



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Distribución de EPA-PAH en los productos de la pirólisis de purín de cerdo, en reactor de lecho fijo y tipo auger

Memoria

Autor

Pilar de Blas de la Parra

Director

Iñaki Adánez Rubio

Ponente

Maria Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2018



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. Pilar de Blas de la Parra,

con nº de DNI 17769310 Q 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)

Distribución de EPA-PAH en los productos de la pirólisis de purín de cerdo, en reactor de lecho fijo y tipo auger

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

Zaragoza, 19 de septiembre de 2018

Fdo: Pilar de Blas de la Parra

Distribución de EPA-PAH en los productos de la pirólisis de purín de cerdo

Resumen

El purín es un residuo generado en las explotaciones ganaderas, en la actualidad existen en España gran cantidad de zonas excedentarias de este residuo. Es por esto, que es importante controlarlo y tratarlo debido a su alto poder contaminante del aire, suelo y agua.

Existen diversos tratamientos del purín, uno de ellos es la pirólisis, tratamiento termo-químico en ausencia total de oxígeno. Como resultado de este tratamiento se generan tres productos: gas de pirólisis, líquido de pirólisis y sólido o biochar, siendo este último al que se le está buscando aplicación como enmienda orgánica. Un problema importante de someter el purín a pirólisis es la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), compuestos con un alto potencial tóxico. En este proyecto se pretende estudiar la formación y distribución de los PAH, en los tres productos de pirólisis. Se podrá conocer de esta forma, las condiciones en las que se produce una menor formación de PAH, en especial un grupo de 16 PAH (EPA-PAH). Para ello se somete purín de cerdo a pirólisis a tres temperaturas diferentes 350°C, 450°C y 550°C en un reactor de lecho fijo y, a una única temperatura, 450°C, en un reactor tipo Auger. Finalmente nos centraremos en la concentración de EPA-PAH en el producto sólido o biochar, con el objetivo de obtener una enmienda orgánica con las características óptimas, comparándolo con los datos indicados por IBI (International Biochar Initiative).

Se ha empleado un reactor de lecho fijo en primer lugar y, posteriormente, un reactor tipo Auger. El proceso experimental era muy similar en ambos, a excepción de las características derivadas del reactor. Se recogieron y caracterizaron los productos de pirólisis, en el caso del gas de pirólisis se introdujo una resina donde quedaban recogidos los PAH de este producto. Se estudia así, la variación de la temperatura y del tipo del reactor en la formación de estos compuestos. Se estudia también los rendimientos obtenidos a cada producto y las concentraciones de los gases de salida de la pirólisis.

Debido al uso del biochar generado como enmienda orgánica, se hace un estudio de la concentración de EPA-PAH presentes en este producto. Se comparan los resultados obtenidos, en todos los experimentos, y se obtiene cuál nos da como producto el biochar con menor concentración de EPA-PAH y por tanto, con menor potencial de toxicidad.

Índice

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 | Purín y su problemática ambiental | 1 |
| 1.2 | Tratamientos realizados al purín..... | 3 |
| 1.2.1 | Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) | 4 |
| 2 | ANTECEDENTES | 6 |
| 3 | OBJETIVOS DEL PROYECTO..... | 7 |
| 3.1 | Objetivo general..... | 7 |
| 3.2 | Objetivos específicos..... | 7 |
| 4 | SISTEMA EXPERIMENTAL..... | 8 |
| 4.1 | Descripción de las instalaciones..... | 8 |
| 4.1.1 | Instalación 1. Reactor de lecho fijo | 8 |
| 4.1.2 | Instalación 2. Reactor tipo Auger | 10 |
| 4.2 | Caracterización de los productos obtenidos..... | 11 |
| 4.2.1 | Análisis de gases..... | 11 |
| 4.2.2 | Extracción Soxhlet | 12 |
| 4.2.3 | Concentración con rotavapor y microconcentración con nitrógeno. | 13 |
| 4.2.4 | Cromatografía gases-masas | 14 |

| | |
|--|----|
| 4.2.4.1 Preparación de muestras | 14 |
| 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 15 |
| 5.1 EPA-PAH obtenidos a cada temperatura | 15 |
| 5.2 Distribución de EPA-PAH en los productos de pirólisis..... | 19 |
| 5.3 Distribución EPA-PAH en reactor tipo Auger | 21 |
| 5.4 Estudio biochar..... | 24 |
| 6 CONCLUSIONES | 26 |
| 7 BIBLIOGRAFÍA..... | 28 |

1. Introducción

1.1 Purín y su problemática ambiental

El purín es un residuo de origen orgánico generado en las explotaciones ganaderas, de características químicas altamente variables. Se trata de una mezcla de las deyecciones sólidas y líquidas junto con restos de alimentos, agua de los abrevaderos, aguas de lavado y, en ocasiones, agua de lluvia [1].

Se trata de efluentes con una elevada carga orgánica y con un pH en torno a 7. Su composición varía en función de numerosos factores, como pueden ser la alimentación proporcionada al ganado, la edad, el régimen de explotación de la granja, etc [2]. Es un material que emite malos olores debido a la volatilización de compuestos azufrados y nitrogenados y, no exento de patógenos. Posee un alto contenido en humedad, cantidades importantes de hidratos de carbono, lípidos, aminoácidos, proteínas, urea y compuestos azufrados, así como de nitrógeno y en menor medida fósforo, potasio y calcio [1].

España presenta más de 25 millones de cabezas en el sector porcino, esto supone el 20% de la cabaña de la U.E. La cabaña porcina genera unos 50 millones de m³ de purines cada año, muchos de los cuales pueden ser aprovechados como fertilizante, debido a su alto contenido en nutrientes. El problema proviene en que más del 30% se produce en zonas que no disponen de terrenos agrícolas próximos, o estos no pueden aceptarlos, es por tanto cuando el purín se convierte en un excedente [3]. La dosis máxima que puede ser empleada como fertilizante es de 170kgN/ha (Directiva 91/676 [4]).

