub> más elevada en los experimentos realizados que en la calculada a partir de los puros.

### 3.3 Caracterización del producto sólido en la pirólisis

Las propiedades texturales del *char*, así como la presencia de grupos funcionales y de metales alcalinos en su superficie, pueden afectar sus propiedades adsorbentes. Para la caracterización del *char* obtenido en la pirólisis se ha realizado análisis elemental, un análisis FTIR, se han obtenido las isothermas de adsorción con N<sub>2</sub> a 77 K y se ha determinado su superficie específica mediante la ecuación de BET, así como su tamaño medio de poro y su distribución de tamaño de poros.

Con respecto a las propiedades del *char*, para analizar el efecto de interacción, los valores teóricos se han calculado teniendo en cuenta el porcentaje que proviene del componente orgánico y el que proviene del carbonato en el *char*. La relación entre componente orgánico y CaCO<sub>3</sub> que existía en la mezcla original no se mantiene en el *char*, puesto que el CaCO<sub>3</sub> no se descompone y los materiales orgánicos sí sufren devolatilización. Teniendo en cuenta el rendimiento a char de cada componente puro, se calcula el porcentaje de CaCO<sub>3</sub> en los *chares* de mezcla (Tabla 12). El contenido en cenizas del purín real (66,3 % en peso) es superior al del *char* de MezclaPurín.

Tabla 12. Valores calculados de la composición teórica del char para cada mezcla.

	Porcentaje que aporta el compuesto al <i>char</i>			
	Char Celulosa	Char Lignina	Char Soja	CaCO <sub>3</sub>
<b>CelCaCO<sub>3</sub></b>	18,0 %	0,0 %	0,0 %	82,0 %
<b>LigCaCO<sub>3</sub></b>	0,0 %	24,7 %	0,0 %	75,3 %
<b>SojaCaCO<sub>3</sub></b>	0,0 %	0,0 %	21,1 %	78,9 %
<b>Mezcla25%</b>	12,1 %	18,1 %	14,7 %	55,1 %
<b>MezclaPurín</b>	20,9 %	19,2 %	11,1 %	48,8 %

#### 3.3.1 Análisis elemental

En la Tabla 13 se recogen los resultados del análisis elemental en los *chares* obtenidos a partir de la pirólisis de mezclas. Cada análisis se ha repetido 3 veces, en distintos puntos de la muestra, los resultados obtenidos son suficientemente repetitivos como para asumir que las muestras de *char* son homogéneas.

Se observa el mayor contenido en nitrógeno (N) en las mezclas que contienen soja, incluyendo la que simula al *char* de purín. Este resultado es esperado debido a la presencia de grupos nitrogenados como los que se encuentran en las aminas y amidas de la proteína de soja. Destaca que en la Mezcla25% y MezclaPurín, el contenido en N es similar al observado en la mezcla de

soja y carbonato a pesar de que esta última tiene un mayor contenido en soja. Como era de esperar en MezclaPurín y Mezcla25% el porcentaje de C es mayor debido a la menor cantidad de CaCO<sub>3</sub> con respecto a las mezclas binarias, siendo el CaCO<sub>3</sub> el componente que menor porcentaje de C aporta. Como se puede observar la composición del *char* procedente del purín simulado (MezclaPurín) difiere en cuanto a contenido en C del *char* del purín real.

Tabla 13. Análisis elemental del char obtenido en pirólisis.

	C (%)	H (%)	N (%)
<b>CelCaCO<sub>3</sub></b>	25,6 ± 0,3	0,35 ± 0,02	0,00
<b>LigCaCO<sub>3</sub></b>	35 ± 1	0,65 ± 0,02	0,4 ± 0,1
<b>SojaCaCO<sub>3</sub></b>	21,9 ± 0,3	0,38 ± 0,02	2,1 ± 0,1
<b>Mezcla25%</b>	45,4 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1
<b>MezclaPurín</b>	51 ± 5	1,7 ± 0,2	2,4 ± 0,4
<b>Purín real</b>	37 ± 2	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,2

Para analizar un posible efecto sinérgico entre los macrocomponentes y el CaCO<sub>3</sub> se han calculado los porcentajes de C, H y N que deberían existir teóricamente en la mezcla, a partir de una media ponderada, utilizando los datos de la Tabla 12 y el análisis elemental de los *chares* procedentes de la pirólisis de los componentes puros a 550 °C (ver Tabla 1 de Anexo II). Los resultados se recogen en la Tabla 14.

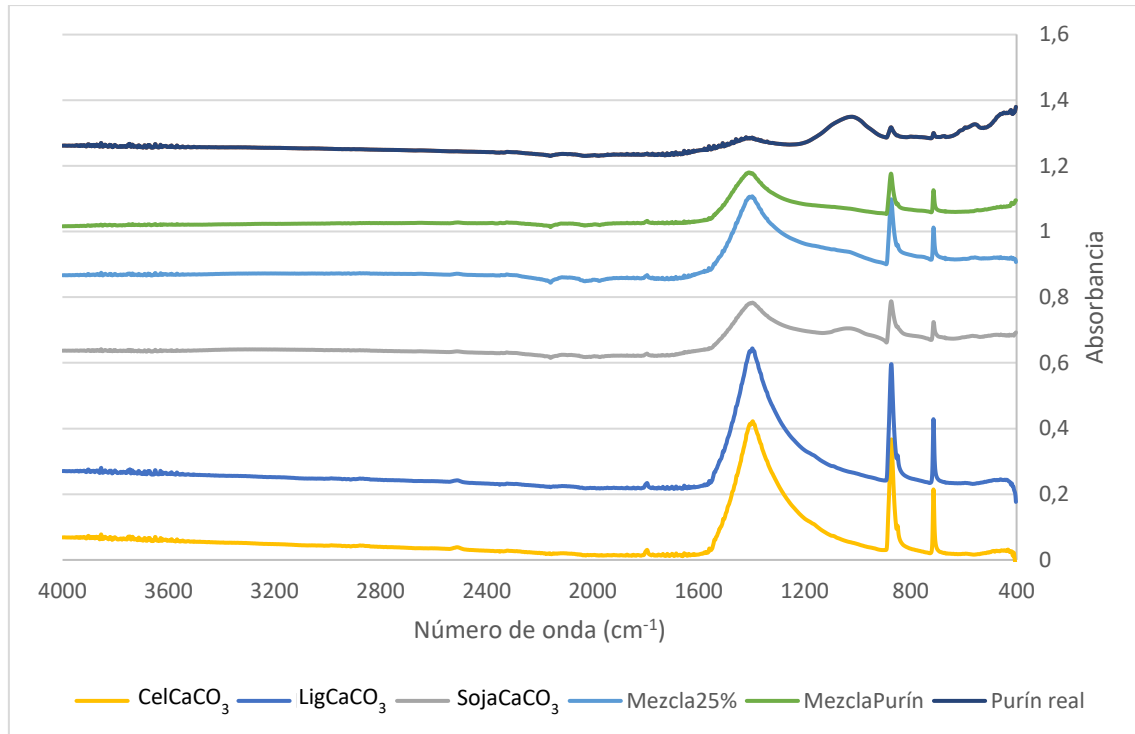
Tabla 14. Análisis elemental teórico de los chares procedentes de las mezclas.

