



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Producción de biochar a partir de purines

Memoria (1/5)

Autor

Fernando Molinés Cintora

Directora

Nadia Ruiz Gómez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Fernando Molinés Cintora

, con nº de DNI 72998603 F en aplicación de lo

dispuesto en el art.14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado _____, (Título del Trabajo)

Producción de biochar a partir de purines

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

Zaragoza, 10 de febrero de 2015

Fdo: Fernando Molinés Cintora

Agradecimientos:

A Gloria Gea, por su gran apoyo y dedicación a lo largo de la realización de este proyecto y por todo lo que he aprendido con ella.

A mi directora Nadia Ruiz y a Violeta Quispe por su gran ayuda en la realización de los experimentos y hacer la estancia tan agradable. Les deseo mucha suerte en sus tesis.

A Olga Marín por facilitarme el trabajo en el laboratorio.

A mi familia, por su apoyo durante este tiempo.

Muchas gracias a todos.

Producción de biochar a partir de purines

Resumen

España es uno de los principales productores de purines de Europa, por lo que es necesario llevar a cabo una gestión medioambientalmente adecuada del purín, ya que éste es un residuo cuyo manejo inadecuado puede originar la contaminación del agua, el aire y el suelo.

Uno de los tratamientos actuales es la digestión anaerobia del purín seguida de una separación de fases mediante centrifugación. Esto permite obtener biogás, y, un producto líquido y otro sólido (alto contenido en humedad) que pueden utilizarse con fines agrícolas. Sin embargo, el valor de estos fertilizantes es pobre y su aplicación al suelo conlleva problemas ambientales. Este proyecto pretende valorar la posibilidad de procesar mediante pirólisis la fracción sólida del digestato con el fin de obtener productos de mayor valor añadido. Se plantea el objetivo de producir y caracterizar el biochar obtenido a partir de pirólisis de purín de vaca codigerido con restos agroalimentarios y gallinaza. Se han estudiado tres temperaturas distintas de pirólisis (350, 450 y 550 °C).

El primer paso ha sido un estudio bibliográfico y la puesta en marcha de las normas ASTM necesarias para realizar la caracterización del biochar y poder compararlo con los datos aportados por el IBI (International Biochar Initiative).

En el proceso experimental se ha utilizado un reactor discontinuo de lecho fijo. Se ha llevado a cabo un proceso de mejora de la planta experimental mediante la incorporación de un filtro en caliente, para evitar pérdidas de materia prima por arrastre. Se obtienen tres productos: un sólido carbonoso ("biochar"), un líquido orgánico y un gas combustible. El líquido orgánico está formado por una fase acuosa y una fase orgánica que se separan por centrifugación.

Se han caracterizado los tres productos y se ha analizado el efecto de la temperatura de pirólisis sobre dichas propiedades. Se han analizado varias propiedades físico – químicas del biochar que permiten una valoración previa de su posible uso como enmienda orgánica. Estas propiedades son: pH, conductividad eléctrica, superficie BET, análisis elemental, distribución del tamaño de partícula, poder calorífico superior, metales contenidos, humedad, cantidad de materia volátil y cantidad de cenizas y posteriormente se han comparado con la materia prima.

También se ha realizado el balance energético para cada una de las temperaturas estudiadas. Las propiedades analizadas muestran que el biochar presenta una serie de ventajas agronómicas y medioambientales respecto del purín. La energía necesaria en el proceso de pirólisis se puede obtener de la combustión del propio gas de pirólisis, sin embargo se requiere energía externa para la etapa de secado térmico. En el intervalo de estudio, la temperatura no afecta notablemente en las propiedades analizadas del biochar, sin embargo, temperaturas intermedias aproximadamente entre 450 – 500 °C mejoran el proceso desde un punto de vista energético. Cabe destacar que el estudio aquí realizado será un estudio previo para valorar la pirólisis como alternativa, pero posteriormente habría que realizar un estudio agronómico para cuantificar el efecto de los biochar obtenidos una vez aplicados al suelo, o para dictaminar la imposibilidad de llevar a cabo su aplicación.

Índice:

1.	Introducción	1
1.1.	Problemática ambiental del purín.....	1
1.2.	Tratamientos del purín.....	3
2.	Objetivos del proyecto	4
2.1.	Objetivo general.....	4
2.2.	Objetivos específicos.....	5
3.	Antecedentes.....	5
3.1.	Pirólisis	5
3.2.	Qué es el biochar.....	6
3.3.	Propiedades del biochar y sus aplicaciones	7
4.	Método experimental.....	9
4.1.	Tratamiento del purín	9
4.2.	Caracterización de la materia prima	10
5.	Sistema experimental.....	12
5.1.	Descripción de la instalación experimental	12
5.1.1.	Horno.....	13
5.1.2.	Sistema de recogida de condensados	13
5.1.3.	Sistema de análisis de gases (cromatógrafo) y medidor volumétrico	14
5.1.4.	Reactor	14
5.1.5.	Controlador de temperatura.....	15
5.1.6.	Conducciones de gas inerte y control de caudal.....	15
5.1.7.	Termopares	15
5.1.8.	Filtro en caliente.....	16
6.	Procedimiento experimental.....	16
7.	Caracterización de los productos obtenidos	18
8.	Resultados y discusión.....	19
8.1.	Termogravimetría (TGA)	19
8.2.	Rendimientos a productos	20
8.3.	Caracterización de la fase gaseosa.....	23
8.3.1.	Evolución de los gases con el tiempo.....	23
8.3.2.	Poder calorífico	25
8.4.	Caracterización de la fracción líquida: Fase acuosa y fase orgánica.....	26
8.5.	Caracterización del char (fase sólida).....	29
8.5.1.	pH y conductividad eléctrica	29

8.5.2.	Análisis elemental	31
8.5.3.	Humedad, volátiles y cenizas	32
8.5.4.	Poder calorífico superior (PCS).....	32
8.5.5.	Distribución del tamaño de partícula.....	33
8.5.6.	Superficie BET.....	34
8.5.7.	Metales contenidos en el char	35
9.	Balance de energía del proceso.....	36
10.	Conclusiones.....	42
11.	Estudios futuros	43
12.	Bibliografía	44

1. Introducción

1.1. Problemática ambiental del purín

El purín es un residuo orgánico generado en las explotaciones ganaderas, mezcla de las deyecciones sólidas y líquidas junto con restos de alimentos, agua de los abrevaderos, aguas de lavado y, en ocasiones, agua de lluvia [6].

Se trata de un material no exento de patógenos que suele presentar un pH neutro o básico. Emite malos olores debido a la volatilización de compuestos azufrados y nitrogenados. Posee cantidades importantes de hidratos de carbono, lípidos aminoácidos, proteínas, urea y compuestos azufrados, así como contenidos importantes de compuestos nitrogenados y en menor medida de fósforo, potasio y calcio. Posee un alto contenido en humedad (> 90 % en peso) [6].

España es el segundo país productor de porcino en Europa y su producción anual de purines oscila entre los 40 y 50 millones de toneladas. Teniendo en cuenta la importancia del sector en la economía española es necesario asegurar su sostenibilidad superando uno de sus principales retos: la gestión medioambientalmente adecuada del purín. Esto es especialmente necesario en aquellas zonas con elevada producción porcina e insuficiente disponibilidad de tierras de cultivo para su valorización directa como fertilizante.

En las zonas excedentarias de purines es necesaria la implementación de plantas de tratamiento del residuo, ya que una excesiva aplicación de purín al suelo origina importantes problemas de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por nitratos, acumulación de fósforo, eutrofización, contaminación del suelo por acumulación de metales pesados, contaminación atmosférica por emisiones de amoníaco y gases de efecto invernadero, además de la generación de malos olores que origina un importante rechazo social. Por otro lado, debido al elevado contenido en agua de este residuo (en torno al 95 % en masa), su transporte hacia zonas deficitarias para su uso agrícola supone un elevado coste económico, lo que también hace inviable esta opción.

Las afecciones medioambientales asociadas a la gestión inadecuada de purines podrían agruparse en:

- **Calentamiento global y emisión de gases de efecto invernadero:** Dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), y óxido nitroso (N_2O) [7].
- **Contaminación del agua y eutrofización provocada por nitratos y/o fosfatos.** El nitrato y/o fosfato causa eutrofización en las aguas superficiales, un crecimiento desmesurado de algas que tiene como resultado una deficiencia de oxígeno en el agua, originando la pérdida de biodiversidad, reduciendo la calidad del agua de boca lo

que a su vez origina elevados costes de tratamiento [7]. En la figura 1 se puede observar el efecto provocado por la eutrofización en las aguas.



Figura 1. Efecto de la eutrofización

- **Acidificación - volatilización de amoníaco.** Afecta negativamente a ecosistemas sensibles y genera pérdida de biodiversidad. Cuando el amoníaco es liberado a la atmósfera se adsorbe rápidamente a las superficies y puede producirse una deposición significativa, en forma de partículas o con la lluvia. Una vez depositado en el suelo, generalmente, se transforma rápidamente en NO_3^- con la correspondiente liberación de H^+ que generan acidez [7].
- **Contaminación de suelos por acumulación de fósforo (P) y metales pesados (Cu y Zn utilizados en la alimentación) y salinización en regiones semi-áridas.** La aplicación reiterada de purín basada en el N genera una acumulación continuada de P en el suelo, debido a que la relación N: P es inferior al requerimiento de los cultivos para un crecimiento óptimo. Además se reduce progresivamente la capacidad del suelo de retención de P por adsorción, por lo que se incrementa el riesgo de contaminar los acuíferos por escorrentía. Los metales pesados provienen de los piensos, ya que algunos de estos metales se añaden como promotores del crecimiento o como aditivos. Por ejemplo, la mayor parte del Cu y el Zn se excretan, por lo que consecuentemente se encuentran en elevadas concentraciones en el purín y acaban acumulándose en el suelo, donde a medio y largo plazo pueden generar riesgos de toxicidad para plantas y microorganismos [7].
- **Emisión de malos olores.** La emisión de olores derivados de la producción y manejo del purín es una molestia importante en muchas zonas rurales, que actúa en detrimento de la calidad de vida y en ocasiones genera problemas sociales debidos al impacto negativo en otras actividades económicas. Entre las moléculas responsables del mal olor destacan: los compuestos azufrados, compuestos orgánicos volátiles como indoles, fenoles, aminas o ácidos grasos y el amoníaco. Se producen por una degradación anaeróbica incompleta de la materia orgánica, principalmente proteínas y carbohidratos fermentables [7].

- **Riesgos sanitarios debidos a los patógenos y al amoniaco:** El estiércol puede contener microorganismos, parásitos y virus por lo que existe un riesgo potencial de propagación de enfermedades animales. Esta propagación puede ocurrir desde la granja o durante el proceso de aplicación agrícola a través del medio ambiente, la cadena alimentaria o el agua. Los microorganismos aislados más frecuentemente de los estiércoles son E. coli, Salmonella, Campylobacter y Cryptosporidium. Un manejo inapropiado del purín puede originar la contaminación microbiológica del suelo y las aguas subterráneas y superficiales. Las emisiones de amoniaco procedentes de la ganadería han contribuido de forma significativa a la formación de partículas secundarias (nitrato amónico y sulfato amónico) y micropartículas MP2.5. El efecto adverso sobre la salud de estas partículas está reconocido, afectan a las vías respiratorias y al sistema cardiovascular, ya que se depositan en los pulmones [7].

En la figura 2, se muestran los principales impactos ambientales derivados del purín [7].

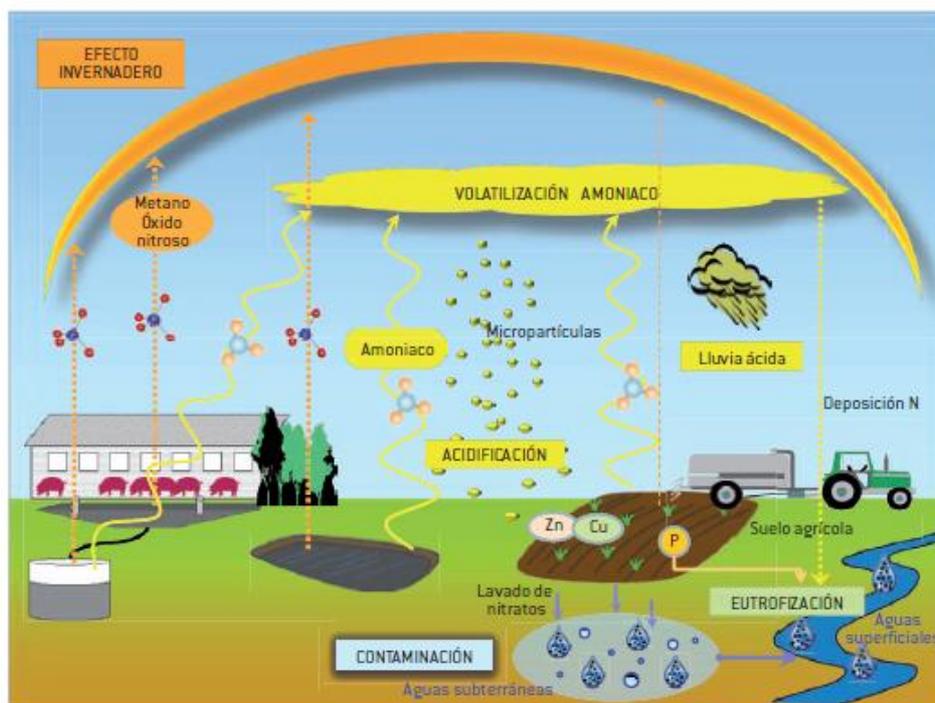


Figura 2. Impacto ambiental derivado del purín [7]

1.2. Tratamientos del purín

Entre las principales medidas para minimizar el impacto de los purines destaca la integración de tecnologías de tratamiento con el objetivo de producir energía en combinación con la recuperación o eliminación de nutrientes. Para ello existen en España las plantas de cogeneración en las que se tratan los purines obteniéndose electricidad y un producto sólido comercializable como fertilizante orgánico debido a su elevado contenido en nutrientes.

