



Trabajo Fin de Grado

Pirólisis de purines tratados con ácido sulfúrico

Pyrolysis of manure pretreated with sulphuric acid

Autor

M^a Cristina Pina Vidal

Director/es

Nadia Ruiz Gómez

Gloria Gea Galindo (Ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2016

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

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./Dña. Mª Cristina Pina Vidal,

con nº de DNI 73107292 - K 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)
Pirólisis de purines tratados con ácido sulfúrico

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

Zaragoza, a 23 de septiembre de 2016

Cristina J. Vidal

Fdo: Mª Cristina Pina Vidal

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Nadia, directora de este TFG, por toda su ayuda en la realización de este trabajo, durante la parte experimental y durante la redacción del mismo.

También agradecerle a Gloria, ponente del trabajo, su implicación en la realización de este trabajo y sus mejoras y aportaciones continuas para la redacción del trabajo.

A José Antonio y Olga por facilitarme el trabajo en la nave y en el laboratorio.

Y también a María, por su ayuda en todo momento y porque gracias a ella estos meses han sido menos duros.

Además agradecer a todos mis amigos y compañeros de clase que me han apoyado y comprendido durante todo este tiempo.

Por último, a mis padres, a mi hermano y a toda mi familia que siempre ha confiado en mí y me ha apoyado siempre en todo.

Pirólisis de purines tratados con ácido sulfúrico

RESUMEN

El fósforo (P) está cada vez más presente en la agricultura, ya que es un nutriente esencial para la fabricación de fertilizantes. Debido al aumento del uso de fertilizantes artificiales se ha incrementado el consumo de fósforo. Dicho nutriente se obtiene de la roca fosfática, que es un recurso limitado y se cree que podría agotarse en 70 -150 años. Por este motivo es necesario buscar otras fuentes de obtención de fósforo. Dado que los purines son una fuente potencial de fósforo es posible obtener dicho nutriente a partir de ellos.

Además, los purines necesitan de una gestión medioambientalmente adecuada, ya que si se gestiona de forma inadecuada se puede producir la contaminación del medio ambiente (tanto del aire, del agua como del suelo). El uso agrícola del purín no es posible en zonas de ganadería intensiva donde no se dispone del terreno suficiente para la aplicación de este residuo. Asimismo, el transporte de estos residuos a otras zonas de menor producción de purín no resultaría rentable debido a que conllevaría un coste mayor.

Una de las posibilidades para gestionar el purín es llevar a cabo la digestión anaerobia del residuo, pero existen otras vías de gestión, como es la pirólisis. Este proceso permite obtener productos de valor a partir del purín, en este proyecto se va a estudiar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre dichos productos.

Previamente a este proceso de pirólisis, se va a llevar a cabo un tratamiento del purín con ácido sulfúrico para extraer el fósforo del residuo. Además, este tratamiento puede provocar cambios en las propiedades de los productos de pirólisis que se van a valorar en este proyecto. Una vez se realiza el tratamiento ácido, el sólido que queda se lava con agua antes de introducirlo al reactor. Además, realizando este lavado con agua destilada es posible recuperar más fósforo del purín. En el presente proyecto se ha conseguido extraer un 90 % del fósforo presente en el purín.

Finalmente, hemos comprobado que el tratamiento ácido en las condiciones que lo hemos realizado ha mejorado las propiedades adsorbentes del char de pirólisis, pero no lo que se esperaba en comparación a estudios previos del grupo.

Índice

1	Introducción y objetivos	1
2	Procedimiento experimental	10
2.1	Materiales	10
2.1.1	Origen de la materia prima	10
2.1.2	Caracterización de la materia prima.....	10
2.2	Extracción de fósforo	14
2.2.1	Sistema y procedimiento experimental	14
2.2.2	Experimentos realizados para extraer P	16
2.2.3	Caracterización de productos	16
2.2.3.1	Caracterización del líquido	16
2.2.3.2	Caracterización del sólido	18
2.3	Experimentos de pirólisis	18
2.3.1	Sistema experimental	18
2.3.2	Experimentos realizados.....	21
2.3.3	Caracterización de productos	22
2.3.3.1	Rendimientos en el proceso de pirólisis	22
2.3.3.2	Caracterización del char.....	23
2.3.3.3	Caracterización del líquido	23
2.3.3.4	Caracterización del gas.....	23
3	Resultados	24
3.1	Extracción de P.....	24
3.1.1	Rendimiento a sólido tratado ($\eta_{sólido}$)	24
3.1.2	Caracterización del líquido.....	24
3.1.2.1	Porcentaje de P extraído.....	25
3.1.2.2	Ánálisis de metales en el tratamiento ácido.....	26
3.1.2.3	Ánálisis elemental del filtrado	26
3.1.3	Caracterización del sólido tratado.....	27
3.1.3.1	Resultados del análisis inmediato	27
3.1.3.2	Resultados del análisis elemental	28
3.1.3.3	Ánálisis de metales en el tratamiento ácido.....	30
3.1.3.4	Poder calorífico	32
3.1.3.5	Ánálisis BET.....	32
3.1.3.6	Ánálisis SEM.....	32
3.1.3.7	Ánálisis XPS	33

3.1.3.8	Análisis FTIR.....	34
3.2	Resultados de los experimentos de pirólisis	35
3.2.1	Rendimientos a los productos.....	35
3.2.2	Caracterización del char	38
3.2.3	Caracterización del líquido.....	46
3.2.4	Caracterización del gas	50
4	Conclusiones.....	54
5	Nomenclatura.....	56
6	Bibliografía	57
ANEXO I. ANTECEDENTES		 Error! Marcador no definido.
I.1	Materia prima.....	 Error! Marcador no definido.
I.1.1	Impacto ambiental	 Error! Marcador no definido.
I.1.2	Gestión de los purines.....	 Error! Marcador no definido.
I.1.3	Legislación sobre la gestión de los purines ..	 Error! Marcador no definido.
I.2	Extracción de fósforo	 Error! Marcador no definido.
I.3	Pirólisis	 Error! Marcador no definido.
ANEXO II. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES		 Error! Marcador no definido.
II.1	Experimentos de extracción de P.....	 Error! Marcador no definido.
II.1.1	Sistema experimental	 Error! Marcador no definido.
II.1.2	Procedimiento experimental	 Error! Marcador no definido.
II.2	Experimentos de pirólisis	 Error! Marcador no definido.
II.2.1	Sistema experimental	 Error! Marcador no definido.
II.2.2	Procedimiento experimental	 Error! Marcador no definido.
II.2.3	Caracterización de los productos	 Error! Marcador no definido.
ANEXO III. TABLAS.....		 Error! Marcador no definido.
III.1	Rendimientos a pirólisis	 Error! Marcador no definido.
III.2	Rendimientos de la fracción gaseosa de la pirólisis	 Error! Marcador no definido.
ANEXO IV. ANÁLISIS XPS		 Error! Marcador no definido.

Índice de figuras

Figura 1. Efecto de la eutrofización	3
Figura 2. Esquema del sistema experimental para la extracción de fósforo	15
Figura 3. Fotómetro y kit empleado para la medición de fosfatos.....	17

Figura 4. Esquema de la instalación experimental de pirólisis.....	19
Figura 5. Centrifuga empleada para la separación de fases	20
Figura 6. Líquido obtenido del purín sin tratar a 850 °C	21
Figura 7. Líquido obtenido del purín tratado a 850 °C	21
Figura 8. Montaje para el tratamiento ácido del purín midiendo los gases a la salida .	29
Figura 9. Imagen dada por SEM de purín de origen (20x).....	33
Figura 10. Imagen dada por el SEM del purín tratado con ácido (20x).....	33
Figura 11. Análisis FTIR del purín de origen y el tratado.....	34
Figura 12. Rendimientos de los productos respecto a purín de origen	36
Figura 13. Rendimientos de los productos respecto al purín tratado	36
Figura 14. Resultados del análisis inmediato (% masa, en base húmeda).....	39
Figura 15. Análisis elemental (% masa, en base libre de humedad y de cenizas).....	40
Figura 16. Imagen dada por el SEM del char del purín sin tratar a 850 °C (20x).....	43
Figura 17. Imagen dada por el SEM del char de purín tratado obtenido a 850 °C (20x)	
.....	44
Figura 18. Análisis FTIR del char sin tratar y tratado a 550 °C	45
Figura 19. Análisis FTIR del char sin tratar y tratado a 850 °C	46
Figura 20. Rendimientos de los gases mayoritarios	51
Figura 21. Rendimientos de los gases minoritarios	51
Figura 22. Variación de la composición de los gases con la temperatura para el purín sin tratar a 850 °C	52
Figura 23. Variación de la composición de los gases con la temperatura para el purín tratado a 850 °C.....	53
Figura 24. Dimensiones presentes en las problemáticas de los residuos agrarios [1]	
.....	 Error! Marcador no definido.
Figura 25. Etapas de la gestión de los purines [1].....	 Error! Marcador no definido.
Figura 26. Esquema de funcionamiento de una planta de cogeneración [37].....	 Error! Marcador no definido.

- Figura 27. Esquema de funcionamiento de una planta de digestión anaerobia [37] ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 28. Sistema experimental empleado para la extracción de P ... ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 29. Fotómetro y kit empleado para la determinación de fósforo¡Error! Marcador no definido.
- Figura 30. Esquema de la instalación de pirólisis..... ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 31. Horno ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 32. Reactor de lecho fijo ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 33. Filtro en caliente..... ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 34. Sistema de condensación ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 35. Microcromatógrafo ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 36. Analizador elemental LECO ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 37. Bomba calorimétrica ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 38. Medidor Karl-Fischer..... ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 39. Análisis XPS del Ca para purín y purín tratado ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 40. Análisis XPS del N para purín y purín tratado¡Error! Marcador no definido.
- Figura 41. Análisis XPS del C para purín y purín tratado¡Error! Marcador no definido.
- Figura 42. Análisis XPS del S para purín y purín tratado¡Error! Marcador no definido.
- Figura 43. Análisis XPS del Ca para char de purín y char de purín tratado a 550 °C ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 44. Análisis XPS del N para char de purín y char de purín tratado a 550 °C ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 45. Análisis XPS del C para char de purín y char de purín tratado a 550 °C ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 46. Análisis XPS del S para char de purín y char de purín tratado a 550 °C ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 47. Análisis XPS del Ca para char de purín y char de purín tratado a 850 °C ¡Error! Marcador no definido.

- Figura 48. Análisis XPS del N para char de purín y char de purín tratado a 850 °C ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 49. Análisis XPS del C para char de purín y char de purín tratado a 850 °C ¡Error! Marcador no definido.
- Figura 50. Análisis XPS del S para char de purín y char de purín tratado a 850 °C ¡Error! Marcador no definido.

Índice de tablas

Tabla 1. Producción anual de purines en España (datos del 2008) [1].....	2
Tabla 2. Resultados del análisis inmediato en % en masa y en base húmeda	11
Tabla 3. Resultados del análisis elemental en % en masa y en base húmeda	11
Tabla 4. Resultados del análisis de proteínas, lignina, FDN y FDA.....	11
Tabla 5. Análisis ICP de los metales en el purín	12
Tabla 6. Rendimiento a sólido tratado en los experimentos de extracción realizados .	24
Tabla 7. Porcentaje de P extraído a diferentes tiempos de extracción	25
Tabla 8. Porcentaje de P extraído en los experimentos realizados	25
Tabla 9. Análisis de metales para el filtrado y el lavado	26
Tabla 10. Análisis elemental filtrado (% en masa, base húmeda)	27
Tabla 11. Gramos de C y N en el filtrado referidos a 100 gramos de purín de origen .	27
Tabla 12. Resultados del análisis inmediato para el purín de origen y tratado	27
Tabla 13. Resultados del análisis elemental para el purín de origen y el tratado	28
Tabla 14. Balances al C, N de los sólidos y los líquidos (valores en gramos)	29
Tabla 15. Balances atómicos teniendo en cuenta el CO ₂ generado.....	30
Tabla 16. Análisis de metales en el purín de origen y en el tratado.....	30
Tabla 17. Cierre de balance en la realización de los balances.....	31
Tabla 18. Porcentaje de cada metal, respecto del que inicialmente existía en el sólido, que permanece en el purín tras el tratamiento ácido.....	31

Tabla 19. Poder calorífico superior del purín de origen y tratado	32
Tabla 20. Composición superficial de las muestras analizadas (% atómico).....	34
Tabla 21. Rendimientos en base libre de cenizas y humedad.....	38
Tabla 22. Resultados análisis ICP de las cenizas	41
Tabla 23. Análisis de metales	41
Tabla 24. Poder calorífico superior e inferior de los sólidos tras la pirólisis	42
Tabla 25. Resultados del análisis BET.....	42
Tabla 26. Composición superficial de las muestras analizadas (% atómico).....	44
Tabla 27. Rendimientos de las fases orgánica y acuosa (% en masa).....	46
Tabla 28. Análisis elemental de la fase líquida (% en masa, base seca).....	47
Tabla 29. Poder calorífico superior e inferior de la fase orgánica del líquido de pirólisis	48
Tabla 30. Porcentaje de agua contenido en la fase acuosa (% en masa)	49
Tabla 31. Porcentaje de agua contenido en la fase orgánica (% en masa)	49
Tabla 32. Resultados de la densidad medida para la fase acuosa.....	50
Tabla 33. Resultados de la densidad medida para la fase orgánica.....	50
Tabla 34. Poder calorífico inferior y superior de la fracción gaseosa obtenida en la pirólisis (expresado en base libre de N ₂).....	53
Tabla 35. Principales técnicas de tratamiento y eliminación de los residuos agrarios	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 36. Principales normativas relacionadas con los purines [1].	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 37. Rendimientos a cada uno de los productos respecto al purín de origen.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 38. Rendimientos a cada uno de los productos respecto al purín tratado con ácido.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 39. Rendimientos de cada gas con respecto al purín de origen (% en masa)	¡Error! Marcador no definido.

MEMORIA

1 Introducción y objetivos

Este Trabajo Fin de Grado, titulado “Pirólisis de purines tratados con ácido sulfúrico” ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Entre las diferentes líneas de investigación en las que trabaja este grupo, el presente trabajo se enmarca dentro de la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos.

Los purines son residuos muy abundantes, que tienen un alto contenido en agua y en nutrientes como son el nitrógeno (N) y el fósforo (P).

Se producen de manera excesiva en zonas concretas, y por lo tanto la aplicación de estos residuos al suelo se ve dificultada debido a la escasez de terreno disponible. Debido al gran volumen de purín generado, que requiere ser transportado a otras zonas de cultivo lejanas, lo que conlleva mayores costes, se acaba aplicando de forma reiterada dosis elevadas de purín en los mismos cultivos. Si se deposita una elevada cantidad de purín sobre una misma superficie se puede sobrepasar el límite de nutrientes requeridos por el terreno, y esto puede derivar en un problema de contaminación medioambiental, tanto del suelo como del aire y del agua. Además de los metales que contienen, algunos considerados macronutrientes como el fósforo y el potasio, otros micronutrientes como el calcio, el sodio y el magnesio entre otros, y otros perjudiciales como el cinc y el cobre, también pueden contener compuestos orgánicos persistentes, considerados perjudiciales para su aplicación directa al suelo.

Por otro lado, este residuo se genera de forma continua y la aplicación agrícola es estacional. Esto conlleva problemas de almacenamiento del residuo.

En el año 2008 se generaron más de 130 millones de toneladas de residuos provenientes de la ganadería [1]. En la Tabla 1 se recogen los datos de la generación de purines y su procedencia.

Tabla 1. Producción anual de purines en España (datos del 2008) [1]

Especie ganadera	Estiércoles (tn / año)	% respecto al total del sector ganadero
Vacuno	64.655.529	49,52 %
Ovino	11.565.983	8,86 %
Caprino	1.666.964	1,28 %
Avicultura de puesta	714.707	0,55 %
Avicultura de carne	1.020.765	0,78 %
	Purines (m ³ / año) *	
Porcino intensivo	45.960.512	35,20 %
Porcino extensivo	4.988.918	3,82 %
Total sector ganadero (tn/año)	130.573.378	

* Se considera que la densidad del purín es uno, siendo el m³ equivalente a la tn.

Los problemas medioambientales más importantes generados por una mala gestión del purín son:

- **Calentamiento global y emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O)).**

Las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de la ganadería representan el 12,8 % de las emisiones totales. De este porcentaje el 30 % se debe al manejo del estiércol. La producción de un cerdo equivaldría a la generación de 288 kg de CO₂. Las emisiones N₂O son debidas a reacciones de nitrificación-desnitrificación como consecuencia de la aplicación del purín al suelo, y también se da en la capa superficial en los sistemas de almacenamiento. Se estima que en España, el manejo del estiércol corresponde al 25 % de las emisiones globales de N₂O procedentes de la agricultura. Entre los factores que afectan a estas emisiones se encuentran el clima, el tipo de suelo, el método de aplicación del purín y la composición del estiércol. En cuanto al CH₄, se produce por descomposición anaeróbica de la materia orgánica presente en el purín. Del total de las emisiones de CH₄ procedentes de la agricultura, entre el 12 - 41 % se corresponde con las derivadas del purín [2].

- **Contaminación del agua provocada por el aumento en nitratos y fosfatos. Eutrofización.**

Entre el 50 - 80 % del contenido en nitratos en el agua es debido a la actividad agrícola. La alta concentración de nitratos causa la eutrofización de las aguas, que

provoca un crecimiento excesivo de algas y que conlleva a una deficiencia de oxígeno en el agua. Esto origina la pérdida de biodiversidad y el empeoramiento de la calidad del agua. Según datos del año 2000, solamente el 52 % del N excretado fue reciclado como nutriente en los cultivos. Ya que un 29 % se perdió durante el almacenamiento y un 19 % se volatilizó en la aplicación al suelo. La acumulación de nitratos y fosfatos junto con las lluvias o el agua de riego causan la eutrofización [2]. En la Figura 1 se muestra el efecto de la eutrofización.



Figura 1. Efecto de la eutrofización

- **Acidificación del suelo y volatilización de amoniaco**

El 94 % de las emisiones de amoniaco proceden de la agricultura. Además, entre el 75 - 80 % del total de emisiones son originadas por el manejo del estiércol. Cuando el amoniaco es liberado a la atmósfera rápidamente es adsorbido en la superficie y puede producir una deposición significativa. Una vez en el suelo se transforma rápidamente en nitratos, que conlleva la liberación de H⁺ generando con ello acidez. Todo aquello que no es absorbido por el suelo es propenso a filtrarse y llegar hasta las aguas subterráneas, provocando su contaminación. La volatilización de amoniaco puede afectar a los ecosistemas terrestres y acuáticos debido a la acidificación y eutrofización. Los factores que afectan a la volatilización del amoniaco son la temperatura, el pH, la velocidad del viento, la concentración de nitrógeno amoniacal en el purín, la transferencia suelo-aire, la superficie y el tiempo de exposición [2].

- **Contaminación de suelos debido a la acumulación de fósforo (P) y de metales pesados.**

Los animales asimilan entre el 15 - 40 % del fósforo que ingiere con el alimento, el resto lo excretan. La continua aplicación de purín genera una acumulación de P en el suelo, ya que la relación N:P es inferior a la necesaria para un crecimiento adecuado. Además la capacidad de adsorción de P se reduce progresivamente, por lo que puede existir el riesgo de contaminación de las aguas por escorrentía o lavado.