	C (%)	H (%)	N (%)
<b>CelCaCO<sub>3</sub></b>	25,71	0,54	0,05
<b>LigCaCO<sub>3</sub></b>	29,51	0,79	0,31
<b>SojaCaCO<sub>3</sub></b>	21,48	0,58	2,19
<b>Mezcla25%</b>	40,64	1,35	1,79
<b>MezclaPurín</b>	46,52	1,55	1,45

Al comparar los valores calculados teóricamente (Tabla 14) con los experimentales (Tabla 13) se observan ciertas diferencias. En general, y a excepción de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub>, se observa experimentalmente un mayor valor del contenido en C en el *char* de las mezclas del esperado teóricamente. Además, en los *chares* MezclaPurín y Mezcla25% también se observa un porcentaje de N mayor que el teórico, casi el doble. Este efecto de interacción sobre el contenido en N no se observa en la mezcla binaria SojaCaCO<sub>3</sub>, por lo que no parece deberse a la presencia de los inorgánicos. Estudios anteriores realizados en el Grupo mostraron este efecto de interacción sobre el contenido en N al mezclar celulosa y soja, lo que explica que se observe en las mezclas que incluyen simultáneamente estos dos componentes [25].

### 3.3.2 FTIR

Para identificar los grupos funcionales presentes en los *chares* de pirólisis se ha realizado un análisis FTIR para las 5 mezclas. En la Gráfica 7 se representan los espectros obtenidos junto con el FTIR del *char* procedente del purín real [22].



Gráfica 7. FTIR de los chares obtenidos en la pirólisis.

La mayoría de los grupos funcionales se descomponen con la pirolisis, así el pico relacionado con los grupos OH (3200-3400 cm<sup>-1</sup>) está ausente para todos los *chares*. Los espectros de CelCaCO<sub>3</sub> y LigCaCO<sub>3</sub> resultan muy similares, observándose 3 bandas muy intensas en 713, 871 y 1393 cm<sup>-1</sup> y 2 pequeños picos en 1800 y 2500 cm<sup>-1</sup>. Las posiciones e intensidades relativas de los picos corresponden al espectro de absorción de CaCO<sub>3</sub> [28], indicando que este compuesto no se ha descompuesto completamente en el proceso de pirólisis a 550 °C. Este resultado no sorprende ya que la descomposición del CaCO<sub>3</sub> se espera para temperaturas superiores a 600 °C [29] en la que se produce CaO. El pico característico de CaO a 3640 cm<sup>-1</sup> no aparece en ninguno de los espectros, por lo tanto, si se ha descompuesto CaCO<sub>3</sub> habrá sido en una fracción muy pequeña. Algunos autores han podido detectar pequeñas cantidades de CaO mediante XRD que no se detectaban en los espectros de FTIR [15]. Las bandas de CaCO<sub>3</sub> ocultan las bandas del resto de compuestos, ya que aparecerían en el mismo rango de frecuencias.

En el caso del *char* obtenido a partir de la mezcla SojaCaCO<sub>3</sub>, aparte de las bandas asociadas a CaCO<sub>3</sub> se ha medido una banda en la zona 1000-1060 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a grupos C-N de aminas. En los purines también parece estar presente esta banda, aunque con menor intensidad ya que poseen una menor cantidad de soja.