Otro posible tratamiento de purines se basa en sistemas de digestión anaerobia, en los que se obtiene un biogás para aprovechamiento energético y un producto líquido (digestato) más estabilizado que los purines, con menos problemas de olores, pero todavía con elevado contenido en nutrientes. Este digestato puede someterse a un proceso de centrifugación y posterior secado térmico obteniéndose un producto sólido también comercializable como fertilizante. Sin embargo, el valor económico del fertilizante sólido obtenido en las plantas de tratamiento de purines no puede competir con el valor de los fertilizantes inorgánicos, por lo que el principal producto de estas plantas es la venta de la electricidad producida. La reciente reforma energética, mediante el Real Decreto 413/2014, de 6 de junio por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, cogeneración y residuos, ha planteado una reducción de entorno al 40 % en la retribución económica que recibían estas instalaciones por la venta de la electricidad que producen a la vez que tratan el purín. Debido a este cambio normativo una parte importante de las plantas han cerrado.

Debido a este motivo, y a que la gestión de los purines ha de seguir llevándose a cabo y mejorarse para poder tratar debidamente este residuo se propone, en este proyecto, evaluar el proceso de pirólisis del digestato obtenido en la digestión anaerobia del purín como posible vía de tratamiento. Mediante la pirólisis se pretende obtener productos con un mayor valor que el propio digestato con el objetivo de aumentar la viabilidad de las plantas de tratamiento. La pirólisis genera tres productos, un gas, un líquido y un sólido. El sólido puede tener propiedades como enmienda orgánica, en ese caso suele denominarse biochar. En este trabajo se analiza las propiedades del sólido obtenido de la pirólisis de purines para su uso como enmienda orgánica.

En la actualidad están operando varias plantas de pirólisis para la valoración energética de biomasa lignocelulósica, también existen numerosos trabajos sobre la obtención de biochar a partir de ese tipo de biomasa, sin embargo, este proceso apenas ha sido valorado para su aplicación a purines o a digestato de purines, sólo hay algunos trabajos científicos, a escala fundamentalmente de laboratorio en la bibliografía. Si se consigue comprobar que la calidad del biochar obtenido a partir de purines es aceptable, la obtención del biochar a partir de purines mediante pirólisis podría ser una potencial vía de gestión para este residuo, con todos los beneficios ambientales que conlleva el uso de un biochar.

2. Objetivos del proyecto

2.1. Objetivo general

El objetivo principal de este proyecto es la obtención y caracterización de biochar a partir de purín de vaca codigerido con restos agroalimentarios y gallinaza mediante un proceso de pirólisis llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a distintas temperaturas. Se pretende obtener datos experimentales preliminares que permitan valorar si el biochar de este tipo de

purines puede ser apto para su uso como enmienda orgánica, y por lo tanto, sea recomendable un análisis en mayor profundidad de las ventajas agronómicas de este material.

2.2. Objetivos específicos

Para lograr el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento a los distintos productos obtenidos durante la pirólisis (sólido, líquido y gas).
- Revisión del protocolo IBI (International Biochar Initiative) y búsqueda y puesta en marcha de las normas ASTM necesarias para los ensayos de caracterización del biochar.
- Caracterizar las propiedades básicas del biochar obtenido a las distintas temperaturas de operación.
- Caracterizar algunas de las propiedades de las fases líquida y gaseosa obtenidas durante la pirólisis, lo que resulta de utilidad para plantear posibles aplicaciones de estas fracciones.
- Realizar un análisis energético del proceso.

3. Antecedentes

A continuación, se explica brevemente las principales características de un proceso de pirólisis, y se resumen las principales propiedades y ventajas de un biochar.

3.1. Pirólisis

La pirólisis consiste en un proceso de descomposición termoquímica de la materia carbonosa (biomasa) a temperaturas entre 400-600 °C en ausencia de oxígeno, obteniéndose tres productos: un sólido carbonoso ("biochar"), un líquido orgánico y un gas combustible. En el caso de la pirólisis del purín seco y del digestato seco estos productos podrían tener un valor añadido superior al del material de partida.

Este proceso permite la obtención, a partir de la biomasa, de energía y/o productos químicos de valor añadido y, en el caso de los purines, permiten además la recuperación de nutrientes. El líquido, tras un proceso de mejora, podría aprovecharse como combustible y/o como materia prima para la obtención de productos químicos de valor añadido, entre los que se encuentran compuestos fenólicos, aminas y amidas necesarios, a su vez, como materia prima en la industria de los plásticos, como por ejemplo en la producción de poliamidas.

El purín es uno de los pocos tipos de biomasa con un alto contenido en nitrógeno. Esto provoca que el líquido obtenido en la pirólisis contenga un porcentaje importante de nitrógeno, lo que puede dificultar su uso como combustible. Sin embargo, esa propiedad lo

puede hacer adecuado como materia prima de origen renovable para la obtención de estos compuestos nitrogenados de valor añadido en la industria química.

El gas de pirólisis es apto para su uso como combustible, ya que podría presentar un poder calorífico inferior en torno a $9 \text{ MJ/m}^3\text{N}$, que, aunque es inferior al del biogás, es apropiado para la obtención de energía renovable.

Los usos del sólido de pirólisis o biochar se detallan en los apartados posteriores puesto que es el producto objeto de estudio en este trabajo.

3.2. Qué es el biochar

El biochar se define como un material sólido obtenido a partir de la conversión termoquímica de biomasa en una atmósfera sin oxígeno [3].

La biomasa es la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y animal), la silvicultura y las industrias asociadas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales (incluidos los residuos sólidos urbanos) [3].

El biochar se puede añadir a los suelos con la intención de mejorar las funciones del suelo y reducir las emisiones producidas por la biomasa que de otro modo dan lugar a gases de efecto invernadero. El biochar también tiene valor como especie para captar carbono [3].

En la figura 3 se observa una muestra del biochar obtenido durante los experimentos de pirólisis y una muestra del purín utilizado.

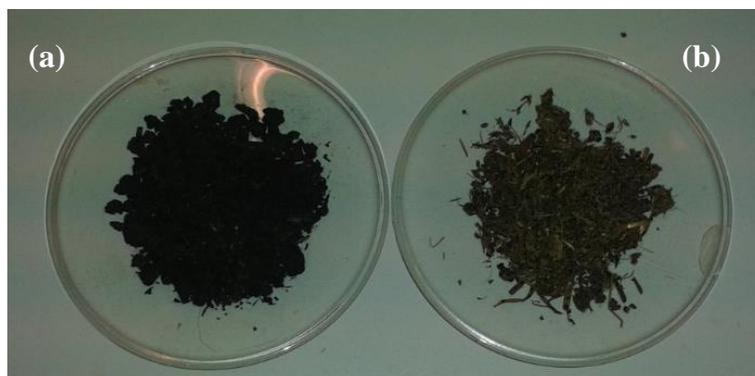


Figura 3. Char (a) y purín utilizado (b)

3.3. Propiedades del biochar y sus aplicaciones

Las propiedades fisicoquímicas del biochar dependen de las propiedades de las materias primas, las condiciones de operación (por ejemplo, tamaño de partícula, temperatura, velocidad de calentamiento, y tiempo de residencia) utilizadas para producirlo y el tipo de reactor en el que se lleva a cabo la pirólisis [13]. Por ello cada materia prima requiere de un estudio particular.

La producción de biochar se promueve principalmente a bajas temperaturas de pirólisis (350 – 450 °C) y altos tiempos de residencia [5].

Los pocos resultados experimentales sobre la producción de biochar a partir de purín indican que el biochar producido tiene un alto contenido en carbono (30-52 %) y en cenizas (36-53 %) con una relación de carbono recuperado entre 48 y 56 %. Se conserva aproximadamente el 50 % de la energía de la materia prima, con un PCS entre 14-25 MJ / m³. El biochar contiene concentraciones más altas de P y K que el estiércol original. En el “biochar” se concentra una parte importante de los nutrientes del purín (fósforo y nitrógeno) [11].

En el caso de los purines, se requiere una importante cantidad de energía para generar biochar a partir de estiércol húmedo debido a la evaporación del agua por lo que se recomienda deshidratar mediante centrifugación o filtros la materia prima original para reducir sustancialmente la cantidad de energía externa requerida por el proceso de secado.

El biochar presenta ventajas desde un punto de vista agronómico y también desde un punto de vista medioambiental. La figura 4 resume estas ventajas [16].

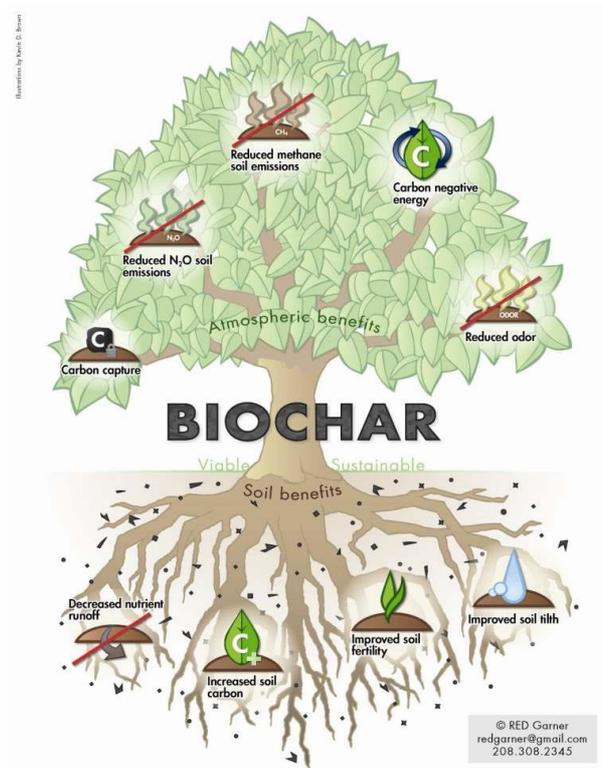


Figura 4. Ventajas del uso del biochar

Debido a que la humedad del char es mucho menor que la del purín, el crecimiento de microorganismos será probablemente nulo, además de que se trata de un material mucho más estabilizado que el purín seco. Esto es importante durante el almacenamiento del producto.

Las principales ventajas medioambientales y agronómicas del uso del biochar son:

- Su mayor contenido en carbono fijo y menor contenido en volátiles del biochar con respecto a la materia prima lo que elimina la emisión de malos olores y reduce la generación de gases de efecto invernadero una vez aplicado al suelo.
- La eliminación de las emisiones de NH_3 . Durante la pirólisis se elimina el amoníaco que puede recuperarse en el producto líquido o gaseoso, lo que provoca que las emisiones de NH_3 por la aplicación de biochar sean nulas.
- La reducción de la lixiviación de nutrientes en los suelos. El nitrógeno y el fósforo están más estabilizados en el biochar que en el purín lo que reduce los problemas de contaminación de aguas [13].
- Adsorción de contaminantes orgánicos y los metales de las aguas residuales [12].
- Para la revegetación de tierras degradadas se puede utilizar como portador de microorganismos beneficiosos para el suelo, para la mejora de la conductividad eléctrica, y posiblemente para la mejora de la agregación del suelo y la capacidad de retención de agua [5].
- Se puede aplicar a los residuos orgánicos y se utiliza para acelerar el compostaje y desodorizar abonos [5].
- Es capaz de adsorber nutrientes tales como el fosfato y el amonio que pueden causar la eutrofización, así como los plaguicidas antes de entrar en contacto con el agua [5].
- La aplicación de biochar en el suelo reduce las emisiones de N_2O y aumenta la absorción de CH_4 por parte del suelo, lo que podría contribuir a la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero [5].

Algunas ventajas para la calidad de los suelos son:

- Aumento del pH de los suelos ácidos lo que es recomendable para el crecimiento en algunos suelos [13].
- Por su contenido en materia orgánica podría utilizarse como enmienda orgánica para la mejora de las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo [12].

- Igualmente podrían ser utilizados como fertilizantes de liberación lenta, esto es que sean capaces de liberar los nutrientes poco a poco sin saturar los suelos, para mejorar la fertilidad del suelo y el rendimiento de los cultivos.

El biochar tiene otros posibles usos aparte de su aplicación como enmienda orgánica, entre esas aplicaciones se pueden citar:

- Producción de energía a partir del biochar obtenido, ya que éste todavía presentará un poder calorífico suficiente como para plantear su aprovechamiento como fuente de energía renovable, lo que podría hacerlo adecuado para su comercialización como combustible sólido [14].
- Materia prima para la obtención de fósforo. El fósforo contenido en los purines se concentra en las cenizas que se obtienen tras el aprovechamiento energético del biochar, convirtiendo estas cenizas en una posible fuente de fósforo de origen renovable.
- Materia prima para la producción de carbón activado.

4. Método experimental

4.1. Tratamiento del purín

Para la realización de este proyecto se ha utilizado purín de vaca y gallinaza codigerido con restos agroalimentarios procedente de la Granja Valle de Odieta. En este apartado se explica brevemente el tratamiento que se lleva a cabo para tratar este purín en la planta explotada por HTN Biogás en Caparroso (Navarra).

El proceso combina las etapas de tratamiento de pasteurización, digestión anaerobia y separación de fases. En el proceso se obtiene energía renovable a partir del biogás obtenido que se utiliza en generar electricidad utilizando un motor de cogeneración. Por otra parte se obtiene energía térmica que se aprovecha en la pasteurización, y abono orgánico líquido y sólido gestionado en los campos de cultivo de la zona [17].

Todos los residuos que llegan a la planta de Caparroso en camiones se descargan en una sala de recepción “sellada” que está dotada con biofiltros que la desodorizan evitando emisiones y olores mientras que el purín de la vaquería llega directamente a través de una tubería hermética. En la etapa de pasteurización todo el residuo permanece durante una hora a 70 °C. Posteriormente tiene lugar la digestión en la que la materia orgánica fermenta y se descompone a 38 °C entre 20 y 60 días. En la etapa de post-digestión la materia orgánica acaba de estabilizarse en 10 – 15 días. El biogás obtenido se pasa por un biofiltro en el que se elimina

el H₂S y el agua. Este biogás se almacena en la cúpula de los biodigestores. Finalmente un decantador centrífugo separa el digerido en fracción sólida y fracción líquida [17].