En cuanto a los metales presentes en los piensos se encuentran el cobre (Cu) y el cinc (Zn). Debido a la poca asimilación de estos, ambos se excretan en gran cantidad por lo que se alcanzan elevadas concentraciones de estos en los purines, produciéndose la acumulación en el suelo. Con el paso del tiempo este hecho conllevará la contaminación de los cultivos [2].

- **Emisión de malos olores**

La emisión de malos olores generador por la actividad agrícola provoca el rechazo en muchas zonas rurales y el empeoramiento de la calidad de vida. Entre los compuestos responsables de este mal olor se encuentran los compuestos azufrados, compuestos orgánicos volátiles (índoles, fenoles, aminas o ácidos grasos) y el amoniaco. Estos son generados por una degradación anaeróbica incompleta de la materia orgánica. Debido a su carácter volátil, la agitación y manejo incrementan la emisión [2].

- **Riesgos sanitarios**

El estiércol puede contener microorganismos, parásitos o virus y causar ciertas enfermedades. La propagación puede tener lugar durante la aplicación agrícola o desde la granja. Las bacterias pueden sobrevivir hasta 3 meses en el purín almacenado y más de un mes si está aplicado en el suelo. Además el uso de antibióticos provoca un incremento masivo de bacterias resistentes. Por lo que los antibióticos pueden estar presentes en el purín. Las emisiones de amoniaco contribuyen a la formación de partículas de nitrato amónico y sulfato amónico, que afectan a las vías respiratorias y al sistema cardiovascular [2].

Existen alternativas a la aplicación del purín al suelo. Una de ellas son las plantas de digestión anaeróbica para la producción de biogás, con un alto contenido en metano, para generar energía eléctrica y calor [3], y las plantas de cogeneración. Según estudios si el purín es tratado en plantas de generación de biogás las

emisiones de gases de efecto invernadero pueden reducirse un 20 % [2]. Además, el contenido en sólidos volátiles se ve reducido, favoreciendo la menor emisión de N₂O. Estos tratamientos favorecen la reducción de olores malolientes y contribuyen a la pérdida de actividad de los patógenos. El contenido medio de materia orgánica del purín varía entre 1,6 y 2,7 % y por ello tiene un potencial de producción de entre 8 y 13,3 m³ de biogás por tonelada de purín. Con estas cantidades, una unidad de cogeneración sería capaz de producir entre 18,2 y 30,3 kWh de electricidad [4].

Anteriormente, estas plantas recibían unas primas por la venta de la energía generada. Pero la reforma en el sector eléctrico, ha originado la eliminación de estas primas. Por tanto, actualmente no hay ningún sistema de gestión adecuado del purín, por lo que los purines se están aplicando de forma incontrolada al suelo. Este hecho genera graves problemas medioambientales. Una opción para evitarlos son los tratamientos termoquímicos. Entre estos tratamientos se encuentran la combustión, la pirólisis, la gasificación y la licuefacción. En este proyecto se va a estudiar el proceso de pirólisis, ya que frente a la combustión presenta la ventaja de generar otros productos, además de calor y energía [5]. En la pirólisis se obtienen 3 productos; un sólido comúnmente denominado char con propiedades físicas importantes para usarlo como sólido adsorbente, un líquido combustible o útil como materia prima para la obtención de productos químicos y una mezcla de gases que puede utilizarse como combustible.

Los procesos de pirólisis se pueden dividir en tres grupos principales lenta, rápida y flash [6]. La pirólisis lenta es empleada cuando se quiere obtener un rendimiento a char elevado. Se disponen de tiempos de residencia altos y temperaturas relativamente bajas. En el caso de la pirólisis rápida se usan velocidades altas de calentamiento (10 - 200 °C/s) y tiempos de residencia bajos (0,5 - 10 s) [7]. De esta manera, se consigue un rendimiento a líquido alto (entre 50 - 70 %). Por último, en la pirólisis flash la velocidad de calentamiento es mucho mayor (10³ -10⁴ °C/s) y tiempos de residencia muy reducidos (< 0,5 s). Con este método el rendimiento a líquido es todavía mayor (75 - 80 %).

Aunque el purín es considerado un residuo, contiene un porcentaje de P que permite considerarlo como una potencial fuente renovable de dicho elemento. En agricultura se ha incrementado el consumo de fertilizantes artificiales. Uno de los elementos empleados para la fabricación de fertilizantes es el fósforo, el cual se obtiene de un recurso limitado como es la roca fosfática. Debido a esto en los últimos años se ha incrementado la extracción de esta materia prima. Según algunos estudios

se cree que se podría agotar dentro de 70 - 150 años [8]. Además, el proceso de extracción de la roca fosfática es cada vez más complicado y más costoso económicamente y su calidad va disminuyendo con el paso del tiempo [9]. Por ello es necesario buscar otras fuentes renovables de obtención de fósforo. En este proyecto se van a utilizar los purines de granja como recurso para la obtención de fósforo, ya que contienen un porcentaje importante de este elemento. En proyectos anteriores realizados por el grupo de investigación en el que se desarrolla este trabajo se ha conseguido extraer el 70 % del fósforo presente en el purín [10]. Además de los residuos de origen animal, el fósforo también se puede extraer de lodos de depuradora [11]. Para extraer el fósforo del purín es necesario someterlo a algún tratamiento, en este trabajo se ha realizado un tratamiento con ácido sulfúrico.

En el caso del tratamiento de purines, en la bibliografía hay estudios en los que se lleva a cabo el tratamiento ácido para extraer el fósforo [12] y otros que se centran en el proceso de pirólisis para obtener productos de mayor valor añadido [5]. Pero no hay ningún estudio todavía que combine ambos objetivos.

Entre los estudios en los que se lleva a cabo la extracción de fósforo hay diversos métodos posibles. Se puede realizar la incineración del purín y extraer de las cenizas el fósforo. Se puede usar ácido clorhídrico para obtener una solución rica en fósforo, y luego añadir hidróxido de sodio para separar el P del resto de metales [13]. También se han realizado trabajos en los que se realiza un tratamiento termoquímico de las cenizas, a las que se añade soluciones ácidas o alcalinas [14], [15] o un pretratamiento termoquímico al purín basado en microondas, para mejorar el proceso de digestión anaerobia y la precipitación de estruvita [16]. Otra de las tecnologías alternativas para la extracción de fósforo es la obtención de estruvita [17], [18]. Además existen trabajos en los que se realiza un tratamiento ácido al purín, en los que se añade ácido clorhídrico y cítrico para extraer el fósforo. En concreto se emplean concentraciones comprendidas entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ - 0,08 mol/L, consiguiendo extraer hasta un 90 % del fósforo contenido en el purín, empleando para ello una relación S:L de 1:25 (g/mL) y un tiempo de extracción de 1 hora [12].

En cuanto a la obtención de sólidos adsorbentes tras la pirólisis del purín se han llevado a cabo diferentes trabajos para lograrlo. Para ello es necesario realizar previamente una activación química. Una de las especies posibles para activar el sólido es el cloruro de zinc, consiguiendo de esta manera una superficie específica en torno a $2170 \text{ m}^2/\text{g}$ [19]. También se puede usar el ácido fosfórico, como se ha hecho con otros residuos como es el caso de los lodos de depuradora [20]. Hay estudios en

los que comparan una activación física y una química [21]. La física consta de 2 etapas: una de carbonización seguida de una etapa de activación por vapor o dióxido de carbono. Por otro lado, en la activación química los sólidos se impregnán con un agente activo y posteriormente se lleva a cabo un proceso de calentamiento en atmósfera inerte.

En cuanto al proceso de pirólisis con un tratamiento ácido previo para la producción de productos químicos a partir del líquido de pirólisis se han llevado a cabo varios estudios con biomasa lignocelulósica bajo diferentes condiciones de operación. Se han realizado estudios usando como materia prima madera de eucalipto, que se trata con ácido nítrico y posteriormente se lleva a cabo una pirólisis rápida a 500 °C. Apenas se observa variación en los rendimientos de los productos de pirólisis, pero sí que hay un cambio drástico en la composición del líquido debido al efecto del ácido [22]. Otros trabajos en los que se usan distintas diluciones ácidas (H_2SO_4 , $HClO_4$, HF, HNO_3 , HCl) como pretratamiento para la desmineralización, se emplean como materia prima residuos vegetales [23]. En general, el tratamiento con ácido disminuye el rendimiento a producto líquido e incrementa el rendimiento a char y a agua [24]. Los pretratamientos con ácidos aumentan la cantidad de hidroxi-acetaldehído y ácido fórmico y acético, en detrimento del contenido de levoglucosan [25] [26] que es uno de los componentes químicos presentes en el líquido de pirólisis de materiales lignocelulósicos con interés como materia prima en la industria química [27]. Además, se observa un descenso importante en los oligómeros de lignina. Sin embargo, hay otros estudios en los que se observa un aumento de levoglucosan debido al efecto del tratamiento ácido [27], [28]. Por otro lado, con el tratamiento ácido se eliminan metales que catalizan ciertas reacciones. Por ejemplo, pueden favorecer la fragmentación de los monómeros de la biomasa en lugar de la depolimerización, lo que conlleva a la formación de char y la disminución de líquido [6]. En cuanto a la producción de gas, tras la etapa de tratamiento ácido su rendimiento disminuye. En el caso del CO apenas hay variación debido al tratamiento ácido [29]. En otro estudio en el que se pirolizan residuos vegetales tratados con soluciones ácidas, observan un descenso importante en la formación de H_2 debido al proceso de desmineralización. Además, se observa que la mayoría de los productos gaseosos formados lo hacen entre 250 y 400 °C, mientras que a altas temperaturas (> 600 °C) predomina el H_2 [23].

Otros autores han comparado distintos pretratamientos para la obtención de productos de mayor valor añadido tras someter una madera de abeto a un proceso de pirólisis. Estos pretratamientos han sido: tratamiento con agua caliente, torrefacción,

disolución en ácido sulfúrico y disolución en fosfato de amonio [27]. En este estudio con el pretratamiento con ácido se consiguió el máximo rendimiento a líquido (~ 60 %).

Un pretratamiento con ácido puede por un lado, permitir la recuperación del P contenido en el residuo, y por otro, podría mejorar las propiedades del char como sólido adsorbente. Además, este tratamiento puede modificar la composición y propiedades de los productos líquido y gaseoso obtenidos en la pirólisis. En los trabajos antes citados, se estudia de forma independiente el efecto del tratamiento ácido sobre la recuperación de P, sobre las propiedades adsorbentes del char de pirólisis o sobre la composición del líquido y/o el gas de pirólisis. En el presente TFG se ha estudiado todos esos efectos conjuntamente.

Dentro del departamento de investigación en el que se desarrolla este trabajo se llevó a cabo el Trabajo Fin de Grado (TFG) realizado por Miriam García [10], en el cual se combinaron dos objetivos. En un primer lugar se llevaba a cabo la extracción de fósforo mediante el tratamiento con ácido, y a continuación el sólido tratado se introducía en el reactor de pirólisis, con el fin de obtener sólidos con mayor superficie específica (S_{BET}) que en la pirólisis sin pretratamiento ácido [30].

El presente trabajo es una continuación de este TFG anterior, por lo que se ha analizado un proceso similar al que se llevó a cabo, pero con 3 importantes diferencias que a continuación se indican.

- El proyecto anterior se realizó a una escala menor. El reactor de pirólisis utilizado tenía una capacidad de 1 g, por lo que los experimentos de extracción se realizaron en una escala semejante. La cantidad de purín tratada con ácido en cada experimento de extracción era de 3 gramos, mientras que en el presente proyecto se han tratado 150 gramos de purín por experimento de extracción, ya que el reactor de pirólisis utilizado tiene una capacidad de 400 g. Una de las principales limitaciones del trabajo anterior era la imposibilidad de caracterizar el líquido de pirólisis que se obtenía en los experimentos, debido a la reducida cantidad que se obtenía como consecuencia de la baja capacidad del reactor.
- Tras el proceso de tratamiento ácido de este proyecto se ha realizado una etapa de lavado del purín con agua destilada, para eliminar lo más posible los restos de ácido que hayan quedado en el sólido. En cambio, en el proyecto anterior no se realizó este lavado.

- En este trabajo el tamaño de partícula del purín es mayor al utilizado en el trabajo anterior, con el fin de facilitar el proceso de filtración tras la etapa de tratamiento ácido.

En el TFG anterior se consiguió recuperar un 70 % del fósforo presente en el purín. Y en cuanto a la obtención de sólidos adsorbentes mediante el proceso de pirólisis se obtuvieron unos sólidos con una superficie específica BET por encima de $400\text{ m}^2/\text{g}$. Además, se comprobó que, para una misma temperatura de pirólisis, la superficie específica es mayor cuando el sólido ha sido previamente tratado con ácido, aumentando al incrementar la temperatura. Las mejores condiciones de operación, entre las analizadas en dicho TFG, para favorecer tanto la extracción de fósforo como la producción de sólidos adsorbentes son tiempos de extracción de al menos 14 horas, una relación S:L (sólido:líquido) de al menos 1:7,5 (g/mL) y temperaturas altas de pirólisis ($850\text{ }^\circ\text{C}$).

Los principales objetivos del presente TFG son los siguientes:

- Mejorar el porcentaje de recuperación del P a partir del purín añadiendo una etapa de lavado al proceso de extracción.
- Dado que tras la etapa de extracción del P se obtiene un sólido tratado que debería gestionarse, el segundo objetivo de este TFG es evaluar la pirólisis de dicho sólido como un potencial tratamiento de gestión. Concretamente, en este trabajo se pretende determinar el efecto del pretratamiento con ácido sobre las propiedades del residuo, y también sobre los rendimientos y las propiedades de los productos que se obtendrán a partir de su pirólisis, con el fin de valorar sus posibles aplicaciones. Dado que este efecto, sobre los productos de pirólisis, puede modificarse con la temperatura del proceso, el análisis se realizará a dos temperaturas de pirólisis distintas.

En cuanto a los avances logrados en la realización del presente proyecto con respecto al proyecto anterior cabe destacar una mejor caracterización de los productos obtenidos, lo que permitirá analizar mejor el efecto del tratamiento ácido sobre la composición y estructura del sólido tratado, el rendimiento a los productos de pirólisis, la composición y las propiedades del char para su uso como adsorbente, las propiedades del líquido de pirolisis para su uso como combustible y la composición y poder calorífico del gas de pirólisis. Además, la mayor capacidad del reactor facilitará comprobar el cierre de los balances de los productos de pirólisis. Otra de las mejoras

conseguidas en este proyecto es una mayor extracción de fósforo gracias a la etapa de lavado.

2 Procedimiento experimental

2.1 Materiales

2.1.1 Origen de la materia prima

Para llevar a cabo este proyecto se ha empleado purín de vaca procedente de la granja para la producción de leche Valle de Odieta situada en Caparroso (Navarra), y gallinaza procedente de AN Avícola Mélida situada en Mélida (Navarra), codigeridos con restos agroalimentarios. Se ha realizado una digestión anaerobia de esta mezcla de residuos, de manera que la fracción sólida obtenida de este proceso se usará como materia prima para la posterior extracción de fósforo y la pirólisis. El purín llega a la Universidad de Zaragoza con una humedad del 75 % aproximadamente, y se procede a su secado en la estufa a 105 °C hasta alcanzar una humedad en torno al 20 %.

2.1.2 Caracterización de la materia prima

Para caracterizar la materia prima se han llevado a cabo una serie de análisis. En el laboratorio del GPT de la Universidad de Zaragoza se han realizado el análisis inmediato, el análisis elemental y extractivos. En los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza se han llevado a cabo los siguientes análisis: Espectrometría de Emisión Atómica en Plasma (ICP) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El análisis BET se ha realizado en el servicio de caracterización textural y de superficies del Instituto de Carboquímica. Y la Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se han llevado a cabo en el Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón.

Previamente a la realización de los experimentos de tratamiento ácido, el purín se ha tamizado hasta un tamaño de partícula entre 2 - 4 mm.

- **Análisis inmediato**

El análisis inmediato del sólido consiste en varios análisis por separado. Entre ellos se encuentra la humedad, las cenizas, los volátiles y el carbono fijo. Los resultados obtenidos en el análisis se muestran en la Tabla 2, junto con las normas seguidas para la realización de cada análisis.

Tabla 2. Resultados del análisis inmediato en % en masa y en base húmeda

Propiedad	Resultado	Norma
Cenizas (%)	22 ± 1	ISO - 1171 - 1976
Humedad (%)	19 ± 1	ISO - 589 - 1981
Volátiles (%)	49 ± 1	ISO - 5623 - 1974
Carbono fijo (%) *	7 ± 1	

* El % de carbono fijo se obtiene por diferencia.

- **Análisis elemental**

El análisis elemental permite determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. El análisis ha sido realizado en un analizador elemental (LECO serie 628) en el laboratorio del GPT de la Universidad de Zaragoza.

Los valores obtenidos en el análisis elemental se reflejan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental en % en masa y en base húmeda

Elemento	Resultado
Carbono (%)	32,3 ± 0,4
Nitrógeno (%)	1,9 ± 0,1
Hidrógeno (%)	4,9 ± 0,1
Azufre (%)	0,5 ± 0,1
Oxígeno (%) *	37,7 ± 0,1

* La cantidad de oxígeno se calcula por diferencia, es decir, % O = 100 - % C - % H - % N - % S - % Cenizas

- **Extractivos (soxhlet)**

Para conocer la cantidad de extractivos (grasas, lípidos) se ha realizado una extracción soxhlet del purín de origen. Para llevar a cabo esta extracción se ha empleado diclorometano. El valor obtenido de extractivos es 1,02 %.

- **Contenido en proteínas y lignina**

El Centro Tecnológico Agropecuario Cinco Villas llevó a cabo el análisis de contenido en proteínas, lignina, fibra soluble en detergente neutro (FDN) y fibra soluble en detergente ácido (FDA) para los purines en estudio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados del análisis de proteínas, lignina, FDN y FDA

Proteínas (% masa)	Lignina (% masa)	FDN (% masa)	FDA (% masa)
12	16,34	49,54	46,77

El purín tiene un mayor contenido en lignina que en proteínas debido a que ha sido co-digerido con restos agrícolas. En la fracción (FDN - ADF) está contenida la hemicelulosa y en la fracción (FDA - lignina) la celulosa. La hemicelulosa y la celulosa contribuyen a la producción de líquido de pirólisis, mientras que un mayor contenido en lignina supone unos rendimientos a char más altos [6].

- **Poder calorífico**

Para averiguar si tras el tratamiento ácido mejora las propiedades del sólido como combustible se ha determinado el poder calorífico superior de la materia prima y del purín tratado. Para ello se ha usado una bomba calorimétrica. Este análisis se ha realizado en el laboratorio del GPT de la Universidad de Zaragoza. El poder calorífico obtenido de la bomba calorimétrica es de 13,2 MJ/kg. Y si se calcula en base libre de cenizas y humedad es de 22,5 MJ/kg.

- **Espectrometría de Emisión Atómica en Plasma (ICP)**

Este análisis permite determinar la cantidad de metales presente en el purín de origen. Este ensayo ha sido realizado por el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza.

Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis ICP de los metales en el purín

	Purín de origen (mg/g)
Al	9,048
Ba	0,024
Ca	55,4
Cr	< 0,065 *
Na	4,834
Fe	7,855
K	8,637
Mg	8,087
Mn	0,295
Ni	< 0,03 *
P	15,155
Si	0,390
Ti	< 0,023 *
Zn	0,326

* MCD: Límite mínimo de detección del equipo (expresado en mg/g de muestra)

Según los resultados que se muestran en la Tabla 5, se observa que el metal mayoritario de los purines es el calcio, seguido del fósforo y del aluminio. Además, los purines también tienen un contenido relativamente alto de magnesio, potasio, hierro y sodio.

- **Análisis BET**

Esta técnica de análisis consiste en determinar la superficie específica de una muestra sólida. Este parámetro expresa la relación entre el área total del sólido y el peso del mismo y se suele expresar en m²/g. Está basada en la adsorción física de un gas inerte en la superficie del sólido. El gas que más se usa es el nitrógeno. A partir de la siguiente isoterma se calcula el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido (Ecuación 1).

$$\frac{P_A}{v \cdot (P_{A0} - P_A)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot P_A}{c \cdot v_m \cdot P_{A0}}$$

Ecuación 1

Donde:

- v: volumen del gas adsorbido (cm³ / g, condiciones estándar)
- v_m: volumen de gas adsorbido para cubrir completamente una monocapa por gramo de sólido (cm³ / g)
- c: constante BET, depende de la afinidad de la superficie
- P_A: presión del gas adsorbido (mmHg)
- P_{A0}: presión de saturación del gas adsorbido (mmHg)

Los resultados del purín de origen se muestran en apartados posteriores para compararlos con los obtenidos con el purín tratado.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Este análisis permite ver a través de un microscopio la superficie del sólido, con el fin de averiguar si el tratamiento ácido y la pirólisis afectan a las propiedades morfológicas del purín. Se pretende ver si se observan diferencias en la superficie del sólido tras el tratamiento ácido y la pirólisis que puedan influir en las propiedades del char como sólido adsorbente. Dicha técnica se basa en la interacción electrón-materia. Utiliza un haz de electrones para formar una imagen, en la que se ve con gran detalle

la superficie de la partícula. La superficie de la muestra se recubre con platino para que sea conductora y se permita la interacción de electrones. Los resultados del purín original se muestran en apartados posteriores para compararlos con los obtenidos con el purín tratado con ácido.

- **Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Esta técnica permite ver si tras el tratamiento ácido los elementos presentes en el sólido tratado se han oxidado con respecto a los del purín de origen. De manera que si estos se han oxidado el sólido podría tener mayor capacidad de adsorción para determinados compuestos. Se ha trabajado con una fuente de rayos X monocromáticos Al K alfa. Los resultados del purín de origen se muestran en apartados posteriores.

- **Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

La técnica de FTIR es usada para analizar cualitativamente que grupos funcionales están presentes en la muestra. Según a la absorbancia que aparezcan los picos de absorción en el espectro y la intensidad de estos se puede deducir que grupos funcionales estarán presentes, ya que cada grupo sale en un determinado rango. Los resultados del purín de origen se muestran en apartados posteriores.

2.2 Extracción de fósforo

En este apartado se va a describir el procedimiento experimental utilizado en el proceso de extracción de fósforo mediante un tratamiento ácido del sólido. Se va a explicar en primer lugar el sistema experimental empleado y el procedimiento seguido. A continuación, se explicará los experimentos realizados para fijar las condiciones de operación. Por último, se describirán los análisis posteriores realizados para caracterizar los productos de esta etapa.

2.2.1 Sistema y procedimiento experimental

El sistema experimental es muy sencillo, consiste principalmente en un agitador mecánico que se introduce en el interior de un vaso de precipitados de 3 L de capacidad, en el cual se ha introducido el purín con la cantidad de ácido correspondiente para conseguir una relación sólido: líquido de 1:10 (g/mL). Ya que, como se observó en proyectos anteriores [10], es una relación adecuada para la extracción de fósforo. Esta variable no se ha modificado en el presente trabajo porque como se observó anteriormente no había demasiada diferencia entre las otras

relaciones S:L estudiadas (las relaciones S:L que se estudiaron fueron 1:5, 1:7,5 y 1:10 (g/mL)).

Se debe seleccionar una velocidad de agitación adecuada para que no haya problemas de transferencia de materia. El esquema experimental se muestra en la Figura 2.

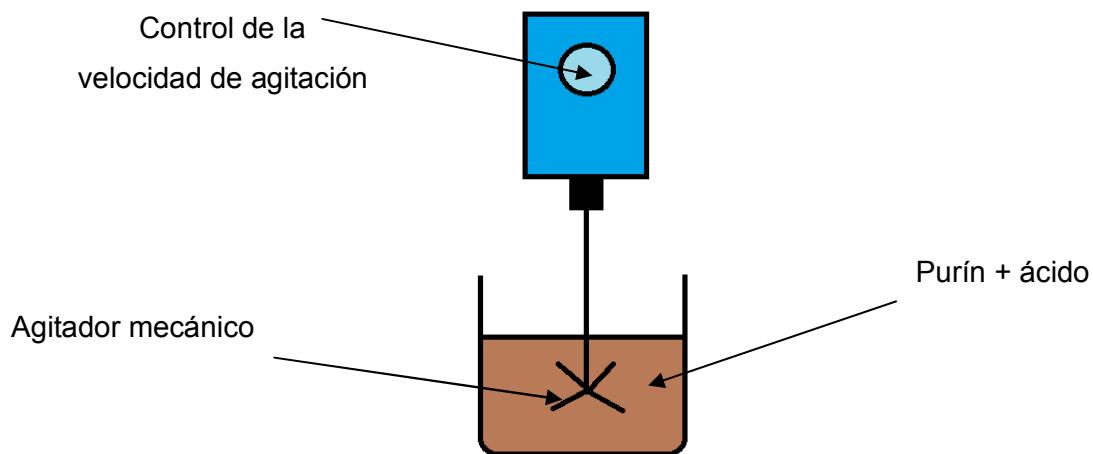


Figura 2. Esquema del sistema experimental para la extracción de fósforo

Las variables que influyen en este proceso son, entre otras, el tiempo de extracción, la relación sólido: líquido, la temperatura, la concentración del ácido y el tamaño de partícula. De todas ellas únicamente se ha estudiado el tiempo de extracción. Se ha trabajado a temperatura ambiente.

En todos los experimentos realizados de extracción de fósforo se ha empleado una carga de ácido (kg de ácido / kg de P en el purín) superior a la carga estequiométrica para asegurar una completa extracción de P. De acuerdo a la ecuación propuesta por Franz [31], la carga estequiométrica es de 12,5 kg de ácido / kg de P presente en el purín, mientras que en los experimentos se ha empleado una carga de ácido de 220 kg ácido / kg P.

En primer lugar, se debe tamizar el purín para que el tamaño de partícula esté entre 2 y 4 mm, y de esta manera evitar problemas operacionales a la hora de realizar la filtración del purín tras el proceso de extracción. Después se pesan 150 gramos de este purín en un vaso de precipitados y se le añade 1,5 L de ácido sulfúrico 3 mol/L. Se pone a agitar durante el tiempo de extracción que se haya seleccionado.

Una vez transcurrido dicho tiempo se debe filtrar a vacío la mezcla resultante y se determina el volumen total filtrado.

Posteriormente se lleva a cabo una etapa de lavado con agua destilada, de manera que se mide el pH del lavado recogido en el matraz para cada volumen de agua añadido. Este proceso se repite hasta que el pH esté en torno a 3. Con esta etapa de lavado se consigue extraer más fósforo que haciendo únicamente la filtración. Aproximadamente se emplean unos 7 L de agua para lavar 100 gramos de purín. Esta etapa de lavado es bastante lenta, dura aproximadamente unas 3 - 4 horas.

Finalmente, el sólido se introduce en la estufa a 105 °C durante 24 horas.

2.2.2 Experimentos realizados para extraer P

Se han realizado una serie de experimentos previos para establecer el tiempo de extracción más adecuado para conseguir extraer una mayor cantidad de P. En base a resultados previos obtenidos en un TFG realizado en el Grupo de Investigación del GPT [10] se ha decidido analizar el efecto del tiempo de extracción en el intervalo de 4 - 14 horas. En el TFG anterior se observaba que para la relación S:L de 1:10 g/mL, el tiempo de extracción en ese intervalo de operación afectaba al porcentaje de P extraído.

En base a los resultados obtenidos en los experimentos previos, que se mostrarán más adelante, se seleccionó 4 horas como el tiempo de extracción y se llevaron a cabo varios experimentos de tratamiento ácido, todos bajo las mismas condiciones de operación, con el fin de generar suficiente sólido tratado para poder llevar a cabo el proceso de pirólisis. Para generar la cantidad de purín tratado necesaria, se requiere aproximadamente 900 gramos de purín de origen, lo que supuso la realización de 8 experimentos de extracción de P.

Ya que todos los experimentos de extracción se realizaron bajo las mismas condiciones de operación, se pudo analizar la reproducibilidad de este sistema y procedimiento experimental.

2.2.3 Caracterización de productos

A continuación, se indica los análisis que se realizaron al producto líquido y al sólido obtenidos del tratamiento ácido.

2.2.3.1 Caracterización del líquido

Para caracterizar el líquido se ha determinado su contenido en fósforo y en metales, tanto en la etapa de filtrado como en la de lavado.

- Medición de fósforo**

En primer lugar se ha medida la cantidad de fósforo que se extrae con el tratamiento en la fracción líquida del filtrado y del lavado. Para ello se ha usado un fotómetro (modelo PF-12 Macherey – Nagel). El método de medida se basa en la formación del complejo azul de molibdeno. Se usa el Test VISOCOLOR® ECO Phosphate. En la Figura 3 se muestra el fotómetro y el kit de medición empleados.



Figura 3. Fotómetro y kit empleado para la medición de fosfatos

Para determinar el porcentaje extraído de fósforo se mide su concentración en el filtrado y lavado con el fotómetro y a partir del volumen de filtrado y lavado obtenidos se calculan los gramos de P extraídos. Teniendo en cuenta el contenido en P del purín (1,35 %), se calcula el porcentaje de fósforo recuperado (Ecuación 2).

$$\% \text{ P}_{\text{extraído}} = \frac{\text{gramos de P en el líquido}}{\text{gramos de P en la muestra sólida inicial}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

- Análisis de metales**

El análisis de metales de los líquidos (filtrado y lavado) se ha realizado de manera análoga a lo explicado para el análisis de metales de la materia prima (apartado 2.1.2) mediante la técnica ICP. Estos análisis se han hecho del purín de origen antes de realizarle el tratamiento, del purín tratado una vez está seco y de los líquidos obtenidos del filtrado y del lavado, para conocer en qué cantidad se han eliminado con el tratamiento ácido.

- Análisis elemental del filtrado**

El análisis elemental del filtrado se ha realizado con el mismo equipo que el utilizado para caracterizar la materia prima (apartado 2.1.2).

Para realizar el análisis elemental del filtrado fue necesario neutralizar este líquido con una base para aumentar su pH, ya que era demasiado ácido y podría dañar el equipo. En concreto, se empleo hidróxido de potasio (KOH) como agente neutralizante. Al añadir el KOH al filtrado se observó que precipitaban algunos sólidos. Por lo que, se decidió filtrar la disolución resultante para separar ambas fases. Y en el analizador elemental se analizó por un lado el sólido que había precipitado y por otro el líquido obtenido tras la filtración.

2.2.3.2 Caracterización del sólido

Para caracterizar el sólido tratado se han realizado una serie de análisis semejantes a los realizados a la materia prima (purín de partida) con el fin de comprobar cómo afecta el tratamiento ácido a la composición y propiedades del sólido. Concretamente se han realizado los siguientes análisis ya descritos en el apartado 2.1.2: análisis elemental, análisis inmediato, análisis de metales (ICP), poder calorífico, BET, SEM, XPS y FTIR.

2.3 Experimentos de pirólisis

Una vez se ha activado el purín con el tratamiento con ácido sulfúrico, se ha llevado a cabo la pirólisis del purín a diferentes temperaturas (550 °C y 850 °C). Además, se han realizado experimentos con el purín sin tratar con ácido para observar cómo afecta el tratamiento ácido a las propiedades de los productos obtenidos en la pirólisis. En este proceso se obtienen 3 productos: sólido (char), líquido y gas. El producto líquido se compone de 2 fases distintas, una de ellas orgánica y la otra acuosa.

2.3.1 Sistema experimental

El sistema experimental empleado se compone de varios elementos: el reactor de lecho fijo introducido dentro del horno, el sistema de condensación para la recogida de la fase líquida y el microcromatógrafo de gases conectado a un ordenador para analizar la composición del producto gaseoso. En la Figura 4 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado.

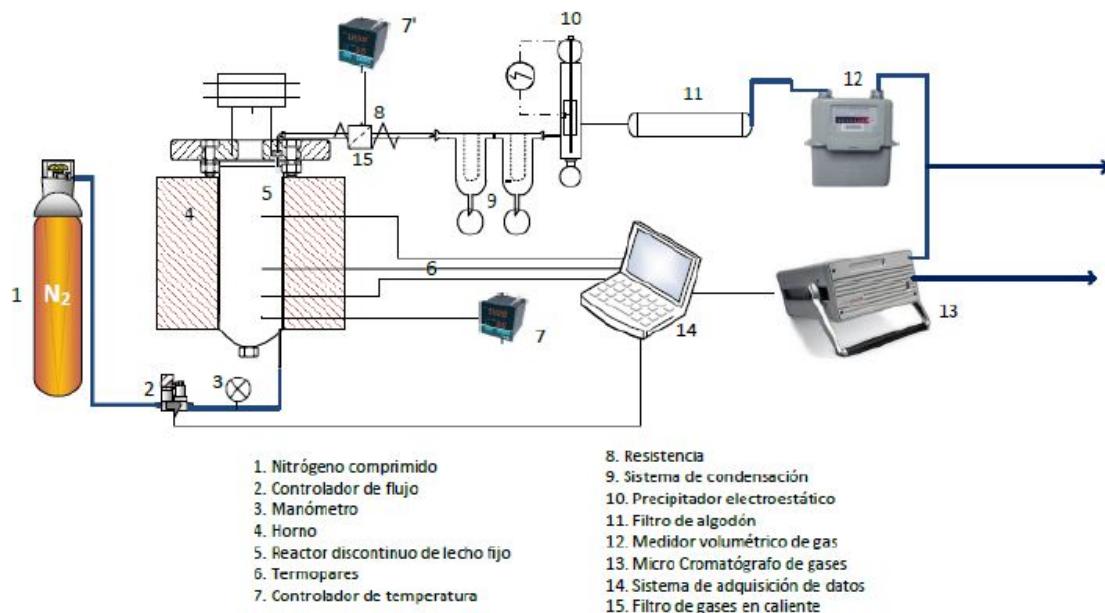


Figura 4. Esquema de la instalación experimental de pirólisis

A continuación se van a explicar los elementos más importantes de la instalación.

- **Horno:** Se dispone de un horno de geometría cilíndrica dentro del cual se introduce el reactor para ser calentado y llevar a cabo la reacción de pirólisis.
- **Reactor de lecho fijo:** El reactor utilizado es de lecho fijo discontinuo para el sólido. En su interior se introducen 200 gramos de purín. A la salida del reactor se coloca un filtro en caliente el cual se ha recubierto con una resistencia para que los vapores que se forman no condensen a la salida del reactor. Esta temperatura se mantiene igual a la temperatura de los vapores a la salida del reactor. Además se ha recubierto con lana de vidrio para aislarlo y reducir pérdidas de calor. El reactor lleva colocados varios termopares para medir la temperatura en distintos puntos. Asimismo, se coloca otro termopar en el filtro en caliente. Además, se dispone de un controlador que lee la temperatura del termopar colocado en la salida de gases y a la par de ésta va aumentando la temperatura de la resistencia del filtro, para evitar que los gases craqueen en el interior de dicho filtro en caliente.
- **Sistema de condensación:** La salida del filtro en caliente está conectada a un sistema de condensación. En primer lugar, hay un condensador donde se recoge la mayor cantidad de líquido generada. Se usa agua a 0 °C para que el líquido condense. Seguido se coloca un precipitador electrostático, y por último se instala un filtro de algodón para evitar que entren partículas sólidas o líquidas al microcromatógrafo de gases.

- Microcromatógrafo de gases: Para analizar la composición de los gases de salida se ha instalado un microcromatógrafo de gases en continuo, conectado a un ordenador. Previamente a la realización del experimento el cromatógrafo se debe calibrar con una botella de gas patrón que contiene los mismos gases que se forman durante la reacción.

Se introduce una corriente de nitrógeno por la parte inferior del reactor para crear una atmósfera inerte, con un caudal de 0,25 L(SPT) /min. Una vez está todo montado se comienza a calentar el horno y se pone en marcha un cronómetro, ya que se toman datos de temperatura cada 2 minutos. Cuando la temperatura del horno alcanza los 100 °C se da inicio al análisis en el cromatógrafo y comienza a aumentarse la temperatura a una velocidad de 8 °C/min. En ese momento se cambia la temperatura de consiga y se fija la temperatura final del experimento (550 °C o 850 °C). Una vez finalizado el experimento se pesa el char y el líquido obtenido. A continuación, se procede a la separación de la fase orgánica y acuosa que constituye la fase líquida.

Para llevar a cabo la separación de ambas fases se realiza la centrifugación de las muestras. Para ello se usa la centrífuga mostrada en la Figura 5. El proceso de centrifugado dura 15 minutos con una velocidad de giro de 4000 rpm.



Figura 5. Centrifuga empleada para la separación de fases

Se ha observado que la separación de las fases se realiza mejor en los líquidos obtenidos en los experimentos con purín tratado que con purín sin tratar.



Figura 6. Líquido obtenido del purín sin tratar a 850 °C



Figura 7. Líquido obtenido del purín tratado a 850 °C

En la Figura 6 se observa que hay pequeñas partículas de fase orgánica en suspensión en la fase acuosa, mientras que en la Figura 7 no se observa este hecho por lo que ha sido más efectiva la separación entre ambas fases.

2.3.2 Experimentos realizados

En total se han realizado 4 experimentos diferentes de pirólisis con sus correspondientes réplicas. Los experimentos de pirólisis se han realizado a dos temperaturas diferentes, a 550 °C y a 850 °C. Y para cada temperatura se ha

pirolizado purín de origen y purín tratado con ácido. En proyectos anteriores [10] se observó que a temperaturas altas de pirólisis se favorecía el desarrollo de superficie específica en el char.

2.3.3 Caracterización de productos

En este apartado se presentan los análisis que se llevan a cabo para caracterizar los productos obtenidos del proceso de pirólisis.

2.3.3.1 Rendimientos en el proceso de pirólisis

Se ha determinado los rendimientos a cada uno de los productos para los experimentos con el purín tratado y con el purín sin tratar.

