



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Recuperación de fósforo y producción de sólidos
adsorbentes a partir de purín mediante la combinación de
tratamiento con ácido y pirólisis

Autor

Mirian García Jordán

Director/es

María Atienza Martínez

Gloria Gea Galindo (Ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015

DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./D^a. Mirian García Jordán,

con nº de DNI 18455412M 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)

Recuperación de fósforo y producción de sólidos adsorbentes a partir de purín mediante la combinación de tratamiento con ácido y pirólisis

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

Zaragoza, 24 de Septiembre de 2015

Fdo: Mirian García Jordán

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a María, directora de este TFG, por toda su ayuda para la realización de este trabajo, tanto durante la parte experimental como durante la redacción.

También agradecerle a Gloria, ponente del trabajo, sus aportes, mejoras y revisiones durante la redacción.

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

Además a todos mis amigos que me han apoyado durante este tiempo haciendo más fácil cada día y a todos los nuevos amigos que he hecho durante la carrera.

Finalmente a mis padres, a mis hermanas, y familia por todo el apoyo, cariño y sobre todo paciencia que han tenido durante estos años de universidad, sin ellos no habría sido lo mismo.

Recuperación de fósforo y producción de sólidos adsorbentes a partir de purín mediante la combinación de tratamiento con ácido y pirólisis.

RESUMEN

El fósforo (P) es un nutriente esencial para los seres vivos. Los vegetales necesitan ser fertilizados con los nutrientes esenciales, para su correcto desarrollo. La fuente de obtención de fósforo que predomina en la actualidad es la roca fosfática y se estima que ésta podría agotarse en 70 – 150 años. Por otro lado los purines son residuos ganaderos que necesitan de una gestión adecuada y son una fuente potencial de fósforo. Entre las vías de gestión de los purines destaca la digestión de los mismos, para la obtención de biogás y productos fertilizantes. Otra alternativa podría ser la pirólisis para la producción de sólidos adsorbentes. Para la obtención de sólidos adsorbentes mediante pirólisis el material de partida puede ser activado previamente mediante activación química, proceso que guarda similitudes con la extracción de fósforo de diferentes residuos.

En este Trabajo Fin de Grado se propone la extracción en medio ácido del P presente en purines, proceso que sirve a su vez para activar el sólido para después obtener sólidos adsorbentes mediante pirólisis de los purines impregnados.

En los experimentos de extracción-activación se estudia el efecto del tiempo de extracción y de la relación líquido:sólido sobre la cantidad de fósforo extraído y sobre algunas propiedades del sólido impregnado, mientras que en los experimentos de pirólisis se estudia el efecto que tienen los dos factores mencionados anteriormente y la temperatura de pirólisis sobre los productos obtenidos, fundamentalmente sobre las propiedades del *char* de pirólisis como sólido adsorbente (superficie específica, número de yodo y diámetro de poro).

El análisis de los resultados experimentales obtenidos en este TFG muestra que, bajo las condiciones de operación estudiadas, se puede extraer en torno al 70% del fósforo presente en el purín y se pueden obtener sólido con una superficie específica superior a $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Índice

1	Introducción y objetivos	1
2	Materiales y procedimientos experimentales.....	8
2.1	Materia prima.....	8
2.1.1	Origen de la materia prima.....	8
2.1.2	Caracterización de la materia prima.....	9
2.2	experimentos de extracción de fósforo-activación	11
2.2.1	Sistema experimental	12
2.2.2	Procedimiento experimental	12
2.2.3	Caracterización de productos	13
2.2.4	Planificación experimental	14
2.3	Experimentos de pirólisis.....	16
2.3.1	Sistema experimental.....	16
2.3.2	Procedimiento experimental.....	19
2.3.3	Caracterización de productos	20
2.3.4	Planificación experimental	24
3	Resultados y discusión.....	28
3.1	Resultados de los experimentos de extracción - activación.....	28
3.1.1	Porcentaje de fósforo extraído.....	29
3.1.2	Análisis elemental de los sólidos impregnados.....	31
3.1.3	Contenido en cenizas de los sólidos impregnados.....	33
3.2	Resultados de los experimentos de pirólisis.....	34
3.2.1	Distribución de productos	35
3.2.2	Propiedades del gas.....	43
3.2.3	Propiedades del <i>char</i>	47

4	Conclusiones.....	59
5	nomenclatura	61
6	Bibliografía.....	62
ANEXO I.	Antecedentes.....	67
I.1	Purín de vaca y gallinaza.....	67
I.1.1	Problemática ambiental.	67
I.1.2	Régimen legal aplicable a la gestión de los purines.	70
I.1.3	Gestión de los purines.	73
I.2	Recuperación del fósforo.....	74
I.3	Pirólisis para la producción de sólidos adsorbentes.....	76
ANEXO II.	Materiales y procedimientos experimentales.	79
II.1	Experimentos de extracción del P- activación del sólido.	79
II.1.1	Sistema experimental de experimentos de extracción de P – activación del sólido.....	79
II.1.2	Procedimiento experimental de los experimentos de extracción.	82
II.2	Experimentos de pirólisis.....	83
II.2.1	*Sistema experimental experimentos de pirólisis.....	83
II.2.2	Procedimiento experimental, experimentos de pirólisis.	86
II.2.3	Caracterización de los productos.	88

Índice de figuras

Figura 1. Tratamientos para para la recuperación del fósforo y producción de energía a partir de purines[18]. ...5	5
Figura 2 .Esquema sistema experimental para la extracción de fósforo-activación del sólido.12	12
Figura 3. Distribución geométrica de los experimentos de extracción-activación ácida.....15	15
Figura 4. Esquema de la planta de pirólisis.17	17
Figura 5. Modelo geométrico de los experimentos de pirólisis.....26	26
Figura 6. $P_{\text{extraído}}$ en función de la relación L:S para diferentes tiempos de impregnación.30	30
Figura 7. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de extracción-activación sobre el contenido en S del sólido impregnado.32	32
Figura 8. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de extracción-activación sobre el contenido en C del sólido impregnado33	33
Figura 9. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de extracción-activación sobre el contenido en cenizas (en base seca) del sólido impregnado.34	34
Figura 10. η_{char} en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de extracción de 4 h.36	36
Figura 11. η_{char} en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de extracción de 14 h.37	37
Figura 12. η_{char} en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de extracción de 24 h.37	37
Figura 13. η_{char} en función del tiempo de extracción para la temperatura 550 °C.38	38
Figura 14. η_{char} en función del tiempo de extracción para la temperatura 850 °C.39	39
Figura 15. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{char} para una temperatura de pirólisis de 550 °C.....40	40
Figura 16. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{char} para una temperatura de pirólisis de 700°C.....40	40
Figura 17. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{char} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.....41	41
Figura 18. η_{gas} en función de la temperatura de pirólisis.42	42
Figura 19 Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{gas} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.....43	43
Figura 20. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{gas} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.....44	44
Figura 21. Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI_{gas} para la temperatura de 550°C.45	45

Figura 22. Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI_{gas} para la temperatura de 700 °C.	46
Figura 23. Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI_{gas} para la temperatura de 850 °C.	46
Figura 24 Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura para sólidos sin tratamiento de activación.....	47
Figura 25. S_{BET} del <i>char</i> en función de la temperatura de pirólisis, para cualquier relación L:S.	48
Figura 26. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la S_{BET} para una temperatura de pirólisis de 550 °C.....	49
Figura 27. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la S_{BET} para una temperatura de pirólisis de 700 °C.....	49
Figura 28. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la S_{BET} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.....	50
Figura 29. D_p en función del tiempo de extracción para temperatura de pirólisis 550 °C.	51
Figura 30. D_p en función del tiempo de extracción para una temperatura de pirólisis de 700 °C.....	52
Figura 31. D_p en función del tiempo de extracción para una temperatura de pirólisis de 850 °C.....	52
Figura 32. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación del sólido sobre el D_p para la temperatura de 550 °C.	53
Figura 33. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación del sólido sobre el D_p para la temperatura de 700 °C.....	54
Figura 34. N_y en función de la temperatura de pirólisis para la relación L:S de 5:1.	55
Figura 35. N_y en función de la temperatura de pirólisis para la relación L:S de 7,5:1.	55
Figura 36. N_y en función de la temperatura de pirólisis para la relación L:S de 10:1.	56
Figura 37. Resultados del test de rangos múltiples del contenido de azufre en el <i>char</i> para la temperaturas de pirólisis de 550 °C.	57
Figura 38. Resultados del test de rangos múltiples del contenido de azufre en el <i>char</i> para la temperaturas de pirólisis de 700°C	57
Figura 39. Resultados del test de rangos múltiples del contenido de azufre en el <i>char</i> para la temperaturas de pirólisis de 850°C	58
Figura I- 1. Dimensiones de la problemática de las gestión de los purines [15].....	69
Figura I- 2.Etapas de la gestión de los purines [15].....	73

Figura I- 3. Esquema sistema experimental para la extracción de fósforo-activación del sólido.....	79
Figura I- 4. Centrífuga Heraeus Megafuge 16.....	80
Figura I- 5. Fotómetro PF 12 Machery-Nagel.....	81
Figura I- 6. Cubetas para fótometro.....	81
Figura I- 7. . Kit VISCOLOR ECO Phosphate.....	82
Figura I- 8. Sistema experimental empleado en los experimentos de pirólisis.....	83
Figura I- 9. Horno.....	84
Figura I- 10. . Sistema de condensación y salida del reactor.....	85
Figura I- 11. Micro GC.....	86

Índice de tablas

Tabla 1. Generación anual de deyecciones ganaderas en España 2008 [15].....	3
Tabla 2. Análisis elemental purín.....	9
Tabla 3. Análisis inmediato del purín.	9
Tabla 4. Distribución tamaño de partícula purín (según la norma ASTM D2862 – 10) [31].....	10
Tabla 5. pH, CE, y PCS.	10
Tabla 6. Análisis de metales en purín.	11
Tabla 7. Factores y niveles del diseño de experimentos de extracción de fósforo – activación del sólido. ...	15
Tabla 8. Experimentos de extracción del fósforo-activación del sólido realizados.....	15
Tabla 9. Relación entre factores y niveles de los experimentos de pirólisis.	25
Tabla 10. Experimentos de pirólisis llevados a cabo.	27
Tabla 11. Resultados obtenidos en los experimentos de extracción-activación.....	29
Tabla 12. Resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis.....	35
Tabla I-1. . Principales normativas acerca de la gestión de purines [14].....	72
Tabla I-2. Valores de área superficial para distintos materiales [35].....	77

MEMORIA

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado, titulado “Recuperación de fósforo y producción de sólidos adsorbentes a partir de purín mediante la combinación de tratamiento con ácido y pirólisis”, se ha realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), perteneciente a la Universidad de Zaragoza. Una de las líneas de investigación en las que trabaja el GPT, y dentro de la cual se enmarca el presente trabajo, es la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos.

El fósforo (P) es un macronutriente esencial para el desarrollo de los vegetales, junto con el potasio (K) y el nitrógeno (N). En el caso de los vegetales, para que los niveles de estos tres macronutrientes en los suelos sean los apropiados se usan fertilizantes, que dependiendo de su origen pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos. Un 90% de la demanda mundial de P se destina a la fabricación de fertilizantes inorgánicos fosfatados [1] y la fuente de P existente hasta el momento, la roca fosfática, no es renovable. La problemática del P surge por la disminución de las fuentes disponibles de P, y también por la pérdida de calidad de las ya existentes [2].

La demanda de fósforo en los países desarrollados (Europa y Norte América) ya se ha estabilizado e incluso podría disminuir, ya que se ha sobrepasado el límite crítico de fósforo (nivel por debajo del cual el crecimiento de las plantas está restringido) en los suelos. En cambio, en el caso de las economías emergentes, como por ejemplo las de Asia, la demanda de fósforo irá aumentando con los años [1]. Como se ha mencionado anteriormente, hasta el momento la principal fuente de P es la roca fosfática, y la vida de esta reserva de P se estima en torno a unos 70-175 años [3]. Los costes para la extracción de la roca fosfática cada vez son más elevados, y la roca extraída es de peor calidad [4]. Esta situación pone de manifiesto la necesidad inmediata de búsqueda de nuevas vías para la obtención de P, como pueden ser por ejemplo los residuos de origen vegetal o animal.

Actualmente la mayor parte de los trabajos de recuperación de fósforo a partir de residuos se han centrado en los lodos generados durante la depuración de las aguas residuales. No obstante, existen otros residuos que pueden ser potencialmente fuente de fósforo como los purines de cerdo [5-7], la gallinaza [8],

el estiércol del ganado vacuno [9], y también residuos agrícolas [10]. La aplicación directa de estos residuos sobre el suelo supone el enriquecimiento de los mismos en P, pero también el aumento del contenido en metales pesados, no biodegradables y tóxicos, tema que preocupa cada vez más [11]. Además, contribuye a problemas medioambientales, explicados con más detalle en el Anexo I como, la acidificación de los suelos y la eutrofización de las aguas [7]. Por lo tanto, es importante la recuperación del fósforo de los residuos, para la posterior fabricación de fertilizantes. Hay diversos estudios para la recuperación del P a partir de residuos, como por ejemplo el caso del proceso Seaborne, que permite recuperar el P y el N de lodos de depuradora [12]. Azuara y cols. [5] han estudiado la extracción del P presente en el *char* de pirólisis de purines de cerdo. Szögi y cols. [6] han propuesto la recuperación del fósforo presente en los purines, extrayéndolo primero con una solución ácida, para después formar un precipitado de P añadiendo cal en condiciones alcalinas.

En el presente TFG se trabaja con gallinaza y estiércol de ganado vacuno. La producción de aves en España se estima próxima a los 2.557 M€, lo que supone el 5,8% de la Producción Final Agraria y un 15,3 % de la Producción Final Ganadera. Con un 11,8% de la producción total de carne de pollo, España es el segundo productor europeo de carne de pollo por detrás del Reino Unido [13]. Por otro lado, el sector vacuno de leche tiene una relativa importancia económica en España, ya que supone aproximadamente el 17,1% del valor de la Producción Final Ganadera y el 6,1% del valor de la Producción Final Agraria. El valor aproximado de la producción en 2013 ha sido de 2.718 M€ [14]. Estos dos sectores, por tanto, suponen el 11,9% de la Producción Final Agraria y un 32,4% de la Producción Final Ganadera. Teniendo en cuenta la importancia de estos sectores en la economía española es necesario asegurar su sostenibilidad superando uno de sus principales retos: la gestión medioambientalmente adecuada del estiércol que se genera. En 2008 se estimó que se generaron unas 130 millones de toneladas de estiércol y purines cada año en España de los cuales un 50% se deben al sector vacuno [14]. En la Tabla 1 se recogen los datos de generación de purines y el origen de los mismos.

Tabla 1. Generación anual de deyecciones ganaderas en España 2008 [15].

Especie ganadera	Estiércoles (tn·año ⁻¹)	% 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 (m³·año⁻¹)^a		
Porcino intensivo	45.960512	35,20%
Porcino extensivo	4.988.96	3,82%
Total sector ganadero	130.573.378	

^aSe considera que la densidad del purín es uno siendo el m³ equivalente a la Tm [14].

Tradicionalmente los estiércoles y purines se emplean como fertilizante natural aplicado en terrenos agrícolas contiguos o próximos a las granjas, completándose con otras técnicas (barbecho, abono verde, etc.), cuyo objetivo era garantizar el mantenimiento de la fertilidad y rendimientos de los cultivos, según el Real Decreto 261/1966 sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias, en las zonas vulnerables la cantidad de estiércol que se puede aplicar a un terreno no debe superar los 170 kg·ha⁻¹ equivalentes de nitrógeno [15]. En una zona ganadera en cría intensiva se puede generar más deyecciones de las que pueden absorber los terrenos agrícolas circundantes, ya que hay zonas vulnerables (partes del territorio cuya escorrentía drena hacia aguas afectadas o que pudieran verse afectadas por un aporte de nitratos). Por lo tanto, son excedentes aquellas deyecciones no asimilables por suelos agrícolas. Además, la introducción de abonos de síntesis ha hecho que este equilibrio entre ganadería y agricultura se debilite, pasando parte de las deyecciones de ser un recurso para fertilizar a un residuo a eliminar [16]. Por lo general, la gallinaza y los purines de cerdo son los que más dificultades tienen para encontrar salidas, por su mayor contenido en nitrógeno y la presencia de olores más persistentes [16].

Uno de los medios de gestión de estos residuos es el almacenamiento de los mismos en las granjas [15]. Esta solución no resuelve el problema a largo plazo y, además, en los últimos años han ido aumentando los requisitos relativos a la capacidad debido a las nuevas exigencias de la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, que requiere inversiones difíciles de acometer por el sector. Existen técnicas de tratamientos y eliminación de los mismos entre los que destacan el compostaje, el vermicompostaje (proceso de digestión de la materia orgánica mediante lombrices), la deshidratación, la peletización, la digestión anaerobia, la biometanización (para la obtención de biogás) y la incineración con recuperación de energía [15]. Los procesos explicados anteriormente se detallan más en el Anexo I.

Actualmente destaca la integración de tecnologías de tratamiento con el objetivo de producir energía en combinación con la recuperación o eliminación de nutrientes. En la Figura 1 se presenta un resumen de posibles tratamientos para la recuperación de nutrientes, en concreto del fósforo, y obtención de energía a partir de los purines. En España estos tratamientos se integran en las plantas de cogeneración basadas en digestión anaerobia, en las que se produce biogás, que puede ser aprovechado energéticamente, y un producto semilíquido (digestato) con un potencial uso como fertilizante debido a su elevado contenido en nutrientes, y se agrupan en la Asociación de Empresas para el Desimpacto Ambiental de los Purines (ADAP) [17]. La reciente reforma energética, mediante el Real Decreto 413/2014, de 6 de junio, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, cogeneración y residuos, ha planteado una reducción en torno al 40% en la retribución económica que recibían estas instalaciones por la venta de la electricidad que producen, lo que ha llevado al cierre de una parte importante de estas plantas.

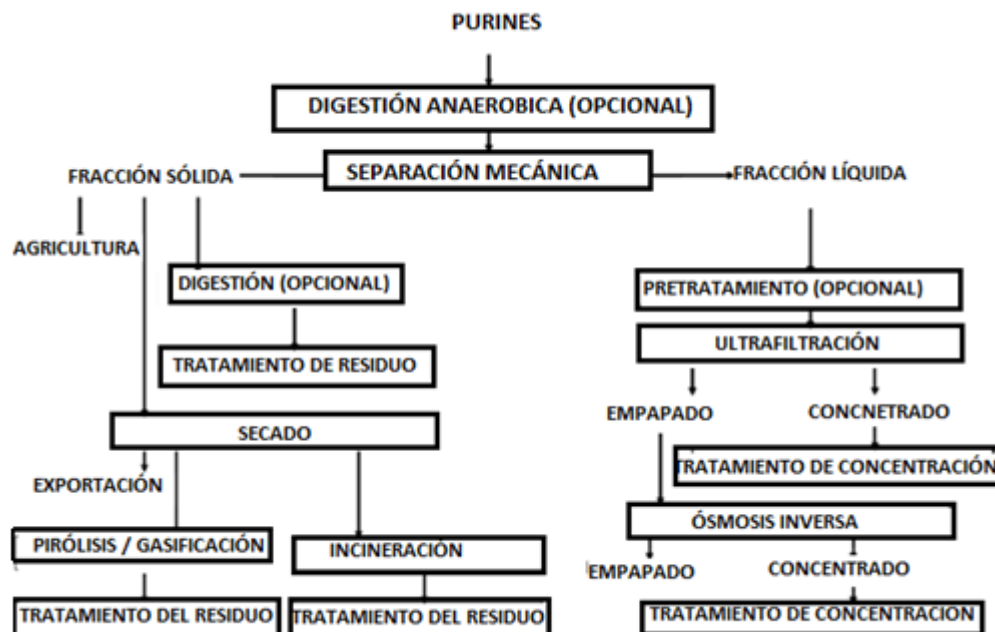


Figura 1. Tratamientos para para la recuperación del fósforo y producción de energía a partir de purines[18].

Muchos de los procesos mostrados en la Figura 1, se han desarrollado con el apoyo de las principales fábricas de fertilizantes de Europa. Por ejemplo, la empresa ICL Fertilizers, ha estudiado el tratamiento de cenizas de incineración de purines para la recuperación del fósforo, mientras que la empresa Thermphos también estudió la sustitución de gran parte de la roca fosfática por residuos, teniendo una gran ventaja los de origen animal por el bajo contenido en Fe en comparación con otros residuos como lodos de depuradora. En ambos procesos es necesario un tratamiento termo - químico para la eliminación de los metales pesados que lleva asociado un coste económico de reactivos y energía térmica. Como alternativa a estos procesos, estas empresas plantean la posible recuperación de los nutrientes mediante procesos basados en extracción química para la obtención únicamente de fósforo [18]. Siguiendo esta idea se han realizado investigaciones para la extracción del P de cenizas de purines mediante procesos químicos, en los cuales se realiza la extracción del P en disoluciones ácidas o básica [19-21].

En cuanto a los procesos de pirólisis mencionados en la Figura 1, la materia orgánica del purín es convertida en un sólido carbonoso (conocido como *char*, por su denominación en inglés), un líquido y un gas, mediante craqueo térmico de las sustancias orgánicas presentes en el purín, debido a la inestabilidad de las mismas a altas temperaturas entre 350 – 700 °C [18]. La cantidad de carbono que permanece en el *char* es del 60% - 70% [18]. Es esta fase sólida además permanecen los metales pesados de la materia prima. La pirólisis mejora la capacidad de adsorción de estos sólidos, aumentando su porosidad, lo cual ha llevado a investigaciones acerca de la producción de sólidos adsorbentes a partir de residuos, entre los que se encuentran las deyecciones de origen animal. Algunos investigadores han realizado estudios sobre la producción de sólidos adsorbentes a partir de purines de ganado o de lodos de estaciones depuradoras, obteniéndose sólidos con valores de área superficial de hasta 2000 m²·g⁻¹ [22-24]. Esta elevada área superficial se obtiene realizando una activación química previa del sólido. En los procesos de activación química del sólido normalmente se suelen usar ácidos como H₃PO₄ [24-26] y H₂SO₄ [25, 27], algunas bases como el KOH [28] y sales como ZnCl₂ [25, 27]. La relación ácido:sólido (kg ácido: kg sólido) suele variar entre 0,75:1 hasta 2:1 [24]. En estos casos se utilizan ácidos concentrados (15 mol·dm⁻³) [24]. El tiempo de activación suele durar entre 2 h y 24 h [24, 27].