La fracción sólida obtenida después de todo este proceso de la digestión anaerobia y la separación de fases es la que se va a utilizar como materia prima en el posterior proceso de pirólisis a distintas temperaturas de operación. Este purín codigerido llega a la Universidad de Zaragoza con un 65 % de humedad aproximadamente y aquí se seca hasta que se consigue una humedad de aproximadamente un 13 %. Una vez se ha secado parcialmente, ya se puede utilizar como materia prima para la pirólisis. Este secado previo es un paso muy importante para una correcta secuencia del proceso de pirólisis.

4.2. Caracterización de la materia prima

Para caracterizar la materia prima se han realizado los siguientes análisis: análisis elemental e inmediato, granulometría, poder calorífico superior (PCS), pH, conductividad eléctrica (CE), metales contenidos.

En todos los resultados obtenidos se muestra el valor promedio \pm desviación estándar.

Los procedimientos experimentales utilizados para los análisis realizados según normas ASTM [8-10], así como para medir pH y CE [15], se han puesto en marcha en el marco de este proyecto. Estos procedimientos se detallan en el Anexo 1.

A continuación se muestra en la tabla 1 el análisis elemental de la materia prima:

Tabla 1. Análisis elemental purín (base húmeda)

	% peso
% N	1,1 \pm 0,3
% C	40,9 \pm 0,5
% H	4,84 \pm 0,05
% S	0,42 \pm 0,06
% O	32,74

El % O ha sido calculado con la siguiente ecuación:

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

En la tabla 2 se muestra el análisis inmediato obtenido para el purín utilizado, así como las normas utilizadas para la caracterización de cada propiedad:

Tabla 2. Análisis inmediato purín

Propiedad	Resultado	Norma
Humedad (%)	13,3 ± 0,2	ASTM D1762 – 84 [9]
Volátiles (%) b.s	66 ± 2	UNE 32 – 019: 1984
Cenizas (%) b.s	20 ± 2	ASTM D1762 – 84 [9]

b.s: Base seca

Posteriormente, en la tabla 3 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la materia prima:

Tabla 3. Distribución tamaño de partícula purín (ASTM D2862 – 10) [10]

Rango (µm)	% retenido
< 500	11 ± 3
500-2000	40 ± 4
2000-5000	34 ± 2
>5000	16 ± 5
Total	100

Como se observa en la tabla 3, tras el secado térmico, la mayor parte del purín presenta un tamaño de partícula entre 500 – 5000 µm.

A continuación, en la tabla 4, se tienen los valores de pH, conductividad eléctrica y poder calorífico superior (PCS) obtenidos para la materia prima:

Tabla 4. pH, CE, y PCS

Propiedad	Resultado
pH	8,3 ± 0,1
CE (µS/cm)	2193 ± 34
PCS (J/g) b.h	13193
PCS (J/g) b.s	15217
PCS (J/g) d.a.f	19021

b.h: Base húmeda

b.s: Base seca

d.a.f: Base seca y libre de cenizas

Para la realización del procedimiento de medida del pH y CE se ha utilizado una referencia de un artículo científico [15].

Por último se ha realizado el análisis de una serie de metales presentes en el purín utilizado como materia prima. La determinación de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti, Mn, P, As, Cd, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se, Cr, Co, V, Zn y Ba en la muestra de purín, se ha llevado a cabo por Espectrometría de Emisión Atómica en plasma IC.

La disolución de las muestras se ha llevado a cabo mediante una digestión ácida por microondas. Este ensayo ha sido realizado por el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza.

Los resultados obtenidos que aparecen en las tabla 5 están expresados en mg/kg de purín en base seca.

Tabla 5. Análisis de metales en el purín

Elemento	Al (mg/kg)	Ba(mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	K (mg/kg)
MCD				65		
Purines Caparroso	9048	24	55444	<MCD	7855	8637

Elemento	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ti (mg/kg)	V (mg/kg)	As (mg/kg)
MCD				23	43	115
Purines Caparroso	8087	295	4834	<MCD	<MCD	<MCD

Elemento	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	P (mg/kg)
MCD	37	38		1397	30	
Purines Caparroso	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	15155

Elemento	Pb (mg/kg)	Se (mg/kg)	Si (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (mg/kg)
MCD	123	57			117
Purines Caparroso	<MCD	<MCD	390	326	<MCD

MCD: Límite mínimo de detección del equipo (expresado en mg/kg de muestra).

El metal más abundante en el purín es el calcio, seguido por el fósforo.

5. Sistema experimental

5.1. Descripción de la instalación experimental

La instalación que se utiliza para llevar a cabo los experimentos de pirólisis en lecho fijo se representa en la figura 5.

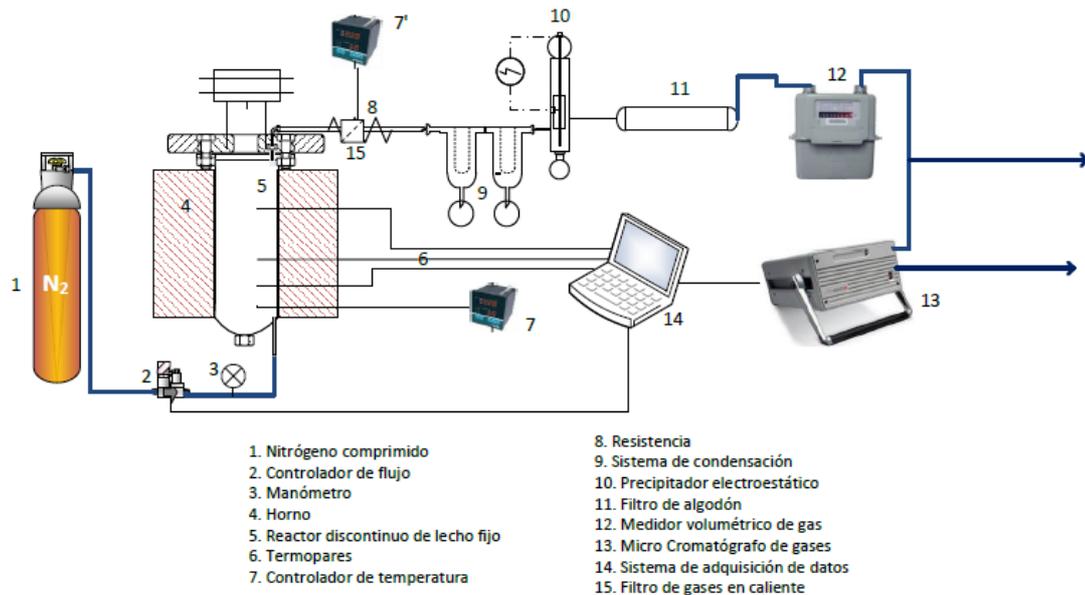


Figura 5. Esquema de la instalación experimental

A continuación se explican brevemente los componentes más importantes que forman parte de la instalación experimental.

5.1.1. Horno

Se trata de un horno tubular cerámico modelo HEE-CS de 2,5 kW de potencia, que se utiliza para alcanzar las temperaturas requeridas por el proceso.

5.1.2. Sistema de recogida de condensados

El sistema de recogida de condensados de la fracción líquida está constituido por dos condensadores de vidrio colocados en serie y refrigerados con hielo, para que tenga lugar la condensación de la fracción líquida. En los condensadores se depositan la mayoría de los gases condensables generados durante la pirólisis del purín.

A continuación de los condensadores, hay un precipitador electrostático para evitar que pasen partículas sólidas y gotas de líquido que no hayan condensado y que puedan venir con los gases. El precipitador electrostático está unido a una fuente de corriente continua que establece una diferencia de potencial entre los electrodos. En él, las gotas de líquido se ionizan y quedan cargadas, y se adhieren a la pared interior del precipitador.

Finalmente hay un filtro de algodón por si pudiera haber pasado alguna partícula con los gases para que ésta no pase al cromatógrafo en el que se analizarán los gases producidos durante la pirólisis.

Todos estos sistemas se pesan antes y después de cada experimento para calcular la fracción líquida que resulta al llevar a cabo la pirólisis.

En la figura 6, se puede observar el sistema de recogida de condensados utilizado.

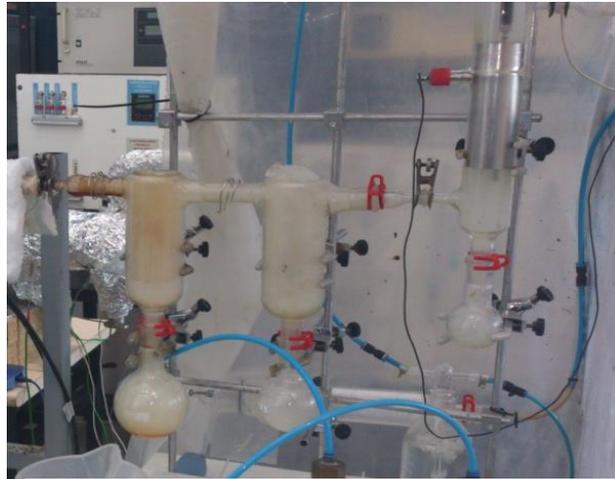


Figura 6. Sistema de recogida de condensados

5.1.3. Sistema de análisis de gases (cromatógrafo) y medidor volumétrico

A la salida del filtro de algodón, los gases pasan por un medidor volumétrico. Con este aparato se puede observar cómo va variando el caudal volumétrico (volumen medido entre el tiempo de medida) de gas a lo largo del experimento y ver en qué momento de la pirólisis el caudal de gases no condensables obtenidos es mayor.

El análisis de los gases no condensables obtenidos se realiza de manera continua mediante un cromatógrafo Agilent MicroGC 3000^a que consta de dos columnas independientes, una de tipo plot U y otra de tipo tamiz molecular, y de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Como gases portadores se utilizan helio y argón para cada columna respectivamente.

El tiempo de análisis entre pinchazos de muestra es de 2,30 minutos.

Los gases que se analizan son: CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, H₂, H₂S y N₂.

5.1.4. Reactor

Se trata de un reactor vertical cilíndrico de acero inoxidable. En la parte lateral del reactor hay cuatro conducciones metálicas que permiten la introducción de los termopares para llevar a cabo la medida de las temperaturas en distintos puntos del reactor.

Es un reactor discontinuo para el sólido que se ha utilizado como un lecho fijo. En el anexo 2 se muestra una representación del reactor con sus distintas medidas.

En la figura 7, se muestra una foto del reactor utilizado durante los experimentos.



Figura 7. Reactor

5.1.5. Controlador de temperatura

El control de la temperatura en el interior del reactor se lleva a cabo mediante el uso de un controlador de tipo PID.

5.1.6. Conducciones de gas inerte y control de caudal

Se utiliza nitrógeno para crear una atmósfera no reactiva de calentamiento. Este gas proviene de botellas de almacenamiento a alta presión y se alimenta al sistema por la parte inferior del reactor.

El caudal de nitrógeno introducido en el reactor se regula con un controlador de flujo másico, calibrado previamente para este gas. En este caso se ha utilizado un caudal de 0,25 L (STP)/min.

5.1.7. Termopares

Se dispone de cuatro termopares tipo K para medir temperaturas en el interior del reactor y poder determinar los perfiles de temperatura. El termopar situado más cerca de la entrada de nitrógeno está conectado al controlador de temperatura y actúa como termopar de control

permitiendo que se alcance en la muestra la temperatura de pirólisis deseada. Se elige este termopar para controlar el proceso ya que eligiendo éste se asegura que el material cubra el termopar en todo momento y así se mide la temperatura real de la muestra durante el proceso.

La distribución de estos termopares a lo largo del reactor también se puede observar en el anexo 2. Los datos de temperatura se recogen en un ordenador a lo largo de todo el experimento. Los perfiles de temperatura obtenidos para cada experimento se muestran en el anexo 4.

5.1.8. Filtro en caliente

Se trata de un filtro que va unido a la salida de los gases del reactor y cuya función es que no pase fracción sólida (char) con los gases procedentes de la pirólisis hacia la zona de recogida de la fase líquida. Está conectado a una resistencia que le proporciona calor para que no condensen los gases en el interior del filtro en caliente. El calor proporcionado al filtro se aumenta conforme transcurre el experimento y es semejante a la mayor temperatura que se mide en el reactor en cada momento.

Este filtro también se pesa antes y después de cada experimento para el cálculo del rendimiento a fracción sólida después de la pirólisis, aunque su aportación suele ser escasa.

En la figura 8, se muestra el filtro utilizado durante los experimentos de pirólisis.



Figura 8. Filtro en caliente

6. Procedimiento experimental

En este apartado se explican los pasos que se llevan a cabo a lo largo del experimento completo.

Se introducen aproximadamente 300 g de purín en el reactor, lo que supone prácticamente llenar el reactor en sus $\frac{3}{4}$ partes.

Una vez se tiene colocado el reactor en el horno, éste se coloca en una estructura que se sube mediante un sistema de aire comprimido. Con el reactor subido se coloca la tubería de alimentación de N₂ que va acoplada en la parte inferior del reactor.

Posteriormente, para evitar que condensen alquitranes en el tubo de salida del reactor, se rodea el tubo con una resistencia y se cubre toda la tapa del reactor con lana de vidrio para evitar que haya una elevada pérdida de calor.

Seguidamente se monta el filtro en caliente. Éste va acoplado a la tubería que sale del reactor nombrada anteriormente y también lleva acoplada una resistencia para subir la temperatura del filtro. También se rodea con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor.

A continuación se sigue con el montaje del sistema de condensación. Previamente al montaje se pesan cada uno de los equipos que forman parte del sistema de condensación, ya que una vez haya finalizado el experimento, se volverán a pesar de la misma manera.