El vertido de los purines excedentes da origen a graves contaminaciones de los suelos, de las aguas superficiales y subálveas y emiten también a la atmósfera gases de efecto invernadero. Es por esto, que el exceso de concentración porcina en diferentes puntos de España, está acarreado un gran problema medio ambiental. Es importante buscar soluciones a este problema ya que este sector es de gran importancia en la economía española.

A efectos de consideraciones ambientales, el purín de cerdo se caracteriza principalmente por los siguientes parámetros:

- Alto contenido en materia orgánica

- Alto contenido en macronutrientes (nitrógeno, fósforo, potasio) y otros micronutrientes.
- Generación de compuestos fácilmente volatilizables (amonio) y gases como el amoniaco, el metano y el óxido nitroso.
- Presencia de metales pesados y pesticidas.

Debido a estas características, los principales efectos medioambientales que pueden originarse y, deben tenerse en consideración en relación con la actividad ganadera intensiva son los siguientes:

- La oxidación del nitrógeno en nitrato, un anión que no es retenido por el suelo y que puede contaminar acuíferos y aguas superficiales. La Organización Mundial de la Salud (OMS) no recomienda el consumo de agua con una concentración mayor a 25 miligramos de nitrato por litro. La normativa europea, en cambio, permite el consumo con una concentración de hasta 50 mg/l [5].
- Presencia de compuestos contaminantes orgánicos, tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, en sus siglas en inglés), dioxinas, etc.
- La dispersión de microorganismos patógenos para la salud humana.
- Infiltración de nitratos, fosfatos y otros compuestos en aguas subterráneas que tienen como consecuencia la eutrofización, es decir, un exceso de nutrientes que conlleva el cambio de la composición del suelo y la sustitución de unas especies vegetales por otras.
- Acidificación producida por amoniaco
- Contribución al efecto invernadero producido por metano, óxido nitroso y en menor medida dióxido de carbono.
- La formación de malos olores y emisión de amoniaco y metano por el almacenamiento de grandes volúmenes de purín en balsas impermeabilizadas.
- La acumulación en el suelo de metales pesados como Cobre y Zinc. Los metales son introducidos en la dieta del cerdo y, aunque una pequeña cantidad es requerida para el desarrollo de las plantas, altas concentraciones son fitotóxicas, es decir, pueden producir daños en las especies vegetales.

Como se puede ver, son muchos los efectos negativos que los excedentes de purín provocan sobre el medio ambiente, es por eso muy importante dar un tratamiento adecuado a los mismos.

1.2 Tratamientos realizados al purín

Para reducir los impactos medioambientales producidos por los excedentes de los purines, se han desarrollado distintas soluciones técnicas, para el tratamiento de los mismos. Se busca la producción de energía a partir de los excedentes, en combinación de la recuperación o eliminación de nutrientes. Existen distintos tipos de tratamientos que se engloban dentro de biológicos o termoquímicos. A partir de estos tratamientos, se pueden aprovechar y valorizar los excedentes de purín, disminuyendo, o incluso, evitando los problemas medio ambientales que conllevan.

Uno de los tratamientos biológicos que existen es, por ejemplo, el compostaje, proceso aerobio que tiene lugar en presencia de oxígeno y proporciona un material estable e higienizado llamado compost, que se puede utilizar como enmienda orgánica. Este proceso permite homogeneizar los materiales, reducir su masa y volumen e higienizarlos [6].

Otro tratamiento biológico sería la digestión anaerobia. Se trata de un proceso en el que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en un producto gaseoso o biogás, de alto poder energético, y un producto líquido o digestato, mezcla de productos minerales y compuestos de difícil degradación. El producto líquido obtenido, posee los nutrientes que el purín inicial tenía, por lo que sigue presentando un alto contenido de los mismos. La ventaja que presenta el producto líquido, es que un producto más estabilizado que el purín, y conlleva menos problemas de olores. Este producto tiene valor como fertilizante en mayor proporción que el producto inicial, ya que experimenta una fuerte disminución de la carga contaminante, pudiendo utilizarse en mayores cantidades. El principal producto obtenido es el gas o biogás, se trata de una mezcla de metano y dióxido de carbono, con pequeñas proporciones de otros componentes. La composición de este gas va a variar en función de la composición de los sustratos, este gas, puede emplearse como fuente de energía eléctrica [7].

Otros tipos de tratamientos a aplicar sobre el purín son los tratamientos termoquímicos, un ejemplo de éstos podría ser la pirólisis, objeto de estudio del presente trabajo. La pirólisis es un proceso termoquímico de descomposición de la materia orgánica (biomasa), en ausencia total de oxígeno. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor. Se producen tres productos tras los tratamientos de pirólisis: gas combustible, líquido orgánico y sólido carbonoso (biochar). El gas resultante se caracteriza por estar formado por gases como CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros, este gas, se emplea a menudo como combustible. El líquido contiene compuestos formados por una gran mezcla de distintos productos como pueden ser: cetonas, ácido

acético, compuestos aromáticos, y otras fracciones más pesadas. El producto sólido o biochar, es un residuo carbonoso que puede ser utilizado como enmienda orgánica o, para la producción de carbón activo. Tiene capacidad para mejorar las propiedades del suelo y así aumentar el rendimiento de los cultivos. Además dependiendo de sus propiedades se puede usar el biochar generado en suelos para adsorber tanto contaminantes orgánicos como inorgánicos o, incluso, metales pesados o pesticidas [8]. Uno de los inconvenientes más importantes de la pirólisis de residuos, como es el purín de cerdo, es la formación de compuestos carcinógenos como pueden ser los PAH, objeto de estudio del presente proyecto. Estos compuestos se crean como consecuencia del proceso termoquímico que se lleva a cabo con la materia orgánica. En este proyecto se pretende estudiar la formación de PAH a distintas temperaturas y en distintos reactores, tras someter purín de cerdo a pirólisis.