Los procesos de activación química del sólido presentan similitudes con los procesos de extracción química del fósforo. Los ácidos más utilizados en los procesos de extracción son HNO₃ [19], H₂SO₄ [20, 21], H₂C₂O₄ [20] y HCl [21]. También se puede realizar con bases como NaOH [19]. Las relaciones ácido:sólido (kg ácido: kg sólido) usadas van desde 0,6:1 hasta 5,3:1 [20] y con concentraciones de ácido que van desde 0,06 mol·dm⁻³ hasta 0,56 mol·dm⁻³ [20]. En los estudios encontrados en bibliografía han conseguido extraer entre 82-90% del P total mediante extracción ácida a partir de purines porcinos [6].

Dadas las similitudes mencionadas en los procesos de extracción de fósforo y activación del sólido, en este TFG se propone la conjunta recuperación del P presente en una mezcla de purines de vacuno y gallinaza mediante extracción con ácido y la producción de sólidos adsorbentes tras la pirólisis del sólido previamente activado. Por lo tanto, los objetivos principales de este TFG son:

- Determinar el porcentaje de fósforo que se extrae de la mezcla de purines de vacuno y gallinaza mediante extracción ácida con ácido sulfúrico, y analizar el efecto que tienen algunas de las variables de operación sobre dicho porcentaje.

- Obtener sólidos adsorbentes mediante pirólisis de las muestras sólidas activadas, procedentes de la extracción de fósforo, y analizar el efecto que tienen algunas de las variables de operación fundamentalmente sobre las propiedades como adsorbente del sólido.

En este TFG se han realizado experimentos de extracción-activación con ácido sulfúrico, distintas relaciones L:S (5:1-10:1 mL·g⁻¹), y distintos tiempos de extracción (4-24 h), con el fin de analizar cómo afectan estos dos factores al porcentaje de P extraído del purín. Posteriormente, se han realizado experimentos de pirólisis a distintas temperaturas (550- 850 °C) de los sólidos impregnados, para saber cómo afecta tanto la temperatura de pirólisis como los dos factores mencionados anteriormente (relación L:S y tiempo de extracción) fundamentalmente a las propiedades como adsorbente del sólido obtenido tras la pirólisis. Para evaluar el efecto de estos factores, tanto en los experimentos de extracción-activación como en los de pirólisis, se ha recurrido al diseño de experimentos factorial.

El presente TFG consta de dos partes:

- Memoria: En ella se realiza en primer lugar una breve introducción que permite contextualizar el trabajo y definir los objetivos. A continuación, se presenta la caracterización de la materia prima empleada y se describen las instalaciones y equipos empleados, así como la planificación y el procedimiento experimental seguidos. Para finalizar, se muestran y discuten los resultados obtenidos, y se remarcan las principales conclusiones que se derivan del trabajo realizado.
- Anexos: En los anexos se detallan ciertos puntos de la memoria para ayudar a su comprensión. Se adjuntan dos anexos, uno relativo a antecedentes y otro a los materiales y procedimientos experimentales realizados en el TFG. El Anexo I engloba una visión más amplia sobre los purines, el marco legal en el que se encuentran, la problemática ambiental y las técnicas para la gestión de estos residuos incluyendo los procesos de recuperación del P y de producción de sólidos adsorbentes mediante pirólisis. El Anexo II añade información al apartado de materiales y métodos que se encuentra en la memoria.

2 MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.1 MATERIA PRIMA.

2.1.1 Origen de la materia prima

Para la realización de este trabajo se ha utilizado purín de vaca procedente de la granja para producción de leche Valle de Odieta situada en Caparroso (Navarra), que explota en torno a 4000 vacas, y gallinaza procedente de AN Avícola Mérida situada en Mérida (Navarra), codigeridos con restos agroalimentarios. A los purines se les realiza un tratamiento en la planta explotada por HTN Biogás, (Caparroso). Esta planta tiene una capacidad anual de producción de electricidad de 28000 MWh, además de 15000 T anuales de fertilizantes [29].

El purín de la vaquería llega directamente a la planta de Caparroso a través de una tubería hermética. El resto de los residuos llegan en camiones, que se descargan en una sala de recepción que está dotada con biofiltros que la desodorizan evitando emisiones. El proceso combina las etapas de tratamiento de pasteurización, digestión anaerobia y separación de fases. En el proceso se obtiene energía renovable a partir del biogás obtenido que se utiliza en generar electricidad utilizando un motor de cogeneración. Por otra parte se obtiene energía térmica que se aprovecha en la pasteurización, y abono orgánico líquido y sólido gestionado en los campos de cultivo de la zona. En la etapa de pasteurización todo el residuo permanece durante una hora a 70 °C. Posteriormente tiene lugar la digestión en la que la materia orgánica fermenta y se descompone a 38 °C entre 20 y 60 días. En la etapa de post-digestión la materia orgánica acaba de estabilizarse en 10 – 15 días. El biogás obtenido se pasa por un biofiltro en el que se elimina el H₂S y el agua. Este biogás se almacena en la cúpula de los biodigestores. Finalmente, el digerido se separa en la fracción sólida y la fracción líquida mediante un decantador centrífugo. La fracción sólida obtenida después de todo este proceso de la digestión anaerobia y la separación de fases es la que se va a utilizar como materia prima en el posterior proceso de extracción de fósforo y pirolisis, estudiados en el presente trabajo. Este purín codigerido llega a las instalaciones del GPT con un 65% de humedad aproximadamente, donde se seca en una estufa a 105 °C hasta que se consigue una humedad de aproximadamente un 13%.

2.1.2 Caracterización de la materia prima

Para caracterizar la materia prima se han realizado en el GPT del I3A los siguientes análisis: análisis elemental inmediato, granulometría, poder calorífico superior (PCS), pH, conductividad eléctrica (CE), y metales contenidos. A continuación se muestran los resultados de los análisis anteriores (en todos los resultados se muestra el valor promedio \pm desviación estándar).

En la Tabla 2 se muestra el análisis elemental de la materia prima.

% en masa	
% N	1,1 \pm 0,3
% C	40,9 \pm 0,5
% H	4,8 \pm 0,1
% S	0,4 \pm 0,1
% O^a	33,8

^aEl %O ha sido calculado con la siguiente ecuación $\%O = 100 - \%N - \%C - \%H - \%S - \%Cenizas$

En la Tabla 3 se muestra el análisis inmediato obtenido para el purín utilizado, así como las normas utilizadas para determinar cada propiedad.

Propiedad	Norma	Resultado
Humedad (%)	ASTM D1762 – 84 [30]	13,3 \pm 0,2
Volátiles (%)	UNE 32 – 019: 1984	77 \pm 2
Cenizas (%)	ASTM D1762 – 84 [30]	23 \pm 2

Posteriormente, en la Tabla 4 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la materia prima.

**Tabla 4. Distribución tamaño de partícula purín
(según la norma ASTM D2862 – 10) [31].**

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

Como se observa en la Tabla 4, tras el secado térmico, la mayor parte del purín presenta un tamaño de partícula entre 500 – 5000 μm .

A continuación, en la Tabla 5, se tienen los valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y poder calorífico superior (PCS) obtenidos para la materia prima. El pH y la CE se han determinado de acuerdo al procedimiento indicado por Rajkovich y cols. [32].

Tabla 5. pH, CE, y PCS.

Propiedad	Resultado
pH	8,3 \pm 0,1
CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2193 \pm 34
PCS ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	13,2

Por último se ha realizado el análisis de una serie de metales presentes en el purín utilizado como materia prima. La determinación de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti, Mn, P, As, Cd, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se, Cr, Co, V, Zn y Ba en la muestra de purín se ha llevado a cabo por Espectrometría de Emisión Atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Este ensayo ha sido realizado por el Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza. Los resultados obtenidos que aparecen en la

Tabla 6 están expresados en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de purín en base húmeda.

Tabla 6. Análisis de metales en purín.

MUESTRA	Al (mg·g ⁻¹)	Ba (mg·g ⁻¹)	Ca (mg·g ⁻¹)	Cr (mg·g ⁻¹)	Fe (mg·g ⁻¹)	K (mg·g ⁻¹)
MCD ^a				0,065		
Purín	8,078	0,021	49,50	<MCD	7,013	7,711

MUESTRA	Mg (mg·g ⁻¹)	Mn (mg·g ⁻¹)	Na (mg·g ⁻¹)	Ti (mg·g ⁻¹)	V (mg·g ⁻¹)	As (mg·g ⁻¹)
MCD ^a				0,023	0,043	0,115
Purín	7,220	0,263	4,316	<MCD	<MCD	<MCD

MUESTRA	Cd (mg·g ⁻¹)	Co (mg·g ⁻¹)	Cu (mg·g ⁻¹)	Mo (mg·g ⁻¹)	Ni (mg·g ⁻¹)	P (mg·g ⁻¹)
MCD ^a	0,037	0,038		1,397	0,030	
Purín	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	13,53

MUESTRA	Pb (mg·g ⁻¹)	Se (mg·g ⁻¹)	Si (mg·g ⁻¹)	Zn (mg·g ⁻¹)	Hg (mg·g ⁻¹)
MCD ^a	0,123	0,057			0,117
Purín	<MCD	<MCD	0,348	0,291	<MCD

^aMCD: Límite mínimo de detección del equipo (expresado en mg·g⁻¹ de muestra).

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

2.2 EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN DE FÓSFORO-ACTIVACIÓN

En este apartado se describe la instalación utilizada para la extracción del fosforo-activación del sólido y los equipos necesarios, y se detalla el procedimiento experimental seguido. Se detalla también la caracterización realizada a los productos. Y como último punto de este apartado se explica la planificación experimental para llevar a cabo los experimentos de extracción-activación.

2.2.1 Sistema experimental

La Figura 2 muestra un esquema del sistema experimental empleado para la etapa de extracción del fósforo-activación del sólido.

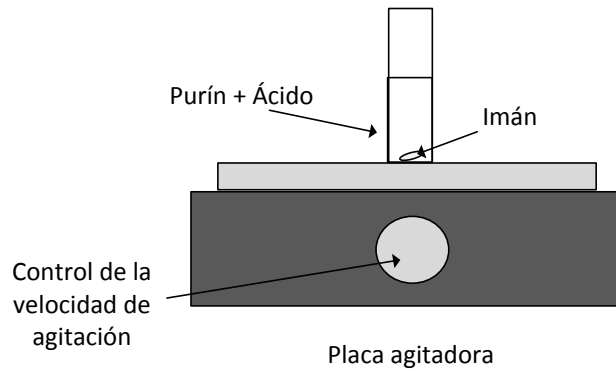


Figura 2 .Esquema sistema experimental para la extracción de fósforo-activación del sólido.

El sistema empleado se compone de una placa de agitación magnética, sobre la que se coloca un tubo de vidrio (apto para centrifuga) dónde se mezcla el purín con el ácido.

2.2.2 Procedimiento experimental

Para la realización de la etapa de extracción del fósforo- activación del sólido se llevan a cabo los siguientes pasos.

Se muele el purín en un molino de bolas y se tamiza para tener un tamaño de partícula entre 250-500 μm , y se pesan 3 g de purín en el tubo de vidrio apto para centrifuga. Posteriormente se añade la cantidad de ácido sulfúrico $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ correspondiente a la relación líquido:sólido (L:S) establecida.

Para que la extracción del fósforo- activación del sólido esté favorecida se agita la mezcla, durante el tiempo establecido, y una vez transcurrido dicho tiempo se centrifuga la muestra (30 min a 4500 rpm) para separar el sólido del líquido (sobrenadante). Finalmente se guarda el sobrenadante para caracterizarlo, mientras que el sólido activado se seca en la mufla durante 24 h a $108 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se guarda en un desecador para su posterior pirólisis.

2.2.3 Caracterización de productos

En este apartado se detallan los análisis realizados a los productos procedentes de la extracción del fósforo- activación de sólido con ácido. En concreto, se realiza la determinación del P contenido en el sobrenadante y el análisis elemental del sólido impregnado.

2.2.3.1 Determinación del P contenido en el sobrenadante de extracción.

Para realizar la determinación del P contenido en el sobrenadante se utiliza un fotómetro PF-12 Macherey- Nagel. Se usa el test *VISOCOLOR*® ECO Phosphate con un rango de medida de 0,2-5 mg·dm⁻³ PO₄-P y cuyo funcionamiento se basa en la formación del complejo azul de molibdeno. La precisión del equipo es de ±0,1 mg·dm⁻³ PO₄-P. Esta precisión es la causa principal del error cometido en la medida de P en muestras cuya concentración de P sea inferior a 1 mg·dm⁻³.

Para calcular el porcentaje de P extraído del purín se utiliza la Ecuación 1.

$$P_{\text{extraído}} (\%) = \frac{P_{\text{sobrenadante}}}{P_{\text{purín}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- › P_{extraído}: Cantidad de P extraído del purín (%).
- › P_{sobrenadante}: Cantidad de P que hay en el sobrenadante (g).
- › P_{purín}: Cantidad de P que hay en el purín (g).

2.2.3.2 Análisis elemental.

Se realiza el análisis elemental del sólido obtenido tras la extracción-activación para conocer, fundamentalmente, la cantidad de azufre de las muestras de purín impregnadas, tras los experimentos de extracción del fósforo- activación del sólido.

2.2.3.3 Contenido en humedad y en cenizas

Se ha determinado el contenido en humedad y en cenizas de los sólidos obtenidos tras la extracción-activación, según las normas indicadas en la Tabla 3.

2.2.4 Planificación experimental

En este apartado se detalla el método seguido para realizar la planificación de experimentos de extracción del fósforo-activación del sólido.

Para realizar la planificación experimental se utiliza un diseño de experimentos factorial, para realizar el mínimo número de experimentos con los que pueden explicarse los efectos de los factores estudiados. Para la extracción-activación ácida los factores estudiados son el tiempo de extracción y la relación L:S. Estos dos factores pueden variar en dos niveles, de esta manera serán necesarios 2^2 experimentos para poder lograr todas las combinaciones de estos parámetros; estos ensayos se pueden representar geoméricamente con un cuadrado [33]. Además se realizan experimentos en el punto central. De esta forma se pueden explicar el efecto de los factores individualmente y de las interacciones entre ellos. Este diseño de experimentos se puede representar geoméricamente con la

Figura 3 en la que el valor de los parámetros se representa con una + y – según sean el mayor o menor valor respectivamente. Se realizan dos réplicas en los extremos y tres réplicas en el punto central. Por tanto el número total de experimentos de extracciones-activación ácida realizados es de 11 (8 vértices y 3 punto central). Los resultados obtenidos se analizan mediante análisis de varianza con un nivel de confianza del 90%.

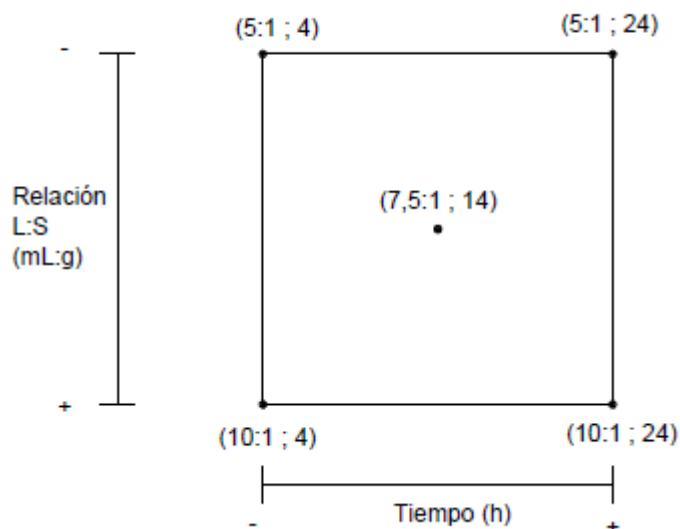


Figura 3. Distribución geométrica de los experimentos de extracción-activación ácida.

Los niveles de los factores se suelen denominar como alto y bajo, y en la Tabla 7 se indican los valores de los dos niveles de cada factor.

Tabla 7. Factores y niveles del diseño de experimentos de extracción de fósforo – activación del sólido.

Factores	Niveles		
	Bajo	Central	Alto
(A) Tiempo de extracción (h)	4	14	24
(B) Relación L: S (mL·g ⁻¹)	5	7,5	10

Se realizan por tanto los siguientes experimentos (Tabla 8):

Tabla 8. Experimentos de extracción del fósforo-activación del sólido realizados.

Nº de experimento	Relación L:S (mL·g ⁻¹)	Tiempo de extracción (h)
1	5:1	24
2	5:1	24
3	5:1	4

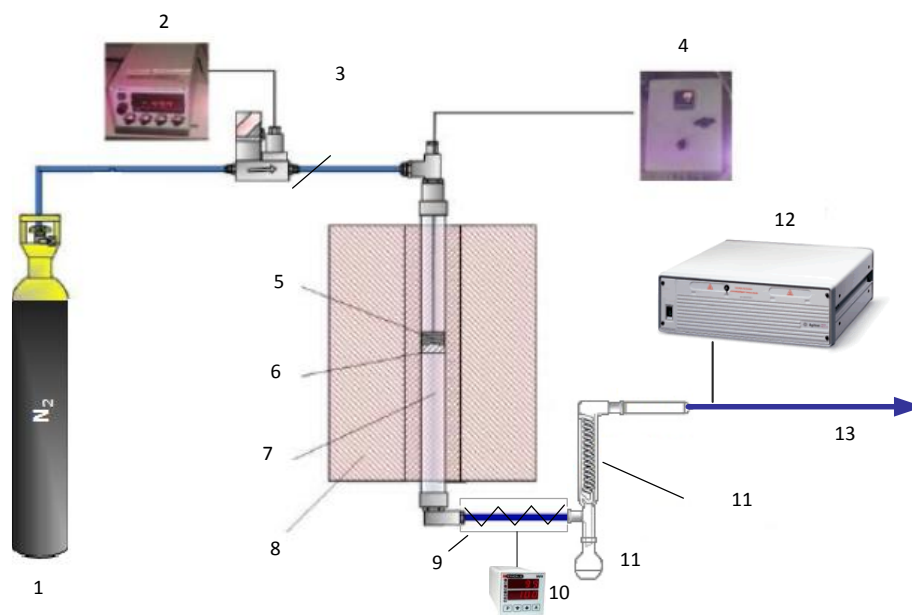
4	5:1	4
5	10:1	24
6	10:1	24
7	10:1	4
8	10:1	4
9	7,5:1	14
10	7,5:1	14
11	7,5:1	14

2.3 EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS

En este apartado se explican tanto el sistema experimental como el procedimiento seguido para la realización de los experimentos de pirólisis y la caracterización de los productos obtenidos. También se muestra la planificación experimental.

2.3.1 Sistema experimental.

En la Figura 4 se muestra un esquema de la planta utilizada para los experimentos de pirólisis, que consta de un reactor de lecho fijo con un sistema de condensación en serie.



- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Nitrógeno comprimido | 8. Horno |
| 2. Control de caudal de nitrógeno | 9. Lana de vidrio y resistencia flexible |
| 3. Medidor de flujo másico de caudal | 10. Control de temperatura |
| 4. Control de temperatura | 11. Sistema de condensación |
| 5. Lecho | 12. Cromatógrafo de gases |
| 6. Lana de vidrio | 13. Salida del gas |
| 7. Reactor de lecho fijo | |

Figura 4. Esquema de la planta de pirólisis.

A continuación se realiza una breve explicación de las partes más importantes de la instalación.

a) Gas inerte

Para crear una atmósfera inerte en el interior del reactor se introduce un caudal de nitrógeno por la parte superior del reactor. El caudal introducido se regula con un controlador de flujo másico, calibrado previamente para este gas. En este caso se ha utilizado un caudal de $50 \text{ cm}^3 \text{ N} \cdot \text{min}^{-1}$.

b) Horno

El horno utilizado es un horno tubular cerámico. El control de la temperatura en el interior de reactor se realiza con la medida de temperatura con un termopar y un controlador de temperatura tipo Proporcional Integral Derivativo (PID).

c) Reactor de lecho fijo.

El reactor empleado es un tubo de cuarzo el cual tiene un soporte de lana de vidrio para evitar el arrastre del lecho. En él se carga aproximadamente 1,5 g de sólido, para evitar perfiles de temperaturas, comprobados previamente con el reactor en vacío.

A la salida del reactor, y con objeto de dirigir los gases hacia el sistema de condensación se coloca una unión metálica que tiene que ser calentada para que los vapores no condensen en esa zona. Para mantener la temperatura de la unión metálica es necesario controlarla para ello se coloca una resistencia flexible, un termopar y un controlador de temperatura tipo PID, además se aísla la zona con lana de vidrio para evitar el enfriamiento.

d) Sistema de condensación de vapores.

El sistema de condensación de vapores está formado por un condensador tipo serpentín y un balón de condensación donde se recogen los condensados. El líquido refrigerante utilizado es agua glicolada a 0°C, para que los vapores condensables generados en la pirólisis condensen.

A continuación del sistema de condensación hay un filtro de algodón para evitar que pasen partículas sólidas o gotas de condensados al micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC).

e) Cromatógrafo de gases.

A continuación del sistema de condensación y después del filtro de algodón se coloca un Micro-GC, modelo (Agilent 3000A) que consta de dos columnas independientes, una de tipo plot U y otra de tipo tamiz molecular, y de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Como gases portadores se utilizan helio y argón para cada columna, respectivamente. Este Micro-GC permite determinar en continuo la composición de los gases no condensables que se generan durante la pirólisis. Previamente se calibra el cromatógrafo con una botella de gases patrón con una composición determinada de CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, H₂, H₂S y N₂.

f) Salida de gases

La salida de gases del cromatógrafo hacia el exterior se hace pasar por un borboteador para evitar que entre aire hacia la instalación experimental, dado el pequeño flujo de gas que circula, y se lleva a la campana de extracción.

2.3.2 Procedimiento experimental.

En este punto se especifican los pasos seguidos para la realización de un experimento completo de pirólisis.

En primer lugar es necesario poner una pequeña capa de lana de vidrio en el reactor, para conseguir que el lecho sólido sea fijo y no sea arrastrado por los gases. Se cargan 1,5 g de sólido, para evitar los perfiles de temperatura, y se pesa el conjunto del reactor con lana de vidrio y el sólido. Después se coloca el reactor en el interior del horno.