Una vez se tiene montado el sistema de condensación se conecta la fuente de alimentación del precipitador electrostático.

Posteriormente se puede ir calibrando el cromatógrafo de gases. A su vez se puede comprobar si el sistema presenta fugas.

Finalmente se conectan los termopares que se encuentran a distintas alturas a lo largo del reactor y se comprueba que todos miden correctamente la temperatura ambiente.

Antes de comenzar el experimento se llenan los condensadores con hielo que se renueva conforme transcurre el experimento.

Para empezar el experimento, se fija el caudal de nitrógeno a 0,25 LN/min y se enciende el controlador de temperatura del horno fijando una temperatura de 100 °C, sin rampa de calentamiento. Se utiliza un caudal de N₂ bajo para no arrastrar el purín.

Una vez que la temperatura de control llega a 100 °C se programa la rampa de temperatura a 8 °C/min hasta la temperatura correspondiente del experimento (350, 450 o 550 °C). A partir de la temperatura de 100 °C se analizan de forma continua los gases obtenidos durante la pirólisis en el cromatógrafo. Esto permite conocer la evolución de la composición de los gases obtenidos durante el experimento.

Una vez se ha alcanzado la temperatura final, se mantiene el experimento durante 30 minutos más. Una vez finalizado el experimento se pesa cada uno de los equipos del sistema de condensación para contabilizar la cantidad de fase líquida recogida y poder calcular su correspondiente rendimiento.

Una vez que se ha enfriado el reactor se puede abrir, vaciar y limpiar. El residuo sólido que queda dentro del reactor (char) se pesa y se almacena para llevar a cabo su posterior análisis.

La fase líquida que se obtiene en el sistema de condensación se centrifuga para separar las fases orgánica y acuosa de las que consta, determinando experimentalmente el porcentaje en volumen de cada una de las fases en el líquido total. Estas fases una vez separadas se

almacenan en la nevera para su posterior análisis. La metodología de la separación de las fases orgánica y acuosa se recoge en el Anexo 3.

En la figura 9 se puede apreciar el montaje completo de la instalación durante un experimento.



Figura 9. Instalación experimental

7. Caracterización de los productos obtenidos

En este apartado se indican los análisis que se realizan para caracterizar cada uno de los productos obtenidos en los experimentos de pirólisis.

De la fase gaseosa se obtiene su composición (% volumen de cada gas analizado libre de N_2). Los componentes que se determinan del gas producto son: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_2H_4 y H_2S . También se calcula su poder calorífico inferior (PCI) promedio libre de N_2 .

La fase líquida se divide a su vez en fase acuosa y fase orgánica. De la fase acuosa se caracteriza su contenido en agua mediante Karl Fischer y su análisis elemental, mientras que de la fase orgánica se caracterizan estas dos mismas propiedades, y además el poder calorífico superior (PCS).

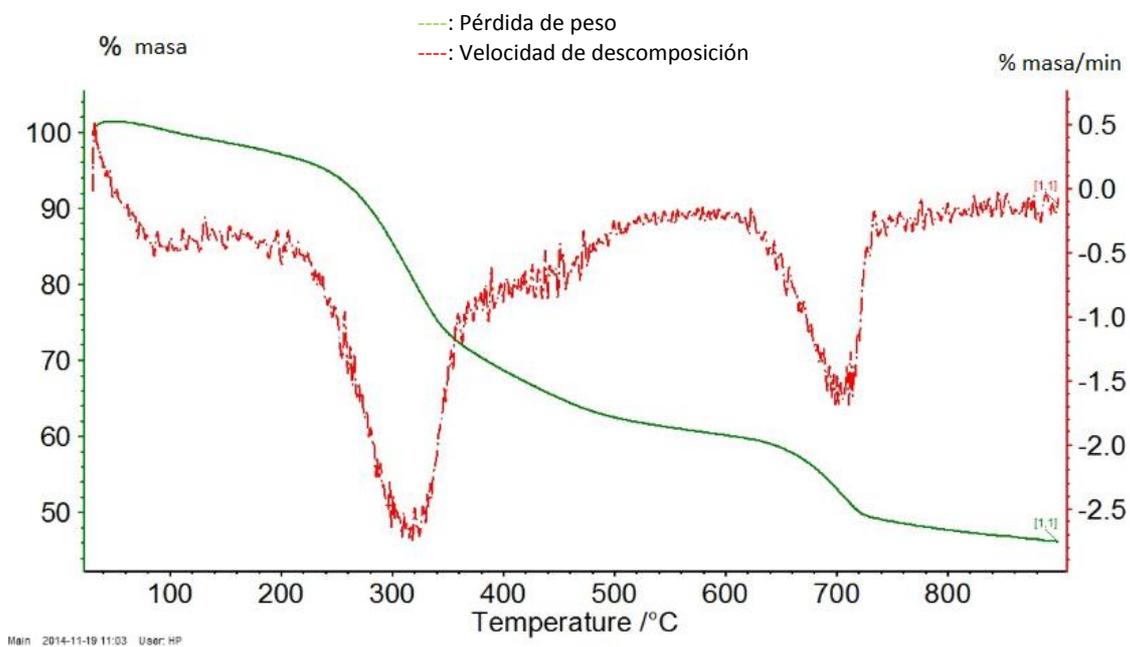
De la fase sólida obtenida (char) se caracteriza el pH, conductividad eléctrica (CE), la superficie específica (BET), la distribución del tamaño de partícula, el poder calorífico superior (PCS), el análisis elemental, la humedad, la cantidad de materia volátil, el contenido en cenizas y los metales contenidos. Las normas utilizadas en estos análisis coinciden con las indicadas en la caracterización de la materia prima.

8. Resultados y discusión

8.1. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

En la figura 10 se muestra el análisis termogravimétrico que se le ha realizado al purín de Caparroso con las condiciones de operación utilizadas en dicho análisis.



Velocidad de calentamiento: 10 °C/min. Masa inicial: 21 mg Tamaño de partícula: ≤ 50 μm Caudal de gas: 50 ml N₂ /min (STP)

Figura 10. Termograma correspondiente a la pirólisis de una muestra de purín de Caparroso en el intervalo de temperatura desde 30 hasta 900 °C

En la figura 10 se muestra la evolución del % en masa y la velocidad de descomposición del purín respecto de la temperatura de pirólisis.

En el eje de ordenadas se muestra el % en masa expresado como:

$$\% \text{ masa} = \frac{m_t}{m_o} \quad [\text{Ec. 2}]$$

Siendo:

m_t : masa que queda a una temperatura T determinada.

m_0 : masa inicial de la muestra de purín.

Se puede observar que conforme aumenta la temperatura, la cantidad de sólido remanente es menor ya que se descompone una mayor cantidad de materia carbonosa. Se descompone una mayor cantidad de materia en el intervalo de 30 a 350 °C (25 % aproximadamente) que en el intervalo de 350 a 600 °C (15 % aproximadamente).

Queda una cantidad de materia de aproximadamente el 40 % en peso de la muestra inicial, que proviene de las cenizas que quedan como consecuencia de la descomposición térmica y del biochar que queda tras el proceso de pirólisis llevado a cabo hasta una temperatura final de 900 °C. Según la figura 10, el % de masa remanente a cada una de las temperaturas de trabajo en el análisis termogravimétrico son, aproximadamente: 74 %, 64 % y 60 % a 350, 450 y 550 °C respectivamente.

En la figura 10 también se observa la derivada de la pérdida de peso con respecto del tiempo (línea roja). Esta gráfica representa la velocidad de descomposición de la materia prima, y cambia con el tiempo, y por lo tanto también con la temperatura.

Se suele representar respecto de la temperatura ya que así se aprecia en qué intervalo de temperatura se produce la mayor parte de la descomposición. En los picos es donde la velocidad es mayor ya que la pendiente representada es mayor.

Se observa un máximo de descomposición de materia orgánica entre 200 y 400 °C. Entre 400 y 600 °C la descomposición de materia orgánica se ralentiza. Entre 600 y 700 °C vuelve a aumentar la velocidad por la descomposición de los inorgánicos que contienen los purines. Se observa que la franja de temperatura en la que ocurre la mayor parte de la descomposición térmica de los purines es inferior a la que presentan otras biomásas, como por ejemplo las biomásas lignocelulósicas en las que la descomposición ocurre entre 250 y 550°C aproximadamente, estas mayores temperaturas se deben fundamentalmente a la descomposición de la lignina [5].

8.2. Rendimientos a productos

En la tabla 6, se pueden apreciar los rendimientos obtenidos a cada producto en cada uno de los experimentos, así como el cierre del balance de masa.

Para el cálculo de los rendimientos a cada producto se utiliza la siguiente ecuación:

$$Rt_{o_{producto\ i}} = \frac{m_{producto\ i}}{m_{purin}} * 100 \quad [Ec. 3]$$

Siendo:

$Rt_{o_{producto\ i}}$: Rendimiento a producto sólido, líquido o gaseoso, en %.

$m_{producto\ i}$: Masa de sólido, líquido o gas (g).

m_{purin} : Masa inicial de purín introducida en el reactor (g).

Tabla 6. Rendimiento a productos a las distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Rto sólido (%)	Rto líquido (%)	Rto gas (%)	Total (%)
350 °C	51	35,6	8,9	95,5
450 °C *	47 ± 1	36,4 ± 0,9	14,5 ± 0,9	98 ± 1
550 °C	45	37,4	15,2	97,6

*Número de réplicas: 2. Se expresa la media ± desviación estándar

El balance total de masa no cierra al 100 % debido principalmente a errores experimentales en la cuantificación de la fracción líquida.

También se ha calculado el rendimiento a cada producto en base libre de cenizas, con la siguiente ecuación:

$$Rto_{\text{producto i sin cenizas}} = \frac{m_{\text{producto i sin cenizas}}}{m_{\text{purín sin cenizas}}} * 100 \quad [Ec. 4]$$

Siendo:

$Rto_{\text{producto i sin cenizas}}$: Rendimiento a producto sólido, líquido o gaseoso en base libre de cenizas en %.

$m_{\text{producto i sin cenizas}}$: Masa de sólido, líquido o gas en base libre de cenizas (g).

$m_{\text{purín sin cenizas}}$: Masa inicial de purín introducida en el reactor en base libre de cenizas(g).

En la tabla 7 se observan estos rendimientos a productos en base libre de cenizas.

Tabla 7. Rendimientos a productos en base libre de cenizas a las distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Rto sólido (%)	Rto líquido (%)	Rto gas (%)	Total (%)
350 °C	36	45	11	92
450 °C	32 ± 1	45 ± 1	18 ± 1	96 ± 1
550 °C	29	47	19	95

El rendimiento a biochar es dependiente del tipo de materia prima, la temperatura de pirólisis, y la velocidad de calentamiento. En general, los purines de animales y los residuos sólidos generan un alto rendimiento a biochar en comparación con los residuos de cultivos y biomásas procedentes de la madera. Este alto rendimiento está relacionado con la mayor cantidad de constituyentes inorgánicos de los purines, como se indica por su relativamente alto contenido de cenizas [12].

En la figura 11 se representan los rendimientos obtenidos a cada producto para cada temperatura analizada.

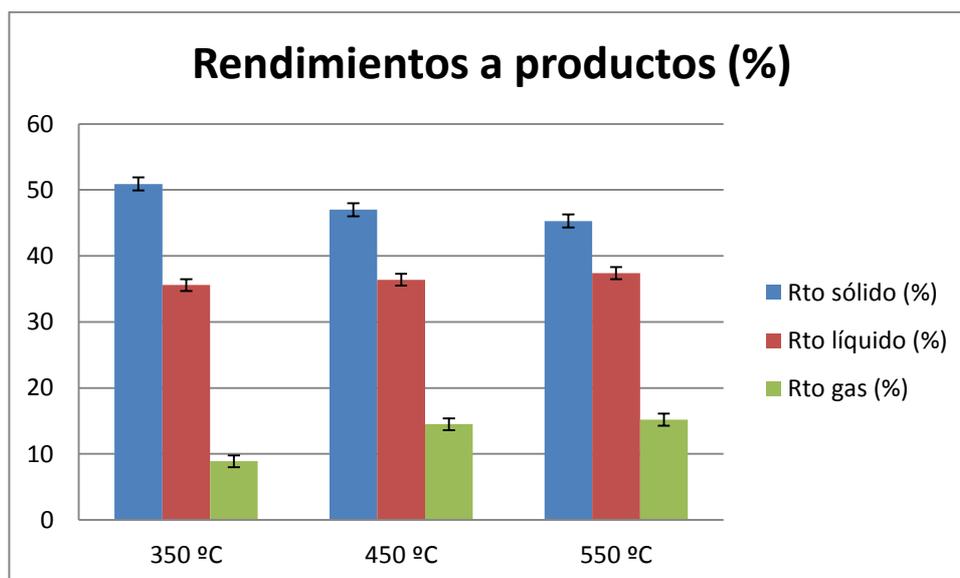


Figura 11. Rendimientos a productos en función de la temperatura de pirólisis

Se ha asumido la misma desviación estándar para todas las temperaturas, utilizando la obtenida a 450 °C.

El producto mayoritario de la pirólisis de purines en las condiciones de estudio, es el producto sólido, obteniéndose rendimientos a char en torno al 50 % en peso. El producto minoritario es la fracción gaseosa.

Los valores medios de rendimientos representados en la figura 11 muestran una ligera tendencia de reducción del rendimiento a fase sólida al aumentar la temperatura de pirólisis, mientras que al mismo tiempo aumentan ligeramente los rendimientos a fase líquida y fase gaseosa. Esta tendencia coincide con la observada por otros autores de la bibliografía que analizan la pirólisis de purines [2, 13]. Un aumento de temperatura favorece que las reacciones de descomposición se lleven a cabo en mayor grado hasta que se alcanza una temperatura para la cual se considera terminada la descomposición. Dicha temperatura depende, entre otras cosas, de la composición de la materia prima.