Inicialmente la digestión anaerobia tuvo una gran incidencia, pero debido a la reforma energética, por el Real Decreto 413/2014 de 6 de junio, por el cual se regula la actividad de producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables. Se planteó una reducción en la retribución económica que recibían estas instalaciones, por la venta de la electricidad que producen a la vez que tratan el purín [9]. Además, la limpieza del biogás y la gestión del digestato suponen unos costes que hacen que este tratamiento no sea sostenible económicamente en el sector ganadero [10]. Esto hizo que muchas de las plantas cerrasen, y comenzaran a desarrollarse alternativas o potenciarse otros de los procesos ya existentes, como podría ser la pirólisis. Aunque este proceso termoquímico se ha empleado, principalmente, para la obtención de biochar a partir de biomasa lignocelulósica, sin embargo se están desarrollando investigaciones para la valorización de biomasa como el purín. En este proyecto nos basaremos en el estudio de los productos de purín de cerdo tras haber sido sometido a pirólisis, estudiando la cantidad de PAH formados para conocer si el biochar formado es apto para su empleo como enmienda orgánica.

1.2.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) representan un gran conjunto de compuestos (más de 100 sustancias químicas), que surgen como productos secundarios durante los procesos de combustión incompleta de materia orgánica, como el carbón, petróleo, gasolina y basuras, así como otras sustancias orgánicas (tabaco, carne preparada en la parrilla, etc.). Químicamente son derivados poliméricos del benceno, que se caracterizan por contener dos o más anillos de benceno unidos entre sí. Son sustancias lipófilas, tendencia que se incrementa con el aumento de su masa molecular, e inestables fotoquímicamente, por lo que se degradan con la luz. Son sólidos cristalinos

de color blanco-amarillento, cuya solubilidad en agua es prácticamente nula, aunque se disuelven bien en grasas y petróleos [11].

La mayor parte de ellos está constituida únicamente por carbono e hidrógeno, creando estructuras polinucleares de tipo aromático, por lo que también se les conoce como “hidrocarburos polinucleares”. En general, se encuentran formando parte de mezclas complejas, las cuales pueden estar compuestas por numerosos compuestos diferentes.

Con respecto a su incidencia sobre el medio ambiente, se trata de una sustancia orgánica persistente y de difícil degradación, por lo que su permanencia en el ambiente puede durar años, afectando seriamente al medio acuático y terrestre. Está demostrado que estos compuestos pueden provocar cáncer y alteraciones funcionales en los animales, generándoles defectos y malformaciones genéticas [12-13].

La toxicidad de estos compuestos varía en función de la estructura molecular del compuesto. Serán variables influyentes el tamaño, la forma de las moléculas o, la presencia de sustituyentes en determinadas posiciones de los anillos bencénicos [12]. Por el momento, se ha demostrado una actividad carcinogénica, mutagénica o inmunosupresora de una veintena de ellos. Entre los PAH más peligrosos destacan los derivados del antraceno, molécula que curiosamente no es carcinogénica.

Como se ha indicado, uno de los tratamientos realizados sobre el purín para su posterior empleo como enmienda orgánica es la pirólisis, generando como consecuencia del proceso termoquímico PAH. Es por eso muy importante el estudio y la cuantificación de los PAH presentes en el biochar resultante de la pirólisis. Si estos compuestos existen en gran cantidad pueden llegar a transmitirse al terreno provocando afecciones significativas, mencionadas anteriormente. Pueden incluso llegar a transmitirse a los alimentos y, así, que las personas o los animales los ingieran provocando problemas de carácter importante.

Debido a ser un grupo de compuestos muy amplio, más de 100, se ha determinado un pequeño grupo de 16 de estos compuestos. Estos 16 compuestos fueron elegidos por la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, en sus siglas en inglés) debido a su mayor carácter mutagénico, carcinogénico y mayor frecuencia de aparición [10]. Es por esto que el presente proyecto se centra en el estudio de la formación y distribución de estos 16 EPA-PAH, tras

someter el purín de cerdo a pirólisis, a distintas temperaturas, y en distintos reactores. En la Figura 1 se muestran los 16 EPA-PAH.

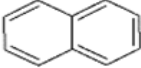
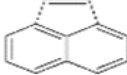
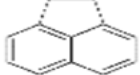
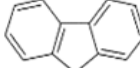
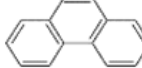
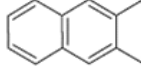
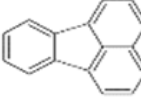

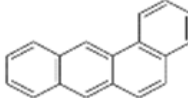
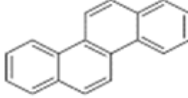
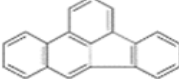
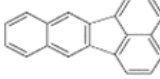
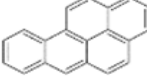
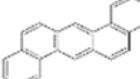
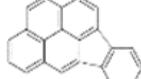
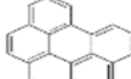
| 16 EPA-PAH | | | | | |
|---|---|--|---|---|---|
| 2 Anillos | | 3 Anillos | | | |
|  |  |  |  |  |  |
| Naftaleno Abr: NAPH P.M= 128g/mol | Acenaftaleno Abr: ACNY P.M= 152 g/mol | Acenafteno Abr: ACN P.M= 154 g/mol | Fluoreno Abr: FLUO P.M= 166 g/mol | Fenantreno Abr: PHEN P.M= 178 g/mol | Antraceno Abr: ANTH P.M= 178 g/mol |
| 4 Anillos | | | | | |
|  |  |  |  | | |
| Fluoranteno Abr: FANTH P.M= 202g/mol | Pireno Abr: PYR P.M= 202g/mol | Benzo [a] Antraceno Abr: B(a)A P.M= 228 g/mol | Criseno Abr: CHR P.M= 228 g/mol | | |
| 5 Anillos | | | 6 Anillos | | |
|  |  |  |  |  |  |
| Benzo [b] Fluoranteno Abr: B (b) F P.M= 252g/mol | Benzo [k] Fluoranteno Abr: B(k)F P.M= 252g/mol | Benzo [a] Pireno Abr: B(a)P P.M= 252g/mol | Dibenzo [a,h] antraceno Abr: DB(ah)A P.M= 278g/mol | Indeno [1,2,3-cd] Pireno Abr: B(a)P P.M= 276g/mol | Benzo [g,h,i] Perileno Abr: B(ghi)P P.M= 276g/mol |

Figura 1.16 EPA-PAH analizados en este trabajo

2 Antecedentes

Se han realizado diversos estudios anteriores viendo cómo influyen las condiciones de pirólisis en la formación y distribución de EPA-PAH en los productos de la pirólisis. En el presente trabajo se va a estudiar el efecto de la temperatura de realización de la pirólisis, así como el efecto del tipo de reactor. A continuación se presentan algunos estudios en los que se han estudiado estos factores.