Se coloca el termopar de control de temperatura del reactor y la unión metálica inferior. También se coloca la resistencia flexible y el termopar de control de temperatura en contacto con la unión metálica, y se aísla bien con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor en esa zona.

Por la parte superior del reactor en la unión metálica donde se sujetan se une el tubo de entrada de nitrógeno que está conectada con el controlador de caudal de nitrógeno, y se hace pasar a través del reactor un caudal de 50 cm³N·min⁻¹.

Por último se une el sistema de condensación y el filtro de algodón, pesados previamente, y las gomas del sistema de refrigeración. Y se enciende tanto el sistema de refrigeración como la bomba de impulsión del refrigerante.

Antes de comenzar el experimento, se calibra el micro-GC con el gas patrón y se comprueba que no haya fugas de gas en el sistema, con ayuda de un burbujímetro.

Se enciende tanto el controlador de temperatura del horno que calienta el reactor como el de la resistencia flexible y se fijan las temperaturas deseadas en cada caso. Cuando la temperatura alcanzada en el interior del reactor es de 100 °C se inician el análisis de datos con el cromatógrafo.

El reactor se mantiene durante 60 minutos una vez alcanzada la temperatura fijada para la pirólisis (550 °C, 700 °C o 850 °C). Pasado este tiempo, se deja pasar el caudal de nitrógeno durante 10 minutos más, para arrastrar los gases y vapores que puedan quedar en la instalación. Después, se cierra el flujo de nitrógeno, se apaga la bomba del agua refrigerante, y los controladores de temperatura para que se enfríe el sistema y se finaliza el análisis del cromatógrafo.

Finalmente es necesario pesar el reactor en frío, y el sistema de condensación. El sistema de condensación presenta dificultades a la hora de ser pesado ya que, dada la poca cantidad de líquido que se genera durante los experimentos, es necesario secar perfectamente el líquido refrigerante que pueda quedar en el serpentín, para lo cual se realiza un arrastre del líquido refrigerante con acetona y posteriormente con aire comprimido.

Una vez pesados los diferentes elementos, se guarda el sólido, denominado con el término anglosajón *char*, para su posterior caracterización.

2.3.3 Caracterización de productos

En este apartado se presentan las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades de los productos obtenidos en los experimentos de pirolisis. En concreto, los rendimientos a productos (sólido, gaseoso y líquido), el área superficial BET y el número de yodo del *char*, y el rendimiento a dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

2.3.3.1 Rendimiento a productos.

El rendimiento a *char* es una de las variables estudiadas de mayor interés, dado que uno de los objetivos del presente TFG es la producción de sólidos adsorbentes.

El rendimiento a *char* se determina con la diferencia de peso del reactor de cuarzo antes y después del experimento de pirólisis y para calcularlo se utiliza la Ecuación 2.

$$\eta_{\text{char}} (\%) = \frac{m_{\text{Char}}}{m_{\text{Purín}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

- › η_{char} : rendimiento a *char* calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).
- › $m_{\text{Purín}}$: masa de purín en el reactor antes de pirólisis (g).
- › m_{Char} : masa de producto sólido de pirólisis en el reactor (g).

El rendimiento a productos gaseosos se determina a partir del tratamiento de datos de composición proporcionados por el micro-GC, determinando los caudales de los gases producidos a partir del caudal de nitrógeno.

Para calcular el rendimiento a productos gaseosos se determina la siguiente Ecuación 3.

$$\eta_{\text{gas}} (\%) = \frac{m_{\text{Gas}}}{m_{\text{Purín}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- › η_{gas} : rendimiento a gas calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).
- › m_{Gas} : masa de productos gaseosos de pirólisis determinada por Micro-GC (g).
- › $m_{\text{Purín}}$: masa de purín introducida en el reactor (g).

Debido a las complicaciones mencionadas anteriormente para determinar la cantidad de líquido que se genera durante la pirólisis, el rendimiento a producto líquido se calcula por diferencia (Ecuación 4).

$$\eta_{\text{líquido}} (\%) = 100 - \eta_{\text{gas}} (\%) - \eta_{\text{sólido}} (\%) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

- › $\eta_{\text{líquido}}$: rendimiento a líquido calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).
- › η_{gas} : rendimiento a gas calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).

- › η_{char} : rendimiento a *char* calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).

2.3.3.2 Caracterización del char.

- Superficie específica BET.

Para determinar la superficie específica se utiliza el método BET, realizados por la Universidad de Alicante, cuyo fundamento es la adsorción física de un gas en la superficie del sólido. Está adsorción es debida a fuerzas relativamente débiles entre las moléculas del gas y la superficie del sólido, fuerzas de Van der Waals. Este método supone determinación de la cantidad de gas adsorptivo necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato [34]. A partir de la siguiente isoterma se determina el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido, según la Ecuación 5 [35]. El gas utilizado es nitrógeno, y a temperatura constante de 77 K.

$$\frac{P_A}{v \cdot (P_{A_0} - P_A)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot P_A}{c \cdot v_m \cdot P_{A_0}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

- › v : volumen del gas adsorbido ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, condiciones estándar).
- › v_m : volumen de gas adsorbido para cubrir completamente una monocapa ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).
- › c : constante BET, depende de la afinidad de la superficie.
- › P_A : presión del gas adsorbido (mmHg).
- › P_{A_0} : presión de saturación del gas adsorbido (mmHg).

Una vez determinado el volumen de gas adsorbido se determina la superficie del sólido con la Ecuación 6.

$$S_{\text{BET}} = \frac{v_m \cdot N_0}{v} \cdot \alpha \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

- › S_{BET} : área superficial por gramo de sólido ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
- › v_m : volumen de gas adsorbido para cubrir completamente una monocapa ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

- › v : volumen del gas adsorbido ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, condiciones estándar).
- › N_0 : número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas $\cdot \text{mol}^{-1}$).
- › α : área ocupada por una molécula ($\text{m}^2 \cdot \text{Molécula}^{-1}$).

- Número de yodo

El número de yodo es uno de los valores más ampliamente reconocidos para caracterizar sólidos adsorbentes. Este método es un indicador relativo de la porosidad, y se usa para determinar el nivel de actividad del sólido mediante la adsorción de yodo de una disolución acuosa [36]. Se toma una muestra de *char* y se pone en contacto con la disolución acuosa de yodo, se filtra la disolución y con la diferencia de yodo presente en ella se determina la cantidad de yodo adsorbido en la superficie del sólido adsorbente. El método seguido se encuentra más detallado en el Anexo II. El valor del número de yodo puede prever la efectividad cuando las moléculas a adsorber son muy pequeñas. Se expresa como miligramos de yodo adsorbido por gramo de sólido [37].

Se utiliza la Ecuación 7 para la determinación del número de yodo:

$$N_Y = \frac{V_Y \cdot (V_B - V_M) \cdot C_Y \cdot PM_Y}{V_B \cdot m_s} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

- › N_Y : número de yodo ($\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{char}$).
- › V_Y : volumen de disolución de yodo añadido (mL).
- › V_B : volumen de disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para la valoración de 10 mL de disolución de yodo (mL).
- › V_M : volumen de disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para la valoración de 10 mL de disolución filtrada (mL).
- › m_s : masa de *char* empleada (g)
- › PM_Y : peso molecular de yodo ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- › C_Y : concentración de la disolución de yodo (N).

- Tamaño de poro

Los poros de un sólido pueden ser microporosos ($<20 \text{ \AA}$), mesoporosos ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) o macroporosos ($>500 \text{ \AA}$). En este TFG se determina la distribución de tamaños de poro del *char* a partir del método BJH

(Barrett, Joyner y Halenda), que es uno de los métodos más ampliamente aceptados y utilizados. Este método es un método de adsorción – desorción de un gas, normalmente nitrógeno, en la superficie del sólido. Se basa en el hecho de que el gas condensa a líquido en poros estrechos a presiones menores que la presión de vapor saturado del adsorbato. Generalmente se usa la isoterma de desorción para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. Se usa la ecuación de Kelvin (Ecuación 8) para relacionar el tamaño de poro con la presión a la cual tiene lugar la condensación capilar del gas en él [35].

$$\ln \left(\frac{P_A}{P_{A0}} \right) = \frac{-2 \cdot \delta \cdot V_1 \cdot \cos \theta}{R_g \cdot T \cdot r_p} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

- › P_A : Presión de equilibrio ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)
- › P_{A0} : Presión de vapor sobre una superficie plana a la misma temperatura ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)
- › r_p : Radio medio de curvatura del menisco del líquido (Å).
- › V_1 : Volumen molar del líquido adsorbido ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).
- › δ : Tensión superficial del líquido adsorbido ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$).
- › θ : Ángulo de contacto entre el sólido y la fase condensada (grados).
- › T : Temperatura (K).
- › R_g : Constante de los gases ideales ($\text{Pa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Este método no es apropiado para tamaños de poro microporosos. El intervalo de aplicación de este método es para tamaños de poros entre 5 Å a 2000 Å [35].

2.3.4 Planificación experimental

En este apartado se detalla el método seguido para realizar la planificación de experimentos de pirólisis.

Se usa también un diseño factorial en el que se analizan tres factores con dos niveles cada uno, por tanto se trata de un diseño 2^3 . Se realizan los experimentos de todas las combinaciones de los niveles de los tres factores, además se realizan tres experimentos en el punto central con el fin de evaluar el error

experimental y la linealidad del efecto de los tres factores. Los factores estudiados son el tiempo de extracción y la relación L:S, procedentes de los experimentos de extracción del fósforo- activación del sólido, y se añade un nuevo factor que es la temperatura de pirólisis. El análisis de los resultados obtenidos en esta parte se realiza mediante análisis de varianza con un nivel de confianza del 90%. En la Tabla 9 están recogidos los factores y los valores de los niveles.

Tabla 9. Relación entre factores y niveles de los experimentos de pirólisis.

Factores	Niveles		
	Bajo	Central	Alto
(A) Tiempo de extracción (h)	4	14	24
(B) Relación L: S (mL·g⁻¹)	5	7,5	10
(C) Temperatura de pirólisis (°C)	550	700	850

Este diseño de experimentos se puede representar geoméricamente como un cubo según la Figura 5.

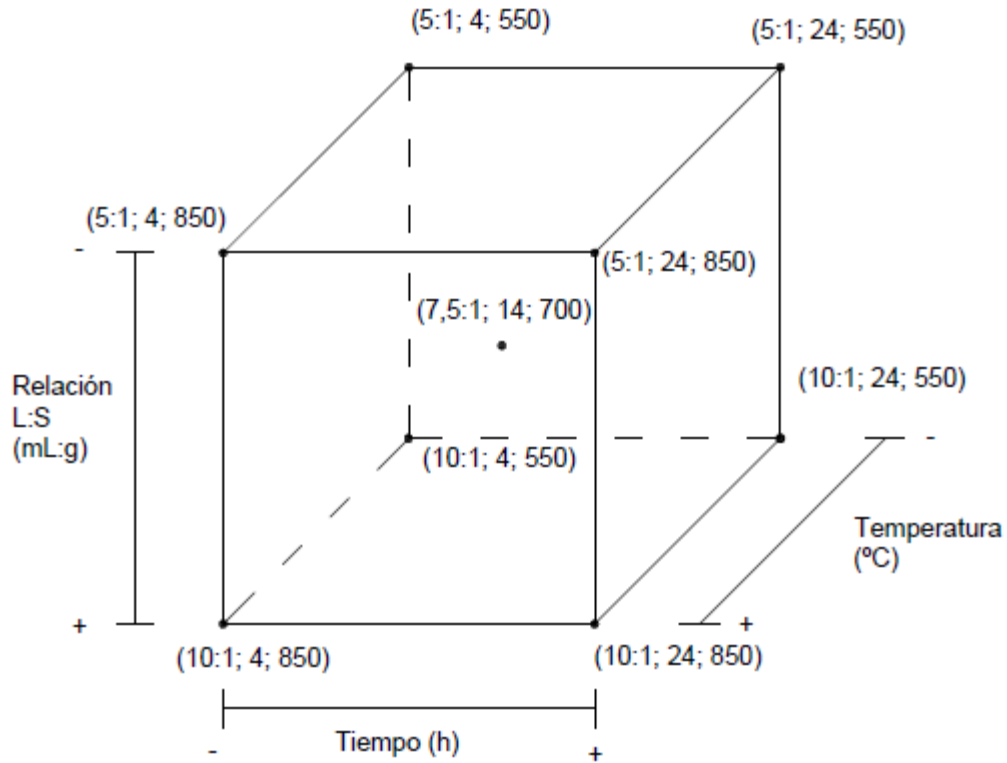


Figura 5. Modelo geométrico de los experimentos de pirólisis.

Además se han realizado tres experimentos más de pirólisis a las diferentes temperaturas, pero tomando como materia prima purín sin impregnar, con el objetivo de comparar como afecta la activación ácida a los productos de pirólisis. En este caso el análisis de resultados se lleva a cabo mediante análisis de varianza unifactorial, también con un nivel de confianza del 90%. Cuando hay diferencias significativas en el tratamiento de datos se aplica un test de rangos múltiples, en concreto el test de la Mínima Diferencia Significativa (LSD, por su denominación en inglés *Least Significant Difference*). Por tanto, se realizan los experimentos de pirólisis indicados en la Tabla 10.

Tabla 10. Experimentos de pirólisis llevados a cabo.

Nº de experimento	Relación L:S (mL·g⁻¹)	Tiempo de extracción (h)	Temperatura de pirólisis (°C)
1	5:1	24	550
2	5:1	24	850
3	5:1	4	550
4	5:1	4	850
5	10:1	24	550
6	10:1	24	850
7	10:1	4	550
8	10:1	4	850
9	7,5:1	14	700
10	7,5:1	14	700
11	7,5:1	14	700
12	-	-	550
13	-	-	700
14	-	-	850

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tanto en los experimentos de extracción-activación como en los de pirólisis. Los resultados del diseño factorial se representan mediante los modelos obtenidos del análisis estadístico de los resultados experimentales.

3.1 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN - ACTIVACIÓN

En este apartado se recogen los resultados obtenidos en los experimentos de extracción-activación con ácido y se estudia la influencia de los factores seleccionados sobre las variables respuesta, en concreto sobre el porcentaje de P extraído y también sobre el contenido en cenizas y en azufre de los sólidos impregnados. En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para estas tres variables respuesta.

Tabla 11. Resultados obtenidos en los experimentos de extracción-activación.

Experimento	P _{extraído} (%)	S (%) ^a	Cenizas (%) ^b	Humedad (%)
5:1 4h	34,3	21	10	8
5:1 4h	33,6	23	12	18
5:1 24h	61,7	21	14	26
5:1 24h	59,9	22	11	21
7,5:1 14h	68,5	21	11	22
7,5:1 14h	70,3	20	9	12
7,5:1 14h	69,4	22	14	25
10:1 4h	38,6	21	10	7
10:1 4h	38,9	22	9	29
10:1 24h	68,0	22	10	28
10:1 24h	66,7	21	10	24
Media^c	69	21	11	20
Desviación estándar^c	0,7	0,8	2	6
Coefficiente de variabilidad (%)^c	1,4	3,8	18	30

^aEl S (%) se expresa en base seca y libre de cenizas. ^bEl contenido en cenizas (%) se expresa en base seca. ^cCalculado para las condiciones del punto central.

3.1.1 Porcentaje de fósforo extraído

En todos los experimentos de extracción de fósforo se ha empleado una carga de ácido (en términos de kg de ácido por kg de P presente en el purín) superior a la carga estequiometría teórica. Esta carga teórica está en torno a 12,5 kg de ácido por cada kg de P presente en el purín, mientras que en los experimentos se han empleado cargas de ácido entre 110-220 kg de ácido por cada kg de P presente en el purín, es decir, cargas entre 8 y 18 veces la carga teórica.

El porcentaje de P extraído varía entre 33,6% y 70,3%. El análisis estadístico muestra que los dos factores estudiados (tiempo de extracción y la relación L:S) influyen en el porcentaje de P extraído, siendo el factor más influyente el tiempo de extracción. Como se muestra en la Figura 6, se puede decir con un nivel de confianza del 90% que cuándo aumenta la relación L:S, aumenta el porcentaje de P extraído,

independientemente del tiempo de extracción. También se observa que el porcentaje de P extraído aumenta cuando aumenta el tiempo de extracción, para cualquiera de las relaciones L:S empleadas. Cuando se aumenta la relación L:S, se favorece la transferencia de materia, además de aumentar la carga de ácido. La curvatura del modelo es significativa. Como el diseño factorial que se ha empleado en este TFG permite ajustar los datos únicamente a modelos lineales, no se puede conocer qué factor está causando la curvatura, pero habrá unas condiciones a partir de las cuales el P extraído se mantenga constante.

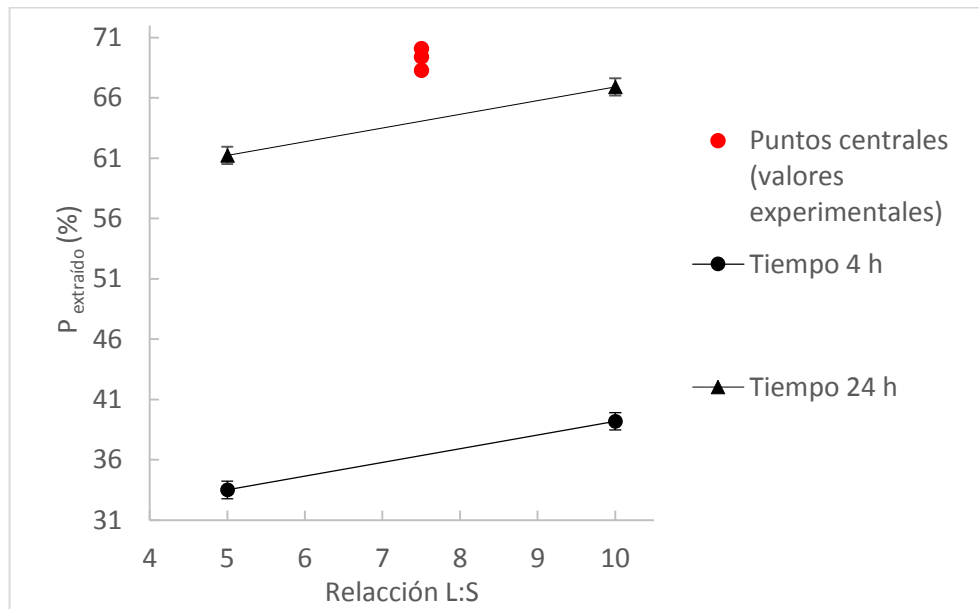


Figura 6. $P_{\text{extraído}}$ en función de la relación L:S para diferentes tiempos de impregnación.

En otras investigaciones sobre extracción de P a partir de purines de cerdo, consiguen extraer, en forma de ortofosfato, entre el 60-70% y prácticamente el 100% del P presente en *char* de pirólisis y en las cenizas de combustión de *char*, respectivamente, empleando una carga de ácido cercana a la estequiométrica en ambos casos [5]. Kaikake y cols. estudiaron la extracción de P de cenizas de combustión de gallinaza, consiguiendo extraer en medio ácido (a pH 4) el 84% del P presente, con una relación líquido:sólido 10:1 y un tiempo total de proceso de precipitación de 6h [8]. En el estudio llevado a cabo por Szögi y cols., en el que extraen P directamente de purines de cerdo, se ha conseguido extraer entre el 50% y el 90% del P, dependiendo de las condiciones de extracción y del tipo de ácido empleado, con una relación líquido: sólido 25:1 y con un tiempo de extracción de 1h [6]. En el presente TFG el porcentaje de recuperación

de P directamente de la mezcla de purín de vacuno y de gallinaza es generalmente más bajo, a pesar de que se emplean cargas de ácido superiores a la estequiométrica. Por lo tanto, aunque la extracción de P podría verse favorecida al emplear *char* de pirólisis y, sobre todo, cenizas de combustión, la extracción de P directamente del purín permite activar el sólido, para la posterior pirólisis y obtención de materiales adsorbentes.

3.1.2 Análisis elemental de los sólidos impregnados.

Se ha realizado el análisis elemental de las muestras sólidas tras la impregnación para conocer, principalmente, su contenido en azufre y carbono para poder compararlos con el del material de partida, que es de 0,6% (en base seca y libre de cenizas) y de 40,09% respectivamente.

- Contenido en azufre

El análisis de varianza unifactorial muestra que el proceso de extracción-activación del material de partida aumenta el contenido de azufre del sólido, independientemente de la relación L:S y del tiempo de extracción utilizados, como puede observarse en la Figura 7. Esto puede afectar al contenido en azufre de los diferentes productos obtenidos en la posterior pirólisis.

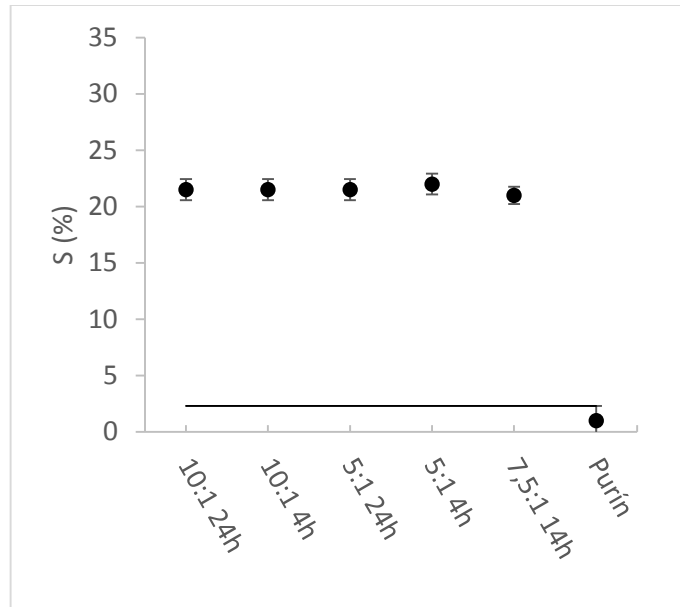


Figura 7. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de extracción-activación sobre el contenido en S del sólido impregnado.

- Contenido en carbono.

El análisis unifactorial realizado al porcentaje de carbono de los sólidos impregnados muestra que al realizar el tratamiento de activación disminuye la cantidad de carbono en el sólido respecto del purín de partida. En la Figura 8 se muestran estos resultados que indican una pérdida de materia orgánica durante la extracción.