Sin embargo, las diferencias observadas en los rendimientos a productos entre las distintas temperaturas no son muy notables. De hecho, el análisis estadístico de los resultados, según un análisis de varianza unifactorial, no permite asegurar con un 95 % de confianza que exista un efecto de la temperatura sobre el rendimiento a productos en el intervalo de trabajo. Esto se debe principalmente al error experimental que se tiene en el sistema y al bajo número de réplicas. Según el análisis termogravimétrico la mayor parte de la descomposición ocurre en el intervalo de 200 a 400 °C, por eso no se esperan diferencias muy importantes en el intervalo de 350 a 550 °C.

Comparando los rendimientos a char obtenido en el reactor de lecho fijo con los datos obtenidos en termogravimetría en cuanto a % en masa que queda sin reaccionar (remanente),

se observan mayores valores en termogravimetría, para cualquiera de las temperaturas estudiadas. Esto es debido a que en el reactor de lecho fijo la muestra se mantiene a la temperatura final de pirólisis durante 30 minutos, lo que favorece que sigan las reacciones de descomposición a dicha temperatura.

8.3. Caracterización de la fase gaseosa

De la fase gaseosa se caracteriza la evolución, en % volumen en base libre de N_2 , de los distintos gases que se miden con el cromatógrafo, con el tiempo y con la temperatura del reactor y el poder calorífico inferior promedio en base libre de N_2 de la mezcla de gases obtenida.

8.3.1. Evolución de los gases con el tiempo

En este apartado se estudia la evolución de los gases obtenidos (en base libre de N_2) a lo largo del tiempo que duran los experimentos, desde que se empiezan a pinchar gases en el cromatógrafo hasta que finaliza el experimento y también respecto a la temperatura del reactor.

Se representa únicamente el experimento 3 (550 °C), ya que la evolución de los gases hasta 350 °C en el experimento 1, y hasta 450 °C en el experimento 2 es similar a la que se muestra en las figuras 12 y 13.

En la figura 12, se representa la evolución del % volumen de CO , CO_2 , H_2 y CH_4 frente al tiempo y frente a la temperatura del reactor.

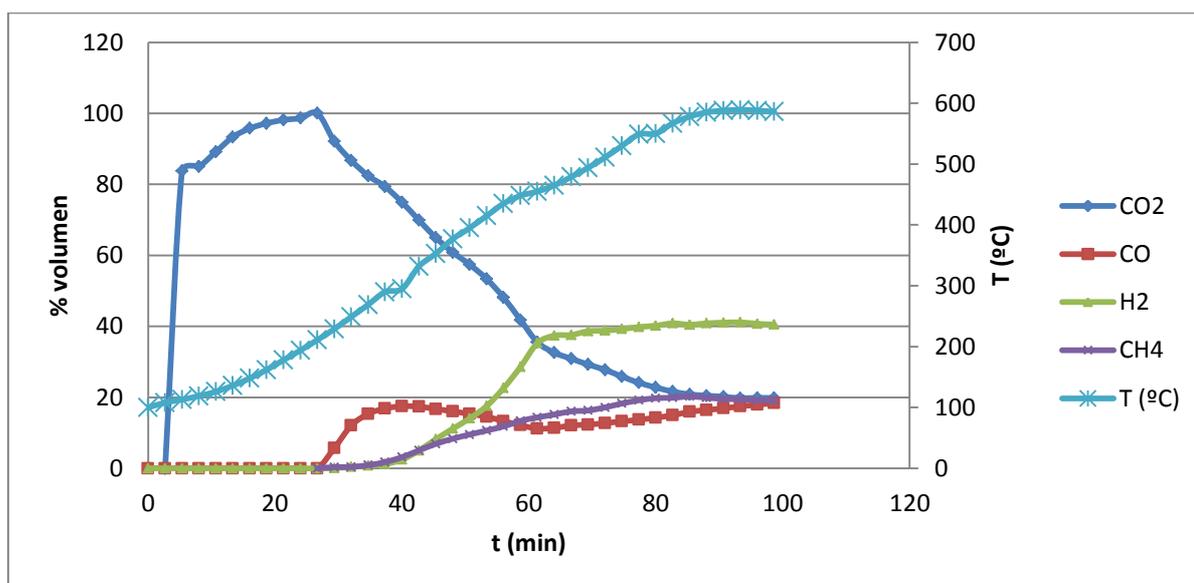


Figura 12. Evolución de los gases mayoritarios con el tiempo y la temperatura en el experimento a 550 °C

En la figura 12 se observa que el gas mayoritario (en % volumen) que se obtiene durante la pirólisis es el CO_2 . Las primeras reacciones de descomposición son reacciones de descarboxilación que generan CO_2 . A partir de, aproximadamente, $200\text{ }^\circ\text{C}$ empieza a disminuir el % en volumen de CO_2 ya que se empieza a formar CO , debido a reacciones de descarboxilación y a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$ se empieza a formar H_2 .

En la figura 12 se aprecia que, a partir de aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$, la cantidad de CH_4 va siendo considerable y va aumentando prácticamente hasta que finaliza el experimento.

En la figura 13, se representa la evolución del % volumen de H_2S , C_2H_4 y C_2H_6 frente al tiempo y frente a la temperatura del reactor. No se representa el C_2H_2 ya que pese a medirse con el sistema cromatográfico disponible no se obtiene ninguna cantidad detectable en ninguno de los experimentos.

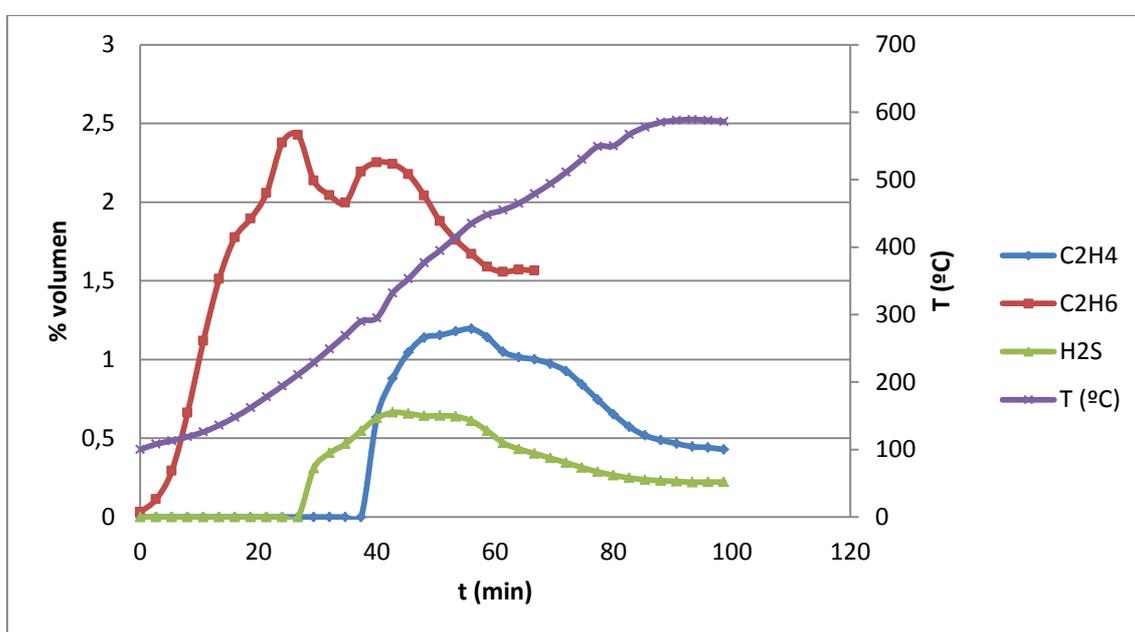


Figura 13. Evolución de los gases minoritarios con el tiempo y la temperatura en el experimento a $550\text{ }^\circ\text{C}$

En la figura 13 se ve que a partir de unos $200\text{ }^\circ\text{C}$ empieza a formarse C_2H_6 , y que este gas se obtiene en mayor porcentaje que los otros dos representados en esa misma figura.

Para explicar la tendencia de los poderes caloríficos del gas obtenido, mostrados en el punto siguiente (8.3.2), se muestra la tabla 8 con el % en volumen de H_2 y de CH_4 en el gas recogido.

Tabla 8. % en volumen de CH_4 y H_2 obtenidos en los experimentos

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	350 $^\circ\text{C}$	450 $^\circ\text{C}$ *	550 $^\circ\text{C}$
% volumen CH_4	2,6	$5,7 \pm 0,4$	9,0
% volumen H_2	2	8 ± 1	19

*Media \pm desviación estándar

En la tabla 8 se observa que al aumentar la temperatura final de pirólisis aumenta el % en volumen de CH₄ y H₂ obtenidos.

Finalmente se tiene en la tabla 9 el rendimiento del experimento a H₂, calculado como gramos de H₂ producidos / gramos de purín alimentado.

Tabla 9. Rendimiento a H₂ a las distintas temperaturas

Temperatura (°C)	350 °C	450 °C *	550 °C
Rto a H ₂ (%)	0,02	0,15 ± 0,01	0,38

*Media ± desviación estándar

En la tabla 9 se puede apreciar cómo aumenta el rendimiento a H₂ conforme aumenta la temperatura de operación del proceso debido a que el H₂ proviene de las reacciones de aromatización que ocurren durante la degradación de materia orgánica y que están más favorecidas a mayores temperaturas.

8.3.2. Poder calorífico

En la tabla 10 se muestran los valores del poder calorífico promedio del gas obtenido en cada uno de los experimentos realizados en base libre de nitrógeno.

Tabla 10. Poder calorífico inferior promedio de la mezcla de gases obtenidos en cada experimento.

Temperatura (°C)	PCI (MJ/m ³ N) sin N ₂
350 °C	6,4
450 °C *	9,8 ± 0,2
550 °C	11,9

*Media ± desviación estándar

El poder calorífico promedio se obtiene multiplicando el % en volumen o en masa de cada gas, según sea para calcularlo en moles o en kilogramos, obtenido mediante el cromatógrafo de gases, por el poder calorífico inferior de cada gas, y sumando todos los valores aportados por cada uno de los gases cuantificados.

Se puede observar en la tabla 10 que el poder calorífico del gas obtenido aumenta conforme aumenta la temperatura del experimento, esto es debido a que al aumentar la temperatura el % volumen de H₂ y CH₄ aumenta considerablemente, lo que provoca a su vez este aumento de poder calorífico.

Asimismo se puede considerar este gas como un gas combustible en todos los casos estudiados, ya que el poder calorífico es mayor de 4 MJ/m³N.

8.4. Caracterización de la fracción líquida: Fase acuosa y fase orgánica

El líquido obtenido contiene dos fases, una formada mayoritariamente por agua, que se denota como fase acuosa, y otra constituida fundamentalmente por compuestos orgánicos. La separación completa de ambas fases no es sencilla. En las figuras 14 y 15 se muestra una imagen del líquido de pirólisis tras su paso por la centrifuga para dos temperaturas distintas, 350 y 550 °C. A 350°C es posible identificar las dos fases, sin embargo, a 550 °C la separación no ha sido posible.



Figura 14. Distribución de fases a 350 °C



Figura 15. Distribución de fases a 550 °C

A excepción del experimento realizado a 550 °C, en el que no fue posible la separación de las fases, se determina aproximadamente el % en volumen de cada una de las fases en el líquido total. Estos resultados se muestran en la tabla 11. El método de realización de los cálculos de estos porcentajes en volumen se muestra en el Anexo 3.

Tabla 11. % en volumen de cada fase según la temperatura

Temperatura (°C)	V _{orgánica} (%)	V _{acuosa} (%)
350	9	91
450	15 ± 1	85 ± 1

Como se puede observar en dicha tabla, la fase mayoritaria es con diferencia la fase acuosa. Por lo tanto, esta fase es un subproducto muy importante, al que será necesario buscar una aplicación.

De la fase acuosa se caracteriza su contenido en agua (%) y su análisis elemental, mientras que de la fase orgánica se caracterizan estas dos mismas propiedades y también su poder calorífico superior.

A continuación, en la tabla 12, se muestra el contenido en agua (%) de las distintas fases para cada uno de los experimentos realizados y el poder calorífico superior de las fases orgánicas obtenidas a las distintas temperaturas, con la excepción del experimento a 550 °C, por los motivos que se han explicado anteriormente.

Tabla 12. Contenido en agua de las fases acuosa y orgánica y poder calorífico superior de la fase orgánica a las temperaturas de pirólisis

	Fase acuosa	Fase orgánica	Fase orgánica
Temperatura (°C)	% Agua	% Agua	PCS (J/g) b.h
350 °C	78 ± 5	14 ± 2	31258 ± 1176
450 °C	78,6 ± 0,7	11,6 ± 0,7	31824 ± 476
550 °C	86 ± 1	-	-
450 °C. R1	90 ± 2	23 ± 7	27575 ± 267

b.h: Base húmeda R1: Réplica 1

Resultados como media ± desviación estándar

El poder calorífico de la fracción orgánica es muy superior al poder calorífico que se obtiene del biochar. Esto es debido principalmente a que en la fase orgánica se tienen compuestos con un mayor contenido en carbono, tal y como se puede apreciar en la tabla 15. La fracción orgánica podría utilizarse como líquido combustible para aportar energía al propio proceso de pirólisis. Su contenido en nitrógeno obligaría a utilizar un sistema de limpieza de gases de la combustión.

No se observa efecto destacable de la temperatura final de pirólisis en las propiedades analizadas de cada fase.

Se puede observar en la tabla 12 que el poder calorífico de la fase orgánica en la réplica 1 es menor que el obtenido en el otro experimento a 450 °C, debido principalmente al mayor contenido en agua de la fase orgánica en la réplica 1, que hace disminuir el poder calorífico considerablemente. En este caso errores experimentales en la separación de las fases puede afectar a los resultados.