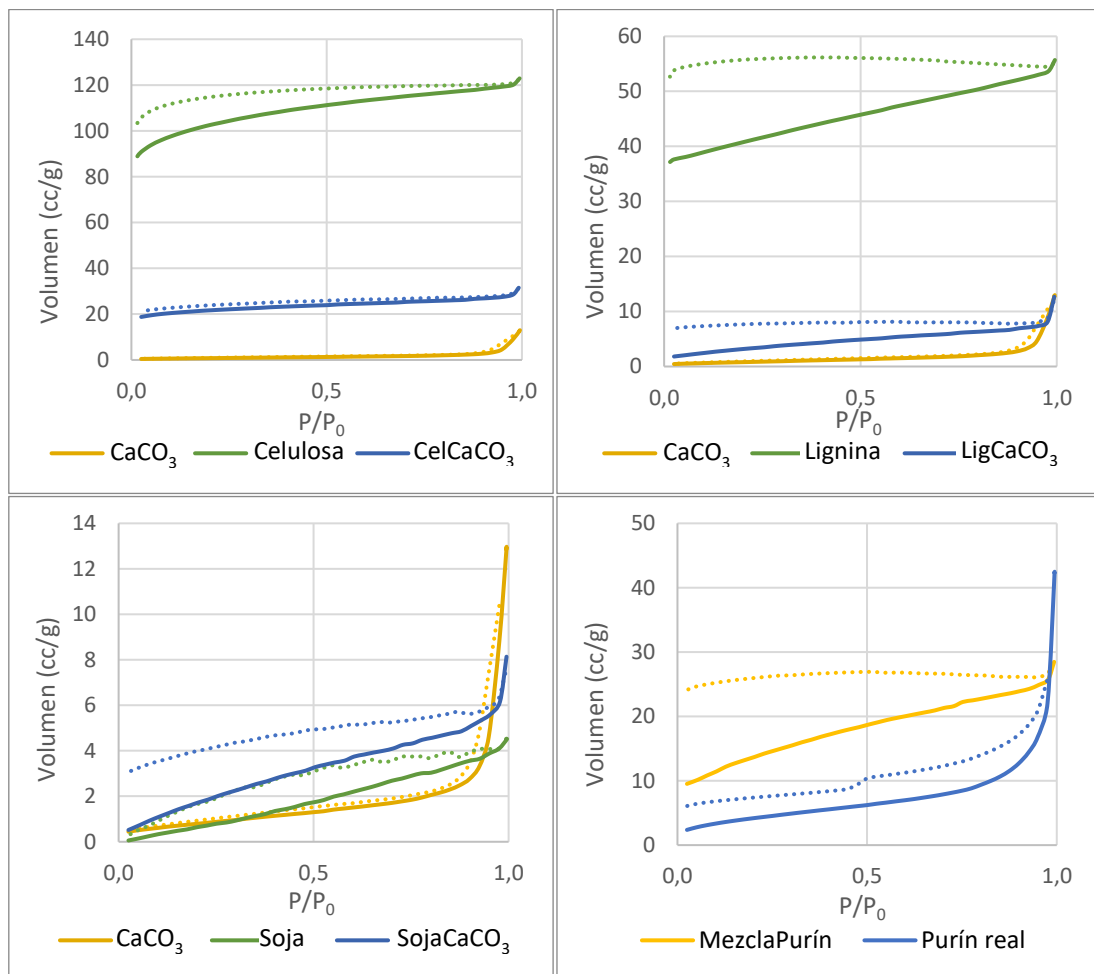
### 3.3.3 Superficie específica

Se han analizado algunas propiedades texturales de los *chares* obtenidos para las distintas mezclas mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En la Gráfica 8 se representa la isoterma de adsorción, incluyendo también la etapa de desorción. Se observa en todas ellas una importante histéresis



entre los puntos de adsorción y desorción, siendo para el *char* de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub> esta histéresis menos pronunciada. Una histéresis que se alarga hasta la zona de bajos valores de presión relativa ( $P/P_0$ ) puede indicar la presencia de microporos muy pequeños, con tamaño de poros por debajo de 0,8 nm, conocidos como ultramicroporos, en los que difícilmente penetra el N<sub>2</sub>. Utilizando N<sub>2</sub> se miden macroporos, mesoporos y microporos, pero no ultramicroporos. La forma de las isothermas en las mezclas es similar a las obtenidas con los componentes puros, incluyendo el aporte de CaCO<sub>3</sub>, que se trata de un sólido macroporoso, tal y como se puede observar en su isoterma (aumento pronunciado del volumen adsorbido a presiones relativas muy altas).

Aplicando el método de BET a los datos obtenidos con N<sub>2</sub> se ha determinado la superficie específica correspondiente a los macro, meso y microporos,  $S_{BET}$  (Tabla 15). El análisis de los datos con el método t-plot permite diferenciar, para cada muestra, la superficie correspondiente a los macroporos y mesoporos ( $S_{ext}$ ) de la correspondiente a los microporos (por encima de 0,8 nm) ( $S_{mp}$ ). Tal y como se indica en la Tabla 15 los *char*s procedentes de mezclas muestran baja superficie BET y no se aprecian microporos por encima de 0,8 nm en los *char*s que contienen soja y lignina mayoritariamente. El *char* que proviene de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub> es el único con un porcentaje de superficie microporosa importante, esto tiene sentido ya que el *char* de celulosa tiene un porcentaje alto de microporosidad (ver Tabla 16).



Gráfica 8. Volumen adsorbido (línea continua) y desorbido (línea discontinua) de N<sub>2</sub> para los componentes puros y las mezclas.

En la Tabla 15 también se presenta los resultados de superficie BET y superficie microporosa para los *chares* de mezcla calculados teóricamente a partir de los componentes puros. Los datos muestran un efecto de interacción, la presencia de CaCO<sub>3</sub> parece destruir superficie microporosa y aumentar superficie externa.

Tabla 15. Datos obtenidos en el análisis de la superficie específica de los chares y los calculados teóricamente a partir de los componentes puros.

	Experimentales			Teóricos		
	BET	V-t		BET	V-t	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)
<b>CelCaCO<sub>3</sub></b>	68,4	53,7	14,8	60,1	44,1	16,0
<b>LigCaCO<sub>3</sub></b>	12,4	0,0	12,4	33,8	21,5	12,3
<b>SojaCO<sub>3</sub></b>	8,7	0,0	8,7	3,6	0,0	3,6
<b>Mezcla25%</b>	20,8	0,0	20,8	64,1	45,4	18,8
<b>MezclaPurín</b>	48,5	7,4	41,1	93,3	67,9	25,3

En la Tabla 16 se presentan resultados encontrados en la bibliografía para *biochares* obtenidos por pirólisis de distintos residuos agrícolas y ganaderos, así como los determinados en el Grupo en trabajos previos para los componentes puros.

Tabla 16. Valores de superficie específica para distintos chares obtenidos por pirólisis a las temperaturas indicadas.