Para determinar el rendimiento a sólido y a líquido se divide la cantidad de char y de líquido obtenido tras la pirólisis, respectivamente, entre la cantidad de purín que se introduce en el reactor. La cantidad final de char y de líquido se determina mediante diferencia de pesada. Y por último, el rendimiento a gas se calcula a partir del análisis cromatográfico. La ecuación general (Ecuación 3) para la obtención de los rendimientos es:

$$\eta_{\text{prod}} = \frac{\text{masa del producto}}{\text{masa inicial de purín}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Esta ecuación sirve para calcular el rendimiento respecto a la materia alimentada al reactor. En los experimentos con el purín tratado para calcular los rendimientos respecto al purín de origen, se debe usar la siguiente fórmula:

$$\eta_{\text{prod}} = \frac{\text{masa del producto}}{\text{masa inicial de purín}} \cdot \eta_{\text{sólido}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

donde $\eta_{\text{sólido}} = \frac{\text{masa del purín tratado obtenido}}{\text{masa del purín de origen}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 5}$

Además, para calcular los rendimientos de cada uno de los productos en base libre de cenizas y humedad se emplean las fórmulas siguientes:

$$\eta_{\text{char|daf}} = \eta_{\text{char}} \cdot \frac{100 - \text{cenizas char} - \text{humedad char}}{100 - \text{cenizas purín} - \text{humedad purín}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\eta_{\text{liq|daf}} = \eta_{\text{liq}} \cdot \frac{100 - \text{humedad purín}}{100 - \text{cenizas purín} - \text{humedad purín}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

$$\eta_{\text{gas|daf}} = \eta_{\text{gas}} \cdot \frac{100}{100 - \text{cenizas purín} - \text{humedad purín}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

2.3.3.2 Caracterización del char

El char de pirólisis se ha caracterizado mediante las mismas técnicas utilizadas para la caracterización del purín de origen y tratado con ácido (apartado 2.1.2). Concretamente se han realizado los siguientes análisis: análisis inmediato, análisis elemental, poder calorífico, ICP, BET, SEM, XPS y FTIR.

2.3.3.3 Caracterización del líquido

- **Análisis elemental**

El análisis elemental del producto líquido se ha realizado para la fase acuosa y la fase orgánica. Para ello se ha usado el mismo equipo que para las muestras sólidas de purín de origen.

- **Poder calorífico**

Una de las posibilidades del líquido es usarlo como combustible por lo que se ha medido su poder calorífico. Únicamente se ha analizado la fase orgánica, que es la que puede tener posibilidades de usarse como combustible, ya que la acuosa contiene un elevado porcentaje de agua.

- **Contenido en agua**

Se ha determinado el contenido en agua de ambas fases líquidas. Para ello se ha empleado un medidor de Karl-Fischer, que es un método de valoración para la determinación de agua en muestras líquidas. Para llevar a cabo la determinación se dosifica un reactivo yodado en la muestra acuosa hasta que se ha transformado completamente el agua y se puede detectar yodo libre en la solución reactiva. El punto final de la valoración se registra con ayuda de la indicación bivoltamétrica.

- **Densidad**

Para poder calcular el rendimiento másico de cada fase del líquido generado en la pirólisis, se ha medido la densidad de estas una vez separadas. Para ello se ha usado un densímetro (modelo Mettler Toledo 30PX).

2.3.3.4 Caracterización del gas

- **Composición**

La salida de los gases estaba conectada a un microcromatógrafo de gases para analizar su composición y valorar su posible uso como combustible.

- **Poder calorífico**

El poder calorífico de la mezcla de gases resultante es de gran importancia a la hora del aprovechamiento energético de este gas. Para que un gas sea útil como combustible es recomendable un poder calorífico superior a 4 MJ/m³N. Para calcularlo se suma, para todos los componentes, el producto de su poder calorífico y su fracción molar.

3 Resultados

3.1 Extracción de P

3.1.1 Rendimiento a sólido tratado ($n_{\text{sólido}}$)

El rendimiento a sólido tratado obtenido en los diferentes experimentos de extracción se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Rendimiento a sólido tratado en los experimentos de extracción realizados

	Rendimiento (% en peso)
Exp 1	70
Exp 2	70
Exp 3	69
Exp 4	66
Exp 5	66
Exp 6	66
Exp 7	65
Exp 8	67
Promedio ± desviación estándar	67 ± 2

Como se observa en la Tabla 6 el sistema experimental empleado es repetitivo respecto a esta variable. En torno al 33 % del purín de origen se disuelve en ácido bajo las condiciones de operación utilizadas.

3.1.2 Caracterización del líquido

Para caracterizar el producto líquido del tratamiento ácido se ha analizado el porcentaje de fósforo extraído, el contenido en metales y, además, se ha realizado el análisis elemental del filtrado.

3.1.2.1 Porcentaje de P extraído

El porcentaje de fósforo extraído en los experimentos previos para cada tiempo de extracción se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de P extraído a diferentes tiempos de extracción

	P extraído en el filtrado (%)	P extraído en el lavado (%)	P total extraído (%)
4 h	76	14	90
14 h *	69 ± 6	20 ± 9	89 ± 3

* Se ha realizado una réplica del experimento de 14 horas

Como se puede ver en la Tabla 7 el tiempo de extracción, en el intervalo estudiado, apenas afecta al porcentaje total de P extraído. Por lo que los experimentos posteriores para la generación de purín tratado con ácido, necesario para los experimentos de pirólisis, se realizarán con un tiempo de extracción de 4 horas. En proyectos anteriores [10] se ha observado que el tiempo de extracción en este intervalo de operación afectaba en cuanto al porcentaje de fósforo extraído. En dicho proyecto la cantidad de purín puesta a tratar era 3 gramos. Para un tiempo de extracción de 4 horas se extraía un $38,8 \pm 0,2\%$ y para 14 horas se obtenía un $69,4 \pm 0,9\%$ de fósforo. Esta diferencia se puede deber a la velocidad de agitación empleada y al sistema de separación líquido - sólido utilizado, en el proyecto anterior centrifugaban en lugar de filtrar, por lo que, parte del fósforo disuelto podría quedarse impregnado en el sólido tratado. Además, en ese proyecto no se realizó el lavado del sólido.

Una vez fijado el tiempo de extracción se llevaron a cabo más experimentos de tratamiento ácido, todos bajo las mismas condiciones de operación. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Porcentaje de P extraído en los experimentos realizados

	P filtrado (%)	P lavado (%)	P total extraído (%)
Exp 1	75,9	14,0	89,8
Exp 2	75,1	13,7	88,8
Exp 3	76,1	12,8	89,0
Exp 4	73,0	11,8	84,9
Exp 5	72,8	10,6	83,4
Exp 6	75,7	13,3	89,0
Exp 7	71,1	13,1	84,1
Exp 8	76,6	12,8	89,4
Promedio ± desviación estándar	75 ± 2	13 ± 1	87 ± 3

Si se calcula el promedio y desviación estándar de todos los experimentos realizados a ambos tiempos de extracción, se observa, como ya se vio en los experimentos previos, que apenas hay influencia del tiempo en el porcentaje de fósforo extraído.

3.1.2.2 Análisis de metales en el tratamiento ácido

Los resultados obtenidos del análisis de metales para el filtrado y el lavado se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Análisis de metales para el filtrado y el lavado

	Filtrado (mg/L)	Lavado (mg/L)
Al	604,6	15,55
Ba	0,133	0,044
Ca	301,7	382,7
Cr	0,842	< 0,047 *
Cu	3,86	0,097
Na	358,3	15,00
Fe	462,7	10,81
K	531,6	17,26
Mg	594,6	15,59
Mn	29,85	0,661
Ni	0,695	0,018
P	1123,8	34,92
Ti	0,133	< 0,009 *
V	3,201	0,054
Zn	29,36	0,763

* MCD: Límite mínimo de detección del equipo (expresado en mg/g de muestra)

Los resultados anteriores muestran que se obtiene un filtrado cuyos principales metales son fósforo, aluminio, magnesio, potasio, hierro y sodio. Siendo el más abundante de todos el fósforo.

3.1.2.3 Análisis elemental del filtrado

Con el fin de comprobar si cierran los balances atómicos en el proceso del tratamiento ácido se ha realizado el análisis elemental tanto del purín inicial y del purín tratado como del filtrado que resulta de este tratamiento ácido. Como se ha comentado anteriormente, para realizar el análisis elemental del filtrado hubo que neutralizarlo con KOH para que no fuese tan ácido. En este proceso de neutralización se produjo la precipitación de un sólido, que también se analizó. En la Tabla 10 se recogen los resultados del análisis elemental del filtrado.

Tabla 10. Análisis elemental filtrado (% en masa, base húmeda)

	Filtrado neutralizado	Sólido precipitado al neutralizar
C	0,00	0,087 ± 0,003
N	0,19 ± 0,08	0,10 ± 0,06

A partir del análisis elemental del filtrado se calcula la cantidad de carbono y nitrógeno en el filtrado tomando como base de cálculo 100 gramos de purín de origen. En la Tabla 11 se muestran estos valores.

Tabla 11. Gramos de C y N en el filtrado referidos a 100 gramos de purín de origen

	Filtrado neutralizado	Sólido precipitado al neutralizar
C	0,00	0,14
N	1,59	0,17

3.1.3 Caracterización del sólido tratado

3.1.3.1 Resultados del análisis inmediato

En la Tabla 12 se muestran los resultados de los análisis. Además, teniendo en cuenta el rendimiento a sólido tratado (67 %) se ha calculado, a partir del análisis inmediato, la cantidad de cenizas, volátiles, humedad y carbono fijo en los sólidos tomando como base de cálculo 100 gramos de purín de origen.

Tabla 12. Resultados del análisis inmediato para el purín de origen y tratado

	% en masa (base húmeda)		Gramos (Base de cálculo: 100 g purín origen)	
	Purín origen	Purín tratado	Purín origen	Purín tratado
Cenizas	22 ± 1	19,3 ± 0,2	22,1	13,0
Humedad	19 ± 1	1,8 ± 0,5	19,3	1,2
Volátiles	49 ± 1	69,5 ± 0,5	49,3	46,9
Carbono fijo*	9 ± 1	9,4 ± 0,5	9	6,4

* calculado por diferencia

Como se observa en la Tabla 12 el purín tratado tiene mayor contenido en volátiles, expresado en porcentaje, que el de origen. Pero observando la cantidad de volátiles referida a 100 gramos de purín de origen, se deduce que durante el tratamiento ácido se han eliminado cenizas, volátiles y humedad, pero la cantidad eliminada de cenizas es mayor que de volátiles por lo que, el purín se ha concentrado

más en volátiles. Lo mismo ocurre con el carbono fijo. El porcentaje de cenizas que se ha extraído con el tratamiento ácido es del 41 % referido a las cenizas del purín de origen. Aunque se haya eliminado esta cantidad de cenizas, el sólido tratado sigue presentando un contenido alto en cenizas si se compara con biomasas lignocelulósicas. El purín de origen tiene bastante humedad y tras el tratamiento ácido disminuye considerablemente su porcentaje.

3.1.3.2 Resultados del análisis elemental

Los valores expresados en porcentaje en base húmeda que se obtienen al llevar a cabo el análisis elemental del sólido tratado y de origen son los mostrados en la Tabla 13. A partir de estos valores y del rendimiento a sólido tratado (67 %) se calcula la cantidad de C, H, N, S en los sólidos tomando como base de cálculo 100 gramos de purín de origen.

Tabla 13. Resultados del análisis elemental para el purín de origen y el tratado

	% en masa (base húmeda)		Gramos (Base de cálculo: 100 g purín origen)	
	Purín origen	Purín tratado	Purín origen	Purín tratado
C	32,3 ± 0,4	44 ± 1	32,3	29,5
H	4,9 ± 0,1	5,1 ± 0,3	4,9	3,5
N	1,9 ± 0,1	2,25 ± 0,05	1,9	1,5
S	0,5 ± 0,1	3,3 ± 0,3	0,5	2,2
O *	38,3	26	38,3	17,8

* La cantidad de oxígeno se calcula por diferencia, es decir, % O = 100 - % C - % H - % N - % S - % Cenizas

En la Tabla 13 se observa que el tratamiento ácido genera un sólido con mayor contenido en S, C y N, pero con menor contenido en agua, por lo que su contenido en oxígeno disminuye. El aumento del porcentaje de azufre se debe también a la adición de H_2SO_4 .

También se puede observar en la Tabla 13 que con el tratamiento ácido se elimina solo un 19 % de nitrógeno contenido en el purín, el cual queda en la fracción líquida. No se elimina un porcentaje importante de nitrógeno, esto puede ser debido a que los aminoácidos presentes, en mayor medida en el purín, sean poco solubles en ácido sulfúrico, y por tanto no se eliminan durante la etapa de tratamiento ácido. En concreto, en el purín de vaca los aminoácidos mayoritarios son el ácido glutámico y el ácido aspártico [32], y ambos son poco solubles en ácido.

En la Tabla 14 se han recogido el balance al C y N de los sólidos y de los líquidos obtenidos en el tratamiento ácido y se ha calculado el cierre de balance.

Tabla 14. Balances al C, N de los sólidos y los líquidos (valores en gramos)

	Purín de origen	Purín tratado	Filtrado neutralizado	Sólido precipitado al neutralizar	Cierre balance
C	32,3	29,5	0,00	0,14	91,8 %
N	1,9	1,5	1,59	0,17	174,4 %

Se puede observar en la Tabla 14 que el balance al C no cierra al 100 %. Esto puede deberse a que durante el proceso de extracción de fósforo se haya formado algo de CO₂ y se haya eliminado al ambiente, perdiéndose carbono. Se ha realizado el tratamiento ácido en un recipiente cerrado con únicamente una salida para los gases, que son analizados mediante un microcromatógrafo de gases. La masa de purín que se ha puesto a tratar es de 10 gramos y un tiempo de extracción de 4 horas. El montaje se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Montaje para el tratamiento ácido del purín midiendo los gases a la salida

La reacción de formación del CO₂ es debido probablemente a la descomposición de los carbonatos, como consecuencia del tratamiento ácido.

Efectivamente se ha comprobado que se forma dióxido de carbono durante el tratamiento ácido. Haciendo los cálculos necesarios se obtiene que el carbono que se transforma en CO₂ es el 1,2 % del purín, lo que supone 1,2 g de carbono en forma de

CO_2 tomando como base 100 g de purín de origen. Añadiendo este valor al balance atómico se observa en la Tabla 15 que se mejora notablemente el cierre de balance.

Tabla 15. Balances atómicos teniendo en cuenta el CO_2 generado

	Purín de origen (g)	Purín tratado (g)	Filtrado neutralizado (g)	Sólido precipitado al neutralizar (g)	Gas desprendido (g)	Cierre de balance
C	32,3	29,5	0,00	0,14	1,2	95,5 %
N	1,9	1,5	1,59	0,17	-	174,4 %

Se ha calculado el cierre de balance para el carbono y para el nitrógeno. Para el resto de elementos es difícil cuantificar la cantidad de hidrógeno que proviene del agua de lavado y la cantidad de azufre del ácido sulfúrico. El cierre del balance para el nitrógeno no cierra correctamente lo que indica que se ha cometido algún error en la cuantificación de nitrógeno en los productos. Probablemente se ha cuantificado nitrógeno en exceso en el filtrado neutralizado con KOH.

3.1.3.3 Análisis de metales en el tratamiento ácido

Los resultados del purín de origen y tratado se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Análisis de metales en el purín de origen y en el tratado

	Purín de origen (mg/g)	Purín tratado (mg/g)
Al	9,048	2,206
Ba	0,024	0,045
Ca	55,4	52,06
Cr	< 0,065 *	< 0,047 *
Cu	-	0,043
Na	4,834	0,369
Fe	7,855	1,833
K	8,637	0,839
Mg	8,087	1,144
Mn	0,295	0,025
Ni	< 0,03 *	0,015
P	15,155	1,659
Ti	< 0,023 *	0,239
V	-	< 0,017 *
Zn	0,326	0,023

* MCD: Límite mínimo de detección del equipo (expresado en mg/g de muestra)

Como se ve en la Tabla 16 la concentración de todos los metales, excepto el bario, níquel y titanio se ha reducido tras el tratamiento ácido. Por lo tanto, los metales

deberían estar presentes en los líquidos del filtrado y del lavado. Para comprobarlo también se han hecho análisis ICP de estos líquidos, tal y como se mostraron en el apartado 3.1.2.2. A partir de esos análisis se han realizado balances de materia a metales. Se ha supuesto una base de cálculo de 100 gramos de purín inicial. Para que el balance cierre correctamente se tiene que cumplir que la cantidad presente en el purín de origen tiene que coincidir con la que se queda en el sólido tratado más la cantidad de metales que se ha disuelto en los líquidos de filtrado y lavado. Los balances realizados cierran entre un 73 y un 140 % (Tabla 17).

Tabla 17. Cierre de balance en la realización de los balances

	% Cierre balance
Al	85
Ba	144
Ca	115
Na	89
Fe	75
K	73
Mg	85
Mn	107
P	86
Zn	97

En la Tabla 18 se muestra el porcentaje de cada metal que permanece en el sólido tratado respecto a la cantidad que había en el purín inicialmente. La diferencia será lo que se ha disuelto en líquido. En el caso del bario, sale un porcentaje superior a 100 debido a que en el sólido tratado había mayor contenido que en el purín de origen. Esto puede deberse a errores experimentales en el análisis.

Tabla 18. Porcentaje de cada metal, respecto del que inicialmente existía en el sólido, que permanece en el purín tras el tratamiento ácido

	% queda en el sólido tratado
Al	16
Ba	127
Ca	63
Na	5
Fe	16
K	7
Mg	10
Mn	6
P	7
Zn	5

En la Tabla 18 se puede observar que los metales que se disuelven en ácido en mayor medida son el Zn, Na, Mn, K, P seguidos del Al y Fe. Siendo los menos solubles el Ba y Ca. Según estudios el ácido sulfúrico diluido disuelve el aluminio, el cromo, el cobalto, el cobre, el hierro, el manganeso, el níquel y el zinc, pero no el plomo ni el mercurio [33]. Además, de los que menos se disuelven el Ba es insoluble en ácido y el Ca es muy poco soluble.

3.1.3.4 Poder calorífico

Los resultados del poder calorífico superior para el purín de origen y el tratado se muestran en la Tabla 19. Además se ha calculado este valor en base libre de cenizas y humedad.

Tabla 19. Poder calorífico superior del purín de origen y tratado

	PCS (MJ/kg) (base húmeda)	PCS (MJ/kg) (base libre cenizas y humedad)
Purín de origen	13,2	22,5
Purín tratado	14,6 ± 0,8	18,5

3.1.3.5 Análisis BET

Cuando el material de partida ha sido tratado con ácido se obtienen sólidos con una superficie específica de $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor de superficie específica es muy bajo, ya que es necesario realizar un proceso de pirólisis para que la porosidad del material aumente y con ello la superficie específica.

3.1.3.6 Análisis SEM

Los resultados del análisis SEM de la muestra de purín de origen y de purín tratado se muestran en las siguientes imágenes.