También se ha considerado interesante calcular el porcentaje másico de cada fase en el líquido para cada experimento realizado. La tabla 13 muestra los resultados obtenidos. Para este cálculo se ha necesitado medir la densidad de la fase orgánica. A 350 °C se ha obtenido una densidad de 1,1 ± 0,2 (g/ml) y para 450 °C un valor de 1,18 ± 0,04 (g/ml).

Tabla 13. Porcentajes máxicos de cada fase en el líquido según la temperatura

Temperatura (°C)	% masa fase orgánica	% masa fase acuosa
350	10	90
450*	17 ± 2	83 ± 2

*media ± desviación estándar

En la tabla 14 se observa el rendimiento a agua obtenido durante la pirólisis, en % masa.

Tabla 14. Rendimiento máxico a agua según la temperatura

Temperatura (°C)	Rto a agua (% masa)
350	25
450*	27 ± 3
550	-

*media ± desviación estándar

Comparando los valores de la tabla 14 con la humedad inicial del purín (13 % en masa), se observa que en la pirólisis se genera una importante cantidad de agua aparte de la que lleva contenida el purín de partida.

En la tabla 15, se puede apreciar el análisis elemental de la fase acuosa para cada experimento.

Tabla 15. Análisis elemental de la fase acuosa según la temperatura de pirólisis

	350 °C	450 °C	550 °C	450 °C. R1
	% peso b.h	% peso b.h	% peso b.h	% peso b.h
% N	1,12 ± 0,05	1,438 ± 0,005	1,650 ± 0,006	1,52 ± 0,08
% C	4,34 ± 0,05	4,00 ± 0,09	3,94 ± 0,08	3,986 ± 0,005
% H	9,8 ± 0,3	11,0 ± 0,8	8 ± 2	11,2 ± 0,5
% S	0,20 ± 0,08	0,155 ± 0,008	0,202 ± 0,006	0,185 ± 0,008
% O*	84,5	83,4	86	83,1

b.h: base húmeda R1: Réplica 1 media ± desviación estándar

* El porcentaje de oxígeno se ha calculado por diferencia

El contenido en nitrógeno de la fase acuosa puede provenir de parte del NH₃ que contienen los propios purines, que se volatiliza disolviéndose en la fase acuosa, y de compuestos nitrogenados generados durante la pirólisis de los purines.

En la tabla 16, se observa el análisis elemental de la fase orgánica.

Tabla 16. Análisis elemental de la fase orgánica según la temperatura de pirólisis

	350 °C	450 °C	550 °C	450 °C. R1
	% peso b.h	% peso b.h	% peso b.h	% peso b.h
% N	3,36 ± 0,01	4,1 ± 0,3	-	3,5 ± 0,3
% C	60 ± 1	62,8 ± 0,2	-	54 ± 1
% H	7,1 ± 0,3	7,2 ± 0,2	-	6,1 ± 0,1
% S	1,75 ± 0,02	1,448 ± 0,009	-	1,35 ± 0,02
% O*	28	24,4	-	35

b.h: base húmeda R1: Réplica 1 media ± desviación estándar

* El porcentaje de oxígeno se ha calculado por diferencia

La principal diferencia entre el análisis elemental de la fase acuosa y la fase orgánica se encuentra en el contenido en carbono y el contenido en oxígeno. En la fase orgánica se tienen altos contenidos en C respecto de la fase acuosa. Asimismo en la fase acuosa se tiene un contenido de O mucho mayor, debido a que el componente mayoritario de la fase acuosa es el H₂O.

Del experimento a 550 °C no se ha podido determinar el análisis elemental de la fase orgánica, ya que como se apunta en el anexo 3, se han tenido dificultades para la separación de las fases, y en este experimento concreto se obtuvo una emulsión de fase orgánica en fase acuosa y fue imposible su separación con los medios disponibles. De esta emulsión se realiza el análisis elemental, que es el indicado en la tabla 15. La no homogeneidad de la muestra podría explicar el mayor error obtenido en la determinación del contenido en hidrógeno.

8.5. Caracterización del char (fase sólida)

De la fase sólida obtenida (char) se caracteriza el pH, conductividad eléctrica (CE), la superficie específica (BET), la distribución del tamaño de partícula, el poder calorífico superior (PCS), el análisis elemental, la humedad, la cantidad de materia volátil, las cenizas y los metales contenidos.

8.5.1. pH y conductividad eléctrica

En la tabla 17 se observan los resultados obtenidos para el pH y la conductividad eléctrica a las distintas temperaturas de pirólisis.

Tabla 17. pH y conductividad eléctrica para los distintos experimentos

Temperatura (°C)	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
350 °C	10,20 \pm 0,09	1405 \pm 145
450 °C	11,2 \pm 0,1	1340 \pm 42
550 °C	11,65 \pm 0,04	1421 \pm 18
Purín Caparroso	8,3 \pm 0,1	2193 \pm 34

Resultados como media \pm desviación estándar

Se obtiene un char con un pH básico. Ha aumentado la basicidad del char respecto de la del purín original debido a la volatilización de ácidos grasos al aumentar la temperatura lo que provoca un aumento del pH [12]. La devolatilización de compuestos orgánicos y la pérdida de CO₂, hace que se concentren más las sales alcalinas y provoca el aumento del pH [13].

Estos resultados indican que este biochar podría ser aplicado al suelo para aumentar el pH de los suelos con un elevado grado de acidez. Si el suelo tiene un pH menor de 5,5 sería conveniente, en general, elevarlo hasta un valor cercano a 6/6,5 mediante el aporte de una enmienda básica, para que los elementos nutritivos puedan estar más fácilmente disponibles para las plantas.

También es conveniente caracterizar los valores de conductividad eléctrica de los biochars para evitar la aparición de efectos no deseados en los suelos debidos a la salinidad.

Según se aprecia en la tabla 17, ha disminuido el valor de la conductividad eléctrica respecto del purín utilizado como materia prima. Los suelos con elevadas conductividades eléctricas impiden el buen desarrollo de las plantas, ya que contienen una elevada cantidad de sales. Cada cultivo es capaz de sobrevivir en rangos algo diferentes de conductividad, dependiendo del tipo de sales que tiene el suelo.

Comparando con la bibliografía, Cantrell et al. [2] obtienen unos valores de conductividad eléctrica de entre 1405 y 2217 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para unas temperaturas de pirólisis de 350 y 750°C respectivamente para pirólisis de purín de pollo. Sus resultados exhiben un aumento continuo asociado al aumento de la temperatura de pirólisis. Esto es probablemente debido a la pérdida de material volátil durante la pirólisis resultando en la concentración de elementos en la fracción de cenizas. Sin embargo obtienen unos valores de 538 y 702 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para las mismas temperaturas de pirólisis utilizando purín de vaca como materia prima, lo que se aleja de los resultados obtenidos en la presente memoria.

En estas propiedades no hay un efecto notable de la temperatura. El análisis estadístico indica que no se puede asegurar con un 95 % de confianza que haya efectos de la temperatura sobre el pH y la conductividad eléctrica de los biochar generados.

8.5.2. Análisis elemental

En la tabla 18 se pueden observar los resultados obtenidos para el análisis elemental de los chars obtenidos para cada temperatura de pirólisis.

Tabla 18. Análisis elemental del char obtenido para cada experimento y del purín

	350 °C	450 °C	550 °C	Purín Caparroso
	% peso b.h	% peso b.h	% peso b.h	% peso b.h
% N	2,018 ± 0,007	2,2 ± 0,4	1,729 ± 0,001	1,1 ± 0,3
% C	39,4 ± 0,2	41 ± 1	42,8 ± 0,2	40,9 ± 0,5
% H	2,20 ± 0,04	1,8 ± 0,1	1,20 ± 0,02	4,84 ± 0,05
% S	0,30 ± 0,02	0,8 ± 0,5	0,33 ± 0,02	0,42 ± 0,06
% O	13,0	9 ± 1	4,6	32,7

% O = 100 - %N - %C - %H - % S - % cenizas

b.h: Base húmeda media ± desviación estándar

Como puede verse en la tabla 18, el contenido en N ha aumentado en el biochar respecto del % N que había en el purín, mientras que el % H y el % O ha disminuido en el biochar debido a la formación, entre otros compuestos, de CO₂ y H₂O durante la pirólisis.

En la tabla 19 se muestra la relación H/C, O/C, N/C y (O+N)/C para las distintas temperaturas de pirólisis, en base seca.

Tabla 19. Relación H/C, O/C y N/C en función de la temperatura

Relación (% peso b.s)	350°C	450°C	550°C	Purín Caparroso
H/C	0,053	0,042 ± 0,002	0,027	0,082
O/C	0,310	0,21 ± 0,04	0,095	0,511
N/C	0,051	0,054 ± 0,007	0,040	0,027
(O+N)/C	0,361	0,26 ± 0,03	0,135	0,538

b.s: Base seca

En la tabla 19 se observa un descenso de la relación H/C y O/C debido a la eliminación de grupos funcionales polares (-OH) en la superficie del sólido durante la pirólisis. A medida que aumenta la temperatura de pirólisis se ve favorecida la pérdida de esos grupos funcionales y la formación de estructuras más aromáticas [4]. La relación N/C aumenta ligeramente entre 350 y 450 °C, lo que indica que los enlaces C-N no son tan fáciles de romper y se necesita más temperatura para poder romperse esos enlaces.

Mayores relaciones (O+N)/C indican mayor presencia de grupos funcionales polares, mientras que su descenso al aumentar la temperatura de pirólisis indica mayor aromaticidad [4].

8.5.3. Humedad, volátiles y cenizas

En la tabla 20, se muestran los valores de humedad, cantidad de materia volátil y cenizas obtenidos para el char en función de la temperatura de pirólisis.

Tabla 20. Análisis inmediato del char para cada experimento

Temperatura (°C)	Humedad (%)	Volátiles (%) b.s	Cenizas (%) b.s
350 °C	0,968 ± 0,001	29,2 ± 0,3	43 ± 1
450 °C	0,8 ± 0,3	24 ± 0,4	45,1 ± 0,4
550 °C	0,539 ± 0,008	19 ± 3	49,4 ± 0,3
Purín Caparroso	13,3 ± 0,2	66 ± 2	20 ± 2

b.s: Base seca

Resultados como media ± desviación estándar

Se puede apreciar en la tabla 20 como disminuye la humedad y el contenido en materia volátil y como aumenta la cantidad de cenizas en el biochar respecto del purín originario. Durante la pirólisis del purín la materia volátil se pierde quedando el carbono fijo [13].

La cantidad de ceniza se incrementa con el aumento de la temperatura debido al aumento de las concentraciones de minerales y el aumento de la pérdida de materia orgánica de los residuos [13].

Una ventaja del biochar respecto del purín original es que ocupa menos espacio, lo que supone un beneficio para el almacenamiento y el transporte. Además, debido a que la humedad es mucho menor que en el purín, el crecimiento de microorganismos será probablemente nulo. El menor contenido en materia volátil del biochar hace que sea un producto mucho más estabilizado que el purín seco. Esto también provoca, junto con el mayor contenido en carbono fijo, que se reduzca la generación de gases de efecto invernadero una vez aplicado al suelo.

A medida que aumenta la temperatura de pirólisis, debido a un mayor grado de devolatilización, se observa en los valores medios una tendencia de descenso del contenido en volátiles y aumento del contenido en cenizas del biochar. Sin embargo, según el análisis de varianza unifactorial no se puede asegurar, en el intervalo de estudio, con un 95 % de confianza, que haya un efecto de la temperatura de pirólisis.

8.5.4. Poder calorífico superior (PCS)

En la tabla 21 se muestran los resultados obtenidos para el PCS de los chars obtenidos para las distintas temperaturas de pirólisis y para la materia prima original.

Tabla 21. Poder calorífico superior para el char de cada uno de los experimentos y el purín

Temperatura (°C)	PCS (J/g) b.h	PCS (J/g) b.s	PCS (J/g) d.a.f
350 °C	15439 ± 238	15589	27193
450 °C	14615 ± 183	14792	26382
550 °C	14062 ± 468	14138	27947
450 °C. R1	14400 ± 432	14509	26423
Purín Caparroso	13193	15217	19021

b.h: Base húmeda

b.s: Base seca

d.a.f: Base seca y libre de cenizas

El poder calorífico del biochar en base húmeda es superior al del purín debido al mayor contenido en humedad del purín. Sin embargo, en base seca, el poder calorífico del biochar disminuye con respecto al purín, debido al aumento en el contenido en cenizas como consecuencia de la devolatilización (ver punto 8.5.3 de esta memoria). El valor del poder calorífico en base libre de cenizas y humedad muestra el mayor contenido energético de la materia orgánica del biochar que del purín. Durante la pirólisis se ha generado mucho CO₂, como puede verse en el apartado 8.3.1 de la presente memoria, por lo que el purín tiene mayor contenido en oxígeno que los chars (ver análisis elemental, tabla 18), y los compuestos con mucho oxígeno suelen dar poderes caloríficos menores, lo que hace que el char tenga compuestos con mayor contenido energético que la materia prima de partida. Considerando el poder calorífico del biochar, ya sea en base húmeda o en base seca, se observa que con el biochar todavía se puede recuperar energía, si se utiliza como materia prima para una posible combustión.

8.5.5. Distribución del tamaño de partícula

En la tabla 22 se pueden ver los resultados obtenidos para la granulometría de los chars obtenidos a las distintas temperaturas de pirólisis.

Tabla 22. Granulometría de los chars obtenidos en los experimentos y del purín

	350 °C	450 °C	550 °C	Purín Caparroso
Rango (µm)	% Retenido	% Retenido	% Retenido	% Retenido
< 500	27 ± 3	27 ± 5	23 ± 2	11 ± 3
500-2000	44,8 ± 0,5	44 ± 3	47 ± 2	40 ± 4
2000-5000	26 ± 3	26 ± 3	27 ± 2	34 ± 2
>5000	1,9 ± 0,4	3,5 ± 0,5	3 ± 2	16 ± 5
Total	100	100	100	100

Resultados como media ± desviación estándar

Los tamaños de partícula del biochar resultante de la pirólisis de material orgánico son altamente dependientes de la naturaleza de la materia prima original. Debido a la descomposición y la atrición (desgaste) de las partículas durante la pirólisis, los tamaños de partícula de la materia prima son mayores que los del biochar resultante [5]

En este caso no se observa un efecto de la temperatura sobre la granulometría del char, aunque con otros tipos de biomasa lignocelulósica sí se nota un descenso del tamaño al aumentar la temperatura [5].