El objetivo principal de todos los estudios que se están llevando a cabo es determinar cuáles son las condiciones de trabajo de pirólisis que nos van a dar como resultado un producto sólido o biochar con la menor concentración de EPA-PAH, disminuyendo así su potencial tóxico contaminante.

Se sabe que los hidrocarburos aromáticos policíclicos son sustancias tóxicas ya que tras estudios realizados en animales se ha demostrado que estos compuestos pueden causar efectos dañinos en la

piel, los fluidos corporales y el sistema que utiliza el cuerpo para combatir las enfermedades después de exposiciones tanto a corto como a largo plazo [13].

Diversos estudios afirman la presencia de EPA-PAH en el biochar generado tras sufrir un proceso de pirólisis, así como que la temperatura de pirólisis es un factor muy influyente en la formación de estos compuestos en los productos de pirólisis [14]. Se ha demostrado a que a medida que la temperatura aumenta los EPA-PAH cambian, encontrando que a bajas temperaturas abundan EPA-PAH de bajo peso molecular y a altas temperaturas EPA-PAH de alto peso molecular [14]. Esto es debido a que se ha visto que la formación de EPA-PAH se realiza a través de dos vías distintas, la formación por una u otra vía es dependiente de la temperatura a la que se encuentren los compuestos [15]. El tipo de reactor es también un factor muy influyente en los experimentos de pirólisis de biomasa, una característica propia de cada reactor es el tiempo de residencia, es por eso que el cambio de un tipo de reactor a otro hace que los tiempos de residencia cambien, se ha visto que este factor modifica los resultados en gran medida, haciendo que mayores tiempos de residencia nos lleven a mayores concentraciones de EPA-PAH [16].

Además se ha sabe que no solo la temperatura de pirólsisis influye en la formación de EPA-PAH sino que son muchos los factores que influyen así como la materia que va a pirolizarse o el gas inerte que se emplea.

3 Objetivos del proyecto

3.1 Objetivo general

El principal objetivo del proyecto reside en la identificación y cuantificación de los 16 EPA-PAH presentes en el purín de cerdo tras someterlo a un proceso termoquímico en ausencia de oxígeno, como es la pirólisis. El proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a distintas temperaturas y en un reactor de tornillo sin fin o tipo Auger. Se estudian los 3 productos obtenidos (gas, líquido y sólido) para conocer la distribución exacta de los EPA-PAH.

3.2 Objetivos específicos

El principal objetivo específico del proyecto es conocer la concentración total de EPA-PAH en el producto sólido (biochar) obtenido tras realizar la pirólisis al purín de cerdo, viendo así si este puede ser empleado como enmienda orgánica.

4 Sistema experimental

4.1 Descripción de las instalaciones

Para llevar a cabo los experimentos del presente trabajo de pirólisis de purín de cerdo se han empleado dos instalaciones. A continuación, se indican las características y componentes más importantes de ambas instalaciones, así como algunas características de los experimentos que se han llevado a cabo en ellas.

4.1.1 Instalación 1. Reactor de lecho fijo

En primer lugar se empleó un reactor discontinuo de lecho fijo cuya instalación queda representada en la Figura 2, dicha instalación ha sido empleada en experimentos anteriores de pirólisis en el grupo [17]

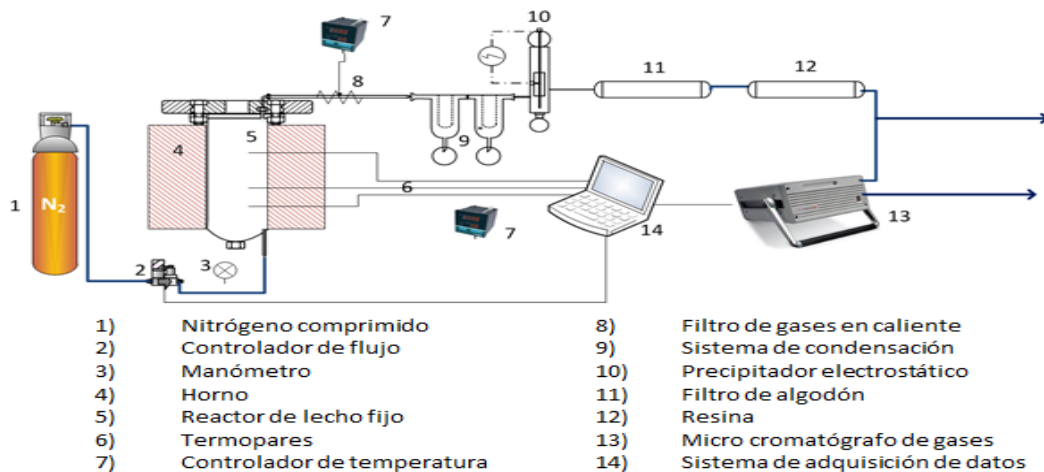


Figura 2. Esquema de la instalación experimental 1. Reactor de lecho fijo.