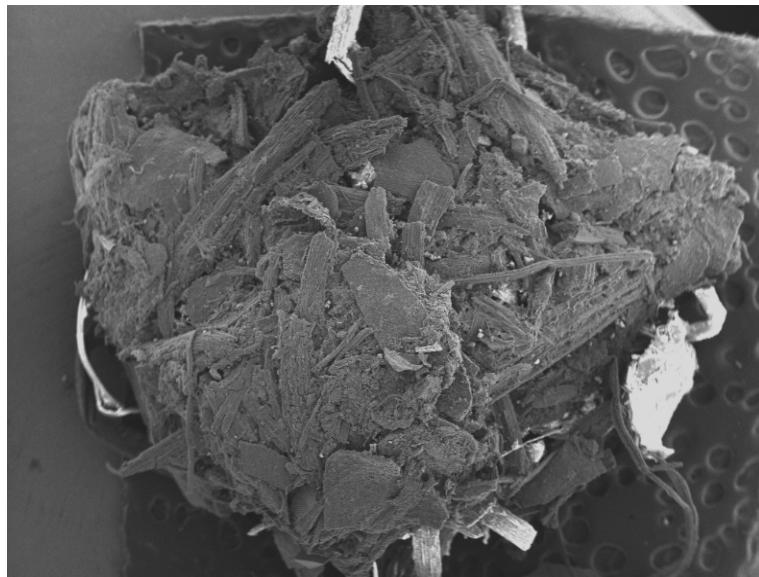


Figura 9. Imagen dada por SEM de purín de origen (20x)

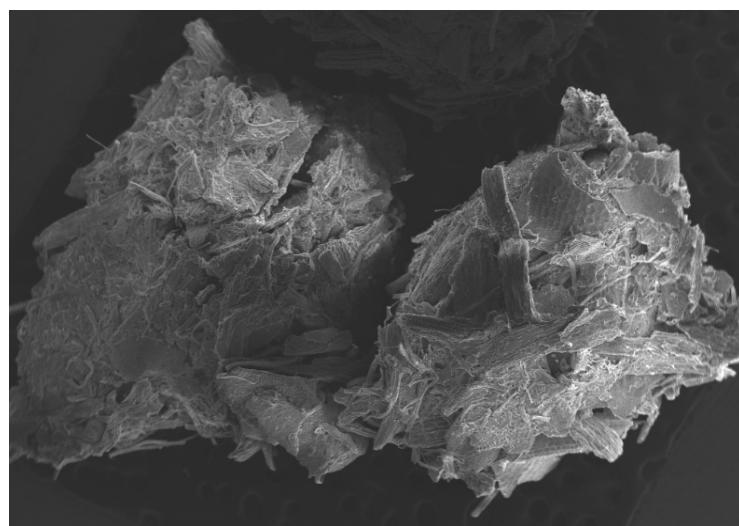


Figura 10. Imagen dada por el SEM del purín tratado con ácido (20x)

En la Figura 9 se puede ver una imagen del purín de origen y la Figura 10 corresponde al purín tratado con el ácido. En ambas fotos se observa un aspecto compacto del material. Por lo que parece que el tratamiento ácido no ha afectado demasiado a la estructura del material.

3.1.3.7 Análisis XPS

Las gráficas de este análisis se muestran en el **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**. Se realiza en primer lugar un barrido de energías con el fin de localizar que elementos hay presentes en las muestras. Se ha observado que en todas las muestras analizadas se encuentran los mismos elementos. En la Tabla 20 se

presenta la cuantificación elemental relativa (% atómico) para el purín y el purín tratado.

Tabla 20. Composición superficial de las muestras analizadas (% atómico)

	O	C	N	Fe	Ca	S	P	Si	Al
Purín	25,56	63,24	6,43	0,26	1,6	0,88	0,69	0,91	0,64
Purín tratado	26,24	65,85	2,97	0,1	1,37	1,92	0,21	0,86	0,27

Estos son los elementos representativos de la superficie de las muestras. Se puede observar que el contenido en N, Fe, Ca, P, Si y Al disminuyen como consecuencia del tratamiento ácido, mientras que el S aumenta.

Una vez localizadas los elementos, se realiza un barrido en detalle. Este análisis indica que no se producen cambios en los estados de oxidación durante el tratamiento ácido, pero sí que se observa que los picos son más pequeños en el purín tratado, indicativo de que se ha reducido su cantidad al tratar el purín. En el espectro del calcio solo se observa una especie, pero debido a que las energías de enlace de los posibles compuestos (CaO, CaCO₃, CaSO₄) están muy cercanas, no se puede concluir si se produce algún cambio con el tratamiento. Sin embargo, en el nitrógeno, carbono y azufre se observan varios estados de oxidación.

3.1.3.8 Análisis FTIR

En la Figura 11 se han representado las gráficas de absorción del purín de origen y del purín tratado.

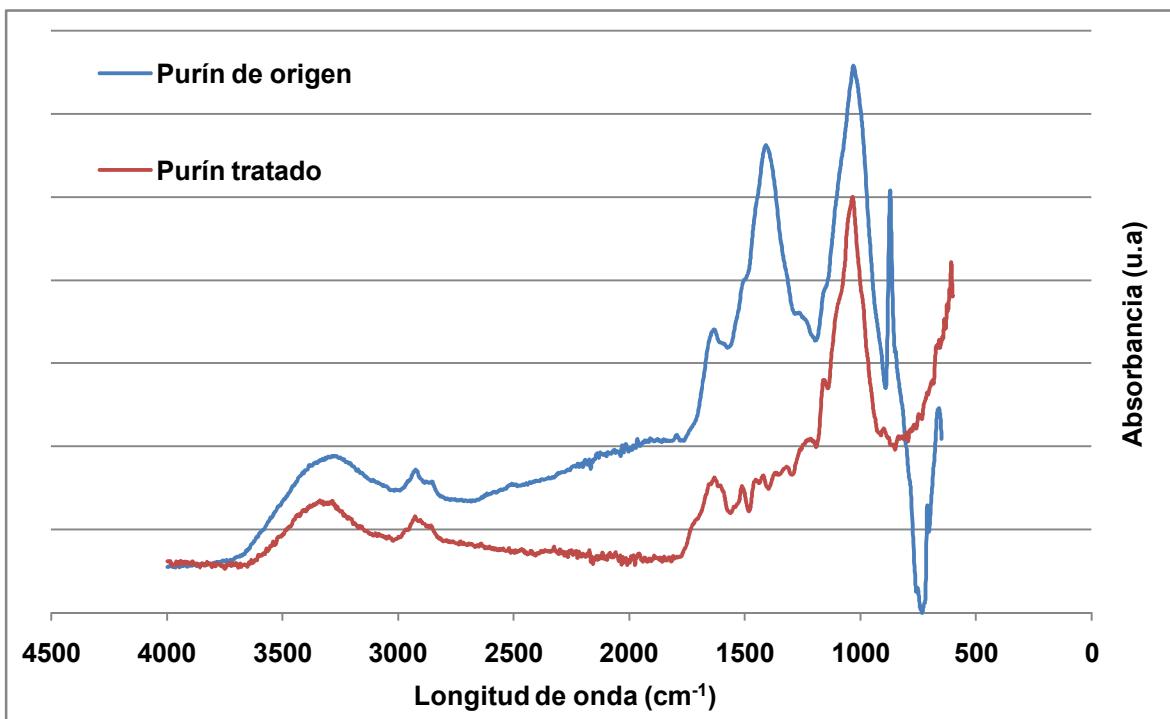


Figura 11. Análisis FTIR del purín de origen y el tratado

En esta gráfica se puede ver que el tratamiento ácido afecta de alguna manera a la estructura química del purín. Se observan distintos picos de distintas intensidades cada uno. El primer pico en torno a 3300 cm^{-1} es debido al enlace O-H de grupos funcionales fenólicos y alcohólicos. Aparece tanto para el purín de origen como para el tratado. El siguiente pico está entre $2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ e indica el enlace C-H de alcanos. Está relacionado con la presencia de grupos funcionales $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$. Aparece para ambos sólidos. A una longitud de onda entre $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ aparece un pico de baja intensidad y similar para ambos sólidos, que indica el enlace C=C de alquenos. Cerca de este pico, entre $1440 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ aparece un pico de elevada intensidad debido al enlace O-H de alcoholes y ácidos carboxílicos. Este pico es mucho más pronunciado para el purín de origen. Para estas longitudes de onda en el purín tratado aparecen una serie de picos muy juntos y de pequeña intensidad. El pico debido al enlace C-O del alcohol primario aparece en torno a $1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. Este pico es de elevada intensidad y bastante similar para ambos sólidos. Por último, a una longitud de onda de $850 - 900 \text{ cm}^{-1}$ el pico del purín de origen es debido probablemente al CaCO_3 . Para el purín tratado este pico casi desaparece.

3.2 Resultados de los experimentos de pirólisis

3.2.1 Rendimientos a los productos

Los rendimientos calculados para cada uno de los productos se representan en la Figura 12 y en la Figura 13 respecto al purín de origen y respecto al tratado, respectivamente. Los balances cierran entre el 96 y el 98 %. En los anexos (Ver **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se adjuntan las tablas con los datos representados en las figuras siguientes.

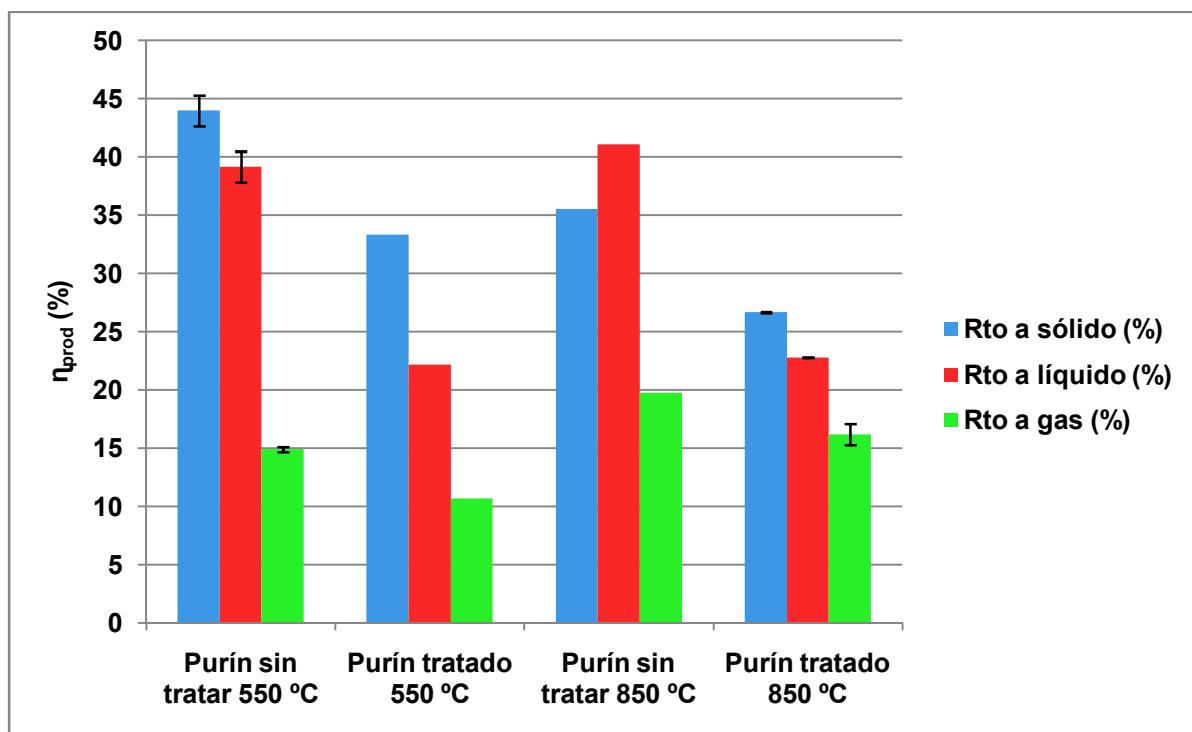


Figura 12. Rendimientos de los productos respecto a purín de origen

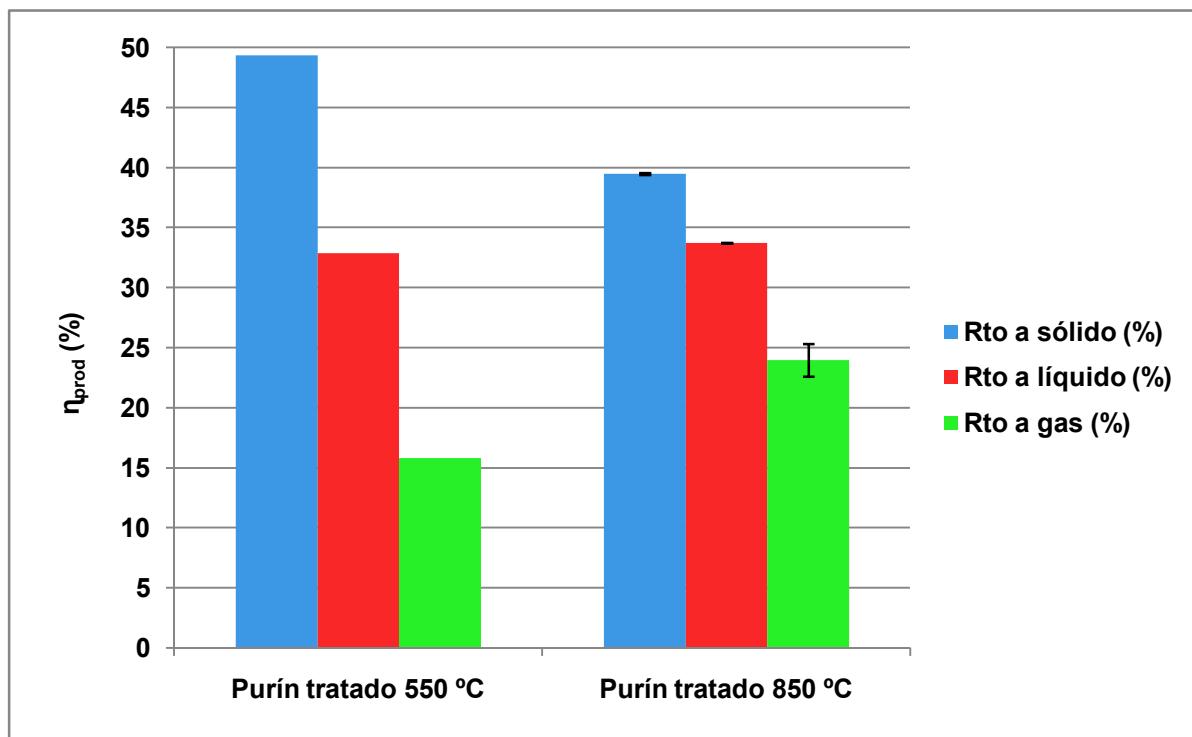


Figura 13. Rendimientos de los productos respecto al purín tratado

Como se observa en la Figura 12 y en la Figura 13 los rendimientos a líquido en los experimentos con el purín sin tratar y con el purín tratado no se ven significativamente afectados por el aumento de la temperatura, lo que indica que la mayor parte del líquido se ha generado a 550 °C. Sin embargo, para una misma temperatura sí que se observa un descenso del rendimiento a líquido con el purín tratado en relación con el purín sin tratar, especialmente cuando se comparan los rendimientos expresados respecto al purín de origen. En concreto, en los experimentos con el purín tratado el rendimiento se reduce un poco menos de la mitad en relación al que se obtenía en los experimentos con el purín sin tratar. Esto es debido a que durante el tratamiento ácido se pierde humedad, por lo que se observa que principalmente se reduce la fase acuosa del líquido, pero también se eliminan, aunque en menor medida, compuestos orgánicos volátiles que durante la pirólisis pueden aparecer en la fracción líquida. El rendimiento del líquido de pirólisis alcanza su pico de concentración entre 400 - 550 °C, y a partir de estos valores el rendimiento comienza a disminuir. A temperaturas por encima de los 600 °C, el producto sólido (char) se reduce, por lo que el rendimiento a gas se ve favorecido. Esto es debido a que la segunda reacción de craqueo que tiene lugar durante una pirólisis adquiere una mayor importancia. Generalmente, temperaturas superiores a 700 °C incrementan el contenido en carbono en el líquido, en forma de hidrocarburos policíclicos aromáticos

(PAHs), como el pireno y el fenantreno. Esto es debido a las reacciones de descarboxilación y deshidratación [6].

Si se estudia el efecto de la temperatura y del estado del purín (tratado con ácido o no) sobre el rendimiento a sólido se puede ver que para una misma temperatura cuando el purín está sin tratar el rendimiento a sólido es superior al rendimiento con el purín tratado (cuando se comparan rendimientos respecto del purín de origen). Esto es debido fundamentalmente a que parte de las cenizas que se concentran en el char durante la pirólisis se han eliminado en el tratamiento ácido. También parte de la materia orgánica que podría formar parte del char se ha podido disolver. Comparando los datos obtenidos a ambas temperaturas el rendimiento disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis, tanto con el purín tratado como con el purín sin tratar. Esto es debido a la mayor volatilización de los productos derivados de los componentes lignocelulósicos presentes en el purín al aumentar la temperatura.

Por último, el rendimiento a gas con el sólido tratado se disminuye en relación con los experimentos en blanco del purín. Este efecto ocurre para las 2 temperaturas estudiadas. Observando la Figura 12 se puede ver que al aumentar la temperatura de pirólisis se incrementa el rendimiento a gas. Esto es debido a que los compuestos que se han volatilizado pasan directamente a la fase gaseosa.

Cabe destacar que cuando se comparan los rendimientos expresados respecto al sólido alimentado al reactor se observa que a pesar de que el purín tratado es un sólido con menor contenido en cenizas el rendimiento a char no disminuye respecto al purín sin tratar como cabría esperar. Esto podría ser debido a que los metales que se eliminan con el tratamiento ácido, especialmente los metales alcalinos favorecen la descomposición de la materia orgánica por lo que al eliminarlos podría provocarse un aumento del rendimiento a char, cuando este se expresa respecto del sólido alimentado al reactor.

También se han calculado los rendimientos de cada una de las fases en base libre de cenizas y humedad. Estos rendimientos se refieren respecto de la materia alimentada al reactor. En la Tabla 21 se muestran estos valores.

Tabla 21. Rendimientos en base libre de cenizas y humedad

	Base húmeda			Base libre de cenizas y humedad		
	Rto sólido	Rto líquido	Rto gas	Rto sólido	Rto líquido	Rto gas
Purín sin tratar 550 °C	44,0	39,2	14,9	38,1	54,0	25,5

Purín tratado 550 °C	49,4	32,9	15,8	36,3	40,9	20,0
Purín sin tratar 850 °C	35,5	41,1	19,7	25,4	56,7	33,7
Purín tratado 850 °C	39,5	33,7	24,0	21,2	42,0	30,4

En base libre de cenizas y humedad el rendimiento del sólido disminuye con respecto al rendimiento en base húmeda. Sin embargo, para los rendimientos a líquido y a gas se aumenta. Esto se debe a que el char posee cenizas y humedad, mientras que el líquido solo tiene humedad y el gas no tiene ni humedad ni cenizas.