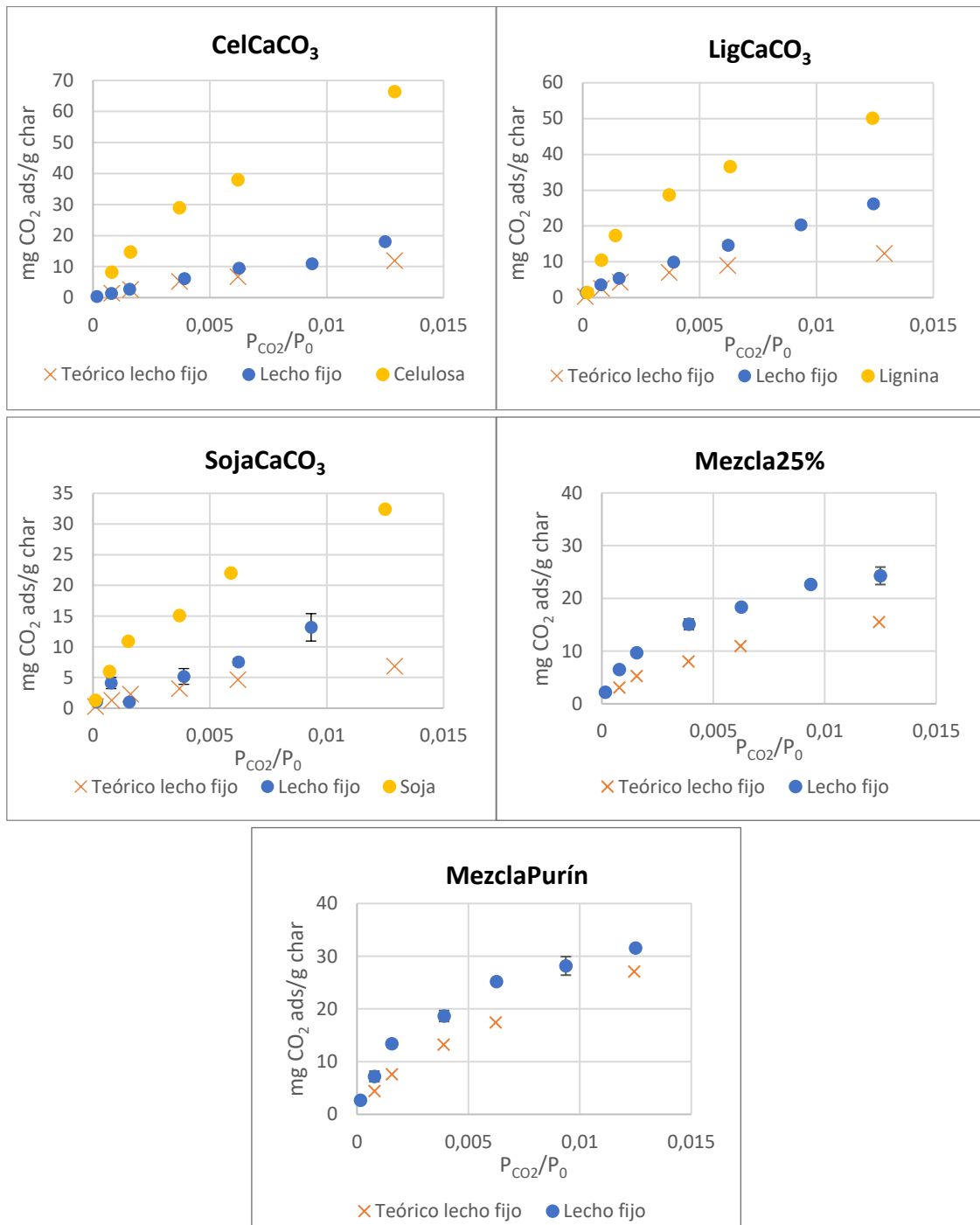
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)
<b>Celulosa 550 °C</b> [22]	319,5	245,3	74,1
<b>Lignina 550 °C</b> [22]	127	86,85	40,2
<b>Soja550 °C</b> [22]	5,2		5,2
<b>CaCO<sub>3</sub> 750 °C</b> [22]	3,2		3,2
<b>Purín 550 °C</b> [22]	28,8		
<b>Purín digerido 550°C</b> [12]	16		
<b>Carne y hueso 550°C</b> [12]	28		
<b>Purín de vaca 500°C</b> [30]	6,5	3,3	3,2
<b>Purín Yak 500°C</b> [31]	17,3	4,4	12,9
<b>Purín cerdo 500°C</b> [32]	15,4		
<b>Purín de cabra 600°C</b> [33]	13,92		

Comparando con los valores recogidos en la Tabla 15 se observa que las áreas superficiales para el *char* MezclaPurín resultan superiores a las publicadas anteriormente para purines de distintas naturalezas.

### 3.4 Adsorción de CO<sub>2</sub>

#### 3.4.1 Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

En la Gráfica 9 se muestran los datos obtenidos en la adsorción de CO<sub>2</sub> del *char* obtenido en la pirólisis de las mezclas a 25 °C utilizando el sistema experimental de lecho fijo. Se comparan con las isotermas de los chares de los componentes puros [22] y con las isotermas teóricas. Estos valores “teóricos” se han calculado como una media ponderada, considerando el rendimiento a *char* de los componentes puros, tal y como se ha explicado en el apartado 3.3. El sólido que se obtiene a partir de la pirólisis de CaCO<sub>3</sub> a 550 °C no tiene capacidad para adsorber CO<sub>2</sub>.



Gráfica 9. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> con lecho fijo de los chares de pirólisis tanto para mezclas como para componentes puros y de los calculados a partir de los componentes puros.

Las isotermas muestran que los chares provenientes de las mezclas binarias adsorben menos CO<sub>2</sub> a 25 °C que el char procedente del resto de mezclas, esto parece ser consecuencia de su mayor porcentaje en CaCO<sub>3</sub>, el cual no adsorbe CO<sub>2</sub> a 25 °C. Además, comparando las isotermas de adsorción del char de mezclas con las de los chares de componentes puros, queda claro el efecto diluyente del CaCO<sub>3</sub>. Sin embargo, si se comparan las isotermas experimentales con las teóricas se observa que, para todas las mezclas la capacidad de adsorción experimental es mayor que la calculada teóricamente, lo que parece indicar un efecto sinérgico del CaCO<sub>3</sub>. La presencia de CaCO<sub>3</sub> reduce la capacidad de adsorción, pero en menor medida de lo que cabría esperar por un efecto diluyente.