La instalación consta con 2 zonas, una primera zona reacción y la segunda zona de recogida de productos. La zona de reacción está formada por un reactor de lecho fijo cilíndrico vertical de acero inoxidable, para realizar los experimentos el reactor se carga con 300g de purín de cerdo lo que supone prácticamente llenar el reactor en sus $\frac{3}{4}$, el gas inerte empleado como alimentación, en nuestro caso nitrógeno, se introduce por la parte inferior del mismo con un caudal de 250mLN/min, controlado por un controlador de flujo másico. La salida de los gases se encuentra en la parte superior del reactor donde situamos un filtro en caliente con una resistencia abrazada al mismo.

El calentamiento del reactor se realiza con un horno tubular cerámico (modelo HEE-CS de 2,5 kW de potencia). La temperatura se controla mediante un termopar tipo K situado en el centro del cuerpo del reactor, y la medición de la misma se realiza a través de otros 7 termopares tipo K. Estos termopares se encuentran distribuidos a lo largo del reactor de manera que 4 están en la parte superior del mismo a distintas alturas y 4 a lo largo de la longitud del reactor, consiguiendo así la distribución exacta de la temperatura en toda la superficie del reactor. El calentamiento del reactor se realiza de forma que, en primer lugar se establece una rampa de 15°C/min hasta que se alcanzan 100°C en el interior. Posteriormente, se cambia la rampa a 8°C/min y, se sigue calentando hasta la temperatura a la que se quiere realizar el experimento (350, 450 o 550°C). La fracción sólida del producto quedará retenida en el reactor una vez finalizado el proceso térmico.

La zona de recogida de productos consta en primer lugar de 2 condensadores en serie a 0°C refrigerados mediante un chiller y un precipitador electrostático, conectado a una fuente de alimentación continua a 5000V, para conseguir que condense la fracción líquida del producto. El vapor resultante se hace pasar por un filtro de algodón para eliminar todas las partículas que existan y una resina (Resina XAD-2) para retener los EPA-PAH del gas de pirólisis y dejar el gas de salida lo más limpio posible. La resina se prepara dentro de un tubo cilíndrico (tubo fino de 300 mm de longitud) y está formada por 3g de resina (resina), seguido de un trozo de algodón para evitar pérdidas o que esta se mueva, y finalmente 2g de resina (testigo). La composición de los gases no condensables de salida se analizan con un cromatógrafo de gases (Agilent MicroGC 3000^a), los gases analizados son CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₂, H₂S, H₂, N₂ y los análisis se realizan en todos los experimentos a partir de los 100°C alcanzados dentro del reactor, ver Anexo 3. Es importante señalar que estos análisis se realizan hasta un tiempo mayor de haber acabado el experimento, mientras el reactor se está enfriando, para asegurar la ausencia de gases de pirólisis en el reactor. La duración del experimento en el reactor del lecho fijo es de 30 minutos, es decir, una vez se haya alcanzado la temperatura necesaria esta se mantiene 30 minutos para que se desarrolle el experimento. En este reactor se llevaron a cabo experimentos a tres temperaturas distintas, 350°C, 450°C y 550°C, y se realizaron un total de 5 experimentos. Se realizó un experimento por cada temperatura y, además, se repitieron las temperaturas de 350 y 450°C con el objetivo de obtener repetibilidad en los resultados. Para ver la secuencia de pasos seguida en el desarrollo del experimento ver Anexo 1.

4.1.2 Instalación 2. Reactor tipo Auger

En segundo lugar se empleó un reactor de tipo Auger o tornillo sin fin, cuya instalación se representa en la Figura 3, la instalación fue empleada en experimentos anteriores en experimentos anteriores de pirólisis en el grupo [18].

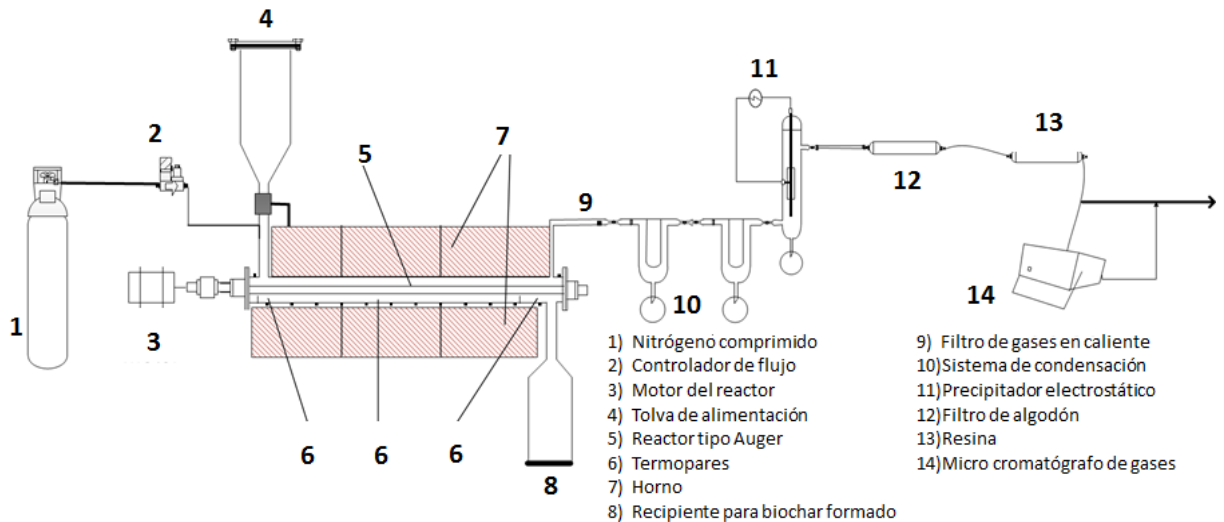


Figura 3. Esquema de la instalación experimental 2. Reactor tipo Auger

Dicha instalación consta de 3 partes, alimentación, reacción y recogida de productos. La zona de alimentación consta de una tolva, que se llena con aproximadamente 460g de purín para realizar el experimento. Dentro de la tolva encontramos un tornillo rotativo encargado de hacer que la materia prima entre al reactor de manera continua. El tornillo de la tolva, tiene que ser calibrado para ver cuál es la velocidad de giro óptima y, que se alimente el purín al reactor de manera adecuada. Tras realizar la calibración se obtiene que la velocidad de giro tiene que ser de 50Hz, alimentado una cantidad de 1.2g/min de purín, ver Anexo 2.