3.2.2 Caracterización del char

- **Análisis inmediato**

Los resultados obtenidos del análisis inmediato para los sólidos obtenidos de la pirólisis se reflejan en la Figura 14. Tras el proceso de pirólisis la cantidad de volátiles disminuye de manera importante, y esta disminución es todavía mayor a elevada temperatura. Esto se debe al proceso de descomposición favorecido al aumentar la temperatura. Después de la pirólisis se obtienen sólidos con altos porcentajes en cenizas, siendo mayores a altas temperaturas, y bajo contenido en volátiles. El tratamiento ácido afecta especialmente a 550 °C generando un char con mayor contenido en volátiles y carbono fijo y menor contenido en cenizas. Sin embargo, este efecto del tratamiento ácido no se observa a 850 °C. El tratamiento ácido parece desfavorecer la descomposición térmica a temperaturas en torno a 550 °C, probablemente por el descenso de metales que actúan como catalizador en la descomposición de determinada materia orgánica. Una vez alcanzadas temperaturas altas de descomposición térmica, como son 850 °C, ese efecto catalítico de los metales ya es menos importante.

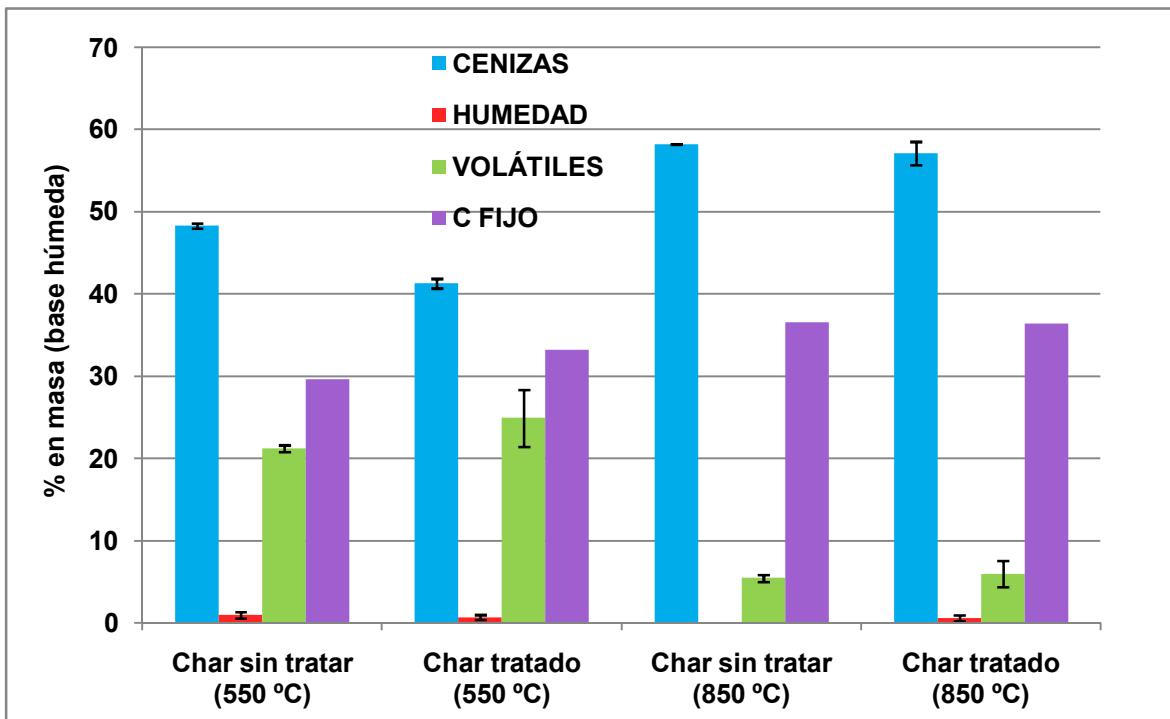


Figura 14. Resultados del análisis inmediato (% masa, en base húmeda)

- **Análisis elemental**

Los resultados del análisis elemental realizado para el char de pirólisis a distintas temperaturas se representan en la Figura 15.

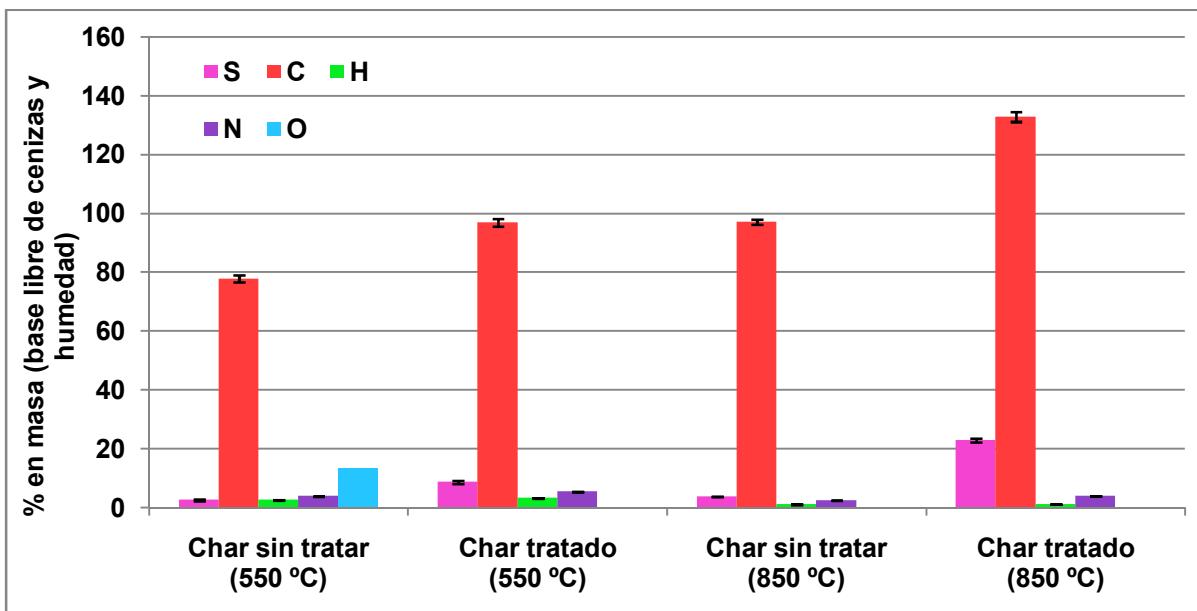


Figura 15. Análisis elemental (% masa, en base libre de humedad y de cenizas)

En la Figura 15 se puede ver como el porcentaje de carbono aumenta tras ser pirolizado el purín. Al calcular el porcentaje en base libre de cenizas y humedad se observa que el porcentaje de C es bastante elevado, incluso por encima del 100 %.

Este hecho puede deberse a que parte del carbono provenga de las cenizas. El purín de origen tiene un porcentaje en azufre de 0,88 %, y tras el tratamiento con ácido sulfúrico este porcentaje aumenta. Debido a que parte del azufre que se incorpora al sólido con el tratamiento ácido podría no descomponerse por efecto de la temperatura, el char tiene más contenido en azufre cuando se ha pirolizado purín tratado que sin tratar. Si se piroliza el purín directamente desciende el porcentaje de azufre en el char con respecto al contenido en azufre del purín de origen. Además a mayor temperatura se aprecia una subida importante de este porcentaje en el char procedente del purín tratado, hasta un valor en torno al 20 %. En el nitrógeno apenas se observan grandes variaciones. Y por último, el porcentaje de hidrógeno se disminuye en el proceso de pirólisis.

- **Análisis de metales (ICP)**

Para llevar a cabo el análisis de metales ICP del char es necesario obtener sus cenizas a 550 °C. Únicamente se ha analizado el char de purín tratado a 850 °C para comprobar si se eliminan metales durante la pirólisis. Los resultados del análisis de las cenizas del char de purín tratado a la temperatura de 850 °C se recogen en la Tabla 22.

Tabla 22. Resultados análisis ICP de las cenizas

	Cenizas del char (mg/g)
Al	11,20
Ba	0,200
Ca	240,8
Cr	0,095
Cu	0,121
Na	1,924
Fe	10,24
K	3,658
Mg	5,581
Mn	0,110
Ni	0,094
P	6,893
Ti	1,055
Zn	0,301

Tomando como base de cálculo 100 de gramos de purín de origen, se calculan los gramos que hay de cada metal en el purín tratado y en el char de pirólisis. Para

ello, hay que tener en cuenta el rendimiento a las cenizas que se han realizado al char (53,3 %) y el rendimiento a char respecto de purín de origen (26,67 %). Las cantidades en gramos del purín tratado y del char calculadas se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Análisis de metales

	Purín tratado (g)	Char tratado a 850 °C (g)
Al	0,149	0,159
Ba	0,003	0,003
Ca	3,514	3,424
Cu	0,003	0,002
Na	0,025	0,027
Fe	0,124	0,146
K	0,057	0,052
Mg	0,077	0,079
Mn	0,002	0,002
Ni	0,001	0,001
P	0,112	0,098
Ti	0,016	0,015
Zn	0,002	0,004

Como se observa en la Tabla 23 apenas se pierden metales durante el proceso de pirólisis quedando todos ellos concentrados en el char.

- **Poder calorífico**

Los resultados de los análisis realizados para determinar el poder calorífico del char de pirólisis se muestran en la Tabla 24. Además, se muestran los valores en base libre de cenizas y humedad.

Tabla 24. Poder calorífico superior e inferior de los sólidos tras la pirólisis

	PCS (MJ/kg)	PCS (MJ/kg) libre de cenizas y humedad
Char sin tratar 550 °C	14,2 ± 0,2	27,9
Char tratado 550 °C	19 ± 1	33
Char sin tratar 850 °C	15,1 ± 0,1	36,1
Char tratado 850 °C	22,49 ± 0,08	53,13

En vista a los resultados obtenidos se puede deducir que el tratamiento ácido aumenta el poder calorífico del char obtenido debido a su mayor contenido en carbono y menor contenido en cenizas. A pesar de que al aumentar la temperatura aumenta el

contenido en cenizas, también se aumenta el poder calorífico del char debido fundamentalmente al aumento del contenido en carbono.

- **BET**

Para ver cómo afecta la activación del sólido a sus propiedades como sólido adsorbente se ha realizado el análisis BET de los char a ambas temperaturas estudiadas. Los resultados se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Resultados del análisis BET

	Superficie específica (m^2/g)
Char de purín sin tratar 550 °C	14,3
Char de purín tratado 550 °C	175,7
Char de purín sin tratar 850 °C	141,2
Char de purín tratado 850 °C	279,1

Los resultados obtenidos de la superficie específica demuestran que el proceso de pirólisis aumenta la superficie específica del sólido. Además este aumento es todavía mayor si el sólido a pirolizar había sido activado previamente con ácido. Para 550 °C, con el tratamiento ácido se consigue un sólido con una superficie específica 12 veces mayor, y para 850 °C es 2 veces mayor la superficie específica. Un aumento en la temperatura de pirólisis provoca un aumento en la superficie específica, tanto si el purín ha sido tratado como si no. En bibliografía se encuentran estudios en los que se obtienen sólidos con una superficie específica superior, llegando incluso hasta valores de 2000 m^2/g [19]. En el TFG realizado por Miriam García [10] se obtuvieron valores de superficie específica superiores a los que se han obtenido en este trabajo. Esta diferencia puede deberse principalmente a la etapa de lavado tras la extracción del fósforo, ya que dicha etapa no se realizó en el TFG de Miriam. Además, también podría influir el tamaño de partícula, ya que en el TFG anterior se molía el purín y luego se tamizaba para tener un tamaño de partícula entre 250 - 500 μm . En cambio, en el presente TFG se ha usado un tamaño de partícula muy superior (2 - 4 mm).

- **SEM**

Para ver cómo afecta el proceso de pirólisis a la estructura del char se ha realizado un análisis SEM de estos productos. Como se observa en la Figura 16 y Figura 17, cuando el purín ha sido tratado con ácido el char que se obtiene presenta un aspecto más fragmentado que cuando se hace el experimento con el purín sin

tratar. Las siguientes imágenes están tomadas a los mismos aumentos y ambas son a la misma temperatura de pirólisis.

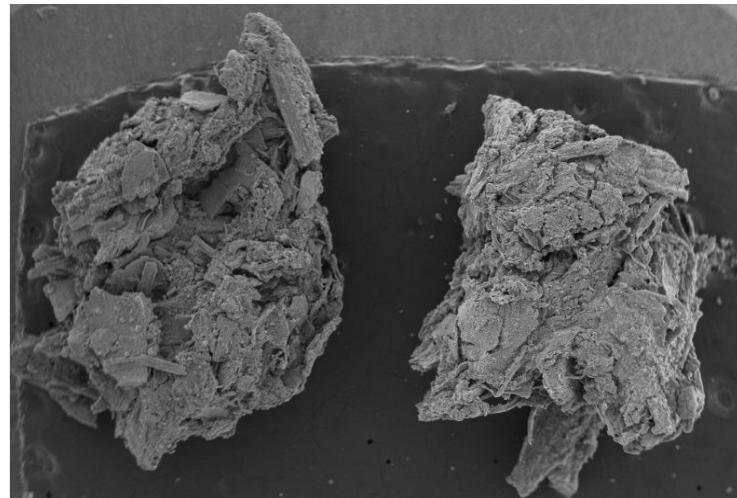


Figura 16. Imagen dada por el SEM del char del purín sin tratar a 850 °C (20x)

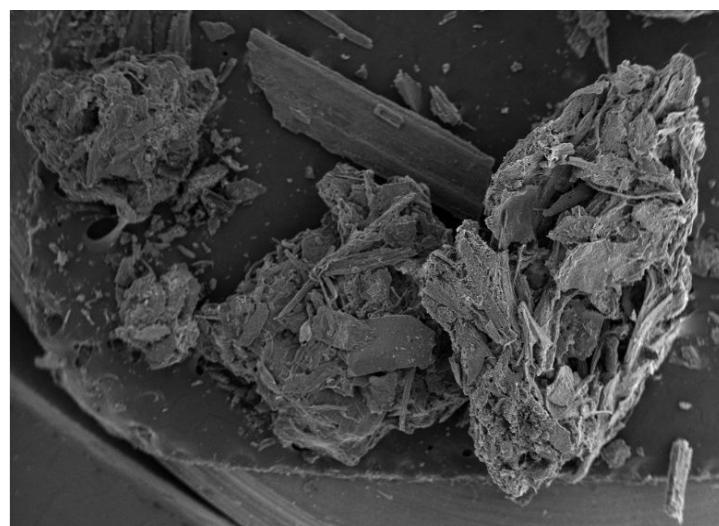


Figura 17. Imagen dada por el SEM del char de purín tratado obtenido a 850 °C (20x)

- **XPS**

Las gráficas de este análisis se encuentran en el **!Error! No se encuentra el origen de la referencia..**. Los elementos encontrados en la superficie de los char analizados coinciden con los del material de origen. En la Tabla 26 se muestra la cuantificación elemental relativa (% atómico) para los char tratados y sin tratar a las dos temperaturas de estudio.

Tabla 26. Composición superficial de las muestras analizadas (% atómico)

	O	C	N	Fe	Ca	S	P	Si	Al
Char blanco a 550 °C	17,46	73,4	2,4	0,29	2,13	0,53	1,46	1,31	1,01

Char purín tratado a 550 °C	9,07	84,39	2,86	0,08	0,45	0,26	0,27	2,19	0,42
Char blanco a 850 °C	16,22	75,94	0,71	0,04	3,73	0,41	1,52	0,79	0,64
Char purín tratado a 850 °C	7,79	85,92	1,41	0,01	2,04	1,22	0,43	1,11	0,07

De estos resultados cabe destacar que el nitrógeno se ha concentrado más en el char de purín tratado, esto puede ser debido a que durante el tratamiento ácido se modifique la composición haciendo que tras la pirólisis quede más nitrógeno inorgánico que se concentra en el sólido.

De los espectros obtenidos de los char no se observan diferencias por el tratamiento ácido de la materia prima. Sin embargo, sí que se observan diferencias en el C, N y S con respecto al material antes de la pirólisis, produciéndose cambios en los estados de oxidación de las especies encontradas o en su proporción con respecto al material antes de la pirólisis. En el nitrógeno se observa que tanto en el purín, como el purín tratado solo se tienen una especie, mientras que en los char se pueden distinguir claramente dos especies diferentes. En cuanto al carbono, se observa que el carbono de los char se ha reducido con respecto al material previo a la pirólisis, a la vez que se distingue una especie menos. Por lo que respecta al S, se tiene que los char procedentes de la pirólisis a 550°C presentan las mismas especies que el material inicial (sulfatos ~169 eV y sulfuros 161-164 eV), mientras que los char obtenidos a 850 °C se han reducido localizando solo una especie (sulfuros).

- **FTIR**

Los resultados del análisis FTIR para el char sin tratar y tratado para ambas temperaturas se reflejan en la Figura 18 y Figura 19.

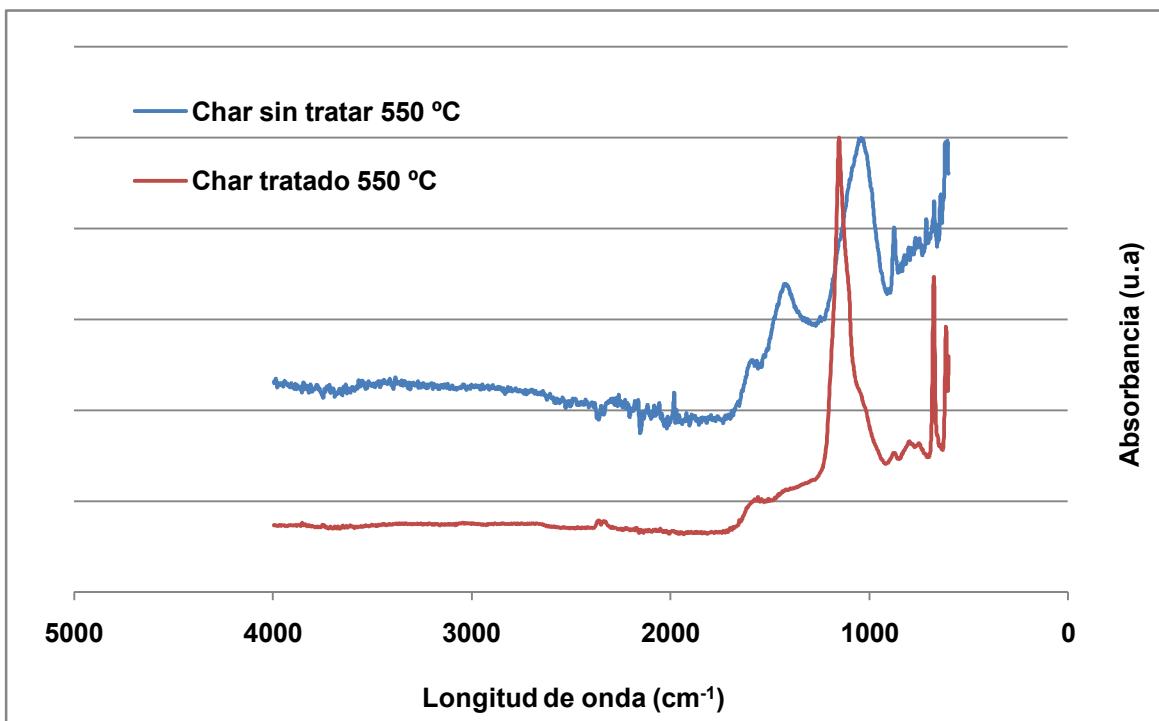


Figura 18. Análisis FTIR del char sin tratar y tratado a 550 °C

En la gráfica anterior se observa que hasta 2400 cm^{-1} apenas se observan grandes diferencias entre ambos sólidos. El siguiente pico que se observa en torno a los 1600 cm^{-1} es debido al enlace C=C de los alquenos, y es apreciable para ambos sólidos. Muy cerca de este, a 1400 cm^{-1} , aparece para el char del purín sin tratar un pequeño pico debido al enlace O-H. Serán probablemente ácidos carboxílicos y alcoholes. Entre $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ aparece para el char del purín tratado un pico muy intenso debido al enlace C-O de un alcohol terciario. Para el char del purín sin tratar aparece este pico más retrasado y de menor intensidad. Por último, a la longitud de onda de 700 cm^{-1} hay varios picos debidos al enlace C-H que indican la presencia de hidrocarburos aromáticos.