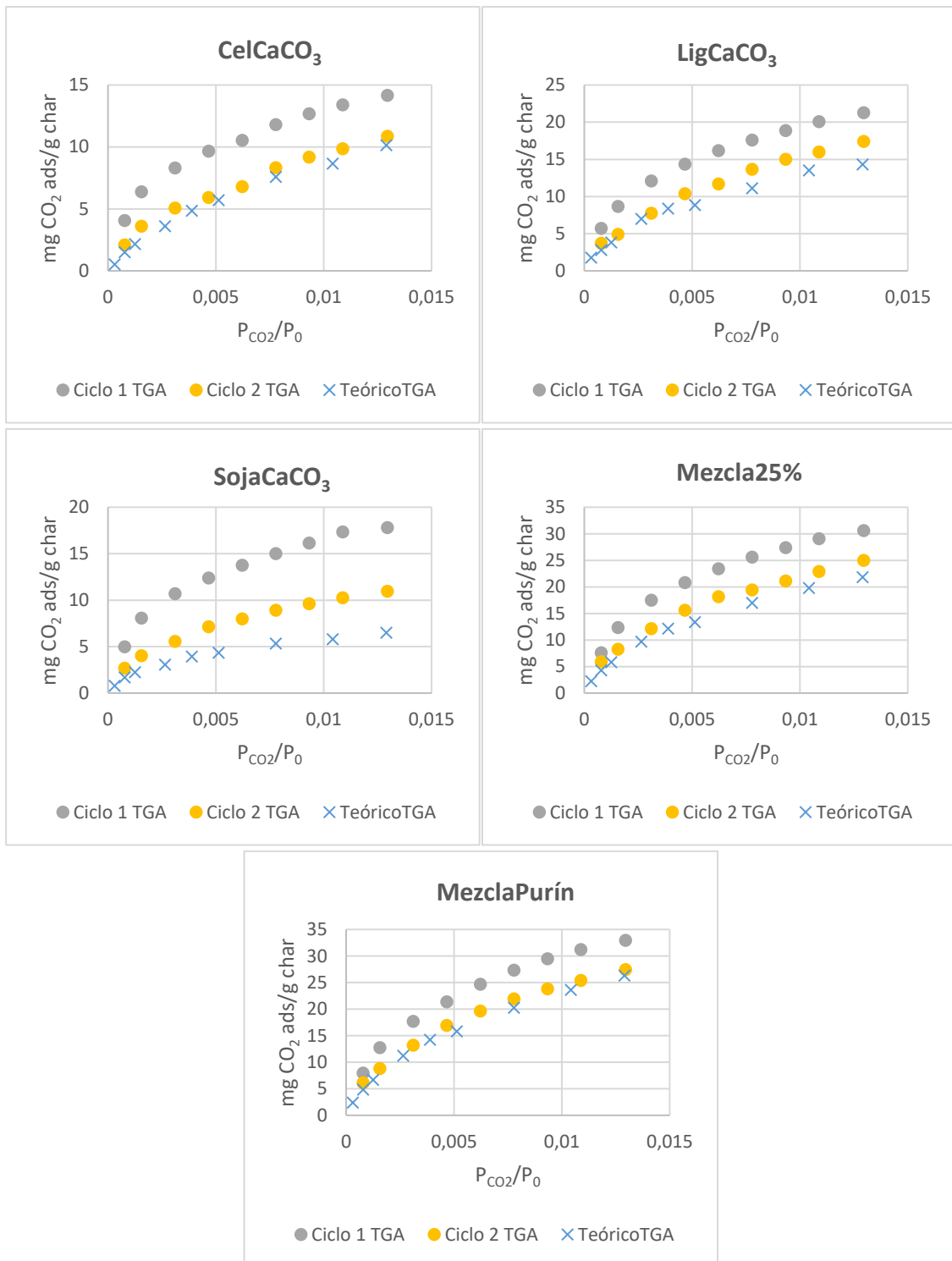
Este mismo efecto se aprecia en los datos obtenidos en TGA. En la Gráfica 10 se representan las isotermas obtenidas experimentalmente en TGA y las calculadas teóricamente a partir de los datos obtenidos de los compuestos puros también en TGA. Como se puede observar en todos los casos los valores calculados teóricamente son menores que los obtenidos en estos experimentos. Esta variación parece indicar que, aunque el CaCO<sub>3</sub> no adsorba CO<sub>2</sub> a 25°C, interacciona con los componentes orgánicos.

La Tabla 17 muestra la capacidad de adsorción de los chares obtenidos para las distintas mezclas para la mayor concentración de CO<sub>2</sub> en lecho fijo y TGA y la capacidad de adsorción teórica para TGA, así como el porcentaje de diferencia entre ambos valores de TGA, observándose que el char de soja y de lignina son los componentes que en mayor medida se ven afectados por la presencia de carbonato, al igual que ocurría durante el proceso de pirólisis.

*Tabla 17. Capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C de los chares por lecho fijo (80 %CO<sub>2</sub> \*60 %CO<sub>2</sub>) y por TGA (83,3 %CO<sub>2</sub>); capacidad de adsorción teórico TGA y el % de aumento de la capacidad de adsorción respecto del calculado.*

	Lecho fijo (mg/g)	Ciclo1 TGA (mg/g)	TGA teórico(mg/g)	Aumento
<b>CelCaCO<sub>3</sub></b>	18,0 ± 0,5	14,2	10,2	40 %
<b>LigCaCO<sub>3</sub></b>	26,2 ± 0,8	21,3	14,3	49 %
<b>SojaCaCO<sub>3</sub></b>	13 ± 2*	17,8	6,5	174 %
<b>Mezcla25%</b>	24 ± 2	30,6	21,8	40 %
<b>MezclaPurín</b>	31,5 ± 0,3	32,9	26,3	25 %

De forma general, los resultados obtenidos en el sistema termogravimétrico y los obtenidos con lecho fijo son del mismo orden de magnitud y presentan la misma tendencia, tal y como se puede observar en la Tabla 17 y comparando las isotermas de la gráficas 9 y 10. Sin embargo, se aprecian ciertas diferencias, que pueden ser debidas al propio cambio de equipo o al hecho de que en el sistema termogravimétrico la capacidad de adsorción se determina con la etapa de adsorción y en el sistema del espectrómetro de masas con la etapa de desorción.



Gráfica 10. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> con TGA para los chares obtenidos a partir de las distintas mezclas y para los calculados a partir de los componentes puros.