La zona de reacción consiste en un reactor cilíndrico horizontal, con una longitud de 800mm y un diámetro interno de 55mm. Contiene además, un tornillo rotativo que se extiende del principio al final del reactor. La velocidad del tornillo, así como el tornillo de la tolva, se controlan mediante un controlador de frecuencia, en el caso del tornillo del reactor la velocidad de giro es de 60Hz. Con esta velocidad, se consigue un tiempo de residencia del sólido en el reactor de 41 minutos, ver Anexo 2. El gas inerte o de arrastre, en nuestro caso nitrógeno, se introduce por la parte superior al inicio del reactor con un caudal de 1000mLN/min, controlado por un controlador de flujo másico. A la salida del reactor se sitúa el filtro en caliente con una resistencia abrazada al mismo. El

calentamiento del reactor se realiza mediante tres hornos (2kW), distribuidos en toda la longitud del mismo, estos hornos abrazan por completo el reactor para evitar posibles pérdidas de calor. El control de la temperatura se realiza a través de 3 termopares de tipo K, situados en cada uno de los hornos dando a conocer la temperatura en toda la longitud del reactor.

La zona de recogida de productos es la misma que el reactor de lecho fijo (ver Apartado 4.1.1). Para ver la concentración de los gases de salida, ver Anexo 3. En este tipo de reactor se necesita la introducción de algún tipo de refrigeración, con el fin de evitar daños en el mismo, por lo que se introduce aire comprimido al inicio del reactor, para refrigerar el cabezal y el cierre del reactor. La duración del experimento en el reactor tipo Auger es de 1h y 30min. En este reactor se realizó un único experimento para observar las diferencias de los resultados que se obtenía en el reactor tipo Auger con comparación al reactor de lecho fijo. Para ver la secuencia de pasos seguida en el desarrollo del experimento ver Anexo 1.

4.2 Caracterización de los productos obtenidos

En este apartado se explican los distintos análisis que se realizan a las muestras obtenidas tras los experimentos para su posterior estudio. Las muestras del producto de la resina y del sólido se someten a una extracción Soxhlet con diclorometano (DCM) durante 24 y posteriormente se microcentran, en caso de ser necesario, con nitrógeno [19].

Debido a que lo que se quiere estudiar es la distribución de EPA-PAH existentes se realiza un análisis mediante un cromatógrafo de gases-masas (Cromatógrafo de gases Agilent 6890A acoplado a un detector selectivo de masas Agilent MSD 5975C equipado con una columna capilar Agilent technology DB-17MS (60 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m) a todas las muestras obtenidas tras los experimentos (gas, líquido y sólido) [19].

4.2.1 Análisis de gases

Para analizar los gases de salida se emplea un cromatógrafo de gases (Agilent MicroGC 3000^a), 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. Los gases que son analizados por dicho cromatógrafo son CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₂, H₂S, H₂, N₂. El tiempo de análisis entre pinchazos de muestra es de 2,5 minutos.

Se realizaba una calibración del cromatógrafo de gases antes de iniciar cada experimento, cuando solo circulaba por la instalación nitrógeno, con el objetivo de asegurar que no existiese oxígeno en la misma y, facilitar la posterior de detección de los gases de salida. Una vez iniciado el calentamiento se comenzaba a hacer análisis de los gases de salida, cuando el reactor alcanzaba los 100°C aproximadamente, y se mantenía hasta un tiempo posterior a la finalización del experimento. Una vez acabado el experimento, se continuaba haciendo análisis, como se ha dicho, con el objetivo de asegurar la ausencia de gases de pirólisis en el reactor.

Gracias a esto al final de cada experimento se obtiene la evolución de los gases de salida a lo largo de todos los experimentos, se conocen los gases que se han formado y la proporción en que estos gases salen. Esto también ayudará, junto con los rendimientos a productos de cada experimento, conocer el porcentaje en que se cierran los balances.

4.2.2 Extracción Soxhlet

La extracción Soxhlet se basa en un método estandarizado para la extracción de muestras sólidas, la duración es de 24h durante las cuales el extractor soxhlet realiza las extracciones de manera automática. Se usa DCM como solvente, que se evapora y condensa durante las distintas extracciones llegando siempre de manera pura a la materia a extraer.

La materia a extraer, en este caso la cantidad total de la resina, tanto de la resina como del testigo, y 1g del biochar obtenidos en cada experimento, se coloca dentro de un cartucho de celulosa. En el mismo cartucho, se introduce también sulfato de sodio, para evitar posible humedad en el sistema de extracción, que se sitúa entre dos trozos de lana de vidrio. Sobre esta lana de vidrio colocamos la materia a extraer junto con 10µL de patrón interno, que servirá para detectar los analitos de interés en su posterior análisis. Tanto los analitos como el patrón interno, sufren las mismas variaciones durante el análisis instrumental, es por eso que el patrón interno nos ayuda a detectar los analitos de interés. Este patrón interno está compuesto por seis compuestos aromáticos deuterados disueltos en benceno/diclorometano 1:1 con una concentración individual de 4000mg/L.

Una vez se ha preparado el cartucho con el producto a extraer se coloca dentro del extractor Soxhlet, todo ello se pone sobre el matraz, dentro del cual se encuentran los 200mL de DCM. Una vez ha montado el sistema por completo (extractor con matraz), se coloca sobre una manta calefactora, con una temperatura aproximada de 40°C. El proceso se deja durante 24h en las cuales, el solvente va ascendiendo hasta alcanzar el nivel de desbordamiento del extractor soxhlet,

posteriormente un sifón aspira el solvente y lo devuelve de nuevo al matraz. La velocidad del proceso equivale a 4 ciclos por hora. En la Figura 4 se observa el sistema de extracción Soxhlet. Las muestras obtenidas de biochar y resina de todos los experimentos se llevan a realizar una extracción Soxhlet como se ha indicado [19].