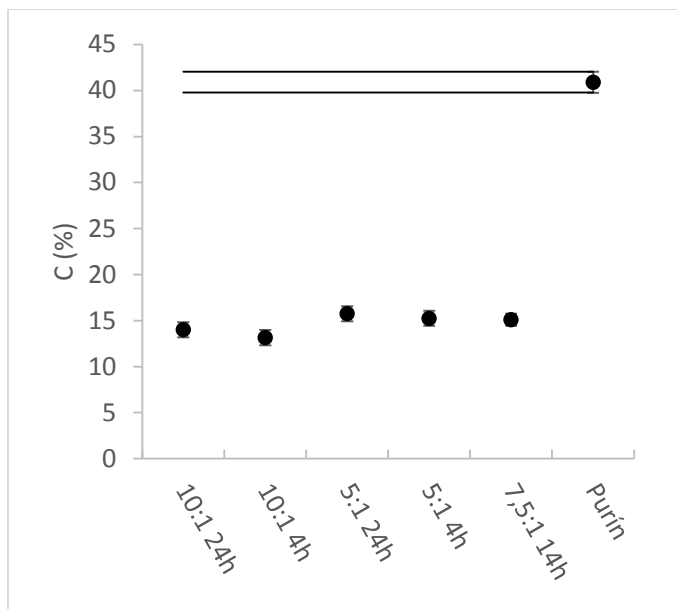


Figura 8. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de extracción-activación sobre el contenido en C del sólido impregnado

3.1.3 Contenido en cenizas de los sólidos impregnados

Se ha determinado el contenido en cenizas de los sólidos impregnados para poder comparar con el contenido de cenizas del material de partida, y comprobar si durante la etapa de extracción-activación tiene lugar una desmineralización del purín. El tratamiento de desmineralización del material puede influir en los productos de pirólisis. La eliminación de minerales puede aumentar el rendimiento a compuestos orgánicos y disminuir el rendimiento a *char*, gas y agua [38]. Un estudio sobre la influencia del tratamiento de la desmineralización y la torrefacción en biomasa para mejorar sus propiedades habla de la pérdida de calidad del *bio-oil* producido mediante pirólisis, debido a la disminución de los grupos acetilos, y a la disminución de la concentración de inorgánicos que catalizan reacciones de craqueo y de deshidratación [39].

El análisis de varianza unifactorial muestra que tras el proceso de extracción-activación, disminuye el contenido en cenizas (en base seca) del sólido, para cualquier relación L:S y cualquier tiempo de extracción (Figura 9).

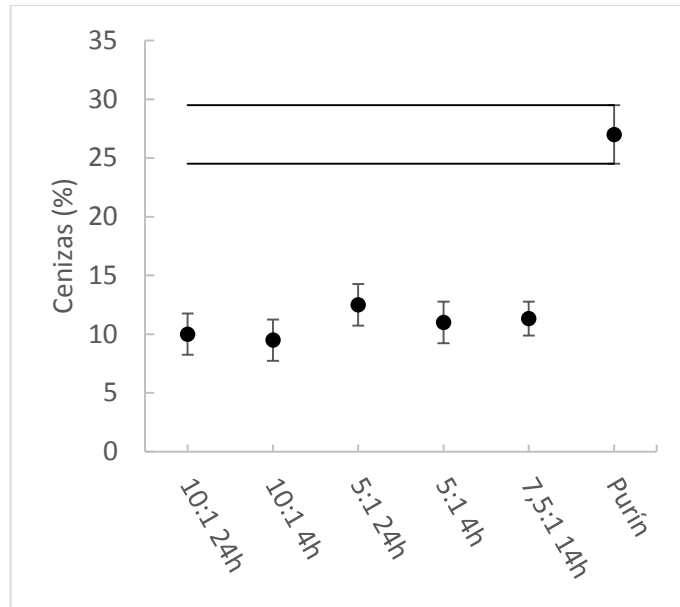


Figura 9. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de extracción-activación sobre el contenido en cenizas (en base seca) del sólido impregnado.

3.2 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS.

En este apartado se recogen los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis y se analiza la influencia de los factores estudiados sobre el rendimiento a *char* (η_{char}), el rendimiento a gas (η_{gas}), el rendimiento a dióxido de carbono (η_{CO_2}), el rendimiento a sulfuro de hidrógeno ($\eta_{\text{H}_2\text{S}}$), el poder calorífico inferior del gas (PCI_{gas}), la superficie específica BET del *char* (S_{BET}), el número de yodo del *char* (N_Y) y el diámetro de poro del *char* (D_p). En la Tabla 12 se recogen todos estos resultados.

Tabla 12. Resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis.

Experimento	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	η_{char} (%)	η_{gas} (%)	N_Y ($mg I_2 \cdot g char$)	D_p (Å)	η_{CO_2} (%)	η_{H_2S} (%)	PCI_{gas} ($MJ \cdot m^{-3} N$) ^a
5:1 4h 550 °C	340	28	21	190	19	17	0,00	3,60
5:1 4h 850 °C	450	17	19	410	38	13	0,02	3,50
5:1 24h 550 °C	360	36	22	280	42	17	0,00	3,80
5:1 24h 850 °C	400	18	35	320	38	25	0,00	4,20
7,5:1 14h 700 °C	310	24	24	280	21	19	0,00	3,60
7,5:1 14h 700 °C	350	27	27	230	19	20	0,00	3,50
7,5:1 14h 700 °C	350	22	28	310	19	21	0,05	3,70
10:1 4h 550 °C	310	29	21	120	21	17	0,04	3,60
10:1 4h 850 °C	440	22	20	310	38	16	0,00	3,60
10:1 24h 550 °C	330	21	20	190	38	16	0,00	3,20
10:1 24h 850 °C	440	23	38	320	38	27	0,00	4,30
550 °C	70	43	23	220	38	18	0,07	4,70
700 °C	200	34	28	270	38	18	0,61	5,10
850 °C	100	43	35	390	38	19	0,11	5,80
Media^b	337	24	26	270	20	20	>0,1	3,6
Desviación estándar^b	19	2	2	33	1	1		0,1
Coficiente de variabilidad (%)^b	6	8	8	12	5	5		3

^aCalculado en base libre de N_2 . ^bCalculado para las condiciones del punto central.

3.2.1 Distribución de productos

- Rendimiento a *char*.

El análisis estadístico del rendimiento a *char* muestra que la temperatura de pirólisis, la interacción entre la relación L:S y el tiempo de extracción, la interacción entre la temperatura de pirólisis y la relación L:S, y la interacción entre los tres factores estudiados afectan a esta variable respuesta. El hecho de que la

interacción entre los factores sea significativa implica que el efecto de un factor sobre el rendimiento a *char* depende del valor de los otros factores.

El rendimiento a *char* en función de la temperatura de pirólisis para diferentes tiempos de extracción se representa en la Figura 10, la Figura 11 y la Figura 12. Cuando el tiempo de extracción es de 4 h el rendimiento a *char* disminuye al aumentar la temperatura (Figura 10). Para tiempos de extracción más largos (14 h o 24 h) esto ocurre solo cuando se emplea una relación L:S de 5:1 (Figura 11 y Figura 12). Estos resultados muestran que hay compuestos orgánicos que cuando el tiempo de extracción y la relación L:S son suficientemente elevadas se descomponen en el proceso de extracción y en el proceso de pirólisis el rendimiento a *char* no se ve afectado por la temperatura. Sin embargo cuando las condiciones de extracción no son tan severas, son necesarias temperaturas de pirólisis más altas para que estos compuestos se descompongan.

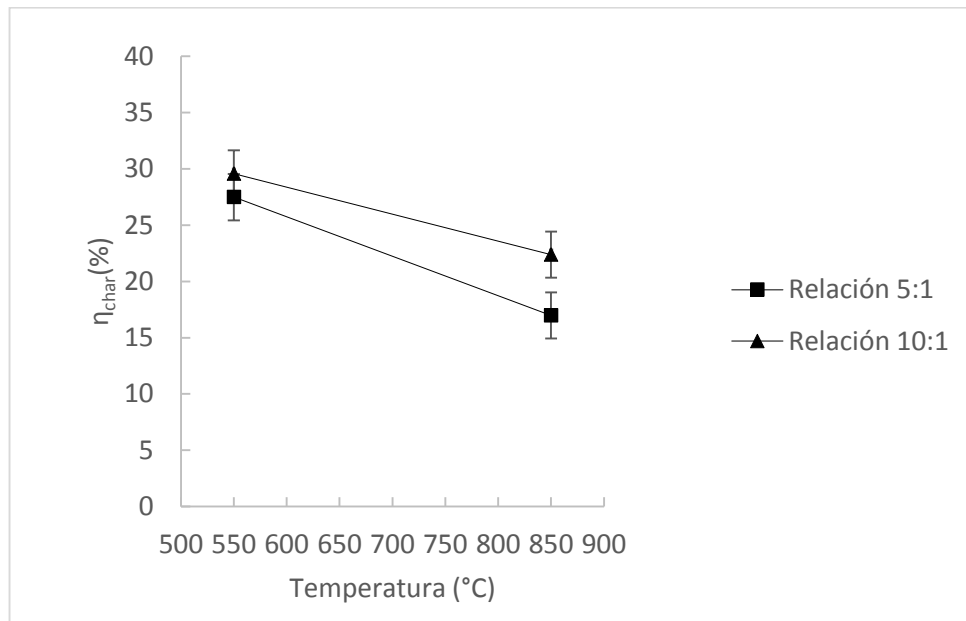


Figura 10. η_{char} en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de extracción de 4 h.

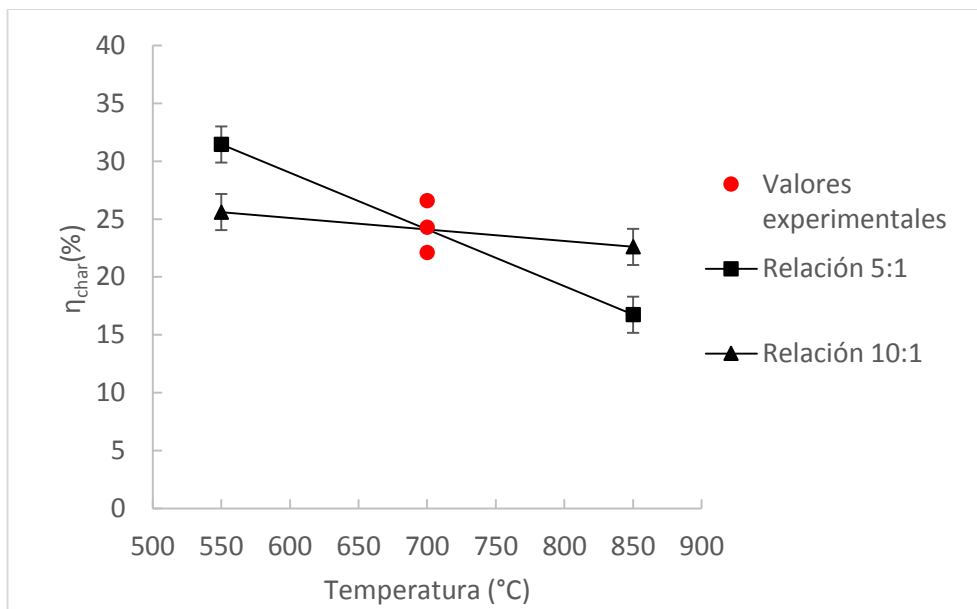


Figura 11. η_{char} en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de extracción de 14 h.

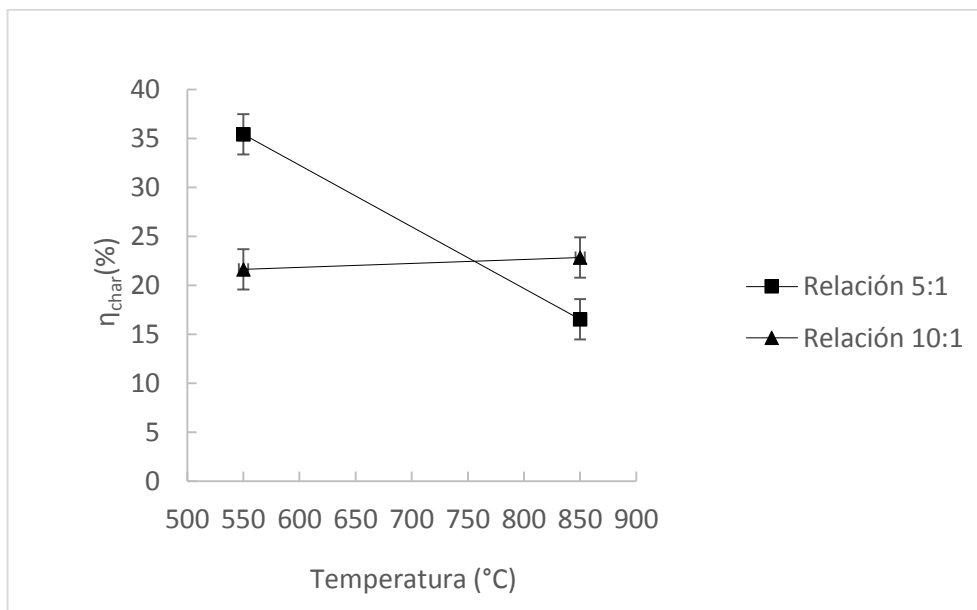


Figura 12. η_{char} en función de la temperatura de pirólisis para un tiempo de extracción de 24 h.

A temperaturas bajas (550 °C) cuándo la relación L:S es la menor (5:1) al aumentar el tiempo de extracción aumenta el rendimiento a *char*, mientras que para la relación L:S de 10:1 disminuye al aumentar el tiempo de extracción. Cuando el tiempo de extracción es largo (24 h) el rendimiento a *char* disminuye al aumentar la relación L:S.(Figura 13). El tratamiento de activación puede tener efectos contrapuestos, por un lado reducción del rendimiento a *char* debido a la desmineralización del sólido y por otro lado el aumento del rendimiento a *char* debido a las reacciones de polimerización por tanto según las condiciones de extracción se pueden favorecer en mayor medida un efecto otro [40].

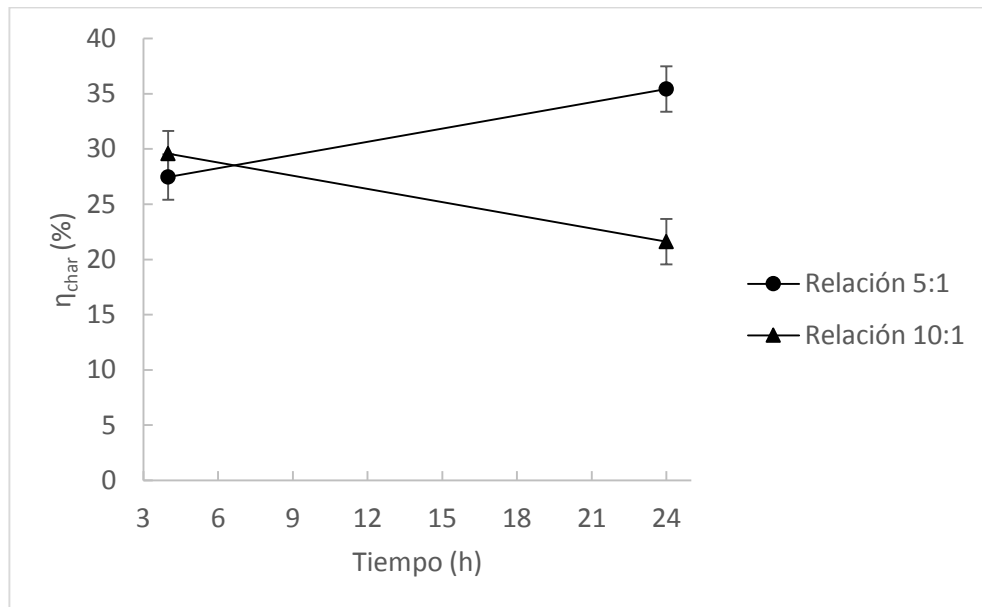


Figura 13. η_{char} en función del tiempo de extracción para la temperatura 550 °C.

A temperaturas de pirólisis altas (850 °C) al aumentar la relación L: S el rendimiento a *char* aumenta, en este caso es posible que se estén favoreciendo reacciones de polimerización aumentando el rendimiento a *char*. A esta temperatura, el tiempo de extracción no tiene efecto sobre el rendimiento a *char*. Esto se puede observar en la Figura 14.

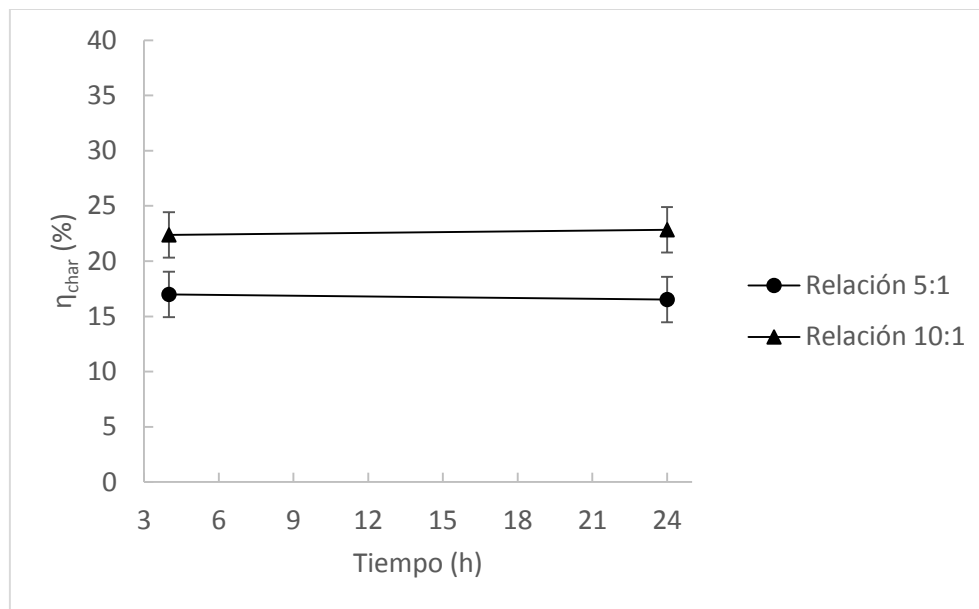


Figura 14. η_{char} en función del tiempo de extracción para la temperatura 850 °C.

Si se compara el rendimiento a *char* obtenido sin y con activación previa de la mezcla de purín de vacuno y gallinaza, en general se observa un descenso del rendimiento a *char* cuándo los sólidos son activados, siendo predominante el efecto de disminución del rendimiento a *char* debido a la desmineralización. En las Figura 15, Figura 16 y Figura 17 se puede observar el efecto de desmineralización. En el caso de la temperatura de pirólisis de 850°C (Figura 17) se puede observar un mayor descenso del rendimiento a *char* que en otras cuando los sólidos han sido activados, lo cual indica que el tratamiento de activación retrasa en cuánto temperaturas la descomposición de algunos compuestos orgánicos.

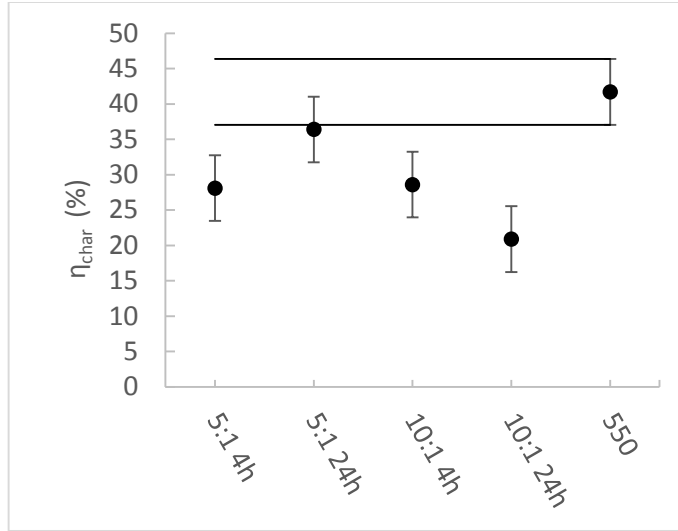


Figura 15. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{char} para una temperatura de pirólisis de 550 °C.

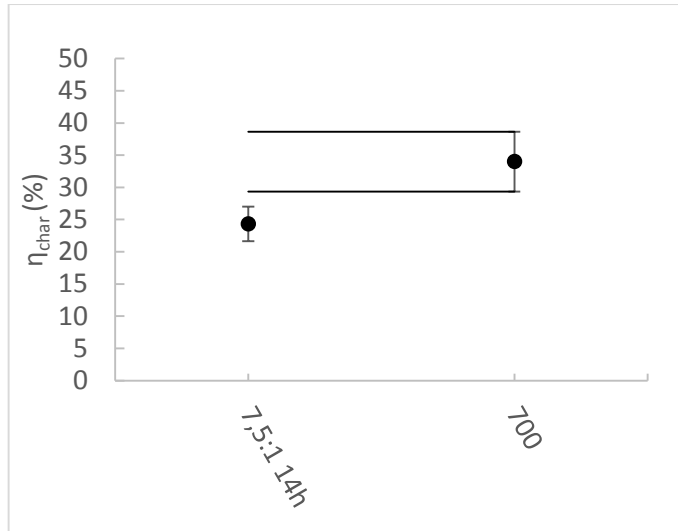


Figura 16. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{char} para una temperatura de pirólisis de 700°C.

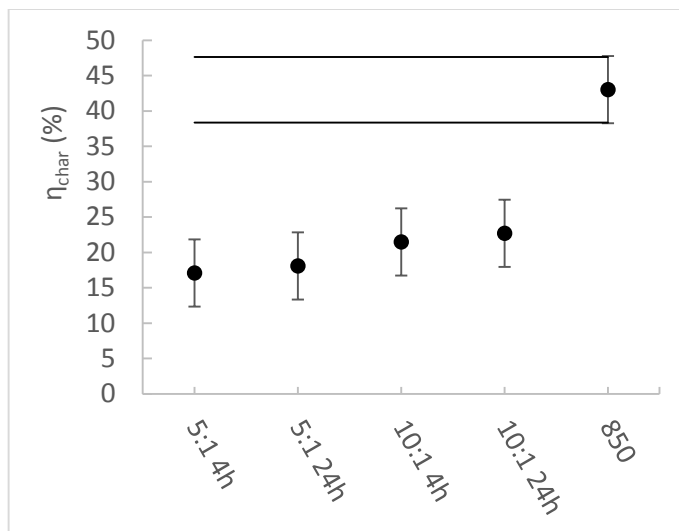


Figura 17. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{char} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.