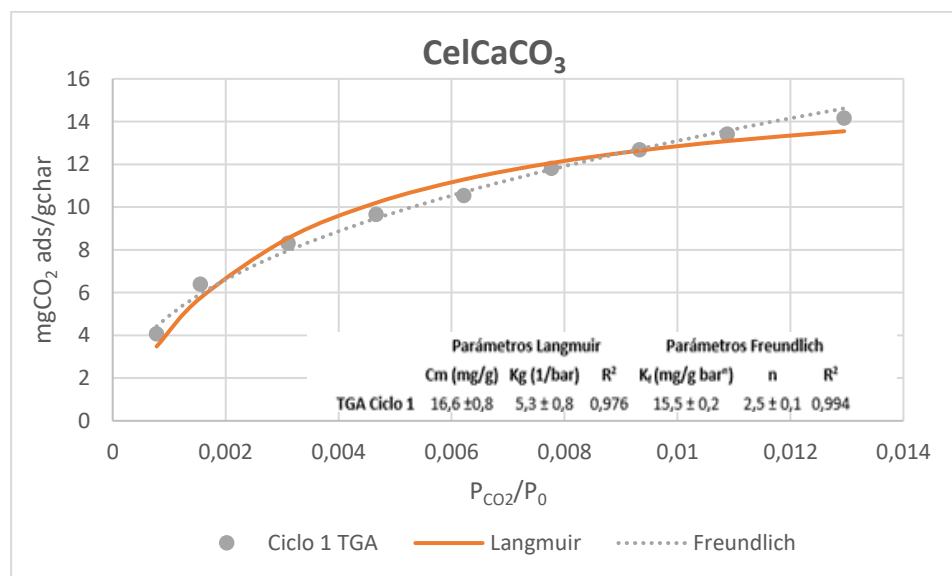
Se ha calculado la máxima capacidad de adsorción del *char* procedente de MezclaPurín y la obtenida para el *char* del purín real, ambas en base libre de cenizas. Tanto en TGA como en lecho fijo los valores de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en base libre de cenizas son mayores para MezclaPurín que para el purín real. En el caso del lecho fijo aumenta de 54 mg/g a 61 mg/g, y en TGA de 40 mg/g a 64 mg/g.

El sistema termogravimétrico permite comprobar si la adsorción y desorción aportan el mismo valor de capacidad de retener CO<sub>2</sub>, es decir, si el proceso de adsorción es reversible. Tal y como se indica en el apartado 2.5.2 en la TGA se llevan a cabo 2 ciclos idénticos, cada uno formado por una etapa de adsorción y desorción. En la Gráfica 10 se muestran los datos obtenidos para la mezclas, observándose que la capacidad de adsorción varía entre los dos ciclos, obteniendo para el segundo ciclo capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C menores que las obtenidas para el primer ciclo. Esta variación se observa claramente en todas las muestras. Por lo tanto, a diferencia de lo que ocurría con los componentes puros [11], [22], [26] y con las mezclas de los componentes orgánicos [25], bajo las condiciones de estudio, el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, no es completamente reversible, lo que parece deberse a la presencia del CaCO<sub>3</sub>.

### 3.4.2 Análisis del mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub>

Para discutir sobre el mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> en los *char*s, se han analizado diferentes aspectos.

En primer lugar, los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenidos en ambos sistemas experimentales se han ajustado a las isothermas de Freundlich y Langmuir. En la Gráfica 11 se presenta como ejemplo el ajuste a ambos modelos para los datos obtenidos en el Ciclo 1 de TGA de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub>. Los ajustes para el resto de *char*s se presentan en el Anexo II.



Gráfica 11. Isotherma ajustada a Langmuir y Freundlich para el Ciclo 1 en TGA de la mezcla CelCaCO<sub>3</sub>.

Las isothermas que se han obtenido experimentalmente se ajustan correctamente tanto a la isoterma de Langmuir como a la de Freundlich excepto los resultados de lecho fijo para los *char*s de las mezclas binarias, donde hay mucho error en la determinación de los parámetros de ajuste. La isoterma de Langmuir describe procesos de quimisorción o de fisisorción en monocapa sobre la superficie de microporos. La isoterma de Freundlich describe los procesos de fisisorción en multicapa. Debido a que los datos obtenidos se ajustan correctamente a las dos isothermas no se puede concluir el mecanismo de adsorción. Además, se debe tener en cuenta que para ambos tipos de modelos, Langmuir y Freundlich, cabría esperar una relación directa entre capacidad de adsorción y superficie específica medida con la ecuación de BET. En este estudio no se observa dicha relación, así la mezcla LigCaCO<sub>3</sub> presenta menos superficie BET que

la mezcla CelCaCO<sub>3</sub> y, sin embargo, la capacidad de adsorción es mayor (Tabla 17). Este mismo efecto se observó con los componentes puros [22]. A pesar de que matemáticamente el ajuste a ambos tipos de isothermas es correcto y pueden usarse para predecir la capacidad de adsorción en el intervalo de estudio, no explican correctamente el mecanismo de adsorción.

Por otro lado, tampoco se observa una relación entre la presencia de grupos funcionales nitrogenados en la superficie y la capacidad de adsorción, dado que la mezcla SojaCaCO<sub>3</sub> con un contenido en N muy superior al de la mezcla de lignina y soja, presenta una menor capacidad de adsorción (Tabla 17). Por lo tanto, la posible adsorción de CO<sub>2</sub> (gas ácido) sobre grupos nitrogenados debido a su carácter básico no parece explicar por completo el mecanismo de adsorción. La destrucción de microporosidad (superior a 0,8 nm) por la presencia de carbonato observada en la caracterización de las mezclas, frente al efecto sinérgico observado en la capacidad de adsorción, parece mostrar que la retención de CO<sub>2</sub> no ocurre mayoritariamente en este tipo de poros. Por lo tanto los resultados obtenidos con los *chares* procedentes de mezclas, corroboran los obtenidos con los *chares* de los componentes puros, y parecen indicar de nuevo que la adsorción de CO<sub>2</sub> ocurre principalmente en los ultramicroporos, y más que un proceso superficial se trata de un proceso que ocurre mayoritariamente por llenado de poros.