Figura 4. Extracción Soxhlet

4.2.3 Concentración con rotavapor y microconcentración con nitrógeno.

Los compuestos semivolátiles pueden perderse durante la evaporación del DCM durante la extracción Soxhlet, por lo que, la concentración de la muestra mediante el uso de rotavapor consiste en un paso importante en el tratamiento de las muestras, mediante la cual concentramos aquellos productos que buscamos. El uso de DCM como solvente ofrece una ventaja importante, ya que tiene un punto de ebullición mucho más bajo de aquellos compuestos que se denominan como semivolátiles. Este bajo punto de ebullición del DCM, evita pérdidas significativas del analito.

Las muestras obtenidas tras la extracción soxhlet (biochar y resina), se llevan a concentrar mediante rotavapor. Para su concentración, el líquido obtenido en el matraz como resultado de la extracción se presuriza hasta 400mbar, se colocan sobre un baño de agua a 35°C y, se acciona una rotación. Esto se mantiene durante aproximadamente 15 minutos, hasta que la muestra quede concentrada en aproximadamente 2,5mL.

El volumen final requerido de las muestras es de 1,6mL, por lo que, una vez se ha realizado la concentración con rotavapor, pasan a ser microconcentradas mediante una corriente de nitrógeno

hasta un volumen final de 1,6mL. Este paso de microconcentración con nitrógeno, va a depender de la concentración de analito en la muestra, es decir, si la concentración de este es elevada no será necesario realizarlo. Generalmente las muestras de sólido no necesitan ser microconcentradas, mientras que las de gas (resina) sí que lo necesitan.

4.2.4 Cromatografía gases-masas

Se describe la cromatografía de gases y su acoplamiento con la espectrometría de masas, como técnicas que constituyen una herramienta potente para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas [20]. Permite una adecuada separación de analitos de interés de una muestra compleja, mediante la cromatografía, y una identificación estructural de dichos analitos mediante la espectrometría de masas. Esta técnica se usa para la separación, identificación y cuantificación de EPA-PAH

El análisis mediante el cromatógrafo de gases-masas, se realiza a todas las muestras de producto obtenidas. Las muestras del líquido de pirólisis y, muestras de gas y biochar, que anteriormente han sido sometidas a extracción Soxhlet y concentración con rota vapor. Gracias a esto, podremos cuantificar los EPA-PAH que se han formado en cada una de las fases.

Se emplea un cromatógrafo de gases modelo 7890A, acoplado a un espectrómetro de masas MSD 5975C y con un auto-muestreador 7650A. El espectrómetro de masas está equipado con un analizador de cuadrupolo y un detector multiplicador de electrones. La columna cromatográfica capilar usada fue una DB-17Ms (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) de polaridad media, se usa para analizar compuestos aromáticos. El método empleado para realizar los análisis es el SIM. Se emplea helio como gas portador con un caudal de 1mL/min. En la Tabla 1 se muestra la evolución de la temperatura durante los análisis.

Tabla 1. Programa de temperaturas en el cromatógrafo para la cuantificación de EPA-PAH

| Temperatura (°C) | Rampa (°C/min) | Límite (°C) | Tiempo en temperatura límite (min) | Tiempo en rampa (min) |
|----------------------------|----------------|-------------|------------------------------------|-----------------------|
| 60 | 5.0 | 190 | 0 | 26.0 |
| 190 | 1.5 | 226 | 0 | 24.0 |
| 226 | 2.5 | 288 | 0 | 24.8 |
| 288 | 1.0 | 320 | 12 | 44.0 |
| Tiempo total (min): | | | | 118.8 |

4.2.4.1 Preparación de muestras

El volumen necesario de las muestras para ser analizadas en el cromatógrafo, tiene que ser de 1.5mL. Se adicionarán 10 μ L de patrón interno (6 compuestos deuterados) y 5 μ L de antraceno D-10. El antraceno D-10 se adiciona como el patrón de recuperación, se introducen en todas las muestras 5 μ L de este, y nos ayudará a ver si el análisis se ha realizado correctamente.

Las muestras que hayan sido sometidas a concentración en rotavapor y microconcentración con nitrógeno, solo necesitarán la adición de 5 μ L de antraceno. Este será el caso de las muestras de gas y alguna muestra de sólido. Para las muestras de sólido más concentradas, que tan solo hayan sido sometidas a concentración en rotavapor, se tendrá que tomar 1.5mL de la muestra resultante y añadirle 5 μ L de antraceno. El líquido no ha sufrido ningún tipo de concentración, ya que contiene una alta concentración de analito como resultado de los experimentos. Se tomarán 1.5mL de la muestra total y resultante del experimento, y se adicionará el patrón interno y el antraceno D-10. Una vez se tienen las muestras preparadas, pasarán a realizarse los análisis sobre ellas.

5 Resultados y discusión

En este apartado se van a comentar los distintos resultados obtenidos, tras la realización de los análisis a las muestras de los productos, una vez realizados los experimentos. Se hizo también un estudio de los rendimientos obtenidos a cada producto de pirólisis, ver Anexo 3.

La cuantificación de los EPA-PAH existentes en los productos de pirólisis, se llevó a cabo mediante un análisis por medio de un cromatógrafo de gases-masas. Gracias a este análisis, se reconocieron los EPA-PAH contenidos en las muestras de cada uno de los productos de la pirólisis (gas, líquido y sólido o biochar). Además se vio, en qué concentración se encontraban cada uno de ellos.