- Rendimiento a gas

En el caso del rendimiento a gas de pirólisis (valores entre 19 y 38%) se observa que el tiempo de extracción y la temperatura de pirólisis afectan al mismo. La interacción entre estos dos factores es significativa, por lo que el efecto de un factor depende del valor del otro.

Se observa que para cualquier relación L:S el rendimiento a gas aumenta al aumentar la temperatura cuándo el tiempo de extracción es largo (24 h), como se puede ver en la Figura 18. El incremento del rendimiento a gas con la temperatura es debido al craqueo de compuestos pesados durante el proceso de pirólisis a altas temperaturas, que dan lugar a gases no condensables.

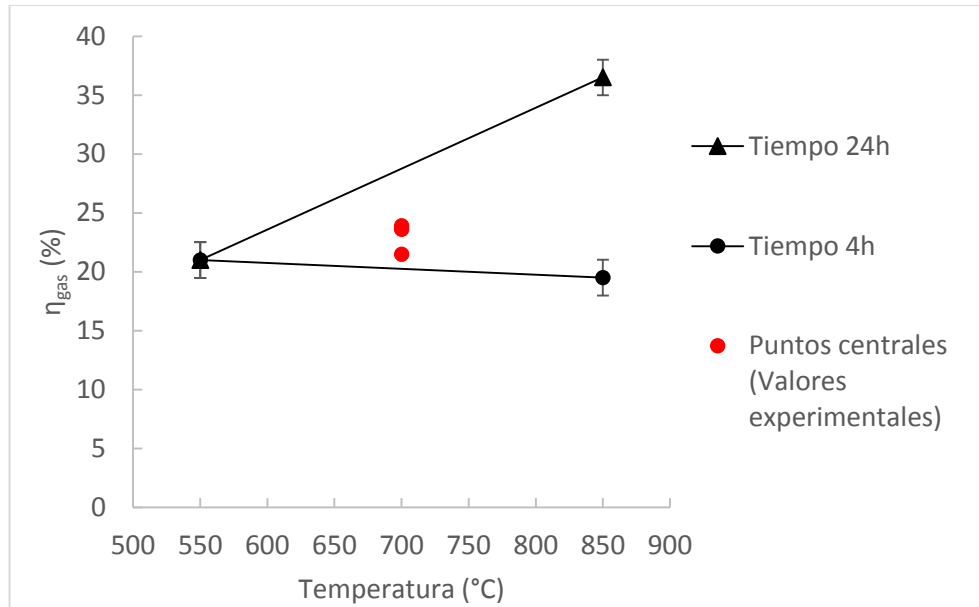


Figura 18. η_{gas} en función de la temperatura de pirólisis.

Se realiza un análisis de varianza unifactorial para ver cómo afecta el tratamiento de activación al rendimiento a gas. Como se puede ver en la Figura 19, únicamente cuándo la temperatura de pirólisis es de 850°C el rendimiento a gas obtenido a partir de purín sin activación es superior al obtenido a partir de sólido activado empleando tiempos de activación largos.

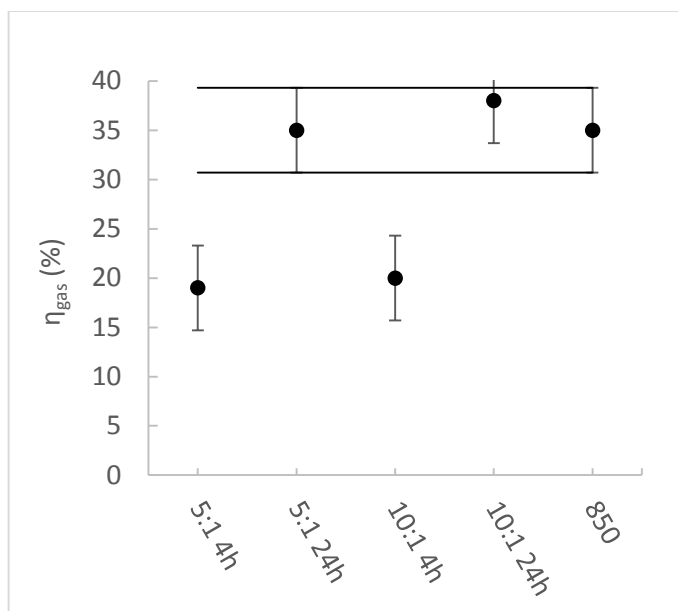


Figura 19 Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{gas} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.

3.2.2 Propiedades del gas

- Rendimiento a dióxido de carbono y a sulfuro de hidrógeno

En cuanto a los gases que se generan, interesa conocer qué cantidad de CO_2 y H_2S se forma. El H_2S podría generar óxidos de azufre en caso de que se aprovechara energéticamente el gas de pirólisis mediante combustión, por lo que interesa saber si el tratamiento previo del purín con ácido sulfúrico provoca un aumento del rendimiento a H_2S . Por otro lado, si se plantea la posibilidad de aprovechar energéticamente el gas de pirólisis, es necesario conocer la cantidad de CO_2 que se genera, ya que este gas no tiene valor energético.

Como se observa en la Tabla 12, el rendimiento a H_2S es insignificante en la mayor parte de los casos. El hecho de que el material de partida haya sido previamente activado con ácido sulfúrico no aumenta el rendimiento a H_2S en la posterior pirólisis.

En cuanto al rendimiento a CO₂, se ha observado que la temperatura y el tiempo de extracción y la interacción entre ellos afectan notablemente. El comportamiento de esta variable respuesta sigue tendencias similares a las observadas en el caso del rendimiento a gas.

Al comparar con los sólidos no activados, se observan diferencias significativas en cuanto al rendimiento a CO₂ cuando la temperatura de pirólisis es de 850 °C como se puede ver en la Figura 20. Se produce mayor cantidad de CO₂ cuando el tratamiento de activación se realiza durante tiempos de extracción largos, para el resto de temperaturas no hay diferencias.

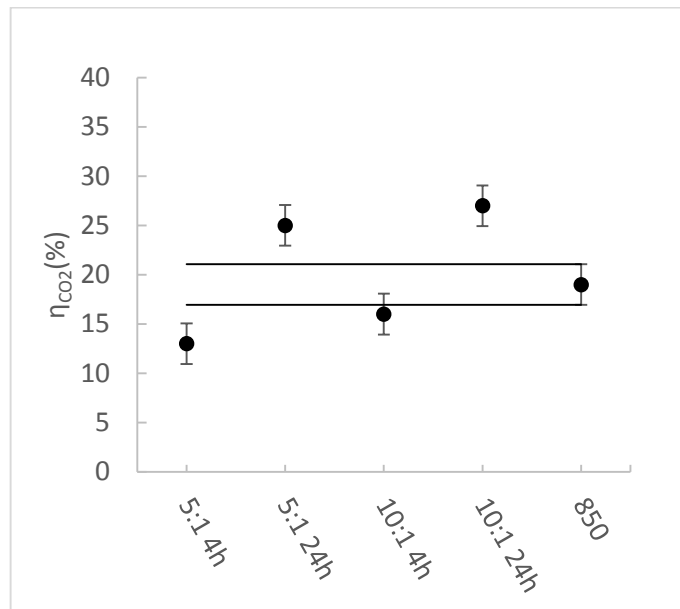


Figura 20. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el η_{gas} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.

- Poder calorífico inferior del gas

El PCI de los gases productos de los experimentos de pirólisis es de gran interés a la hora del aprovechamiento energético de dichos gases. En la Tabla 12, se muestran los resultados de los PCI_{gas} de los experimentos de pirólisis, y estos valores varían entre 3,5 y 4,3 MJ·m⁻³N.

En general, a temperaturas de pirólisis bajas un mayor tiempo de extracción disminuye el PCI del gas mientras que a temperaturas altas el PCI aumenta cuando el tiempo de extracción es más largo. Los valores

de PCI son mayores cuando disminuye la proporción de dióxido de carbono en el gas, lo cual ocurre para temperaturas de pirólisis altas y tiempo de extracción más largo.

El tratamiento de activación afecta al PCI de los gases, ya que a cualquier temperatura de pirólisis el PCI del gas es mayor cuando los sólidos no han sido sometidos a tratamientos previos de activación, como puede verse en la Figura 21, la Figura 22 y la Figura 23.

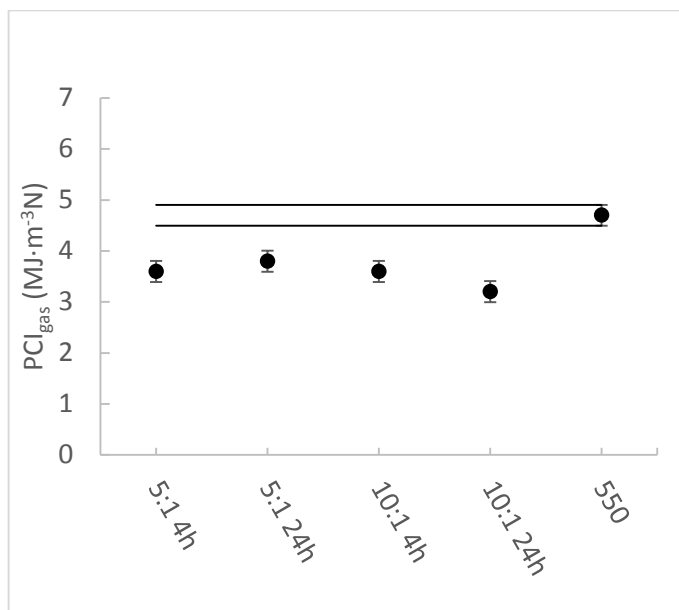


Figura 21. Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI_{gas} para la temperatura de 550°C.

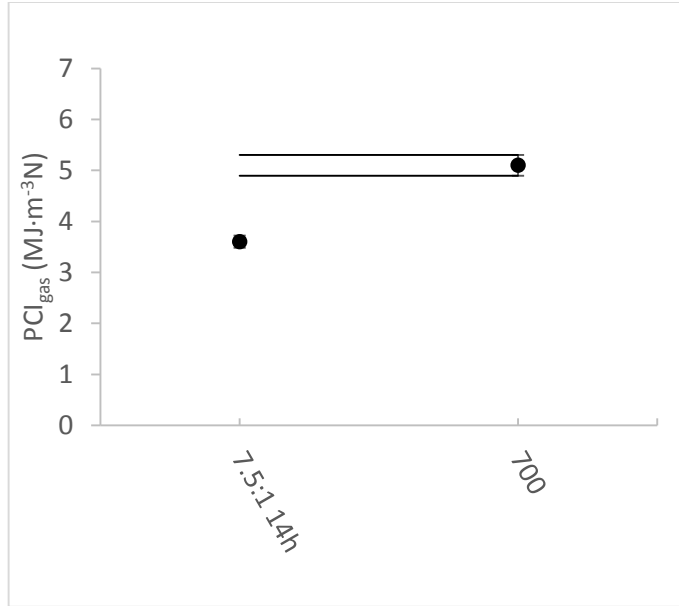


Figura 22. Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI_{gas} para la temperatura de 700 °C.

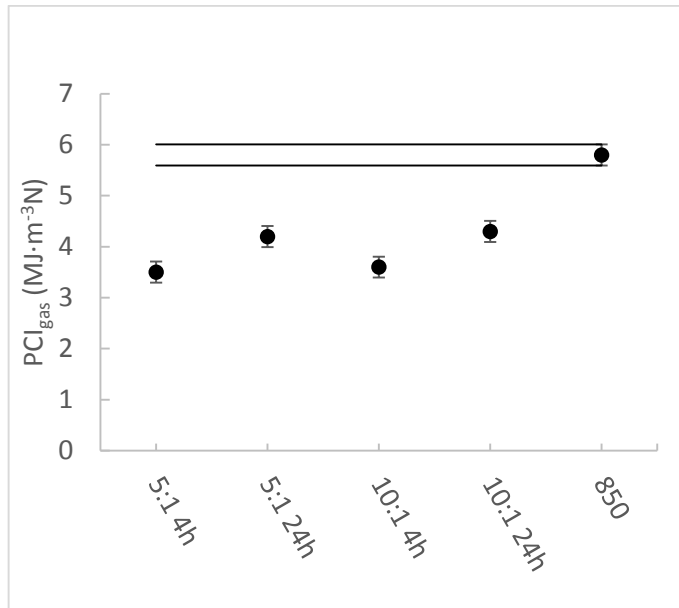


Figura 23. Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre el PCI_{gas} para la temperatura de 850 °C.

Cuándo los sólidos no han sido sometidos a tratamientos de activación, el PCI es mayor cuando la temperatura de pirólisis aumenta como puede verse en la Figura 24.

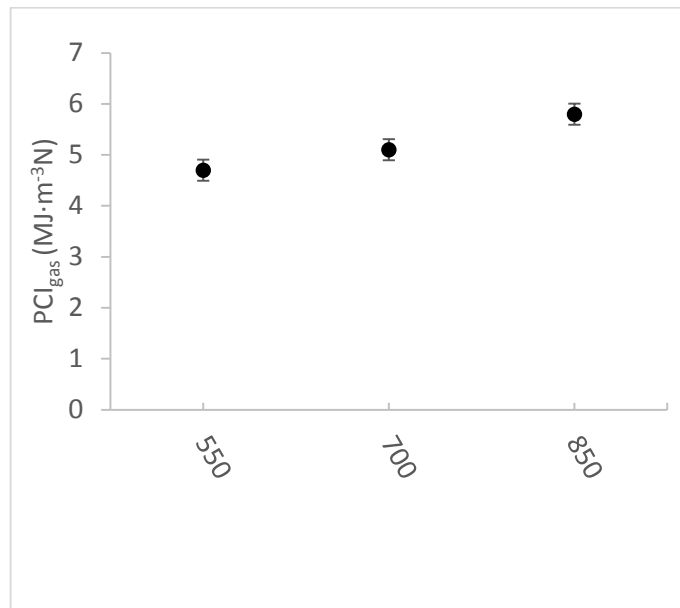


Figura 24 Resultados del test de rangos múltiples sobre la influencia de la temperatura para sólidos sin tratamiento de activación.

3.2.3 Propiedades del *char*

- Superficie específica BET.

Cuando el material de partida ha sido impregnado antes de ser pirolizado, se han obtenido sólidos con una superficie específica entre 290-450 m²·g⁻¹. Los carbones activos comerciales normalmente tienen valores de superficie específica entre 500 y 2.000 m²·g⁻¹ [41, 42] En la bibliografía se han encontrado valores en torno a 220 m²·g⁻¹ para sólidos adsorbentes obtenidos a partir de lodos de EDAR [27]. También se han encontrado experimentos de pirólisis realizados con otros residuos ganaderos, en los cuales se han obtenido sólidos con una superficie específica en torno a 1.600 m²·g⁻¹ empleando ZnCl₂ como agente activante [22], aunque los valores de BET son mayores, no nos permite satisfacer de forma conjunta los dos objetivos En este TFG, dentro de los intervalos de estudio, el único factor que afecta a la superficie específica BET del *char*

es la temperatura de pirólisis. Como se muestra en la Figura 25, a medida que aumenta la temperatura de pirólisis aumenta la superficie específica BET del *char*.

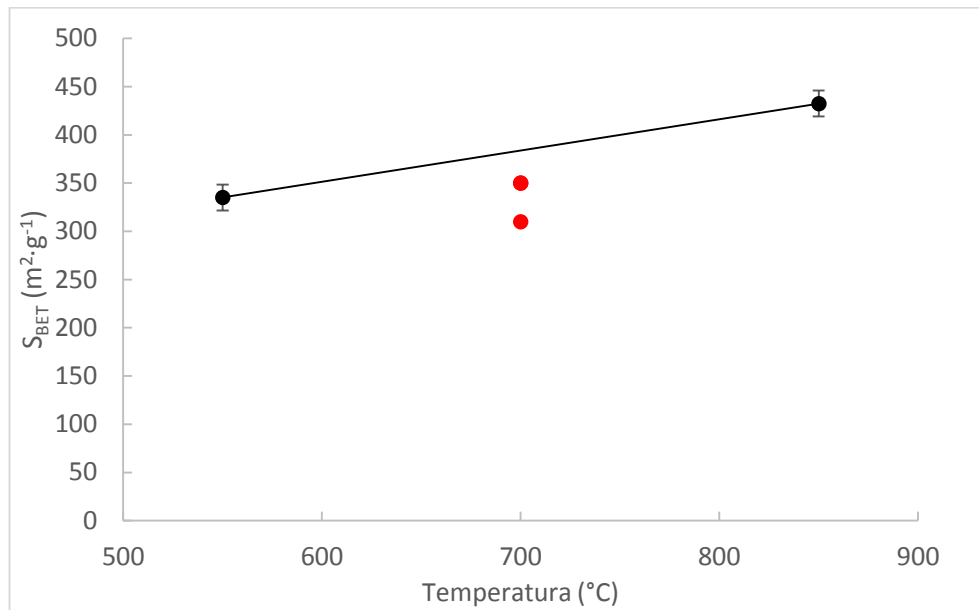


Figura 25. S_{BET} del *char* en función de la temperatura de pirólisis, para cualquier relación L:S.

El análisis de varianza unifactorial muestra que el proceso de activación del material de partida aumenta la superficie específica BET del *char* para las tres temperaturas de pirólisis estudiadas, como puede verse en la Figura 26, la Figura 27 y la Figura 28. En bibliografía se muestra que el incremento de porosidad de los sólidos pirolizados está fuertemente asociado a la presencia de elementos inorgánicos (magnesio, potasio y azufre [43])

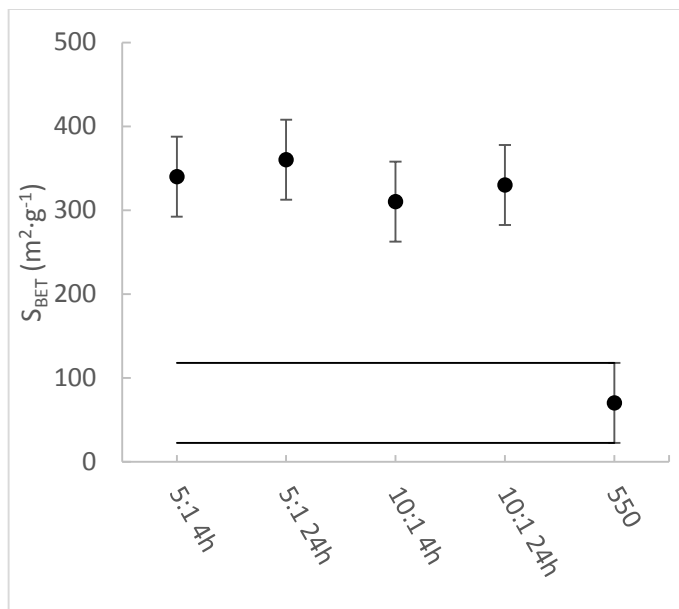


Figura 26. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la S_{BET} para una temperatura de pirólisis de 550 °C.

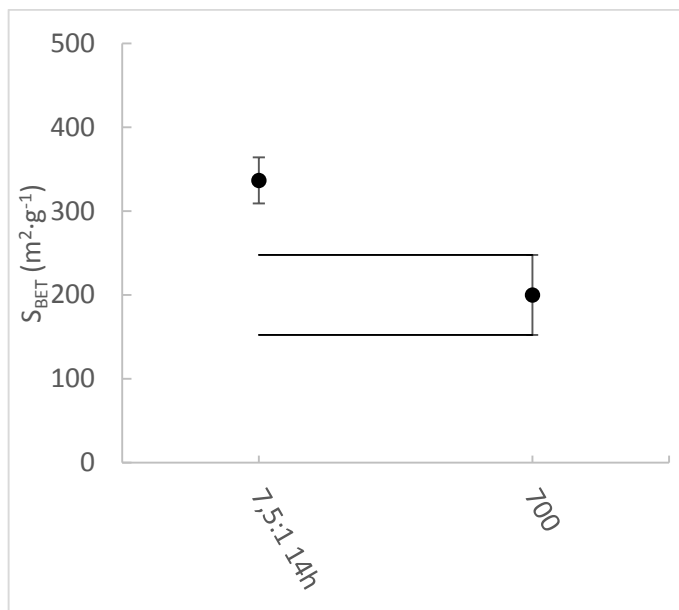


Figura 27. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la S_{BET} para una temperatura de pirólisis de 700 °C.

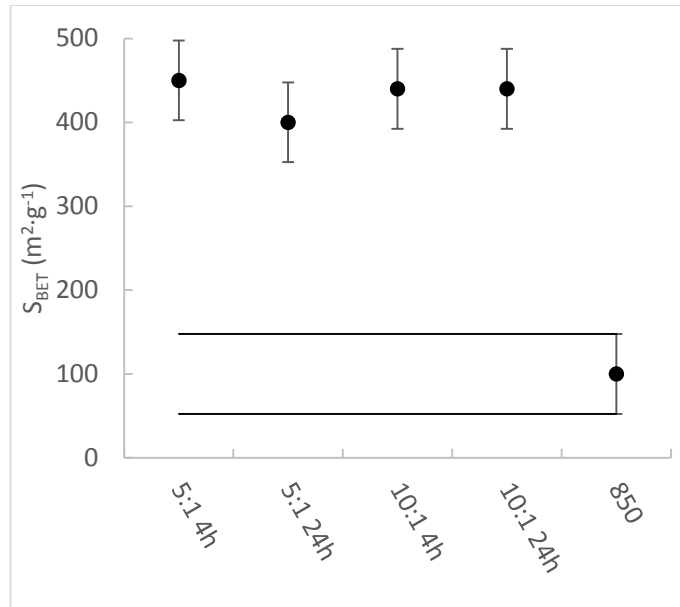


Figura 28. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación sobre la S_{BET} para una temperatura de pirólisis de 850 °C.

- Diámetro de poro.

El diámetro de poro del *char* obtenido bajo diferentes condiciones de activación y de pirólisis varía entre 19 Å y 42 Å (ver Figura 29, Figura 30 y Figura 31). Por lo tanto, el tamaño de los poros está cerca del límite que separa los microporos de los mesoporos. El hecho de que el tamaño de poro se encuentre cercano a este límite y de que el método empleado para determinarlo no sea apropiado para sólidos microporosos puede limitar el análisis estadístico de estos resultados. En cualquier caso, permite tener una idea del intervalo de tamaños de poro que se pueden obtener mediante este proceso.