El CaCO<sub>3</sub> no tiene microporos por lo que principalmente su efecto es diluyente, y por ello se ha observado que, a mayor contenido de CaCO<sub>3</sub>, menor capacidad de adsorción. La interacción positiva observada puede deberse a dos razones, bien a que la presencia de Ca favorezca durante la pirólisis la creación de ultramicroporos en el char procedente de la fracción orgánica, o bien a una posible interacción química entre el Ca y el CO<sub>2</sub>. El aumento de los ultramicroporos no ha podido comprobarse en este estudio ya que las propiedades texturales se han medido con N<sub>2</sub> a 77 K en lugar de con CO<sub>2</sub> a 273 K. La baja reversibilidad del proceso de adsorción observada en los ensayos de TGA sí que parece indicar que pueda existir una cierta interacción de tipo químico entre el Ca y el CO<sub>2</sub>.

## 4 Conclusiones y trabajos futuros

En este trabajo se ha estudiado el efecto de CaCO<sub>3</sub> del purín en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del *char* de pirólisis. Para ello se han realizado distintas mezclas de CaCO<sub>3</sub> con los componentes orgánicos mayoritarios del purín.

Los resultados obtenidos han mostrado que la presencia de un alto porcentaje de CaCO<sub>3</sub> en un residuo, como es el caso del purín, durante su pirólisis a 550 °C, provoca fundamentalmente un efecto diluyente, aunque se observan algunos efectos sinérgicos entre la materia inorgánica y algunos componentes orgánicos. En cuanto a rendimiento a productos, el efecto más significativo se observa en el gas; la presencia de Ca parece favorecer las reacciones de descarboxilación en las fracciones de lignina y soja que contiene el residuo, generando más CO<sub>2</sub> del que cabría esperar, reduciendo en consecuencia el PCI. La pirólisis de la celulosa contenida en los residuos se ve menos afectada por la presencia de CaCO<sub>3</sub>.

Por otro lado, la composición elemental de los chares procedentes de lignina y soja también se ve afectada por la presencia de carbonato generando *chares* con mayor contenido en carbono. En el caso del contenido en N, la presencia de CaCO<sub>3</sub> no parece afectar. Sin embargo, se ha confirmado que la presencia simultánea de celulosa y soja favorece la retención de N en el *char*.

En cuanto a las propiedades texturales de los chares, se podría destacar que la presencia de carbonato de calcio parece reducir la presencia de microporos de tamaño superior a 0,8 nm. Sin embargo, los resultados han mostrado la posible presencia de ultramicroporos en las muestras, que deben constatarse determinando estas propiedades con CO<sub>2</sub> a 273 K.

En cuanto a la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en chares procedentes de residuos con alto contenido en CaCO<sub>3</sub>, los resultados obtenidos han mostrado que este componente inorgánico tiene un efecto principalmente diluyente ya que no adsorbe CO<sub>2</sub> a 25 °C. Sin embargo, este efecto es menor de lo esperado, debido posiblemente a una interacción química entre Ca y CO<sub>2</sub>.

La composición asumida como composición modelo para el purín no explica completamente su comportamiento, es posible que la presencia de otros inorgánicos o componentes orgánicos no considerados influyan de forma significativa.

De acuerdo a los resultados obtenidos, para preparar un sólido adsorbente de bajo coste apropiado para retener CO<sub>2</sub> se sugiere la mezcla de purines, con alto contenido en Ca, con otros residuos pobres en cenizas. De ese modo, se reducirá el efecto diluyente de las cenizas, pero se podrá aprovechar el efecto sinérgico del Ca.

Como trabajos futuros más inmediatos se propone, por un lado, analizar las propiedades texturales de los *chares* con CO<sub>2</sub> a 273 K para determinar la presencia de ultramicroporos y el efecto del CaCO<sub>3</sub> sobre dichos poros, así como llevar a cabo un análisis XRD que permita comprobar la presencia o no de CaO. Por otro lado, se propone ampliar el estudio para temperaturas de pirólisis superiores, concretamente 750 °C. A esa temperatura se espera que el CaCO<sub>3</sub> se descomponga, al menos parcialmente, en CaO y pueda influir en mayor medida en los rendimientos a los productos de pirólisis y en la capacidad de adsorción de los *chares* obtenidos. A largo plazo, se considera interesante repetir el estudio para la retención de H<sub>2</sub>S, componente contaminante del biogás.



## 5 Referencias

- [1] “La ganadería industrial está destruyendo el planeta | Greenpeace España - ES | Greenpeace España.” <https://es.greenpeace.org/es/sala-de-prensa/comunicados/la-ganaderia-industrial-esta-destruyendo-el-planeta/>
- [2] “Improving waste-to-energy processes in intensive livestock farming areas: towards a circular economy – GPT.” <https://gpt.i3a.es/es/improving-waste-to-energy-processes-in-intensive-livestock-farming-areas-towards-a-circular-economy-mejoras-en-el-aprovechamiento-energetico-de-residuos-biomasicos-en-zonas-de-ganaderia-intensiva-h/>
- [3] “‘Realidad, Impacto y Oportunidades de los Biocombustibles en Guatemala (Sector Productivo)’ BIOGAS”.
- [4] M. Cavali, N. Libardi Junior, R. de A. Mohedano, P. Belli Filho, R. H. R. da Costa, and A. B. de Castilhos Junior, “Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview,” *Science of The Total Environment*, vol. 822, p. 153614, May 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.153614.
- [5] P. Nyamukamba, P. Mukumba, and G. Makaka, “Biogas Upgrading Approaches with Special Focus on Siloxane Removal-A Review”, doi: 10.3390/en13226088.
- [6] A. N. Shafawi, A. R. Mohamed, P. Lahijani, and M. Mohammadi, “Recent advances in developing engineered biochar for CO<sub>2</sub> capture: An insight into the biochar modification approaches,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, p. 106869, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106869.
- [7] “Sistemas de tratamiento.” <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirolisis.aspx>
- [8] P. D. Dissanayake *et al.*, “Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.RSER.2019.109582.
- [9] J. Guo *et al.*, “Effects of various pyrolysis conditions and feedstock compositions on the physicochemical characteristics of cow manure-derived biochar,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 311, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.127458.
- [10] M. Atienza-Martínez, J. Ábrego, G. Gea, and F. Marías, “Pyrolysis of dairy cattle manure: evolution of char characteristics,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 145, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.JAAP.2019.104724.
- [11] H. H. Carstensen *et al.*, “CO<sub>2</sub> ADSORPTION ON CHAR FROM RICH-PROTEIN ANIMAL WASTES AND PURE PROTEINS. A COMPARATIVE STUDY,” 2021. [Online]. Available: [www.cisapublisher.com](http://www.cisapublisher.com)
- [12] J. Ruiz *et al.*, “PYROLYSIS OF TWO DIFFERENT KINDS OF PROTEINS: COLLAGEN AND SOYBEAN PROTEIN. ANALYSIS OF THEIR CONTRIBUTION ON THE PYROLYSIS OF RICH PROTEIN ANIMAL WASTES.” [Online]. Available: [www.cisapublisher.com](http://www.cisapublisher.com)