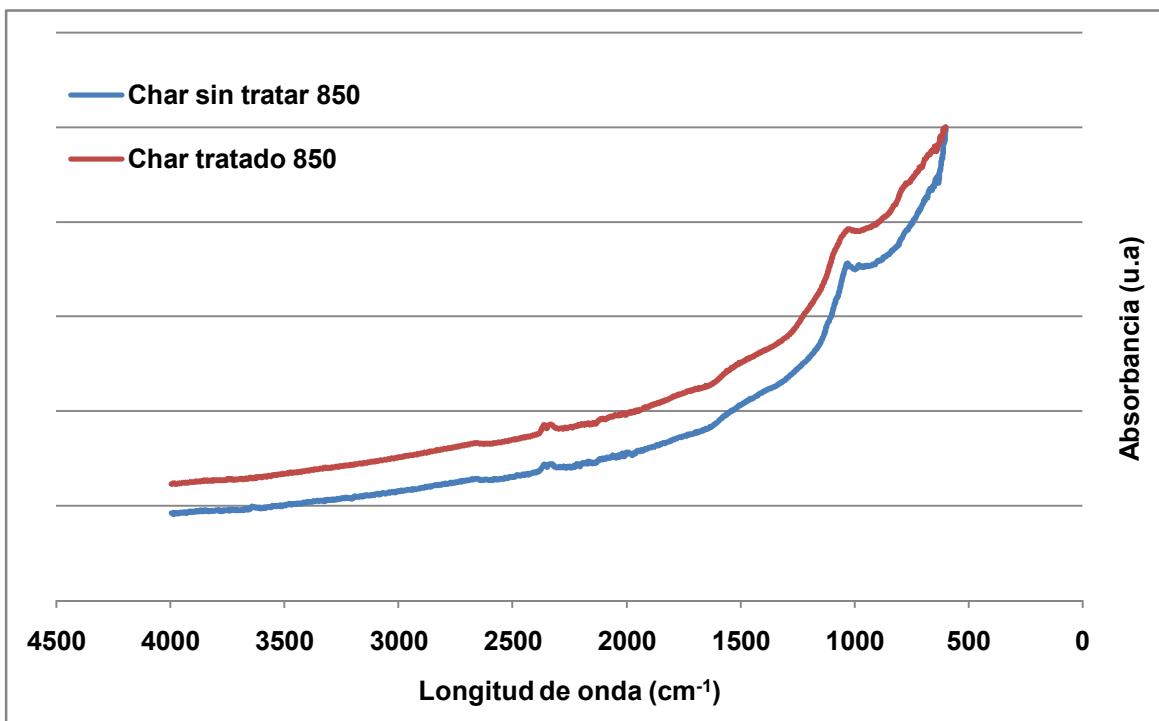


Figura 19. Análisis FTIR del char sin tratar y tratado a 850 °C

En la Figura 19 para la temperatura de 850 °C apenas se observan variaciones debidas al tratamiento ácido. Son 2 curvas con una forma muy similar. Además con respecto a la Figura 18 se observan muchos menos picos. Entre 2400 -2300 cm⁻¹ hay un pequeño pico debido a un triple enlace. Y entre 1100 - 1000 cm⁻¹ aparece para ambos sólidos un pequeño pico debido al enlace C-H, que refleja la existencia de hidrocarburos aromáticos. Prácticamente, todo el contenido del char es carbono.

3.2.3 Caracterización del líquido

- Distribución de las fases**

En este apartado se van a calcular los rendimientos de cada una de las fases líquidas obtenidas para los experimentos de pirólisis obtenidos.

Tabla 27. Rendimientos de las fases orgánica y acuosa (% en masa)

	Respecto purín tratado		Respecto purín origen	
	Rto F.A.	Rto F.O.	Rto F.A.	Rto F.O.
Purín tratado 550 °C	27,5	5,4	18,5	3,6
Purín sin tratar 550 °C	-	-	34,6	4,6
Purín sin tratar 850 °C	-	-	37,5	3,6
Purín tratado 850 °C	26,3	7,4	17,8	5,0

Como se observa en la Tabla 27, para una misma temperatura sí que se observan cambios al realizar el tratamiento ácido. Ya que para ambas temperaturas cuando el purín ha sido tratado el rendimiento a la fase acuosa disminuye respecto al rendimiento cuando no se ha tratado el sólido. Mientras que, la fase orgánica tiene un comportamiento distinto para cada temperatura. A 550 °C, el rendimiento a fase orgánica disminuye al tratar el purín. En cambio, a 850 °C aumenta cuando el sólido ha sido tratado. Lo que parece indicar que a 850 °C el efecto del tratamiento ácido no le afecta demasiado, este hecho también se ha visto en el análisis inmediato del char.

- **Análisis elemental**

Los resultados del análisis elemental para ambas fases del líquido, fase acuosa (F.A.) y fase orgánica (F.O.) para los experimentos con el purín sin tratar y con el purín tratado se reflejan en la Tabla 28.

Tabla 28. Análisis elemental de la fase líquida (% en masa, base seca)

	% S	% C	% H	% N	% O
F.A. sin tratar 550 °C	0,2 ± 0,1	20 ± 3	4 ± 5	7,2 ± 0,8	69 ± 1
F.O. sin tratar 550 °C	1,16 ± 0,05	68 ± 6	8,9 ± 0,2	5,5 ± 0,5	16 ± 6
F.A. tratado 550 °C	2,0	32	4	6	56
F.O. tratado 550 °C	1,0	65	8	4	22
F.A. sin tratar 850 °C	0,2	34	1	14	50
F.O. sin tratar 850 °C	1,2	66	8	5	19
F.A. tratado 850 °C	2,81 ± 0,07	46 ± 5	4,7 ± 0,9	14 ± 2	32 ± 6
F.O. tratado 850 °C	1,29 ± 0,05	67,3 ± 0,6	7,8 ± 0,2	4,10 ± 0,03	19,5 ± 0,4

En la Tabla 28 se puede ver que en las fases orgánicas el elemento mayoritario es el carbono en todos los casos. Cuando se trata de un experimento con el purín sin tratar el azufre permanece en su mayor parte en la fase orgánica, porque se trata de azufre en forma orgánica. En cambio, si el experimento se ha realizado con el purín tratado es la fase acuosa la que contiene mayor contenido de azufre. Este azufre proviene probablemente del ácido sulfúrico que no se ha eliminado del sólido con el lavado. Para probar esto se ha medido el pH de las fases acuosas obteniéndose valores más ácidos (5,04 y 7,11 para 550 °C y 850 °C respectivamente) que las fases acuosas sin pretratamiento (8,5 para ambas temperaturas). El nitrógeno está más presente en la fase acuosa que en la orgánica. Además se observa que a temperaturas altas de pirólisis aumenta el porcentaje de nitrógeno en la fase acuosa independientemente del tratamiento ácido. Esto implica que la descomposición de

compuestos nitrogenados del purín está favorecida a altas temperaturas. El hidrógeno está más presente en la fase orgánica.

- **Poder calorífico**

Los resultados del análisis del poder calorífico se resumen en la Tabla 29. En ella se muestran los valores medios ± la desviación estándar. Solamente se analizó la fase orgánica, ya que la acuosa tiene mucho contenido en agua por lo que tendrá un poder calorífico muy bajo y no podría servir como combustible. Además se ha calculado el valor del poder calorífico superior en base seca.

Tabla 29. Poder calorífico superior e inferior de la fase orgánica del líquido de pirólisis

	PCS (MJ/kg)	PCS (MJ/kg) base seca
F.O. purín sin tratar 550 °C	28 ± 1	32
F.O. purín tratado 550 °C	28,0 ± 0,2	30,6
F.O. purín sin tratar 850 °C	30,2 ± 0,4	33,0
F.O. purín tratado 850 °C	29 ± 1	32

Como se observa en la Tabla 29 no se puede asegurar que el tratamiento ácido aumente el poder calorífico del líquido de pirólisis. En cuanto al efecto de la temperatura, los valores son ligeramente superiores para una temperatura alta que para una más baja. Dado que únicamente se observa un ligero descenso del contenido en nitrógeno de la fase orgánica, se puede concluir que el tratamiento ácido no mejora sustancialmente las propiedades combustibles del líquido de pirólisis de purines, si se toma como referencia los datos de poder calorífico. Los valores máximos de poder calorífico que se pueden alcanzar mediante los líquidos de pirólisis son en torno a 30 MJ/kg, que es aproximadamente el 70 % de lo que se consigue con los combustibles convencionales obtenidos del petróleo (42 - 45 MJ/kg). Esto es, por una parte, debido al alto contenido en oxígeno [6].

- **Contenido en agua**

El contenido en agua de las fases del líquido se muestra en la Tabla 30 y en la Tabla 31 para la fase acuosa y la fase orgánica, respectivamente.

Tabla 30. Porcentaje de agua contenido en la fase acuosa (% en masa)

	% Agua
F.A. purín sin tratar 550 °C	78 ± 4
F.A. purín tratado 550 °C	73 ± 1
F.A. purín sin tratar 850 °C	88 ± 1
F.A. purín tratado 850 °C	84 ± 2

Tabla 31. Porcentaje de agua contenido en la fase orgánica (% en masa)

	% Agua
F.O. purín sin tratar 550 °C	13 ± 2
F.O. purín tratado 550 °C	8 ± 1
F.O. purín sin tratar 850 °C	8 ± 1
F.O. purín tratado 850 °C	8 ± 2

Como era de esperar la fase acuosa tiene un elevado contenido en agua, por lo que no es apta para su uso como combustible. A mayor temperatura este porcentaje de agua es mayor. Esto podría deberse a que la descomposición de algunos compuestos proteicos, que se descomponen a temperaturas superiores a 500 °C, generan agua al volatilizarse [27]. También podría ocurrir que cambie la composición de los orgánicos, y por tanto la distribución del agua haya pasado de la fase orgánica a la acuosa. La fase orgánica posee un porcentaje de agua mucho menor, lo que le da la posibilidad de uso como combustible. En este caso, no se puede asegurar con certeza una diferencia en el contenido en agua entre las 2 temperaturas estudiadas. Ya que algunas variaciones pueden deberse a que no se hayan separado ambas fases perfectamente.

- **Densidad**

Los resultados de densidad medidos con el densímetro se recogen en la Tabla 32 y la Tabla 33 para la fase acuosa y la fase orgánica, respectivamente.

Tabla 32. Resultados de la densidad medida para la fase acuosa

	Densidad (g/cm ³)
F.A. purín sin tratar 550 °C	1,019 ± 0,002
F.A. purín tratado 550 °C	1,0379 ± 0,0003
F.A. purín sin tratar 850 °C	1,0198 ± 0,0008
F.A. purín tratado 850 °C	1,033 ± 0,001

Tabla 33. Resultados de la densidad medida para la fase orgánica

	Densidad (g/cm ³)
F.O. purín sin tratar 550 °C	1,028 ± 0,002
F.O. purín tratado 550 °C	1,0566 ± 0,0006
F.O. purín sin tratar 850 °C	1,0290 ± 0,0004
F.O. purín tratado 850 °C	1,051 ± 0,004

En todos los casos la fase orgánica presenta una densidad ligeramente superior a la de la fase acuosa. Además, para las 2 temperaturas, se observa que para los experimentos realizados con el purín tratado la densidad es mayor con respecto a los experimentos con el purín sin tratar, probablemente por su menor contenido en agua. En cuanto a la temperatura de pirólisis, no se observan diferencias importantes en los valores entre unos experimentos a una o a otra temperatura.

3.2.4 Caracterización del gas

- **Composición**

A partir de la composición de la fracción gaseosa obtenida mediante el microcromatógrafo se calcula el rendimiento a cada uno de los gases generados. En la Figura 20 y Figura 21 se representan estos valores con respecto al purín de origen. En la Figura 20 están representados los gases mayoritarios (CO₂, CO y CH₄). Y en la Figura 21 los gases que se generan en menor medida (C₂H₄, C₂H₆, H₂S y H₂). En los anexos (Ver Anexo III) se adjunta la tabla con los datos representados en estas figuras.

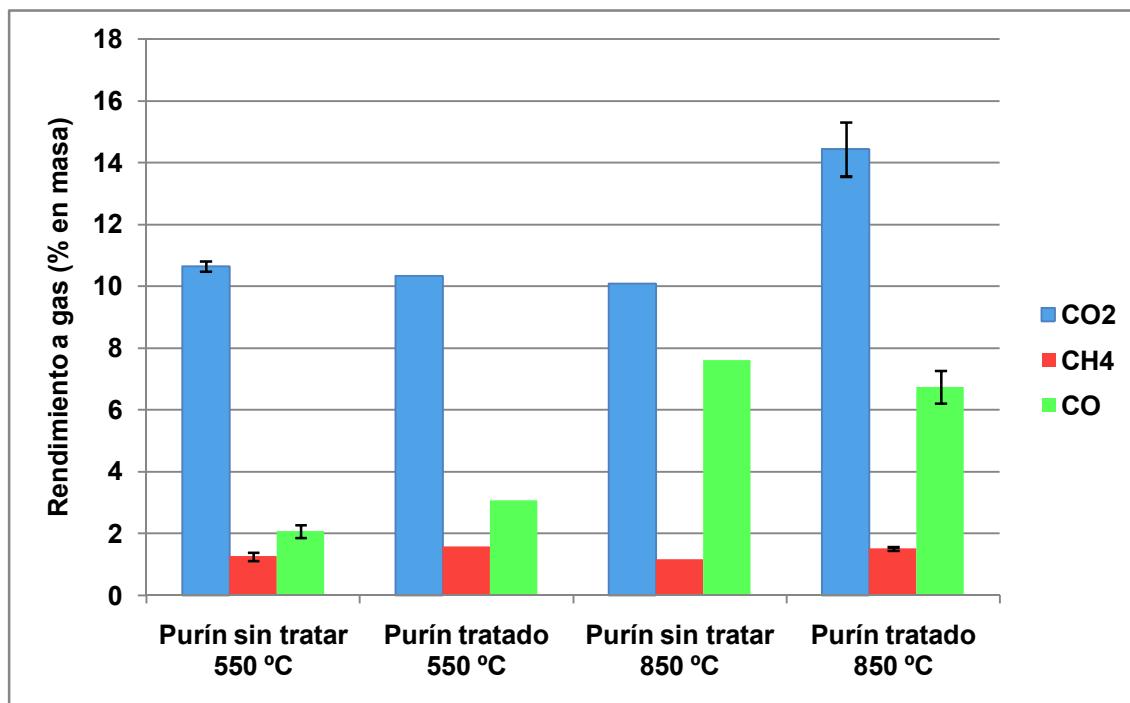


Figura 20. Rendimientos de los gases mayoritarios

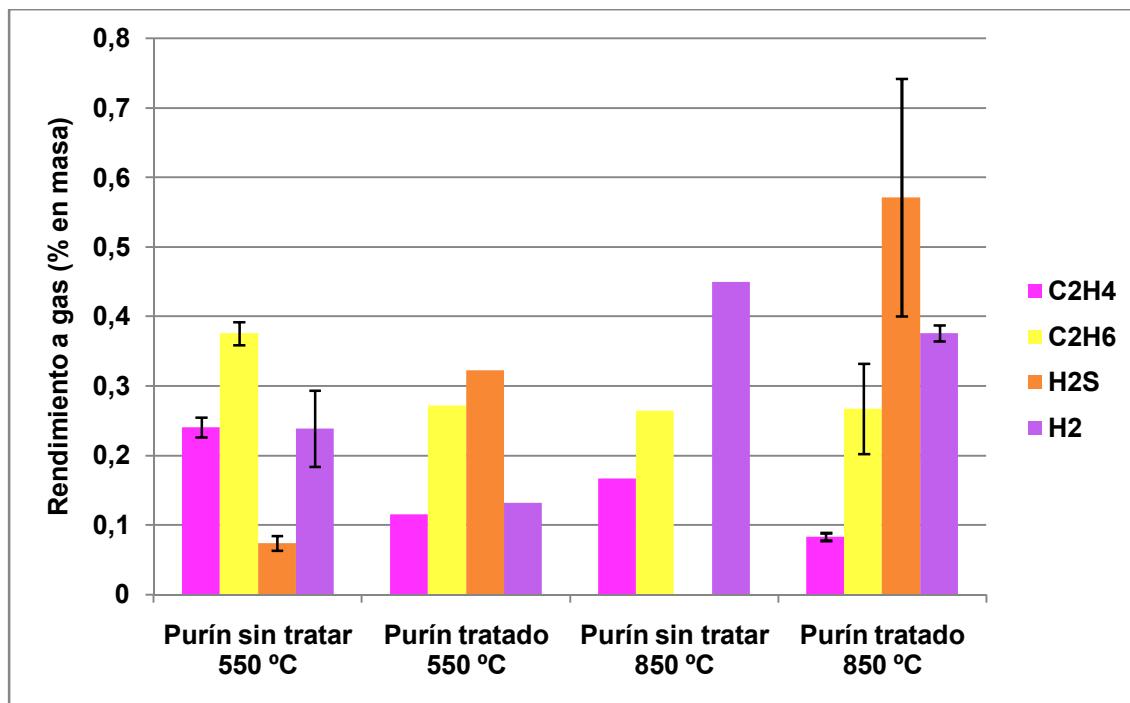


Figura 21. Rendimientos de los gases minoritarios

En la Figura 20 se puede ver que el rendimiento a dióxido de carbono para una temperatura baja no se ve afectado por la activación del sólido con ácido. En cambio, a una temperatura de 850 °C este rendimiento sí que es superior cuando el purín ha sido tratado. Además el rendimiento a CO₂ aumenta con la temperatura cuando el

purín ha sido tratado. El rendimiento a CO aumenta al incrementarse la temperatura de pirólisis, esto puede ser debido a la descomposición de carbonatos que ocurre a partir de 600 °C. Y no se puede confirmar una variación de éste debido al tratamiento ácido previo. La formación de CO ocurre en las reacciones secundarias de la pirólisis, produciendo char y gases incondensables a partir de volátiles a altas temperaturas. En cuanto al rendimiento a metano se observa un ligero aumento al realizar el experimento con el purín tratado.