Teniendo en cuenta las limitaciones anteriormente mencionadas, se ha evaluado el efecto de las condiciones de operación sobre esta variable y se ha observado que los factores influyentes sobre el diámetro de poro del *char* son el tiempo de extracción, la temperatura de pirólisis y la interacción entre ambos, además de la interacción entre la tiempo de extracción y la relación L:S, y la interacción de los tres factores. Por tanto el valor del diámetro de poro depende de los tres factores. El modelo estadístico presenta curvatura significativa. Para temperaturas bajas y medias a medida que aumenta el tiempo de extracción aumenta el diámetro de poro (Figura 29 y Figura 30), sin embargo para temperaturas altas de pirólisis no afecta ni el

tiempo de extracción ni la relación L:S (Figura 31). Durante el tratamiento de extracción se produce la desmineralización del sólido carbonoso, aumentando la porosidad y el tamaño de poro, por tanto cuándo aumenta el tiempo de extracción el diámetro de poro aumenta, además del diámetro de poro se ve afectado por el aumento de la temperatura de pirólisis aumentando [43]. Además trabajar a altas temperaturas implica la desmineralización del sólido aumentando el tamaño de poro

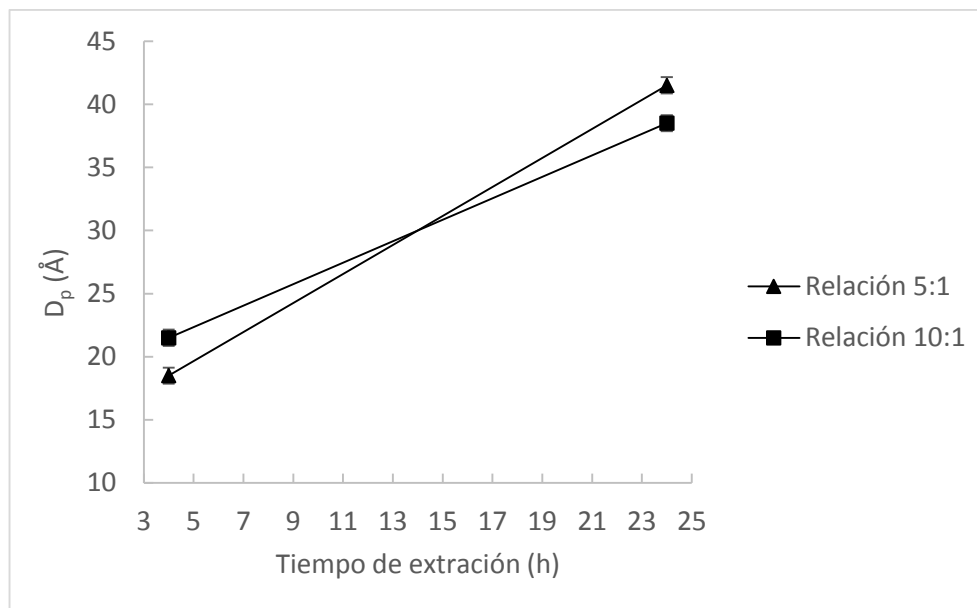


Figura 29. D_p en función del tiempo de extracción para temperatura de pirólisis 550 °C.

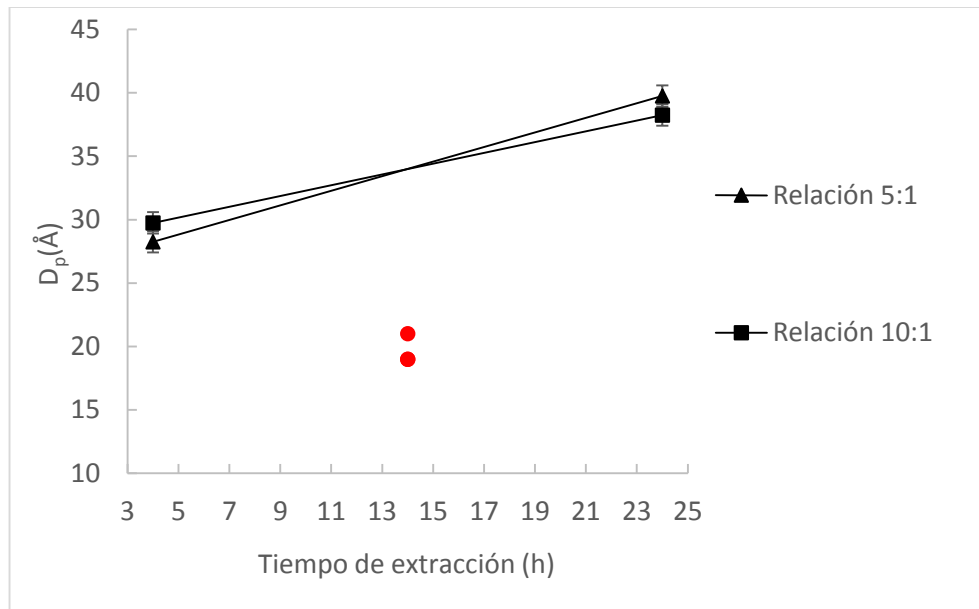


Figura 30. D_p en función del tiempo de extracción para una temperatura de pirólisis de 700 °C.

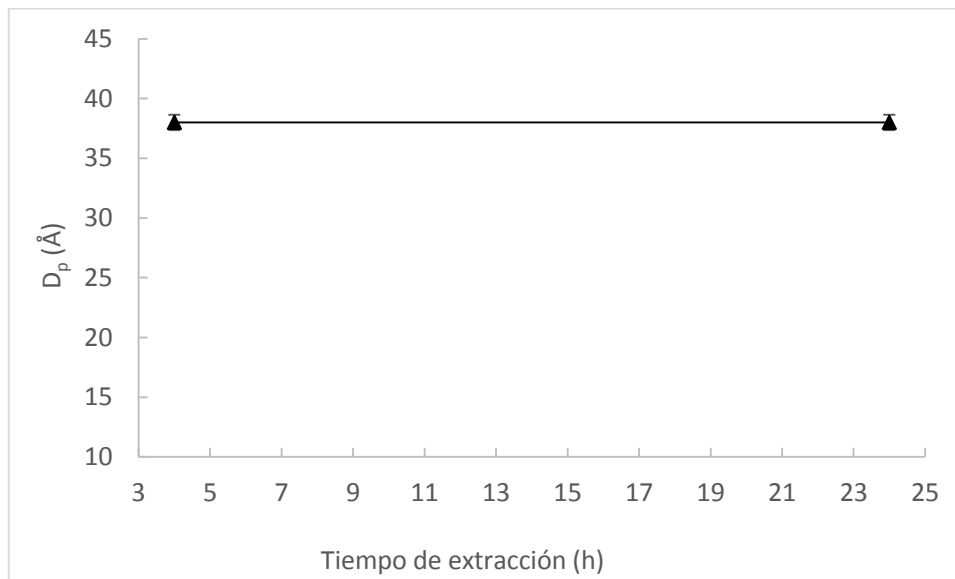


Figura 31. D_p en función del tiempo de extracción para una temperatura de pirólisis de 850 °C.

El análisis de varianza unifactorial revela que, cuando la temperatura es alta el diámetro de poro no se ve afectado por el tratamiento de activación, mientras que cuando la temperatura es de 700 °C o inferior

la activación previa del material provoca que bajo determinadas condiciones se obtenga un *char* con un diámetro de poro menor que el obtenido directamente a partir de los purines (ver Figura 32 y Figura 33).

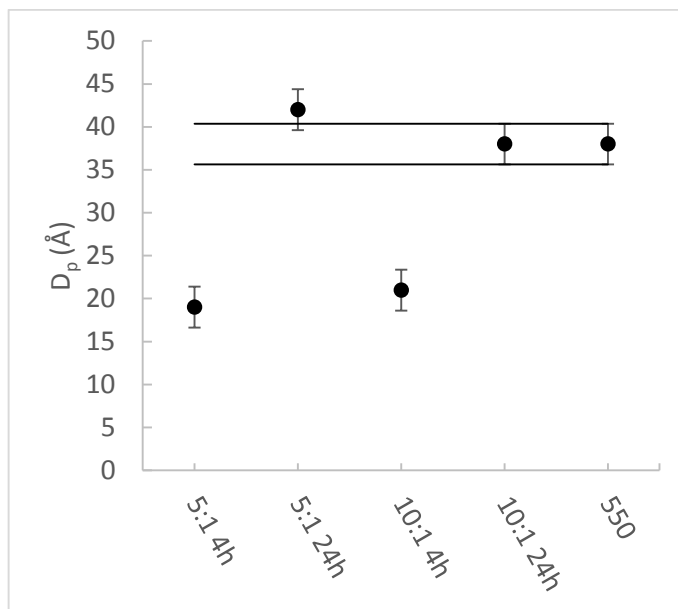


Figura 32. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación del sólido sobre el D_p para la temperatura de 550 °C.

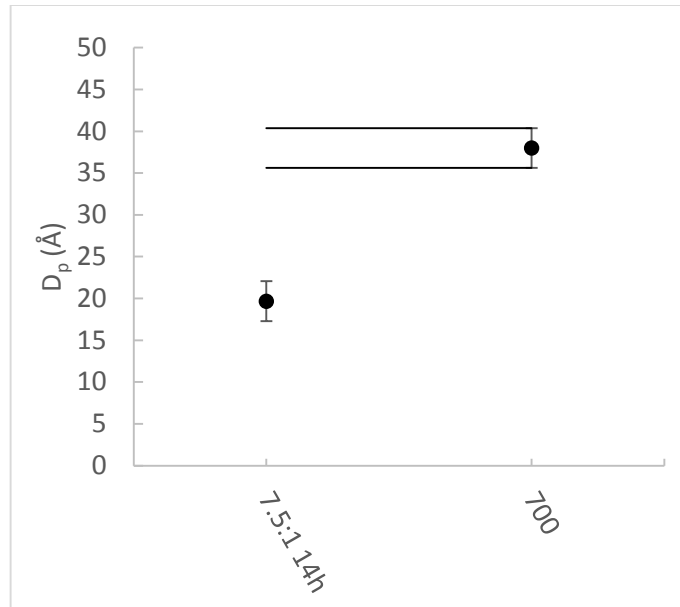


Figura 33. Resultado del test de rangos múltiples sobre la influencia del tratamiento de activación del sólido sobre el Dp para la temperatura de 700 °C.

- Número de yodo

El número de yodo es una técnica que se usa habitualmente para evaluar la capacidad de adsorción de los sólidos y está relacionado con su porosidad y su nivel de actividad. Altos números de yodo indican altos niveles de actividad del sólido. Se trata de un indicador de la microporosidad del sólido [44]. Por lo general, los sólidos que tienen un elevado número de yodo tienen una superficie específica alta y son apropiados para adsorber compuestos pequeños [45].

El número de yodo del *char* obtenido bajo las diferentes condiciones de operación estudiadas en el presente TFG varía entre 120 mg·g⁻¹ y 410 mg·g⁻¹. Los factores más influyentes sobre esta variable respuesta son la temperatura de pirólisis y la relación L:S. La interacción entre la temperatura de pirólisis y el tiempo de extracción también es significativa. Un aumento de la temperatura produce un aumento del número de yodo, independientemente del valor del tiempo de extracción y de la relación L:S. Al aumentar la temperatura se produce una eliminación de los compuestos volátiles del purín, aumentando así la porosidad. Estos resultados se muestran en la Figura 34, la Figura 35 y la Figura 36.

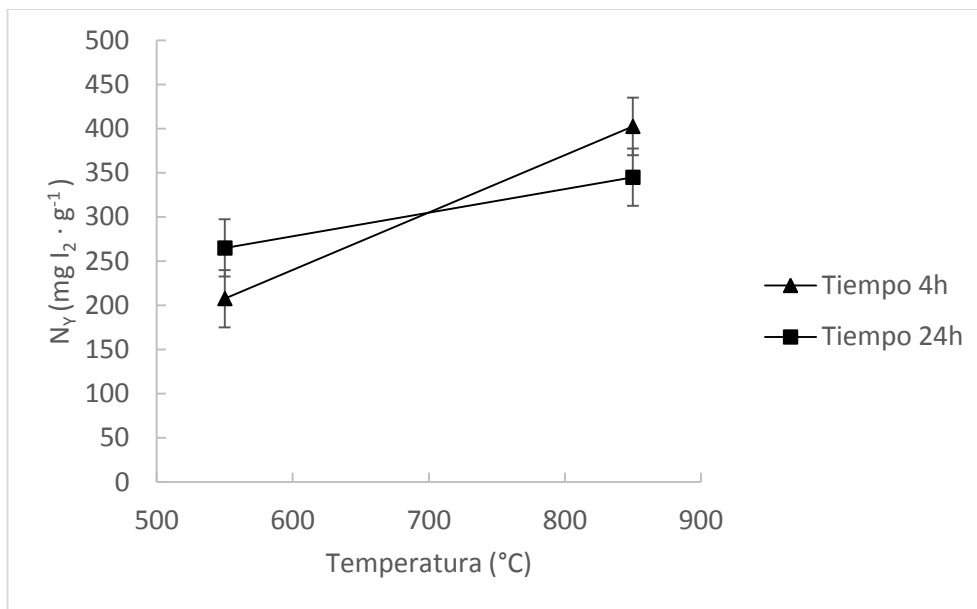


Figura 34. N_V en función de la temperatura de pirólisis para la relación L:S de 5:1.

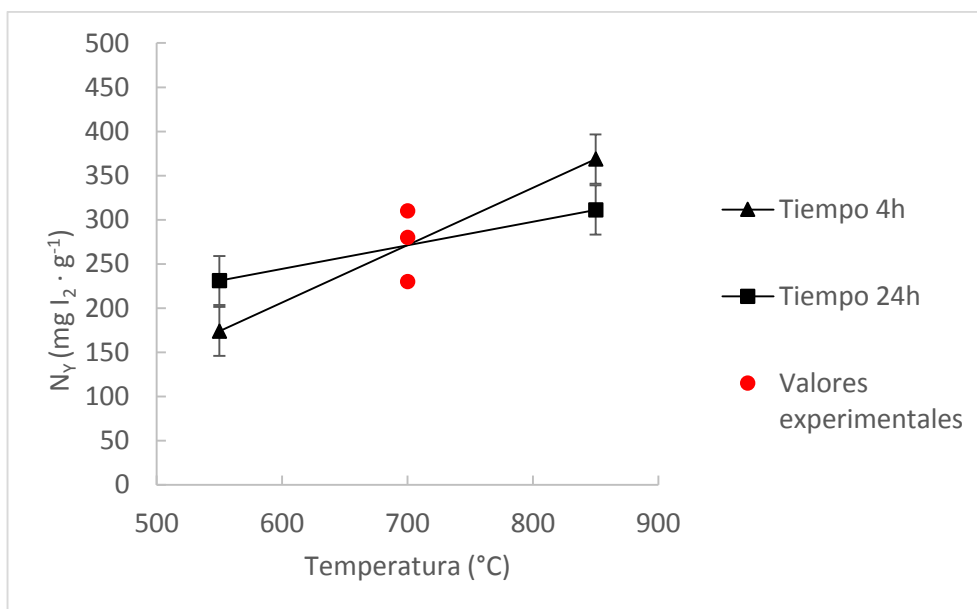


Figura 35. N_V en función de la temperatura de pirólisis para la relación L:S de 7,5:1.

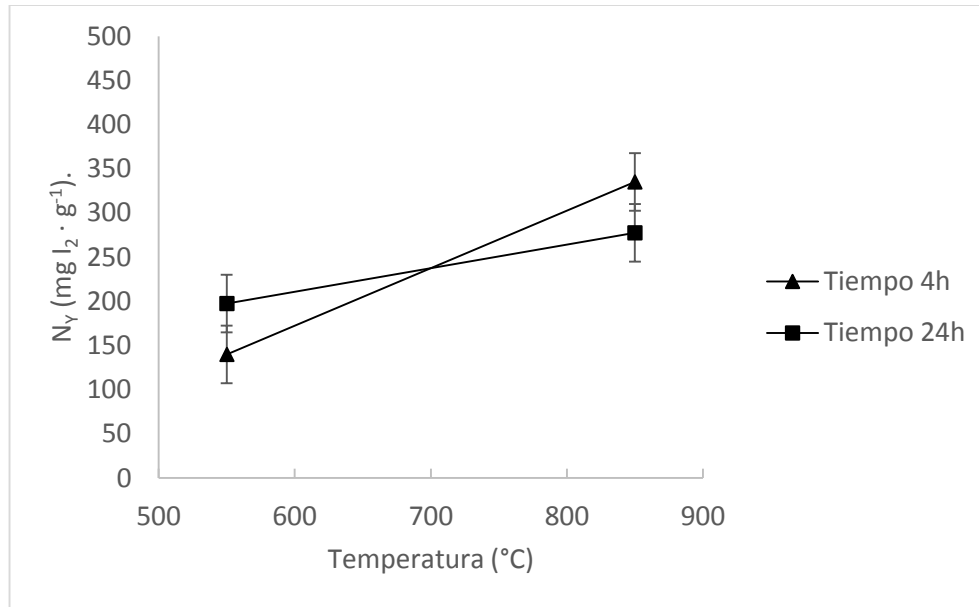


Figura 36. N_V en función de la temperatura de pirólisis para la relación L:S de 10:1.

- Contenido en azufre.

Se realiza el análisis elemental del *char* de pirólisis para saber si el proceso de activación con ácido sulfúrico afecta al contenido en azufre tras el proceso de pirólisis. En las Figura 37, Figura 38 y Figura 39 se muestra el contenido en azufre del *char* de pirólisis. Los resultados muestran que independientemente de las condiciones de de activación el contenido en azufre del *char* aumenta cuándo los sólidos han sido sometidos a dicho tratamiento, para todas las temperaturas de pirólisis.

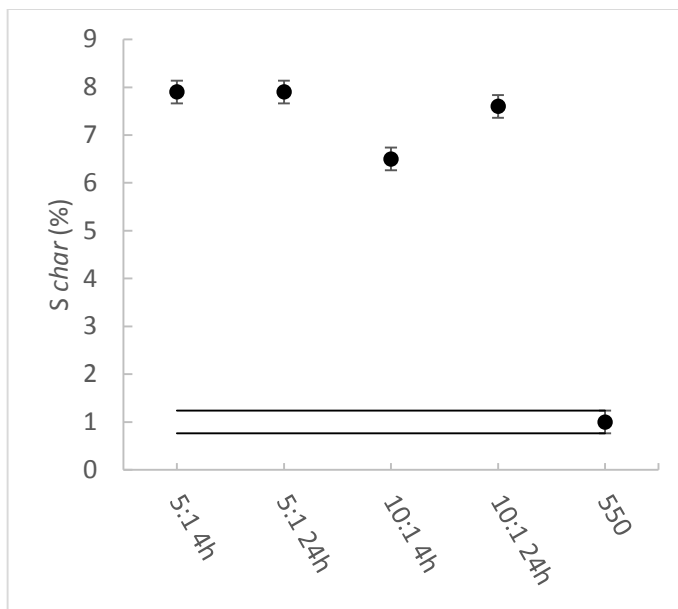


Figura 37. Resultados del test de rangos múltiples del contenido de azufre en el *char* para la temperaturas de pirólisis de 550 °C.

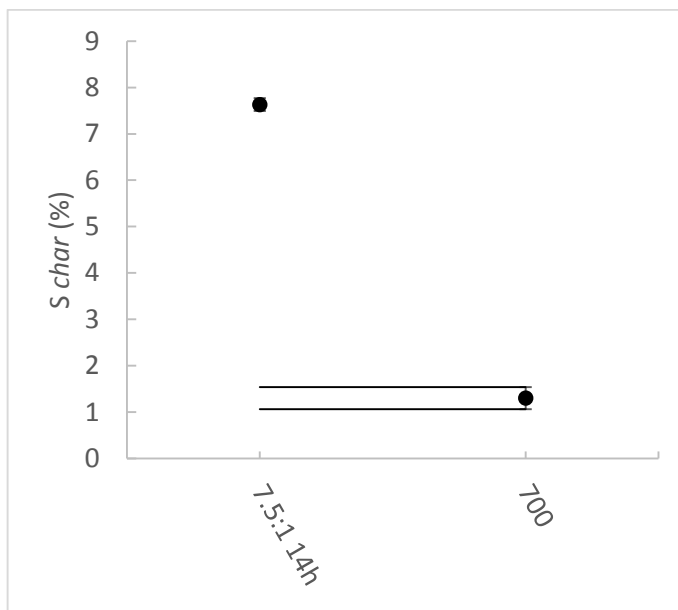


Figura 38. Resultados del test de rangos múltiples del contenido de azufre en el *char* para la temperaturas de pirólisis de 700°C

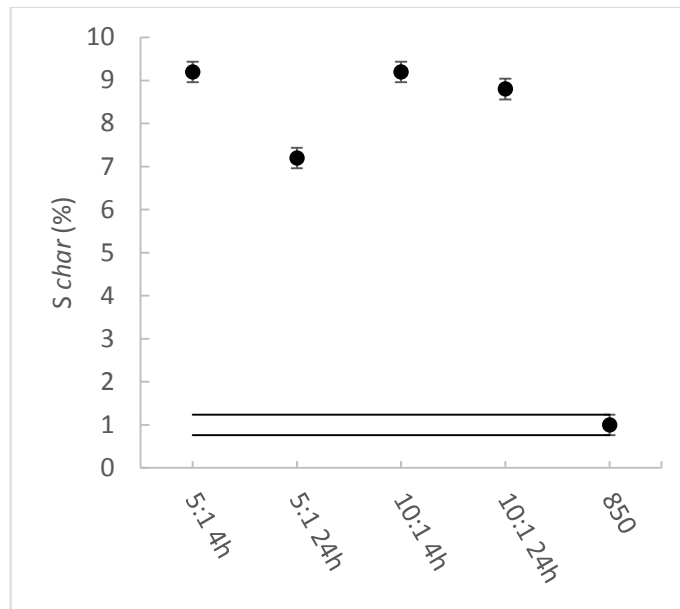


Figura 39. Resultados del test de rangos múltiples del contenido de azufre en el *char* para la temperaturas de pirólisis de 850°C

4 CONCLUSIONES

En este apartado se recogen las conclusiones que se pueden extraer del estudio llevado a cabo en relación al principal objetivo de este TFG, que es la recuperación del fósforo presente en purines y producción de sólidos adsorbentes de forma conjunta.