Con la granulometría aquí obtenida para los distintos biochars se puede concluir que habría que aumentar el tamaño de partícula de los biochars obtenidos densificándolos de alguna forma para que no se perdieran (por ejemplo con el aire) al aplicarlos al suelo debido a su pequeño tamaño.

8.5.6. Superficie BET

El área superficial es una característica muy importante del suelo ya que influye en todo lo esencial para la fertilidad, incluyendo el agua, el aire, el ciclo de los nutrientes y la actividad microbiana. La capacidad limitada de los suelos arenosos para almacenar agua y nutrientes se debe en parte a la superficie relativamente pequeña de sus partículas [5].

En la tabla 23 se muestran los resultados obtenidos para la superficie BET según las distintas temperaturas de pirólisis.

Tabla 23. Superficie BET para las distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Área superficial BET (m ² /g)
350 °C	5,97 ± 0,01
450 °C	10,50 ± 0,07
550 °C	26,7 ± 0,4

Resultados como media ± desviación estándar

Se ha realizado un estudio estadístico, y se puede asegurar con un 95 % de confianza que existe un aumento de la superficie BET con la temperatura en el intervalo de estudio.

Este aumento de superficie es debido a que al aumentar la temperatura de pirólisis, hay una mayor generación de gases y al descomponerse térmicamente el purín estos gases salen al exterior generando una mayor área superficial, así como una mayor porosidad.

La superficie es uno de los parámetros importantes para evaluar la adsorción, especialmente para moléculas orgánicas. Una superficie tan baja para el biochar derivado de purín de vaca se opone a que sea un sustituto viable para el carbón activado como una superficie adsorbente.

Para esas aplicaciones, las áreas superficiales típicas están en el rango de 400 - 1000 m²/g, con mayor distribución interfacial de los poros [1].

El rango de área superficial específica está dentro de los valores de la cáscara de arroz, serrín de eucalipto, lodo activado, y purín de vaca tratados por el proceso de pirólisis, pero es mucho menor que el de residuos tales como el biochar de madera, bagazo de caña de azúcar, residuos de trigo o el carbón activado (100 – 1000 m²/g) [1].

Los residuos como el serrín de madera, el bagazo de caña de azúcar, los residuos de trigo, tienen abundante C orgánico, lo que podría producir mayor porosidad cuando se calienta, resultando en biochars con alta área superficial específica [1].

Las arenas gruesas tienen una superficie específica muy baja de alrededor de 0,01 m²/g, y las finas unos 0,1 m²/g [5]. Esto indica que aun habiendo obtenido chars con superficies bajas su aplicación podría beneficiar a suelos arenosos, ya que aumentaría su área superficial específica.

8.5.7. Metales contenidos en el char

La determinación de Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti, V, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Cd, Hg, Pb, P, y Zn en la muestra de cenizas se ha llevado a cabo por Espectrometría de Emisión Atómica en plasma ICP por el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza.

La disolución de las muestras se ha llevado a cabo mediante una digestión ácida por microondas.

En la tabla 24 se pueden observar los valores obtenidos para análisis de metales del biochar obtenido a 550 °C, el límite mínimo de detección (MCD), y el **umbral máximo permitido** para cada metal según el IBI.

Tabla 24. Metales contenidos en el biochar a 550 °C y en el purín

Elemento	MCD (mg/kg)	Exp 550 °C (mg/kg purín seco)	IBI (mg/kg purín seco)	Purín (mg/kg purín seco)
Al	64	14133		9048
As	46	< MCD	12 - 100	< 115
Ba	19	54		24
Ca	22	94685		55444
Cd	13	< MCD	1,4 - 39	< 37
Co	14	< MCD	40 - 150	< 38
Cr	29	35	64 - 1200	< 65
Cu	16	104	63 - 1500	
Fe	35	13565		7855
K	223	12350		8637
Mg	22	16080		8087
Mn	20	548		295
Mo	52	< MCD	5 - 20	< 1397

Elemento	MCD (mg/kg)	Exp 550 °C (mg/kg purín seco)	IBI (mg/kg purín seco)	Purín (mg/kg purín seco)
Ni	14	30	47 - 600	< 30
P	60	27773		15155
Pb	77	< MCD	70 - 500	< 123
Se	37	< MCD	1 - 36	< 57
Ti	21	277		< 23
V	37	84		< 43
Zn	13	598	200 - 7000	326
Hg	38	< MCD	1 - 17	< 117
Na	68	9159		4834

El proceso de pirólisis ha concentrado los minerales y los metales pesados. Al ser ricos en minerales importantes para el crecimiento vegetal como por ejemplo el P, los biochars procedentes de estiércol pueden ser más adecuados como fertilizante alternativo [2]. La influencia de las materias primas es particularmente evidente en el caso de P total, donde se encuentran mayores contenidos en biochars producidos a partir de materias primas de origen animal - es decir, lodos de depuradora y purines – que en los procedentes de las plantas [5].

Las concentraciones de Ca, Mg y K se incrementan respecto de la materia prima al llevar a cabo la pirólisis. Estos aumentos son probablemente debidos a la pérdida de C, H y O durante el proceso de pirólisis dando un aumento relativo en concentraciones de estos nutrientes [13].

Como se puede apreciar en la tabla 24, de los metales contenidos analizados y comparables con el IBI, cumplen el rango que marca el IBI, los siguientes: As, Cd, Co, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb. El Se, Mo y Hg no se puede asegurar con el límite de detección que se tiene en el análisis de metales que cumpla el umbral máximo permitido.

También se puede ver que hay otros compuestos como el Ca, K y P que son nutrientes para las plantas y que se encuentran en una elevada concentración en la muestra de biochar estudiada.

9. Balance de energía del proceso

Se va a realizar un análisis energético del proceso para cada uno de los experimentos con el objetivo de calcular las necesidades energéticas del proceso. En este análisis se asume que se puede recuperar completamente la energía contenida en los productos (calor sensible y calor latente). Esta situación es ideal, puesto que dicha recuperación es muy difícil, sin embargo estos cálculos nos permiten comprobar si la energía que idealmente se puede llegar a recuperar de los productos (calor sensible y calor latente) es mayor a la energía que se debe aportar al proceso.

Se toma como base 1 kg de purín alimentado.

Se considera el siguiente sistema, que se asume adiabático, para la realización del balance (Figura 16):

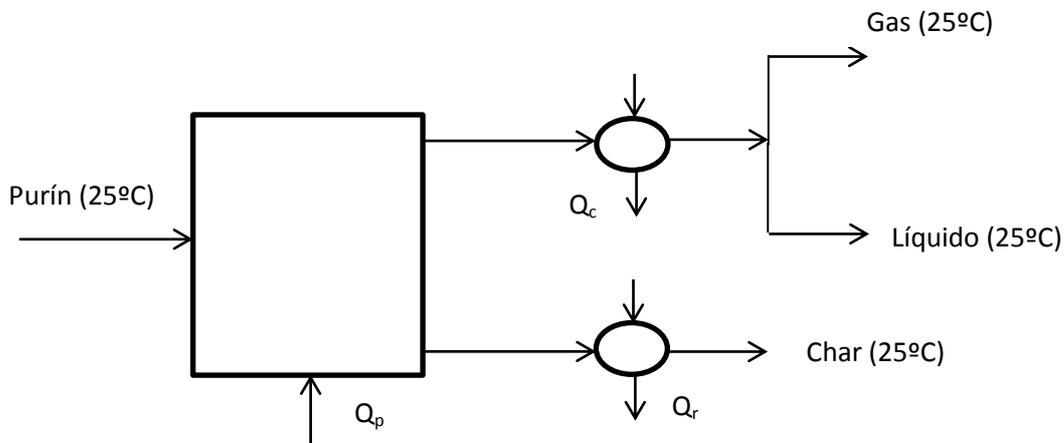


Figura 16. Esquema para el balance de energía del proceso

Siendo:

Q_p : Calor aportado por el horno (kJ/kg purín).

Q_c : Calor recuperado en la refrigeración de la fracción gaseosa y en la condensación y enfriamiento de la fracción líquida (kJ/kg purín).

Q_r : Calor recuperado en el enfriamiento del char (kJ/kg purín).

Por tanto el calor que habrá que aportar suponiendo que se recupera toda la energía de los productos es:

$$Q = Q_p - Q_c - Q_r \quad [Ec. 5]$$

El balance de energía, la ecuación 6, permite estimar el valor de Q:

$$H_{purín,25°C} + Q = H_{gas,25°C} + H_{líquido,25°C} + H_{char,25°C} \quad [Ec. 6]$$

Siendo:

$H_{purín, 25°C}$: Entalpía del purín a 25°C (kJ/kg purín).

$H_{gas, 25°C}$: Entalpía de la fracción gaseosa a 25°C (kJ/kg purín).

$H_{líquido, 25°C}$: Entalpía de la fracción líquida a 25°C, que incluye la entalpía de la fracción acuosa y de la fracción orgánica (kJ/kg purín).

$H_{char, 25°C}$: Entalpía del char obtenido a 25°C (kJ/kg purín).

Como tanto los reactivos como los productos están a 25 °C y la temperatura de referencia para el balance es 298 K, el aporte de calor sensible a la entalpía es cero $\rightarrow \int_{298\text{ K}}^{298\text{ K}} C_{p,i} * dT = 0$. Sólo se tendrán en cuenta las entalpías de formación para el cálculo del balance de energía.

El balance queda:

$$\Delta H_{f,\text{purín},25^\circ\text{C}}^\circ + Q = \Delta H_{f,\text{gas},25^\circ\text{C}}^\circ + \Delta H_{f,\text{fase acuosa},25^\circ\text{C}}^\circ + \Delta H_{f,\text{fase orgánica},25^\circ\text{C}}^\circ + \Delta H_{f,\text{char},25^\circ\text{C}}^\circ \quad [\text{Ec. 7}]$$

A continuación se detalla el cálculo de la entalpía de formación de cada una de las fases:

- Fase gaseosa:

$$\Delta H_{f,\text{gas},25^\circ\text{C}}^\circ = \Sigma (\text{mol especie } i * \Delta H_{f,\text{gas } i,25^\circ\text{C}}^\circ) \quad [\text{Ec. 8}]$$

Siendo:

mol especie i: moles generados de cada especie gaseosa por cada kg de purín pirolizado.

Las unidades de las entalpías de formación (ΔH_f°) son kJ/mol.

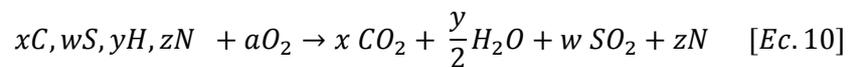
- Fase acuosa:

Para esta fase se ha supuesto, basándose en la cantidad de agua que se ha obtenido en la caracterización, que todo lo que se ha obtenido se puede considerar agua líquida.

$$\Delta H_{f,\text{fase acuosa},25^\circ\text{C}}^\circ = (\text{moles } H_2O * \Delta H_{f,H_2O,25^\circ\text{C}}^\circ) \quad [\text{Ec. 9}]$$

- Purín:

Para el cálculo de la entalpía de formación del purín se parte de su análisis elemental (C, H, N y S) y de su poder calorífico.



Siendo:

x, w, y, z: Cantidades de C, S, H y N respectivamente obtenidas en el análisis elemental (moles).

Se conoce el poder calorífico del purín ya que se ha determinado experimentalmente. Por tanto se tiene la siguiente ecuación:

$$-PC_{\text{purín}} = \Delta H_{f,\text{productos}}^\circ - \Delta H_{f,\text{purín}}^\circ \quad [\text{Ec. 11}]$$

$$\Delta H_{f, \text{purín}}^{\circ} = \Delta H_{f, \text{productos}}^{\circ} + PC_{\text{purín}} \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$\Delta H_{f, \text{purín}}^{\circ} = \left(x * \Delta H_{f, \text{CO}_2}^{\circ} + \frac{y}{2} * \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + w \Delta H_{f, \text{SO}_2}^{\circ} \right) + PC_{\text{purín}} \quad [\text{Ec. 13}]$$

- Fase orgánica y char:

Para el cálculo de la entalpía de formación del char y de la fase orgánica se realiza el mismo cálculo que se ha visto anteriormente para el purín, pero partiendo del análisis elemental del char o de la fase orgánica y con sus respectivos poderes caloríficos, que también han sido determinados experimentalmente mediante una bomba calorimétrica.

Los resultados obtenidos para el balance de energía se resumen en la tabla 25.

Tabla 25. Balance de energía del proceso de pirólisis a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	$\Delta H_{f, \text{purín}}^{\circ}$ (kJ/kg purín)	$\Delta H_{f, \text{gas}}^{\circ}$ (kJ/kg purín)	$\Delta H_{f, \text{f. acuosa}}^{\circ}$ (kJ/kg purín)	$\Delta H_{f, \text{f. orgánica}}^{\circ}$ (kJ/kg purín)	$\Delta H_{f, \text{char}}^{\circ}$ (kJ/kg purín)	Q (kJ/kg purín)
350 °C	-6065,21	-390,93	-5160,23	87,71	-83,29	518,47
450 °C	-6065,21	-566,08	-4966,96	145,72	-722,97	-45,08
450 °C. R1	-6065,21	-702,53	-4903,31	119,13	-440,52	137,98

No se ha podido realizar el balance de energía del experimento a 550 °C porque, debido a que no se pudieron separar las fases orgánica y acuosa, no se ha podido calcular el aporte de la entalpía de formación de la fase orgánica en ese experimento.

Si se observa la tabla 25, se ve que si se aumenta la temperatura de pirólisis la cantidad de energía que hay que introducir al proceso disminuye. Esto podría indicar que interesen temperaturas intermedias para la generación del biochar desde un punto de vista energético del proceso.