- [13] R. Volpe, A. A. Zabaniotou, and V. Skoulou, "Synergistic Effects between Lignin and Cellulose during Pyrolysis of Agricultural Waste," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 8, pp. 8420–8430, Aug. 2018, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B00767.
- [14] R. Fahmi, A. v. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates, and J. M. Jones, "The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability," *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1230–1240, Jun. 2008, doi: 10.1016/J.FUEL.2007.07.026.
- [15] Y. Xu *et al.*, "Effects of added calcium-based additives on swine manure derived biochar characteristics and heavy metals immobilization," *Waste Management*, vol. 123, pp. 69–79, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.WASMAN.2021.01.020.
- [16] P. Shrestha, D. D. Chun, K. Kang, A. E. Simson, and N. B. Klinghoffer, "Role of Metals in Biochar Production and Utilization in Catalytic Applications: A Review," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 13, no. 2, pp. 797–822, Feb. 2022, doi: 10.1007/S12649-021-01519-6.
- [17] C. Wedler and R. Span, "Micropore Analysis of Biomass Chars by CO<sub>2</sub> Adsorption: Comparison of Different Analysis Methods," *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 10, pp. 8799–8806, May 2021, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C00280
- [18] J. Miguel, M. Martínez, and U. de Alicante, "ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES".
- [19] P. Lahijani, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, "Metal incorporated biochar as a potential adsorbent for high capacity CO<sub>2</sub> capture at ambient condition," *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 26, pp. 281–293, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.JCOU.2018.05.018.
- [20] H. Madzaki, W. A. W. A. B. Karimghani, Nurzalikharebitanim, and Azilbaharialias, "Carbon Dioxide Adsorption on Sawdust Biochar," *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 718–725, 2016, doi: 10.1016/J.PROENG.2016.06.591.
- [21] X. Xu, Y. Kan, L. Zhao, and X. Cao, "Chemical transformation of CO<sub>2</sub> during its capture by waste biomass derived biochars," *Environmental Pollution*, vol. 213, pp. 533–540, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2016.03.013.
- [22] María África Navarro Gil, "Análisis de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín.," *Trabajo Fin de Master Ingeniería Química Universidad de Zaragoza*, 2021, [Online]. Available: <https://zagan.unizar.es/record/106759?ln=es#>
- [23] Z. Yıldız, N. Kaya, Y. Topcu, and H. Uzun, "Pyrolysis and optimization of chicken manure wastes in fluidized bed reactor: CO<sub>2</sub> capture in activated bio-chars," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 130, pp. 297–305, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.PSEP.2019.08.011.
- [24] I. Fonts, M. Abián, N. Gil-Lalaguna, J. Ábrego, J.-L. Sánchez, and H.-H. Carstensen, "INVESTIGATION OF THE CO<sub>2</sub> ADSORPTION CAPACITY OF CHARs PRODUCED BY PYROLYSIS OF MACRO-COMPONENTS OF DIGESTED MANURE AND THEIR BLENDS," 2021. [Online]. Available: [www.cisapublisher.com](http://www.cisapublisher.com)

- [25] Álvaro Zorita Paz, “Efecto de la composición del purín digerido en la capacidad adsorbente de CO<sub>2</sub> del char de pirólisis: interacciones entre los macrocomponentes orgánicos del purín.” Universidad de Zaragoza, 2021.
- [26] Raquel Aznar Bailón, “Estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas,” Universidad de Zaragoza.
- [27] Javier Uche Marcuello, “Tablas combustión obtenidas de los apuntes de Termotecnia Ingeniería Química Universidad de Zaragoza.” 2020.
- [28] G. Jovanovski, V. Stefov, B. Šoptrajanov, and B. Boev, “Minerals from Macedonia. IV. Discrimination between some carbonate minerals by FTIR spectroscopy,” *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, vol. 177, no. 3, pp. 241–253, 2002, doi: 10.1127/0077-7757/2002/0177-0241.
- [29] A. Gao, N. Guo, M. Yan, M. Li, F. Wang, and R. Yang, “Hierarchical porous carbon activated by CaCO<sub>3</sub> from pigskin collagen for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 260, pp. 172–179, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2017.08.048.
- [30] W. T. Tsai, P. C. Huang, and Y. Q. Lin, “Characterization of biochars produced from dairy manure at high pyrolysis temperatures,” *Agronomy*, vol. 9, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.3390/AGRONOMY9100634.
- [31] J. Zhang, B. Huang, L. Chen, Y. Li, W. Li, and Z. Luo, “Characteristics of biochar produced from yak manure at different pyrolysis temperatures and its effects on the yield and growth of highland barley,” <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?show=aimsScope&journalCode=tcsb20>, vol. 30, no. 1, pp. 57–67, Jun. 2018, doi: 10.1080/09542299.2018.1487774.
- [32] S. Jung, M. Kim, J. M. Jung, and E. E. Kwon, “Valorization of swine manure biochar as a catalyst for transesterifying waste cooking oil into biodiesel,” *Environmental Pollution*, vol. 266, p. 115377, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2020.115377.
- [33] N. Touray, W. T. Tsai, H. R. Chen, and S. C. Liu, “Thermochemical and pore properties of goat-manure-derived biochars prepared from different pyrolysis temperatures,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 109, pp. 116–122, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.JAAP.2014.07.004.