En el caso de la extracción de P, se ha conseguido extraer como máximo en torno al 70% del fósforo presente en los purines, dentro de los intervalos de condiciones de operación estudiado. Para conseguir esto, interesa trabajar con tiempos de extracción de al menos 14 h y relaciones líquido:sólido de al menos 7,5:1. El factor más influyente sobre el porcentaje de fósforo que se puede extraer es el tiempo de extracción.

En cuanto a la obtención de sólidos adsorbentes mediante la pirólisis de los sólidos previamente impregnados, se ha conseguido obtener sólidos con una superficie específica BET por encima de $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y se ha comprobado que, para una temperatura de pirólisis dada, la superficie específica BET es mayor cuando el sólido ha sido activado (independientemente de las condiciones de activación) que cuando se piroliza directamente el purín. El aumento de la superficie específica BET también se ve favorecido por el aumento de la temperatura de pirólisis. Los máximos valores de superficie específica BET se han obtenido cuando el sólido ha sido previamente activado y la temperatura de pirólisis ha sido de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Otro parámetro de interés en sólidos adsorbentes es el diámetro de poro. Los sólidos adsorbentes producidos en este trabajo presentan diámetros de poro entre 19 \AA y 42 \AA , estando cerca del límite que separa los microporos de los mesoporos. El tratamiento de activación del sólido afecta al diámetro de poro cuando se realiza la pirólisis a altas temperaturas ($700\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$). El número de yodo del *char* es mayor cuando la temperatura de pirólisis es mayor, pero no se observa un efecto significativo de la activación previa del material de partida.

Se puede decir que, dentro de los intervalos que se han estudiado en el presente trabajo, las mejores condiciones para favorecer tanto la extracción del P de los purines como la producción de sólidos adsorbentes son tiempos de extracción de al menos 14 h, relaciones L:S de al menos 7,5:1, y temperaturas de pirólisis altas ($850 \text{ }^\circ\text{C}$).

En cuanto a los trabajos futuros para continuar con esta línea de investigación, se plantea realizar experimentos a mayor escala para disminuir el error experimental y concretar las condiciones más

adecuadas. Además, esto permitiría estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre el producto líquido y obtener una cantidad de *char* suficiente como para probar su eficacia en procesos reales de adsorción. También resultaría interesante estudiar la extracción del P presente en los purines empleando ácidos orgánicos que se generen durante el propio proceso de pirólisis y evaluar el efecto sobre la activación del sólido.

5 NOMENCLATURA

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

BET: Brunauer–Emmett–Teller.

Micro-GC: Microcromatógrafo de gases portátil.

SANDACH: Subproductos de Origen Animal No Destinados al Consumo Humano

TFG: Trabajo Fin de Grado.

GPT: Grupo de Procesos Termoquímicos.

D_p : diámetro de poro (Å).

N_Y : número de yodo ($\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{char}$).

PCI_{gas} : poder calorífico inferior de los gases de los experimentos de pirólisis ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3} \text{N}$)

$P_{\text{extraído}}$: Cantidad de P extraído del purín (%).

$P_{\text{sobrenadante}}$: Cantidad de P que hay en el sobrenadante (g).

$P_{\text{purín}}$: Cantidad de P que hay en el purín (g).

S_{BET} : área superficial por gramo de sólido ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

η_{char} : rendimiento a *char* calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).

η_{gas} : rendimiento a gas calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).

$\eta_{\text{líquido}}$: rendimiento a líquido calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%).

η_{CO_2} : rendimiento a CO_2 calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%)

$\eta_{\text{H}_2\text{S}}$: rendimiento a H_2S calculado respecto a la cantidad de sólido alimentado (%)

6 BIBLIOGRAFÍA

1. Cordell, D., Drangert, J.-O., y White, S., *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*. Global Environmental Change, 2009. **19**(2): p. 292-305.
2. Donatello, S., Tong, D., y Cheeseman, C. R., *Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)*. Waste Management, 2010. **30**(8-9): p. 1634-1642.
3. Cabeza, R., y cols., *Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments*. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2011. **91**(2): p. 173-184.
4. Smil, V., *Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences*. Annual Review of Energy and the Environment, 2000. **25**: p. 53-88.
5. Azuara, M., Kersten, S. R. A., y Kootstra, A. M. J., *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. Szögi, A. A., Vanotti, M. B., y Hunt, P. G., *Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application*. J Environ Manage, 2015. **157**: p. 1-7.
7. De Vries, J. W., Groenestein, C. M., y De Boer, I. J. M., *Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy*. J Environ Manage, 2012. **102**: p. 173-183.
8. Kaikake, K., Sekito, T., y Dote, Y., *Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash*. Waste Management, 2009. **29**(3): p. 1084-1088.
9. Jin, Y., Hu, Z., y Wen, Z., *Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment*. Water Research, 2009. **43**(14): p. 3493-3502.
10. Tan, Z. y Lagerkvist, A., *Phosphorus recovery from the biomass ash: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(8): p. 3588-3602.
11. Smith, S. R., *A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge*. Environment International, 2009. **35**(1): p. 142-156.
12. Müller, J. A., y cols., *Nutrient Recycling from Sewage Sludge using the Seaborne Process*.
13. *Gobierno de España. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Caracterización del sector avícola de carne. 2012.*
14. *Gobierno de España. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Producción y mercados ganaderos. Sectores ganaderos, 2010.*
15. *Gobierno de España. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Producción y consumo sostenibles y residuos agrarios. 2012.*
16. *Gobierno de Aragón, Departamento de Agricultura y Medio Ambiente. Proyecto demostrativo de gestión colectiva del purín en Aragón. 2011.*
17. ADAP. [visitada en 2015 Septiembre]; Disponible en: <http://www.adap.org.es/quienessomos/los-purines-y-su-impacto/>.
18. Schoumans, O. F., y cols., *Phosphorus recovery from animal manure 2010*, Alterra, Wageningen University.
19. Sano, A., y cols., *Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery*. Chemosphere, 2012. **89**(10): p. 1243-7.

20. Atienza–Martínez, M., y cols., *Phosphorus recovery from sewage sludge char ash*. Biomass and Bioenergy, 2014. **65**: p. 42-50.
21. Biswas, B. K., y cols., *Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(12): p. 1753-1760.
22. Qian, Q., Machida, M., y Tatsumoto, H., *Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation*. Bioresource Technology, 2007. **98**(2): p. 353-360.
23. Ahmad, M., y cols., *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review*. Chemosphere, 2014. **99**: p. 19-33.
24. Boualem, T., y cols., *Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: gas-phase environmental applications*. J Environ Manage, 2014. **140**: p. 145-51.
25. Zhang, F.-S., Nriagu, J. O., y Itoh, H., *Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge*. Water Research, 2005. **39**(2–3): p. 389-395.
26. Fierro, V., Torné-Fernández, V., y Celzard, A., *Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **92**(1–3): p. 243-250.
27. Lu, G. Q. y Lau, D. D., *Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation*. Gas Separation & Purification, 1996. **10**(2): p. 103-111.
28. Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., y Rodríguez, J. J., *Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol*. Desalination, 2011. **277**(1–3): p. 377-382.
29. *Gestores de residuos*. [visitada en 2015 Julio]; Disponible en: <http://gestoresderesiduos.org/noticia/planta-de-biogas-producira-energia-con-residuos-vacunos>.
30. Conshohocken, W., *Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal*. ASTM International, 2014: p. D1762 - 84.
31. Conshohocken, W., *Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon*. ASTM International, 2014: p. D2862 - 10
32. Rajkovich, S., y cols., *Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil*. Biol Fertil Soils, 2011. **48**(3): p. 271 – 284.
33. Montgomery, D. C. y Runger, G. C., *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, 2007, México, Editorial Limusa Wiley.
34. *Informe del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. La fisisorción del nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental.*, 2012.
35. Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2006.
36. Jiin-Jiang, J., y cols., *Determination of the iodine adsorption number of carbon black by using a direct cathodic reduction method*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(11): p. 1605-1608.
37. Standard, A., *Standard test method for carbon black — Iodine adsorption number.*, in D1510.
38. Oudenhoven, S. R. G., y cols., *Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2013. **103**(112-118).
39. Wigley, T., Yip, A. C. K., y Pang, S., *The use of demineralisation and torrefaction to improve the properties of biomass intended as a feedstock for fast pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015. **113**: p. 296-306.

40. Dalluge, D. L., y cols., *Continuous production of sugars from pyrolysis of acid-infused lignocellulosic biomass*. *Green Chemistry*, 2014. **16**(9): p. 4144-4155.
41. Rouquerol, F., Rouquerol, J., y Sing, K. S., *Adsorption by powders and porous solids; principles, methodology and applications*, 1999, London, Editorial Academic Press.
42. Bansal, R. C., Donnet, J.B. , Stoeckli, F. , *Active carbon*, 1988, New York, Editorial Marcel Dekker Inc.
43. Stratford, J. P., Hutchings, T. R., y de Leij, F. A. A. M., *Intrinsic activation: The relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis*. *Bioresource Technology*, 2014. **159**: p. 104-111.
44. Ceyhan, A. A., y cols., *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. Bestani, B., y cols., *Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant*. *Bioresource Technology*, 2008. **99**(17): p. 8441-8444.
46. *Gobierno de España. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Producto Interior Bruto, 2015.*
47. *ORDEN PRE/468/2008, de 15 de febrero, por la que se publica el Acuerdo de Consejo de Ministros, por el que se aprueba el Plan Nacional Integral de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano.*
48. *Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo , sobre Residuos.*
49. *Decisión (2014/955/UE) de la Comisión Europea que modifica la Decisión 2000/532/CE sobre la lista de residuos.*
50. *Directiva del Consejo 91/676/CEE, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias.*
51. *Censo Agrario 2009. Instituto Nacional de Estadística (INE), 2012.*
52. Adam, C., y cols., *Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery*. *Waste Management*, 2009. **29**(3): p. 1122-1128.
53. *U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2005.*
54. Franz, M., *Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)*. *Waste Management*, 2008. **28**(10): p. 1809-1818.
55. Castells, X. E., *Tratamiento y valorización energética de residuos*, 2005, Editorial Diaz de Santos.
56. Sebastián Nogés, F., García Galindo, D., y Rezeau, A., *Energía de la biomasa (volumen I)*, 2010, Zaragoza, Editorial Prensas Universitarias de Zaragoza.

ANEXOS

ANEXO I. ANTECEDENTES.

I.1 PURÍN DE VACA Y GALLINAZA.

I.1.1 Problemática ambiental.

Se conoce como purines cualquiera de los residuos de origen orgánico, como aguas residuales y restos de vegetales, cosechas, semillas, concentraciones de animales muertos, pesca, comida, excrementos sólidos o líquidos, o mezcla de ellos, con capacidad de fermentar o fermentados que tienen impacto medioambiental. Estos purines se pueden englobar junto con residuos fitosanitarios y plásticos agrarios en el término de “residuos agrarios”. Para la realización del presente trabajo se ha utilizado una mezcla de purín de vaca procedente de la granja de vacas de leche Valle de Odieta situada en Caparroso (Navarra), que explota en torno a 4000 vacas, y gallinaza procedente de AN Avícola Mélida situada en Mélida (Navarra), sometidos a un tratamiento en HTN Biogás, en Caparroso.

La gestión de los residuos agrarios es el problema fundamental del marco medioambiental del sector agrario. La producción agraria en España representa el 8,4% del PIB [46], de la que participan el sector de producción de aves y el sector vacuno de leche con 15,3% y con 17,1%, respectivamente. Teniendo en cuenta la importancia de estos sectores en la economía española es necesario asegurar su sostenibilidad.

Entre las principales afecciones medioambientales de la no gestión de los residuos agrarios cabe destacar las siguientes:

- *Calentamiento global y emisión de gases de efecto invernadero (GEI): dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), y óxido nitroso (N_2O). Según un reciente informe de la Comisión Europea, las emisiones de GEI de la ganadería en la UE de los 27 (661 Mt CO_2 -eq) representan el 12,8% de las emisiones totales. El 30% de las emisiones de GEI provocadas por la ganadería se derivan del manejo del estiércol [16].
- Contaminación del agua y eutrofización provocada por nitratos y/o fosfatos. El nitrato y/o el fosfato causa eutrofización en las aguas superficiales. El crecimiento desmesurado de algas

tiene como resultado una deficiencia de oxígeno en el agua, originando la pérdida de biodiversidad y reduciendo la calidad del agua dulce, lo que a su vez origina elevados costes de tratamiento.

- Acidificación - volatilización de amoníaco. Afecta negativamente a ecosistemas sensibles y genera pérdida de biodiversidad. Cuando el amoníaco es liberado a la atmósfera se adsorbe rápidamente a las superficies y puede producirse una deposición significativa, en forma de partículas o con la lluvia. Una vez depositado en el suelo, generalmente, se transforma rápidamente en NO_3^- con la correspondiente liberación de H^+ que generan acidez. El 94% de las emisiones de amoníaco procede de la agricultura [16].
- Contaminación de suelos por acumulación de fósforo (P) y metales pesados (principalmente Cu y Zn, utilizados en la alimentación) y salinización en regiones semiáridas. La aplicación reiterada de purín basada en el N genera una acumulación continuada de P en el suelo, debido a que la relación N:P es inferior al requerimiento de los cultivos para un crecimiento óptimo. Además, se reduce progresivamente la capacidad del suelo para retener P por adsorción, por lo que se incrementa el riesgo de contaminar los acuíferos por escorrentía. Los metales pesados provienen de los piensos, ya que algunos de estos metales se añaden como promotores del crecimiento o como aditivos. Por ejemplo, la mayor parte del Cu y el Zn se excretan, por lo que, consecuentemente, se encuentran en elevadas concentraciones en el purín y acaban acumulándose en el suelo, donde a medio y largo plazo pueden generar riesgos de toxicidad para plantas y microorganismos.
- Emisión de malos olores. La emisión de olores derivados de la producción y manejo del purín es una molestia importante en muchas zonas rurales, que actúa en detrimento de la calidad de vida y, en ocasiones, genera problemas sociales debidos al impacto negativo en otras actividades económicas. Entre las moléculas responsables del mal olor destacan los compuestos sulfurados, los compuestos orgánicos volátiles (como por ejemplo índoles, fenoles, aminas o ácidos grasos), y el amoníaco. Se producen por una degradación anaeróbica incompleta de la materia orgánica, principalmente proteínas y carbohidratos fermentables.

- Riesgos sanitarios debidos a los patógenos y al amoniaco: El estiércol puede contener microorganismos, parásitos y virus, por lo que existe un riesgo potencial de propagación de enfermedades animales. Los microorganismos aislados más frecuentemente de los estiércoles son *E. coli*, *Salmonella*, *Campylobacter* y *Cryptosporidium*. Un manejo inapropiado del purín puede originar la contaminación microbiológica del suelo y las aguas subterráneas y superficiales. Las emisiones de amoniaco procedentes de la ganadería han contribuido de forma significativa a la formación de partículas secundarias (nitrato amónico y sulfato amónico) y partículas en suspensión de menos de 2,5 µm (MP2,5).

Además de las afecciones medioambientales, la problemática de los residuos agrarios tiene múltiples dimensiones, las cuales tiene una representatividad más marcada dependiendo de un lugar a otro. En la

Figura I- 3 se representa un esquema sobre la amplitud de los problemas derivados de la los residuos agrarios en España. Los residuos agrarios suponen efectos negativos sobre la sociedad en distintos ámbitos, la producción de los mismos perjudicando a ámbitos sociales, ambientales, agronómicos y territoriales y la necesidad de gestionarlos teniendo repercusiones económicas y tecnológicas.



Figura I- 3. Dimensiones de la problemática de las gestión de los purines [15].

I.1.2 Régimen legal aplicable a la gestión de los purines.

La complejidad en cuanto a la definición legal del purín radica, principalmente, en el solapamiento existente entre la normativa de subproductos y la normativa de residuos, hecho que ya se ha puesto de manifiesto, entre otros, en el documento “Plan Nacional Integral de los Subproductos de Origen Animal No Destinados al Consumo Humano (SANDACH)” [47]. La normativa sobre subproductos tiene como finalidad que desde el momento en que éstos se generan hasta su uso final (valorización o destrucción) se garantice la no generación de riesgos para la salud pública, la sanidad animal o el medio ambiente, y especialmente pretende garantizar la seguridad de la cadena alimentaria humana y animal. Por su parte, la normativa de residuos, Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [48], tiene como objeto regular la gestión de los residuos impulsando medidas que prevengan su generación y mitiguen los impactos adversos sobre la salud pública y el medio ambiente. La consideración del purín como residuo o subproducto conlleva la aplicación de una u otra normativa o ambas, el requerimiento de unos u otros permisos así como ser competente en la tramitación de dichos permisos bien la autoridad ambiental o la autoridad en materia agrícola-ganadera. A continuación se detalla el reglamento aplicable considerando el purín subproducto o residuo:

- Purín como subproducto: El Reglamento (CE) nº 1069/2009 del parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano y por el que se deroga el Reglamento 1774/2002 (Reglamento SANDACH) [47]. Este reglamento clasifica el estiércol como material de Categoría 2 [16]. El material de la Categoría 2 incluirá los SANDACH que correspondan a la descripción siguiente, o cualquier material que los contenga: a) Estiércol y contenido del tubo digestivo; b) Todos los materiales de origen animal recogidos al depurar las aguas residuales de mataderos distintos de aquellos a los que se aplica la letra d) del apartado 1 del artículo 4 o de instalaciones de transformación de la Categoría 2, incluidos los residuos de cribado, los materiales de desarenado, la mezcla de grasa y aceite y los lodos, así como los materiales extraídos de las tuberías de desagüe de las citadas instalaciones; c) Productos de origen animal que contengan residuos de medicamentos veterinarios y contaminantes enumerados en los puntos 1 y 2 del grupo B del anexo I de la Directiva 96/23/CE, si tales residuos superan el nivel permitido por la legislación

comunitaria; d) Productos de origen animal distintos del material de la Categoría 1 importados de terceros países y que en las inspecciones que prevé la legislación comunitaria no cumplan los requisitos veterinarios para su importación en la comunidad, a menos que se devuelvan o que se acepte su importación con las restricciones que estipula la legislación comunitaria; e) Animales o partes de animales que no sean los mencionados en el artículo 4, que mueran sin ser sacrificados para el consumo humano, incluidos los animales sacrificados para erradicar una enfermedad epizootica; f) Mezclas de material de la Categoría 2 con material de la Categoría 3, incluido cualquier material destinado a la transformación en una planta de transformación de la Categoría 2; y g) SANDACH distintos del material de las Categorías 1 o 3.

- Purín como residuo: El purín figura en la Lista Europea de Residuos (LER) con el código 020106 “Heces de animales, orina y estiércol (incluida paja podrida), efluentes, recogidos selectivamente y tratados fuera del lugar donde se generan” [49]. La calificación de residuo depende sobre todo del comportamiento del poseedor. Por otra parte, el método de tratamiento o la forma de utilización de una sustancia pueden resultar determinantes en orden a su calificación o no como residuo.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se recogen las principales normativas aplicables a los purines.

Tabla I- 1. Principales normativas acerca de la gestión de purines [14].

Ámbito	Normativas	Observaciones
Europeo	Reglamento (CE) nº 1069/2009 sobre los SANDACH (entra en vigor en marzo del 2011)	Las deyecciones ganaderas son consideradas SANDACH de categoría 2
Europeo	Directiva 2008/98 CE sobre los residuos	En caso de aplicación al terreno, las “materias fecales” no se consideran residuo, y están exentas de la aplicación de la directiva. Aún queda por determinar si, en determinadas circunstancias, las deyecciones ganaderas pueden tener consideración legal de “subproducto”.
Europeo	Reglamento (CE) nº 834/2007 sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos	Determina los requisitos que debe cumplir la fertilización orgánica.
Estatal	Real Decreto 261/1996 sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias	Establece las zonas vulnerables y las reglas generales de almacenamiento y aplicación de las deyecciones. Cada CCAA ha desarrollado un programa de actuación que define con más precisión cada elemento
Estatal	Real Decreto 1013/2009 sobre caracterización y registro de la maquinaria agrícola	Determina los requisitos que deben cumplir los equipos de aplicación de las deyecciones
Estatal	Real Decreto 324/2000, de normas básicas de ordenación de las explotaciones porcinas	Establece condiciones de almacenamiento y gestión de los purines.
Estatal	Proyecto de Real Decreto/2010 por el que se regula la utilización de estiércoles y residuos agrarios como fertilizante agrícola	Propone regular el almacenamiento, gestión y valorización agrícola de los estiércoles.

I.1.3 Gestión de los purines.

El purín puede constituir un subproducto de elevado valor como fertilizante orgánico pero una inadecuada gestión del mismo lleva aparejada la contaminación del suelo, de las aguas subterráneas o de la atmósfera. Por otra parte, la inadecuada gestión del purín puede interferir en el desarrollo económico de otros sectores o afectar a intereses de otros particulares que resultan dignos de protección.

Actualmente la gestión de los purines se puede resumir según se muestra en la Figura I- 4.



Figura I- 4.Etapas de la gestión de los purines [15].

El almacenamiento de deyecciones esta regulado por la Directiva del Consejo 91/676/CEE, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias [50], transpuesta en España por el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre la protección de las aguas contra la a contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. En las granjas se obliga a disponer de estas instalaciones de almacenamiento estancas, aunque en el último censo agrario 2009 [51] sólo 44% de las granjas están equipadas de dichas instalaciones de almacenamiento. Por otro lado la imposibilidad de construir dichas instalaciones en determinadas comunidades autónomas es debida a la falta de autorizaciones para su construcción por criterios de planificación territorial.

En cuanto a la aplicación de las deyecciones sin transformación previa, los estiércoles de granja pueden ser aplicados a los terrenos asociados o a otra explotación para su mismo uso. La aplicación de las deyecciones como fertilizante está reglada en zonas vulnerables por los programas de actuación

desarrollados en cada comunidad autónoma, en virtud del Real Decreto 261/1996 [50]. Con el fin de limitar una posible contaminación en esas zonas, la aplicación de estiércoles y purines no debe superar los 170 kg·ha⁻¹ equivalentes de nitrógeno [15].