En la realización de este balance de energía se ha supuesto que se puede recuperar el 100 % de la energía (sensible y latente) que sale con el gas, con el líquido y con el char. Esto es una suposición, ya que experimentalmente no es posible. Por tanto para establecer un mejor criterio para el estudio energético habría que realizar un balance de exergía, para ser capaces de determinar realmente qué cantidad de energía se puede recuperar de la fase gaseosa, la fase líquida y el char. Por tanto este balance de energía habría que tomarlo como una aproximación, a falta de un análisis más minucioso basado en el balance de exergía. Por otro lado, no se ha considerado la energía que se puede obtener al quemar los productos combustibles (gas y fase orgánica).

También se calcula el rendimiento energético a cada uno de los productos, definido tal y como se indica en las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{\text{energético char}} = \frac{\eta_{\text{char}} * PC_{\text{char}}}{PC_{\text{purín}}} \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$\eta_{\text{energético orgánica}} = \frac{\eta_{\text{fase orgánica}} * PC_{\text{fase orgánica}}}{PC_{\text{purín}}} \quad [\text{Ec. 15}]$$

$$\eta_{\text{energético gas}} = \frac{\eta_{\text{gas}} * PC_{\text{gas}}}{PC_{\text{purín}}} \quad [\text{Ec. 16}]$$

El rendimiento a char, fase orgánica y a gas se expresan en % en masa. Los rendimientos máxicos a char, fase orgánica y gas así como los poderes caloríficos vienen expresados en base húmeda (por kg de purín húmedo).

A continuación en la tabla 26, se muestran los valores obtenidos de los rendimientos energéticos a cada uno de los productos.

Tabla 26. Rendimientos energéticos a cada uno de los productos

Temperatura (°C)	$\eta_{\text{energético char}}$ (%)	$\eta_{\text{energético orgánica}}$ (%)	$\eta_{\text{energético gas}}$ (%)
350 °C	59,6	22,9	1,5
450 °C	52,7	45,3	4,3
550 °C	48,3	-	8,3
450 °C. R1	50,1	32,9	5,2

R1. Réplica 1

El biochar es el producto con mayor rendimiento energético. Estos rendimientos energéticos siguen la misma tendencia que se ha visto anteriormente en los rendimientos a cada fase, disminuyendo el rendimiento energético del char al aumentar la temperatura de pirólisis y aumentando a su vez el rendimiento energético de la fase orgánica y gaseosa.

También se calcula la “energía máxima que se podría obtener de quemar el gas” para cada experimento mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{gas}} = \eta_{\text{gas}} * PCI_{\text{gas}} \quad [\text{Ec. 17}]$$

Siendo:

Q_{gas} : energía máxima que se podría obtener del gas (kJ/kg purín).

η_{gas} : Rendimiento máxico a gas (% masa).

PCI_{gas} : Poder calorífico inferior de los gases obtenidos durante la pirólisis sin N₂ (kJ/kg purín).

En la tabla 27 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 27. Energía máxima obtenible del aprovechamiento del gas

Temperatura (°C)	η_{gas} (% masa)	PCI _{gas} (kJ/kg)	Q _{gas} (kJ/kg)
350	8,9	3822,62	340,21
450.R1	15,2	6850,85	1041,33
450	13,9	7050	979,95

Comparando estos resultados con los obtenidos en el balance energético del proceso (tabla 25) se observa que para 350 °C no sería suficiente con aprovechar energéticamente el gas de pirólisis obtenido para el autoabastecimiento energético del proceso de pirólisis, mientras que para 450 °C, la energía “máxima ideal” obtenida con el aprovechamiento energético del gas supera las necesidades de pirólisis.

Sin embargo habrá que contabilizar también la energía necesaria para secar el purín desde una humedad del 65 % hasta una humedad del 15 %. El esquema utilizado se muestra en la figura 17. Se desprecian las pérdidas de calor con el exterior y se toma como temperatura de referencia 25° C. Se toma como base de cálculo 1 kg de purín húmedo.

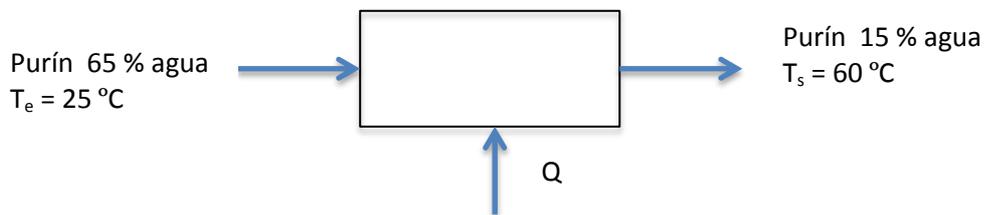


Figura 17. Esquema del secado del purín

El balance de energía queda:

$$m_{\text{purín}} * c_{p,\text{purín}} * (T_e - T_{\text{ref}}) + m_{\text{agua}} * c_{p,\text{agua}} * (T_e - T_{\text{ref}}) + Q = m_{\text{purín}} * c_{p,\text{purín}} * (T_s - T_{\text{ref}}) + m_{\text{agua}} * c_{p,\text{agua}} * (T_s - T_{\text{ref}}) + m_{\text{vapor}} * \Delta H_{\text{vapor}} \quad [\text{Ec. 18}]$$

Finalmente queda:

$$Q = m_{\text{purín}} * c_{p,\text{purín}} * (T_s - T_{\text{ref}}) + m_{\text{agua}} * c_{p,\text{agua}} * (T_s - T_{\text{ref}}) + m_{\text{vapor}} * \Delta H_{\text{vapor}} \quad [\text{Ec. 19}]$$

Siendo:

Q: Calor aportado para el secado (kJ/kg purín húmedo).

$M_{\text{purín}}$, m_{agua} , m_{vapor} : masa de purín seco, masa de agua y masa de vapor formado (kg).

$C_{p,\text{purín}}$ y $C_{p,\text{agua}}$: calor específico del purín y del agua a 25°C (kJ/kg K).

T_s y T_{ref} : Temperatura de salida y de referencia (K).

ΔH_{vapor} : Calor latente de vaporización del agua a 60 °C (2358 kJ/kg).

$$Q = 0,35 * 1 * (333 - 298) + 0,65 * 4,1813 * (333 - 298) + 0,5 * 2358$$

$$= 1286,37 \frac{\text{kJ}}{\text{kg purín húmedo}} \quad [\text{Ec. 20}]$$

Esta es la cantidad de energía que habrá que aportar para secar cada kg de purín húmedo.

10. Conclusiones

Las propiedades analizadas en el biochar obtenido de la pirólisis del digestato de purín de vaca codigerido con restos agroalimentarios y gallinaza muestran que su uso como enmienda orgánica podría presentar ventajas medioambientales y agronómicas comparándolo con el uso directo del digestato como fertilizante. Por lo tanto, es recomendable un estudio en mayor profundidad que permita demostrar sus ventajas agronómicas (rendimientos de cultivo, ensayos fitotóxicos) y en el que se cuantifique la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

En el intervalo de temperaturas estudiadas, la temperatura no afecta notablemente en las propiedades del biochar.

Una ventaja del biochar respecto del purín es que ocupa menos espacio, lo que supone un beneficio para el almacenamiento y el transporte. Además, debido a que la humedad es mucho menor que en el purín, el crecimiento de microorganismos será probablemente nulo. El biochar obtenido presenta un mayor contenido en carbono fijo y menor contenido en volátiles lo que implica que al aplicarlo al suelo se reducirá notablemente la emisión de malos olores, así como, la emisión de gases de efecto invernadero, especialmente CO₂. La reducción de la relación O/C, H/C en el biochar respecto de la materia prima también muestra que el carbono estará formando parte de estructuras más estables.

El aumento de la relación N/C, así como en la concentración del fósforo, en los biochar indica enriquecimiento en nutrientes. Sin embargo, probablemente la liberación de estos nutrientes sea más lenta en el biochar que en la materia prima, lo que podría suponer una ventaja medioambiental. Es necesario comprobar si estos nutrientes pueden estar biodisponibles para las plantas.

El biochar también muestra un aumento en la superficie BET con respecto al purín, sin embargo los valores de estas superficies siguen siendo bajos si los comparamos con biochar procedentes de otras biomásas.

El biochar obtenido sólo podría ser utilizado en suelos ácidos (con un pH de 5,5/6) ya que presentan una alta basicidad y si se aplican en gran medida podrían variar demasiado el pH del suelo afectando a los cultivos negativamente. Sin embargo, se reduce su salinidad respecto del purín, lo que lo hace más ventajoso para los cultivos.

En cuanto a su contenido en metales pesados, la concentración de la mayoría de los metales analizados en el biochar se encuentra dentro de los límites recomendados por el International Biochar Initiative.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que a la hora de aplicar estos biochar habría que densificarlos de alguna forma ya que se tienen tamaños de partícula muy pequeños lo que provocaría que se perdieran con el aire al aplicarlos al suelo.

Por otro lado hay que destacar que no se ha detectado un efecto muy notable de la temperatura en los rendimientos a productos, en el intervalo estudiado. El rendimiento a char, que es lo que interesa en este proyecto, no desciende de forma muy importante con la temperatura, por lo que para elegir la temperatura de pirólisis habría que fijarse en mayor grado en el análisis energético del proceso. Desde el punto de vista energético interesaría trabajar a temperaturas intermedias de pirólisis (450 – 500 °C), puesto que, sin reducir mucho el rendimiento al producto, se requiere menos energía en el proceso y además se puede recuperar más energía del aprovechamiento energético del gas mediante su combustión. Por otro lado, es importante remarcar que la etapa que más energía consume es el secado térmico del purín.

Por último indicar que, el estudio aquí realizado ha sido un análisis previo para valorar la producción de biochar como una alternativa de gestión del purín, pero posteriormente hay que realizar un estudio agronómico para cuantificar el efecto de los biochar obtenidos una vez aplicados al suelo, o para dictaminar la imposibilidad de llevar a cabo su aplicación. Con el estudio agronómico se podrían obtener otra serie de datos como por ejemplo, un informe tóxico del biochar, la cantidad de fósforo biodisponible, el N mineral, rendimiento en cultivos etc. Es decir, el biochar presenta una serie de mejoras ambientales respecto del purín húmedo y respecto del digestato utilizado como materia prima, pero para dictaminar el posible uso de éste habría que seguir estudiando otra serie de propiedades y hacer pruebas en distintos terrenos y cultivos.

11. Estudios futuros

Como posibles estudios futuros, se podría llevar a cabo el balance de exergía del proceso de pirólisis para tener una mayor certeza de la temperatura óptima a la que hay que llevar a cabo la pirólisis desde el punto de vista energético.

Respecto de las propiedades del biochar sería interesante caracterizar el N mineral, C orgánico, fósforo biodisponible, y además, toda una serie de propiedades agronómicas relacionadas con la posible toxicidad de los biochar. Por otro lado, son necesarios ensayos en terreno que permitan comprobar el efecto del biochar sobre el rendimiento de los cultivos.

También sería interesante realizar experimentos en un reactor discontinuo de lecho agitado y ver cómo este cambio afecta o no a las propiedades del biochar.

Respecto de la fracción líquida, sería interesante estudiar un método con el que se fuera capaz de separar mejor las fases acuosa y orgánica, y estudiar los posibles usos y aprovechamientos de ambas fases, especialmente la acuosa, ya que se produce en gran cantidad.

12. Bibliografía

- [1] Cao, X., Harris, W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101, 5222–5228.
- [2] Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour. Technol.* 107, 419–428.
- [3] IBI, 2012. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. International Biochar Initiative, April 2012.
- [4] Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143.
- [5] Lehmann, J., Joseph, S., 2009. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, Sterling, VA.
- [6] María Félix Ripoll. Purines: Tecnologías y Estrategias de Gestión, Mayo 2014 Jornades Ambientals. Universitat de Barcelona. CONTAMINACIÓ AIGUA SUBSÒ. Barcelona, 28 Mayo 2014. IBERIA ENGINEERING. Consultado [22/01/2015]
- [7] Proyecto demostrativo de gestión colectiva del purín en Aragón: Capítulo 3, Purín: Impacto medioambiental: Arturo Daudén Ibáñez. [Consultado: 15/01/2015]
- [8] ASTM International, 2014. D6556 - 14 Standard Test Method for Carbon Black – Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption. ASTM International, W. Conshohocken, PA.
- [9] ASTM International, 2014. D1762 - 84 Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. ASTM International, W. Conshohocken, PA.
- [10] ASTM International, 2014. D2862 - 10 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon. ASTM International, W. Conshohocken, PA.
- [11] Flotats, X., Henning, L.F., Bonmati, A., Palatsi, J., Magri, A., and Martin, K. 2011. Manure processing technologies. Technical Report No. II concerning “Manure Processing Activities in Europe” to the European Commission, Directorate-General Environment. 180 pp

- [12] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–23.
- [13] Meng, J., Wang, L., Liu, X., Wu, J., Brookes, P. C., & Xu, J. (2013). Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresource Technology*, 142, 641–646.
- [14] Cantrell, K.B., Ducey, T., Ro, K.S., Hunt, P.G., 2008. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresour. Technol.* 99, 7941–7953.
- [15] Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., and Lehmann, J. (2011). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biol Fertil Soils* 48(3):271 – 284.
- [16] International Biochar Initiative.2013. Consulta [1/02/2015]. Disponible en: <http://www.biochar-international.org/>
- [17] Proyecto Life + Manev. Consulta [15/12/2014]. Disponible en: <http://www.lifemanev.eu/>
- [18] Mettler Toledo, 2014. Consulta [10/11/2014]. Disponible en http://es.mt.com/es/es/home/supportive_content/application_editorials/Moisture_determination_by_Karl_Fischer_1.html
- [19] Equipos y laboratorio. Bombas calorimétricas. Consulta [10/11/2014]. Disponible en http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos_mo.php?it=5761