En la Figura 21 se representa el rendimiento a sulfuro de hidrógeno, ya que es necesario conocer si el tratamiento ácido provoca un aumento de dicho rendimiento. Debido a que si la fracción gaseosa de pirólisis se aprovecha energéticamente y se lleva a cabo su combustión puede generar óxidos de azufre perjudiciales para el medioambiente. Como se ve en la Figura 21 dicho rendimiento sí que se ve aumentado por el tratamiento con ácido sulfúrico. Aunque se aumente los valores producidos no son muy elevados, ya que ni siquiera llega al 1 %. En el caso del etileno y del hidrógeno, sus rendimientos se ven reducidos por el tratamiento ácido.

La Figura 22 yFigura 23 muestran la evolución de los gases generados con la temperatura a lo largo de un experimento.

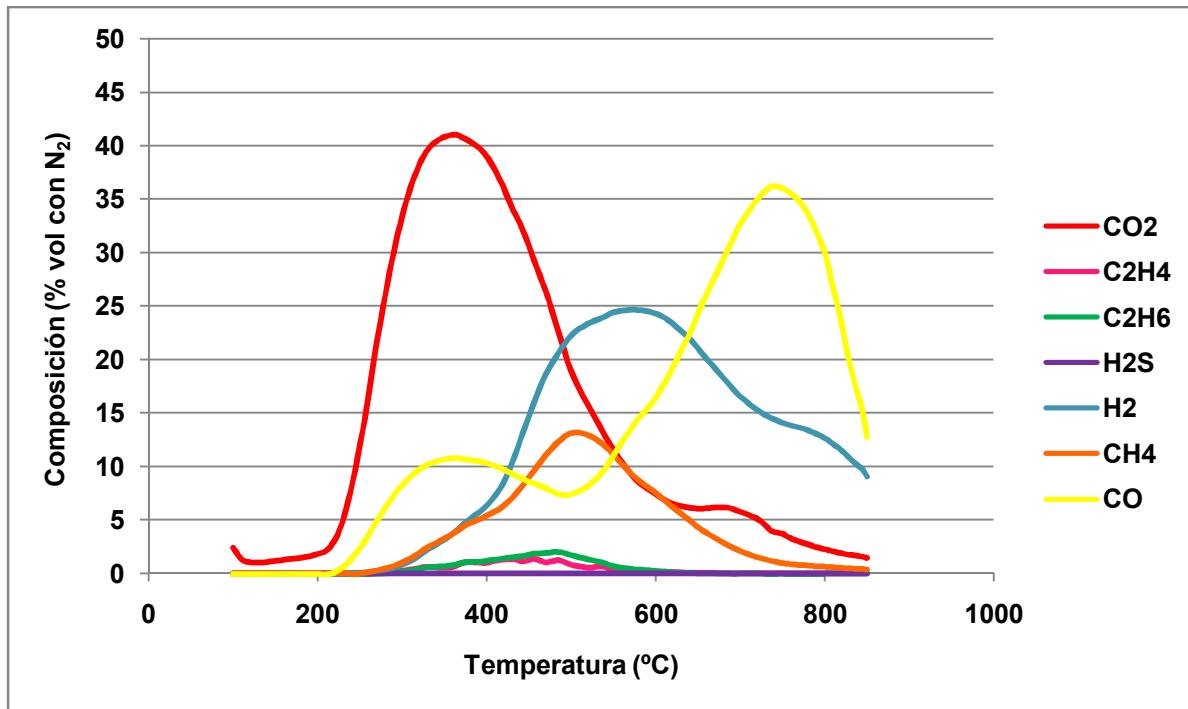


Figura 22. Variación de la composición de los gases con la temperatura para el purín sin tratar a 850 °C

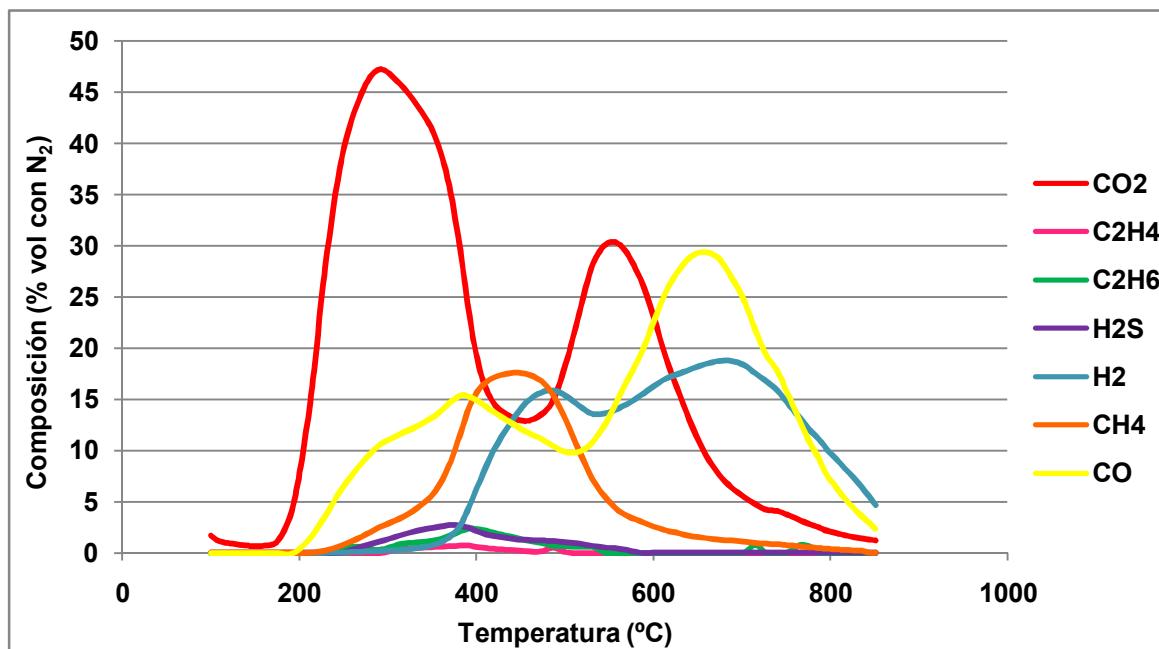


Figura 23. Variación de la composición de los gases con la temperatura para el purín tratado a 850 °C

Ambas figuras representan los experimentos a la temperatura de 850 °C. En la Figura 22 se representa el experimento con el purín de origen. En ella se observa que entre 500 - 600 °C se produce un aumento en el porcentaje de CO. Esto es debido a la descomposición de carbonatos. Este aumento de CO es algo menor en el caso del purín tratado, probablemente debido a que durante el tratamiento con ácido se han perdido parte de dichos carbonatos. La curva del CO₂ también sufre un incremento a menor temperatura. Este hecho es debido a la descomposición de determinada materia orgánica, que cuando el purín no ha sido tratado con ácido no se descompone.

- **Poder calorífico**

Los resultados del poder calorífico se muestran en la Tabla 34.

Tabla 34. Poder calorífico inferior y superior de la fracción gaseosa obtenida en la pirólisis (expresado en base libre de N₂)

	Purín sin tratar 550 °C	Purín tratado 550 °C	Purín sin tratar 850 °C	Purín tratado 850 °C
PCI (MJ/m ³ N)	11,8 ± 0,4 *	12,1	11,53	10,43 ± 0,10 *
PCS (MJ/m ³ N)	13,0 ± 0,5 *	13,22	12,54	11,36 ± 0,08 *

* Se ha realizado una réplica de los experimentos con el purín sin tratar a 550 °C y con el purín tratado a 850 °C.

En la Tabla 34 se observa que el poder calorífico no se ve modificado por la temperatura ni por el tratamiento ácido. Los valores obtenidos son muy similares y no

se puede ver una clara diferencia. Únicamente a 850 °C se observa un ligero descenso del poder calorífico debido al mayor contenido en CO₂ y menor contenido en H₂. Además, se comprueba que el poder calorífico de este gas es suficiente para su aprovechamiento energético.

4 Conclusiones

En este apartado se recogen las principales conclusiones obtenidas de los experimentos realizados. El objetivo de este TFG es mejorar la extracción del fósforo contenido en los purines con un tratamiento ácido y evaluar cómo afecta este tratamiento a los productos de pirólisis.

En cuanto a la extracción de fósforo del purín, se ha conseguido recuperar hasta un 90 % del P presente en la materia prima. Los experimentos se han realizado empleando un tiempo de extracción de 4 horas y una relación S:L de 1:10 (g/mL). Con respecto al TFG anterior se ha conseguido extraer un 20 % más de P debido principalmente a la etapa de lavado. Junto al P los metales contenidos en el purín que se extraen en mayor medida son el Na, Fe, K, Mg, Mn, Zn y Al, y en menor medida el Ca y el Ba. Por otro lado, aunque con el tratamiento ácido se eliminan cenizas sigue quedando un sólido con un porcentaje importante en cenizas si se compara con otras biomasas lignocelulósicas. Además, con el tratamiento ácido se aumenta el contenido en azufre en el sólido tratado, lo que puede suponer un problema para su tratamiento posterior.

Tras esta etapa de tratamiento ácido se ha llevado a cabo un proceso de pirólisis en el que se obtienen tres productos. En cuanto al sólido se ha observado que en los experimentos con purín tratado el rendimiento a char es superior que con el purín sin tratar. El tratamiento ácido afecta especialmente a 550 °C generando un char con mayor contenido en volátiles y menor en cenizas. Sin embargo, este efecto no se observa a 850 °C. El tratamiento ácido parece desfavorecer la descomposición térmica a temperaturas en torno a 550 °C, debido probablemente al descenso de metales que actúan como catalizador. Para temperaturas más altas, como 850 °C, este efecto catalítico no parece ser tan importante. Para cuantificar su capacidad como sólidos adsorbentes se ha medido su superficie específica. Se ha comprobado que para una misma temperatura de pirólisis la superficie específica es mucho mayor cuando el sólido ha sido activado con H₂SO₄. Además, al aumentar la temperatura de pirólisis se incrementa la superficie específica. El máximo valor de superficie específica se ha

obtenido cuando el purín ha sido tratado con ácido y pirolizado a 850 °C, obteniéndose una superficie específica de 280 m²/g (valor que duplica al obtenido sin tratamiento ácido). No se han logrado valores tan altos como en el TFG anterior, en torno a 400 m²/g, debido principalmente al lavado y también al tamaño de partícula. En el análisis SEM ya se veía que cuando se trataba de purín tratado con ácido y a una temperatura de pirólisis alta, el purín estaba menos compacto y tenía un aspecto más poroso. Tras el tratamiento ácido se obtiene un char con mayor poder calorífico debido fundamentalmente a su incremento en el contenido en carbono.

En cuanto al efecto que tiene el tratamiento ácido sobre los productos líquido y gaseoso se observa que el rendimiento se disminuye al tratarse el sólido. En cambio, el poder calorífico no se ve afectado por el tratamiento ácido, por lo que no se puede asegurar que el tratamiento ácido mejore sus propiedades como combustible.

Por lo tanto, las condiciones más adecuadas para la extracción de fósforo son un tiempo de extracción de 4 horas y una relación S:L de 1:10 seguido de una etapa de lavado. Este tratamiento favorece principalmente a las propiedades del char de pirólisis aumentando su superficie específica y su poder calorífico, sin embargo, no favorece las propiedades combustibles de las fracciones líquida y gaseosa.

Por último, en cuanto a los trabajos futuros para seguir en esta línea de investigación, se plantea proponer un método de análisis para recuperar el fósforo del líquido obtenido en el tratamiento ácido. Además, resultaría interesante evaluar el efecto de la etapa de lavado tras la extracción del P sobre la superficie específica del char de pirólisis. Por otro lado, sería interesante analizar el efecto del tratamiento ácido sobre la composición del líquido de pirólisis con el fin de evaluar el efecto que produce el tratamiento ácido, para la obtención de productos químicos de mayor valor añadido.

5 Nomenclatura

GPT: Grupo de Procesos Termoquímicos

I3A: Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón

Relación S:L: Relación sólido:líquido utilizada en los experimentos de extracción de P

ICP: Espectrometría de Emisión Atómica en Plasma

BET: Brunauer-Emmett-Teller

XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

FDN: Fibra soluble en detergente neutro

FDA: Fibra soluble en detergente ácido

% P_{extraído}: Porcentaje de fósforo extraído en la etapa ácida

n_{prod}: Rendimiento a los productos de pirólisis (%)

n_{char|daf}: Rendimiento a char en base libre de cenizas y humedad (%)

n_{líqrl|daf}: Rendimiento a líquido en base libre de cenizas y humedad (%)

n_{gasrl|daf}: Rendimiento a gas en base libre de cenizas y humedad (%)

P_{filtrado}: Cantidad de fósforo extraída en el filtrado (%)

P_{lavado}: Cantidad de fósforo extraída en el lavado (%)

PCS: Poder calorífico superior (MJ/kg)

F.A.: Fase acuosa del líquido de pirólisis

F.O.: Fas orgánica del líquido de pirólisis

ADAP: Asociación de Empresas para el Desimpacto Ambiental de los Purines

SANDACH: Subproductos de Origen Animal No Destinados al Consumo Humano

INE: Instituto Nacional de Estadística

6 Bibliografía

1. *Gobierno de España. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Producción y consumo sostenibles y residuos agrarios.* 2012.
2. Ibáñez, A.D., *Proyecto demostrativo de gestión colectiva del purín en Aragón.* 2011. **Capítulo 3. Purín: impacto medioambiental.**
3. Karakashev, D., J.E. Schmidt, and I. Angelidaki, *Innovative process scheme for removal of organic matter, phosphorus and nitrogen from pig manure.* Water Research, 2008. **42**(15): p. 4083-4090.
4. Christian M. Siegler, E.H.M., Alberto Peiro Ruiz, *Proyecto demostrativo de gestión colectiva del purín en Aragón.* 2011. **Capítulo 17. Producción de biogás con purín.**
5. Azuara, M., S.R.A. Kersten, and A.M.J. Kootstra, *Recycling phosphorus by fast pyrolysis of pig manure: Concentration and extraction of phosphorus combined with formation of value-added pyrolysis products.* Biomass and Bioenergy, 2013. **49**: p. 171-180.
6. Kan, T., V. Strezov, and T.J. Evans, *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**: p. 1126-1140.
7. Trubetskaya, A., et al., *Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars.* Fuel Processing Technology, 2015. **140**: p. 205-214.
8. Cabeza, R., et al., *Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments.* Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2011. **91**(2): p. 173-184.
9. Donatello, S., D. Tong, and C.R. Cheeseman, *Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA).* Waste Management, 2010. **30**(8–9): p. 1634-1642.
10. Jordán, M.G., *Recuperación de fósforo y producción de sólidos adsorbentes a partir de purín mediante la combinación de tratamiento con ácido y pirólisis.* Universidad de Zaragoza, 2015.
11. Atienza-Martínez, M., et al., *Phosphorus recovery from sewage sludge char ash.* Biomass and Bioenergy, 2014. **65**: p. 42-50.
12. Szögi, A.A., M.B. Vanotti, and P.G. Hunt, *Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application.* Journal of Environmental Management, 2015. **157**: p. 1-7.

13. Kaikake, K., T. Sekito, and Y. Dote, *Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash*. Waste Management, 2009. **29**(3): p. 1084-1088.
14. Havukainen, J., et al., *Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment*. Waste Management, 2016. **49**: p. 221-229.
15. Tan, Z. and A. Lagerkvist, *Phosphorus recovery from the biomass ash: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(8): p. 3588-3602.
16. Jin, Y., Z. Hu, and Z. Wen, *Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment*. Water Research, 2009. **43**(14): p. 3493-3502.
17. Tao, W., K.P. Fattah, and M.P. Huchzermeier, *Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances*. Journal of Environmental Management, 2016. **169**: p. 46-57.
18. Kataki, S., et al., *Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments*. Waste Management, 2016. **49**: p. 437-454.
19. Qian, Q., M. Machida, and H. Tatsumoto, *Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation*. Bioresource Technology, 2007. **98**(2): p. 353-360.
20. Boualem, T., et al., *Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications*. Journal of Environmental Management, 2014. **140**: p. 145-151.
21. Yahya, M.A., Z. Al-Qodah, and C.W.Z. Ngah, *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **46**: p. 218-235.
22. Mourant, D., et al., *Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil*. Fuel, 2011. **90**(9): p. 2915-2922.
23. Asadieraghi, M. and W.M.A. Wan Daud, *Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions*. Energy Conversion and Management, 2014. **82**: p. 71-82.
24. Das, O. and A.K. Sarmah, *Mechanism of waste biomass pyrolysis: Effect of physical and chemical pre-treatments*. Science of The Total Environment, 2015. **537**: p. 323-334.

25. Julien, S., E. Chornet, and R.P. Overend, *Influence of acid pretreatment (H₂SO₄, HCl, HNO₃) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993. **27**(1): p. 25-43.
26. Hassan, M.E., Steele, P.H., Ingram, L.,, *Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood*. Appl. Biochem. Biotechnol., 2009. **154**: p. 182-192.
27. Das, O. and A.K. Sarmah, *Value added liquid products from waste biomass pyrolysis using pretreatments*. Science of The Total Environment, 2015. **538**: p. 145-151.
28. Feng, Y., et al., *Enhancement of biomass conversion in catalytic fast pyrolysis by microwave-assisted formic acid pretreatment*. Bioresource Technology, 2016. **214**: p. 520-527.
29. R.D., K., *The effects of biomass pretreatments on the products of fast pyrolysis* [Master thesis], in Iowa State University2009.
30. Ahmad, M., et al., *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review*. Chemosphere, 2014. **99**: p. 19-33.
31. Franz, M., *Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)*. Waste Management, 2008. **28**(10): p. 1809-1818.
32. S. Chen, W.L., C. Liu, *Value-Added Chemicals from Animal Manure*. Pacific Northwest National Laboratory, 2003.
33. Jeanne Mager Stellman, D.O., Pia Markkanen y David L. Hinkamp, *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. 2001. **Capítulo 104. Guía de productos químicos**(Ácidos inorgánicos).
34. Berta Bescós Roy, M.L.d.T., *Proyecto demostrativo de gestión colectiva del purín en Aragón*. 2011. **Capítulo 2. El sector porcino y su distribución geográfica en Aragón**.
35. *Real Decreto 261/1996 sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de los residuos agrarios*. Boletín Oficial del Estado
36. *Censo Agrario 2009*. Instituto Nacional de Estadística (INE) 2012.
37. ADAP. [Visitado en septiembre 2016]. Disponible en: <http://www.adap.org.es/quienessomos/los-purines-y-su-impacto/>.
38. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea para Incineración de Residuos*. 2011.
39. *Real Decreto-ley 1/2012 del 27 de enero*. Boletín Oficial del Estado.
40. Adam, C., et al., *Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery*. Waste Management, 2009. **29**(3): p. 1122-1128.

41. *U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2005.*
42. Cordell, D., J.-O. Drangert, and S. White, *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*. Global Environmental Change, 2009. **19**(2): p. 292-305.
43. Collard, F.-X. and J. Blin, *A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **38**: p. 594-608.
44. Ceyhan, A.A., et al., *Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **104**: p. 378-383.
45. David, E. and J. Kopac, *Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO₂ adsorption capacity*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **110**: p. 322-332.
46. Stratford, J.P., T.R. Hutchings, and F.A.A.M. de Leij, *Intrinsic activation: The relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis*. Bioresource Technology, 2014. **159**: p. 104-111.