Las técnicas de tratamiento y eliminación de las deyecciones deben estar adaptadas a cada realidad local en función del balance de nutrientes, de las condiciones de transporte, de los medios disponibles para su aplicación, así como la disponibilidad de otros residuos orgánicos en el área geográfica. Entre estas técnicas destacan el compostaje, el vermicompostaje (proceso de digestión de la materia orgánica por lombrices), la deshidratación, la peletización, la digestión anaerobia, la biometanización (cuyo objetivo es la producción de biogás) y la incineración con recuperación de energía [15]. Además, debido al fuerte crecimiento de la cabaña ganadera, se ha aprobado el Plan de Biodigestión de Purines, en el marco del Plan de Medidas Urgentes de la Estrategia de Cambio Climático y Energía Limpia, el cual pretende una gestión medioambiental integral de los purines, reduciendo las emisiones de GEI y al mismo tiempo permitirá también la aplicación de tecnologías complementarias a la biodigestión anaeróbica para mejorar la gestión del nitrógeno del purín, en aquellas zonas declaradas como vulnerables.

En cuanto a la valorización, destacan los procesos de pirólisis y gasificación. En estos procesos la materia orgánica del purín es convertida en *char*, aceite de pirólisis, fase acuosa y en fase gaseosa, mediante craqueo térmico de las sustancias orgánicas presentes en el purín, debido a la inestabilidad de las mismas a altas temperaturas, entre 350 – 700 °C [18].

1.2 RECUPERACIÓN DEL FÓSFORO

El fósforo es un componente esencial de los organismos, y por lo tanto, las plantas lo necesitan para su crecimiento. Se puede decir que el P es un elemento insustituible y vital en la producción alimentaria mundial. Aproximadamente el 90% de la demanda de P se destina a agricultura, para la fabricación de fertilizantes fosfatados [1]. En Europa, se consume anualmente más de 1,2 millones de toneladas de P para la producción de fertilizantes [52]. A nivel mundial, el ácido fosfórico es el más producido después del ácido sulfúrico, produciéndose 50 millones de toneladas anuales de fosfatos expresados como P₂O₅. El 80% de esta producción se dedica a la fabricación de fertilizantes [2]. La principal fuente de P es la roca fosfática, nombre genérico con el que se denomina a los diferentes minerales que contienen fosfatos, aunque normalmente el

compuesto fosfatado en la roca fosfática es algún tipo de apatita (fosfatos de calcio con algún anión, como por ejemplo, fluoruro, cloruro o hidroxilo). La roca fosfática es un recurso finito, no renovable, estimándose que podría agotarse en 70-175 años [3]. La organización US Geological Survey estimó que las reservas mundiales de roca fosfática ascendían a 18 billones de toneladas, pero al ritmo de consumo actual de 144 millones de toneladas por año, las reservas se agotarían en 125 años[53]. Además, los productores de fertilizantes reconocen que la calidad de la roca fosfática está disminuyendo y los costes de extracción aumentando [4]. Por otro lado, las reservas de roca fosfática están en unos pocos países, principalmente Marruecos, China y EEUU [1], con los problemas de tipo político que esto conlleva.

A pesar de que en los países desarrollados la demanda de P está estabilizada o incluso podría disminuir, ya que en los últimos años se ha sobre-fertilizado el suelo superándose los límites de P requeridos, de manera que solo se necesita aplicar bajas cantidades (las necesarias para reemplazar las que se consumen en la cosecha), en los países en desarrollo la situación es muy diferente, y se estima que la demanda aumentará cada vez más [1]. Esta situación pone de manifiesto la importancia de desarrollar métodos para reciclar el fósforo. La mayor parte del P empleado en agricultura se recupera en los estiércoles y en las aguas residuales urbanas [54].

Los siguientes procesos son algunos de los más estudiados para la recuperación del fósforo de purines. Algunas son vías aún en investigación, que necesitan de un gran esfuerzo para su futura utilización como alternativas para la recuperación del fósforo.

- Aplicación directa de los purines como fertilizantes, proceso mencionado anteriormente y que está regulado por el Real Decreto 261/1996 [50].
- Extracción del P de los purines, que es posteriormente recuperado mediante precipitación. Se realiza un “lavado rápido” de los purines con ácido para diluir el P presente en los purines en la disolución ácida, posteriormente se hace precipitar el P añadiendo un polímero [6].
- Extracción del P procedente del *char* de pirólisis. Se realiza la pirólisis a temperaturas entre 400 – 600 °C, para concentrar el contenido en P de la fracción sólida. Se extrae con ácido el P presente en el *char*. En las condiciones más favorables se consigue extraer hasta un 97,2% del P, en forma de ortofosfato, otros fosfatos (como por ejemplo polifosfatos) y otras formas.

Cuando se extrae el fósforo de las cenizas de la combustión del *char* obtenido en la pirólisis se puede extraer en forma de ortofosfato prácticamente todo el fósforo presente [5].

En este TFG se realiza la recuperación de fósforo presente en una mezcla de purines de vaca y de gallinaza mediante un tratamiento de extracción con ácido sulfúrico, distintas relaciones líquido:sólido (5:1-10:1 mL·g⁻¹), y distintos tiempos de extracción (4-24 h), con el fin de analizar cómo afectan estos dos factores al porcentaje de P extraído del purín.

I.3 PIRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE SÓLIDOS ADSORBENTES.

La pirólisis consiste en un proceso de craqueo térmico en atmósfera inerte. Los productos que se obtienen son un gas, un residuo carbonoso o *char* y un producto líquido que recibe el nombre de líquido de pirólisis o *bio-oil* [55] .

La fase gaseosa contiene compuestos de interés energético como hidrocarburos (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂) e hidrógeno (H₂), y otros gases como óxidos de carbono (CO, CO₂) o sulfuro de hidrógeno (H₂S). En la fase líquida condensan compuestos orgánicos como pueden ser cetonas, ácido acético, compuestos aromáticos, y otras fracciones más pesadas. Tiene un alto contenido en humedad, pero a pesar de ello se puede usar como combustible (el principal problema del líquido utilizado como combustibles es la alta viscosidad, pero se puede solucionar mezclándolo con alcoholes), además es adecuado para producción de electricidad en motores y turbinas [55]. Y la fase sólida se trata de un residuo carbonoso, que puede usarse como combustible o para la producción de sólidos adsorbentes (como es el caso de este TFG). La distribución de productos y su composición depende del material a pirolizar y de las condiciones de operación durante la pirólisis.

En este TFG el proceso de pirólisis se realiza con el objetivo de obtener sólidos adsorbentes. Los sólidos adsorbentes son, en general, materiales carbonosos amorfos con un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica (ver Tabla I- 2). Los sólidos adsorbentes son de gran interés desde un punto de vista industrial y se suelen utilizar arcillas activas, sólidos con matriz carbonosa, alúmina o zeolitas. Entre los principales usos de los sólidos adsorbentes se puede destacar su aplicación para retener o eliminar

contaminantes, y también su aplicación como medio de separación y soporte para catalizadores. Normalmente, los sólidos adsorbentes se destinan al ámbito medio ambiental para eliminar contaminantes tanto gaseosos como en disolución acuosa. Por ejemplo, se emplean en la desulfuración del gas natural, en la eliminación de agua de efluentes gaseosos, en la eliminación de olores e impurezas desagradables de gases industriales, en procesos de potabilización de aguas y en depuración de aguas residuales, entre otros.

Tabla I- 2. Valores de área superficial para distintos materiales [35].

Material	Superficie específica (m²·g⁻¹)
Gel de sílice	340-800
Zeolita Y	660-900
Zeolita beta	620-710
Mordenita	425-500
ZSM-5 ^b	400-425
Ferrierita	400
Carbón activo	100-110
Carbón activo AX21 (Amoco)	3700
Carbón activo PX21 (Amoco)	3790
Metal-orgánico estructurado (MOF)	980
MCM-41 (3,4nm)	1500 -2000

En los estudios disponibles en la bibliografía sobre la producción de sólidos adsorbentes mediante pirólisis empleando distintos materiales se han obtenido sólidos con una superficie específica similar a la de los sólidos empleados actualmente [22-24]. Cuando la materia prima son de origen vegetal como mazorcas de maíz, semillas de algodón, peladura de naranja o paja se obtiene valores de área superficial de hasta unos 200 m²·g⁻¹, dependiendo de la temperatura de pirólisis y del material [23]. Cuando los sólidos adsorbentes son producidos a partir de purines de ganado o de lodos de estaciones depuradoras presentan valores de área superficial de hasta 2000 m²·g⁻¹ [22-24]. En concreto si los purines son de aves se puede alcanzar valores máximo de 50 m²·g⁻¹, para una temperatura 200 °C [23] Para favorecer el aumento del área superficial interesa que la velocidad de calentamiento durante la pirólisis sea lenta, para que la eliminación de compuestos volátiles sea gradual y no se desarrollen poros demasiado grandes. Se ha comprobado también que el incremento de área superficial se ve favorecido con tratamientos de activación del sólido, tanto físicos como químicos. Los procesos de activación química consisten en impregnar el material, previamente a la pirólisis, con aditivos inorgánicos que deshidratan el material y degradan parte de la materia orgánica y, tras esa etapa, se lleva a cabo la pirólisis del material impregnado [56]. Entre estos aditivos normalmente se

suelen usar ácidos como H_3PO_4 [24-26] y H_2SO_4 [25, 27], algunas bases como el KOH [28] y sales como ZnCl_2 [25, 27]. Cada uno de estos aditivos proporciona a los sólidos adsorbentes unas propiedades determinadas. Por ejemplo, el ZnCl_2 favorece la formación de mesoporos, mientras que el KOH favorece la formación de microporos. La relación ácido:sólido (kg ácido: kg sólido) suele variar entre 0,75:1 hasta 2:1 [24]. En estos casos se utilizan ácidos concentrados ($15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [24]. El tiempo de activación suele durar entre 2h y 24h [24, 27]. Los inconvenientes de la activación química son la necesidad del lavado del sólido impregnado y la generación de un efluente, el coste económico del agente activante, y la menor cantidad de gas y líquido que se obtienen en la pirólisis.

En este TFG se estudia la producción de sólidos adsorbentes mediante pirólisis, con un tratamiento previo de activación con H_2SO_4 . Este tratamiento de activación previo es a su vez tratamiento de extracción del fósforo mencionado anteriormente. Los experimentos de pirólisis se realizan a distintas temperaturas (550- 850°C) de los sólidos impregnados, para saber cómo afecta tanto la temperatura de pirólisis como los dos factores mencionados anteriormente (relación L:S y tiempo de extracción) fundamentalmente a las propiedades como adsorbente del sólido obtenido tras la pirólisis.

ANEXO II. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

II.1 EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN DEL P- ACTIVACIÓN DEL SÓLIDO.

En este apartado se detallan los materiales y procedimientos experimentales de los experimentos de extracción del fósforo – activación del sólido.

II.1.1 Sistema experimental de experimentos de extracción de P – activación del sólido.

En este apartado se describe la puesta en marcha de un experimento de extracción del fósforo – activación del sólido. La instalación utilizada para los experimentos de extracción, se muestra en la Figura I- 5.

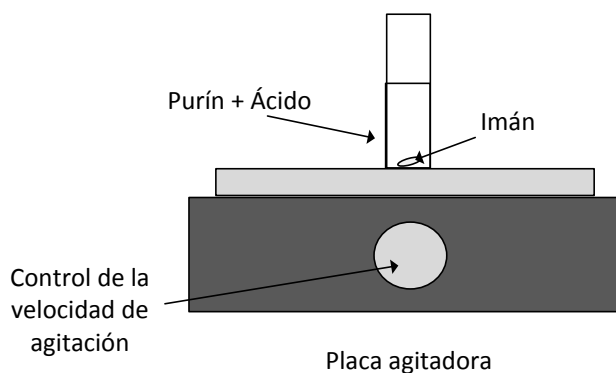


Figura I- 5. Esquema sistema experimental para la extracción de fósforo-activación del sólido.

A continuación se explican los principales componentes de la instalación.

- Placa agitadora. Para conseguir una buena mezcla entre el sólido y el ácido, La agitación se realiza mediante un pequeño imán que se introduce en el tubo de vidrio y se coloca sobre la placa.

- Tubo de vidrio, apto para centrífuga para evitar la pérdida de producto, ya que la siguiente etapa a la extracción es la centrifugación de la mezcla ácido + purín.

Además para la realización de los experimentos de extracción se ha necesitado de los siguientes equipos que se detallan a continuación.

- Centrifuga.

Para la separación de las dos fases tras la extracción con ácido se usa la centrífuga mostrada en la Figura I- 64 modelo Heraeus Megafuge 16.



Figura I- 6. Centrifuga Heraeus Megafuge 16.

- Fotómetro.

Para analizar la cantidad de fósforo presente en las disoluciones se utiliza un fotómetro PF-12 Macherey- Nagel (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.5** y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.6**)



Figura I- 7. Fotómetro PF 12 Machery-Nagel.



Figura I- 8. Cubetas para fotómetro.

Se trata de un fotómetro de filtros controlado por un microprocesador, con rutina de revisión y calibración automáticas que opera en un rango de longitudes de onda de 340- 860 nm. El sistema óptico consiste en una rueda de filtros, con 7 filtros de interferencia, insensible a la luz externa para medidas rápidas sin necesidad de tapar el porta cubetas.

Este equipo lleva más de 100 tests programados: tests *2A2OCOLOR*[®] y tests *VISOCOLOR*[®] *ECO*. Para la determinación del fósforo se usa el test *VISOCOLOR*[®] *ECO* Phosphate (Figura I- 97) con un rango de medida de 0.2-5 mg/L PO₄-P y cuyo funcionamiento se basa en la formación del complejo azul de molibdeno.



Figura I- 9. Kit VISCOLOR ECO Phosphate.

La precisión del equipo es de $\pm 0,1$ mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$. Esta precisión es la causa principal del error cometido en la medida de P en muestras cuya concentración de fósforo sea inferior a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.1.2 Procedimiento experimental de los experimentos de extracción.

En este apartado se describe de manera más detallada los pasos a seguir para el montaje y la realización de un experimento de extracción del fósforo – activación del sólido.

El primer paso es la preparación de la materia prima para que el tamaño de partícula sea lo suficientemente pequeño, disminuyendo así la influencia de la transferencia de materia, para ello se muele el purín en un molino de bolas y se tamiza para tener un tamaño de partícula entre $250\text{-}500 \mu\text{m}$.

El purín molido ya es apto para llevar a cabo los experimentos. Se pesan 3 g de purín en el tubo de vidrio apto para centrifuga, con ayuda de un soporte, se añade el imán y posteriormente en presencia de una campana extractora se añade la cantidad de ácido sulfúrico $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ correspondiente a la relación líquido:sólido (L:S) establecida.

Una vez añadido el ácido se coloca encima de la placa agitadora para que la extracción del fósforo-activación del sólido esté favorecida se agita la mezcla, durante el tiempo establecido. Transcurrido dicho tiempo se centrifuga la muestra (30 min a 4500 rpm) para separar el sólido del líquido (sobrenadante). Los productos de la centrifugación se guardan por separado. El sobrenadante se recoge con ayuda de una pipeta

desechable, mientras que el sólido se decanta en un recipiente y se seca en la mufla durante 24 h a 108 °C. Una vez seco se guarda en el desecador para la posterior pirólisis.

A continuación, se caracterizan los diferentes productos obtenidos.

II.2 EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS.

II.2.1 *Sistema experimental experimentos de pirólisis.

El sistema experimental necesario para la realización de los experimentos de pirólisis se muestra en la Figura I- 10.



Figura I- 10. Sistema experimental empleado en los experimentos de pirólisis.

Como se menciona en la memoria, el sistema está formado por un horno, un reactor de cuarzo, el sistema de condensación, el cromatógrafo de gases y la salida de gases. A continuación se incluyen figuras y descripciones de las distintas partes del sistema experimental.

- Horno. El horno utilizado es un horno tubular cerámico, se muestra en la Figura I- 119. El control de la temperatura en el interior de reactor se realiza con la medida de temperatura con un termopar y un controlador de temperatura tipo Proporcional Integral Derivativo (PID).



Figura I- 11. Horno.

- Reactor de lecho fijo. El reactor empleado es un tubo de cuarzo el cual tiene un soporte de lana de vidrio para evitar el arrastre del lecho. En él se carga aproximadamente 1,5 g de sólido, para evitar perfiles de temperaturas, comprobados previamente con el reactor en vacío. Debido a los perfiles longitudinales de temperatura el reactor no es posible cargarlo más de 5 cm, lo que corresponde a 1,5 g de sólido, a partir de esta altura el perfil de temperatura aumenta considerablemente. A la salida del reactor (Figura I- 12), y con objeto de dirigir los gases hacia el sistema de condensación se coloca una unión metálica que tiene que ser calentada para que los vapores no condensen en esa zona. Para mantener la temperatura de la unión metálica es necesario controlarla para ello se coloca una resistencia flexible, un termopar y un controlador de temperatura tipo PID, además se aísla la zona con lana de vidrio para evitar el enfriamiento.

- Sistema de condensación de vapores. El sistema de condensación de vapores está formado por un condensador tipo serpentín y un balón de condensación donde se recogen los condensados, puede verse en la Figura I- 12. El líquido refrigerante utilizado es agua glicolada a 0°C, para que los vapores condensables generados en la pirólisis condensen.



Figura I- 12. Sistema de condensación y salida del reactor.

- Microcromatógrafo de gases (Micro-GC). A continuación del sistema de condensación y después del filtro de algodón se coloca un Micro-GC, modelo (Agilent 3000A), puede verse en Figura I- 1311. Consta de dos columnas independientes, una de tipo plot U y otra de tipo tamiz molecular, y de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Como gases portadores se utilizan helio y argón para cada columna, respectivamente.



Figura I- 13. Micro GC.

Este Micro-GC permite determinar en continuo la composición de los gases no condensables que se generan durante la pirólisis. Previamente se calibra el cromatógrafo con una botella de gases patrón con una composición determinada de CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, H₂, H₂S y N₂.

- Salida de gases. La salida de gases del micro-GC hacia el exterior se hace pasar por un borbotador para evitar que entre aire hacia la instalación experimental, dado el pequeño flujo de gas que circula, y se lleva a la campana de extracción.

II.2.2 Procedimiento experimental, experimentos de pirólisis.

En este punto se especifican los pasos seguidos para la realización de un experimento completo de pirólisis. En primer lugar es necesario poner una pequeña capa de lana de vidrio en el reactor, para conseguir que el lecho sólido sea fijo y no sea arrastrado por los gases. Se cargan 1,5 g de sólido, para evitar los perfiles de temperatura, y se pesa el conjunto del reactor con lana de vidrio y el sólido. Después se coloca el reactor en el interior del horno.

Se coloca el termopar de control de temperatura del reactor y la unión metálica inferior. También se coloca la resistencia flexible y el termopar de control de temperatura en contacto con la unión metálica, y se aísla bien con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor en esa zona.

Por la parte superior del reactor en la unión metálica donde se sujetan se une el tubo de entrada de nitrógeno que está conectada con el controlador de caudal de nitrógeno, y se hace pasar a través del reactor un caudal de $50 \text{ cm}^3\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$, calibrado previamente.

Por último se une el sistema de condensación y el filtro de algodón, pesados previamente, y las gomas del sistema de refrigeración. Y se enciende tanto el sistema de refrigeración como la bomba de impulsión del refrigerante.

Antes de comenzar el experimento, se calibra el micro-GC con el gas patrón y se comprueba que no haya fugas de gas en el sistema, con ayuda de un burbujímetro.

Se enciende tanto el controlador de temperatura del horno que calienta el reactor como el de la resistencia flexible y se fijan las temperaturas deseadas en cada caso. Cuando la temperatura alcanzada en el interior del reactor es de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ se inician el análisis de datos con el cromatógrafo.

El reactor se mantiene durante 60 minutos una vez alcanzada la temperatura de pirólisis ($550 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ o $850 \text{ }^\circ\text{C}$). Pasado este tiempo, se deja pasar el caudal de nitrógeno durante 10 minutos más, para arrastrar los gases y vapores que puedan quedar en la instalación. Después, se cierra el flujo de nitrógeno, se apaga la bomba del agua refrigerante, y los controladores de temperatura para que se enfríe el sistema y se finaliza el análisis del cromatógrafo.

Finalmente es necesario pesar el reactor en frío, y el sistema de condensación. El sistema de condensación presenta dificultades a la hora de ser pesado ya que, dada la poca cantidad de líquido que se genera durante los experimentos, es necesario secar perfectamente el líquido refrigerante que pueda quedar en el serpentín, para lo cual se realiza un arrastre del líquido refrigerante con acetona y posteriormente con aire comprimido.

Una vez pesados los diferentes elementos, se guarda el sólido, denominado con el término anglosajón *char*, para su posterior caracterización.

II.2.3 Caracterización de los productos.

- Determinación del número de yodo.

Para la determinación del valor del número de yodo se ha realizado el siguiente procedimiento.

En primer lugar es necesario la preparación de las disoluciones de yodo y de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

- › Disolución de I_2 : Se pesan 3 g de I_2 y 28,5 g de yoduro de potasio (KI), y se ponen en un matraz aforado de 500 mL, que se enrasa con agua destilada. La normalidad de esta disolución es de 0,1 N.
- › Disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: Se pesan 19,80 g de tiosulfato de sodio pentahidratado y se ponen en un matraz aforado de 1 L, que se enrasa con agua destilada. La normalidad de la disolución es 0,16 N.

Se toman aproximadamente 0,1 g del sólido a analizar y se pone en un matraz Erlenmeyer. Se añaden 25 mL de la disolución de I_2 . Se deja un minuto para que I_2 se adsorba en el sólido. Posteriormente, se filtra la disolución para separar la fracción sólida de la fracción líquida y se valoran 10 mL de la disolución filtrada con la disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,16 N. Una vez valorada la disolución, se calcula el número de yodo con la Ecuación I-1.

$$N_Y = \frac{V_Y \cdot (V_B - V_M) \cdot C_Y \cdot PM_Y}{V_B \cdot M_s} \quad \text{Ecuación I-1}$$

Donde:

- › N_Y : número de yodo ($\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{char}$).
 - › V_Y : volumen de disolución de yodo añadido (mL).
 - › V_B : volumen de disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para la valoración de 10 mL de disolución de I_2 (mL).
 - › V_M : volumen de disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para la valoración de 10 mL de disolución filtrada (mL).
 - › M_s : masa de *char* empleada (g)
 - › PM_Y : peso molecular de yodo ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- C_Y : concentración de la disolución de yodo (N).