5.1 EPA-PAH obtenidos a cada temperatura

En este apartado se hace un estudio del total de EPA-PAH obtenidos para cada una de las temperaturas en el reactor de lecho fijo, se comparan los resultados obtenidos y se obtiene cuál de ellas es la temperatura óptima. En la Figura 5 se muestran estos resultados, los resultados se

muestran como $\frac{\text{ppm EPA-PAH}}{\text{g purín alimentado}}$, se puede ver cómo evolucionan los EPA-PAH con el aumento de la temperatura. Se puede ver, cómo el aumento de la temperatura hace que los EPA-PAH formados no sean los mismos, variando entre ellos el peso molecular. Se verá también, que el primer aumento de la temperatura, de 350°C a 450°C, lleva a una mayor formación de EPA-PAH en los productos de pirólisis. Sin embargo, el segundo aumento de la temperatura, de 450°C a 550°C, hace que la concentración de EPA-PAH disminuya. Es decir, la temperatura es un factor muy influyente en la formación de EPA-PAH en los experimentos de pirólisis.

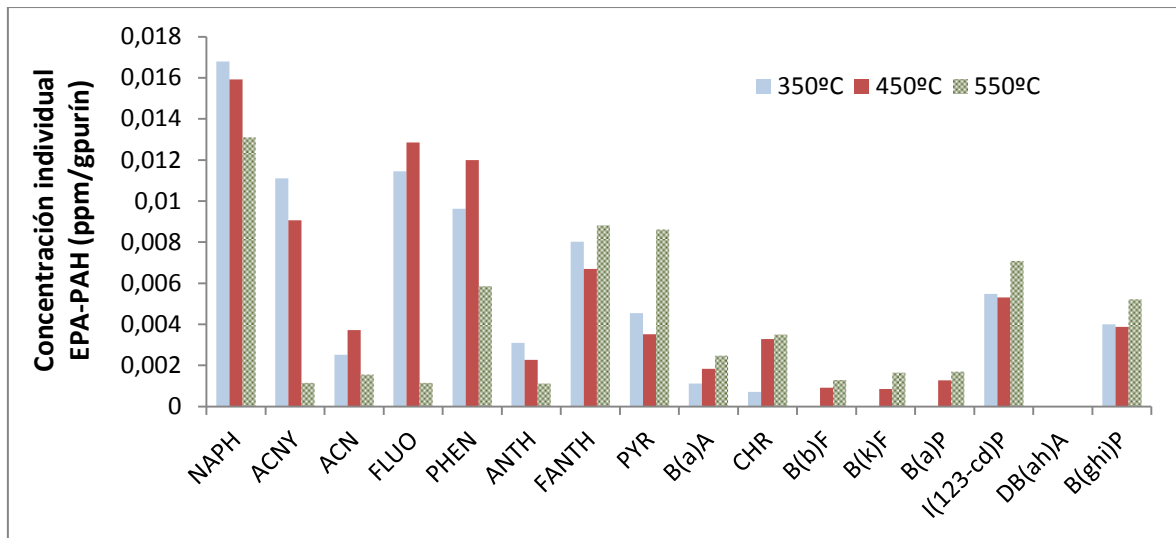


Figura 5. Concentración individual total de EPA-PAH obtenidos a distintas temperaturas en el reactor de lecho fijo

A las temperaturas más bajas (350 y 450°C) predominan los EPA-PAH de menor peso molecular, como son naftaleno (NAPH), acenaftileno (ACNY), antraceno (ANTH), fluorantreno (FLUO), pireno (PYR), fenantreno (PHEN) y benzo(a)antraceno (B(a)A). Esta tendencia coincide con estudios previos que afirman que a las menores temperaturas se forman los EPA-PAH de bajo peso molecular [7]. También es posible ver la formación de algún compuesto de alto peso molecular, como es el indeno(123-cd)pireno (I(123-cd)P). Estos EPA-PAH se forman a través de la carbonización directa y aromatización de la materia prima en material carbonoso [8].

Conforme la temperatura aumenta, aumenta también la concentración de los EPA-PAH de alto peso molecular, y es por eso que aparecen compuestos como son el criseno (CHR), benzo(a)antraceno (B(a)A), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P). Esto es debido a que a medida que aumenta la temperatura, los EPA-PAH de bajo peso molecular sufren un proceso de adición para formar productos de alto peso molecular, la formación de anillos se produce por reacciones de abstracción de hidrógeno y la adición de C_2H_2 ,

lo que se conoce como mecanismo HACA (*Hydrogen-Abstraction/Carbon-Addition*) [8]. En la Figura 5 se ve que a la mayor temperatura estudiada 550°C, es la que más compuestos de mayor peso molecular presenta, estos compuestos aumentan su concentración con la temperatura. Existen compuestos, como el benzo(a)fluoranteno (B(a)F), o benzo(k)fluoranteno (B(k)F), ambos de alto peso molecular, que aparecen a las temperaturas de 450°C y 550°C principalmente. Se puede decir, por tanto, que los EPA-PAH no se forman todos de la misma manera y al mismo tiempo, sino que su formación es muy dependiente de la temperatura de pirólisis.

Los compuestos que mayor concentración presentan son el naftaleno, fluoranteno (FLUO) y fenantreno (PHEN). Esto puede ser debido a que todos ellos son compuestos de bajo peso molecular y las temperaturas de pirólisis de este estudio son relativamente bajas, por lo que es normal que predominen estos compuestos de bajo peso molecular. Además, se ha visto que existe un máximo relativo de formación de estos compuestos, entre las temperaturas de 450°C y 550°C, lo cual coincide con estudios previos [8].

A continuación se estudia el total de los EPA-PAH obtenidos para cada temperatura, es decir, la suma de los 16 EPA-PAH prioritarios. En la Figura 6 se muestra el total de los EPA-PAH obtenidos para cada temperatura. Como se puede, ver la formación de EPA-PAH no varía de manera proporcional a la temperatura. Se ve que inicialmente estos compuestos aumentan con la temperatura de manera considerable, pasando de un total de 0.112mg/gpurín a 0.122mg/gpurín. Sin embargo, en el paso de la temperatura intermedia (450°C) a la temperatura superior (550°C), los EPA-PAH sufren un descenso en su formación, pasando del valor de la temperatura intermedia a 0.104mg/gpurín, valor a los 550°C. Los valores indicados de las concentraciones totales, pueden encontrarse en el Apartado 5.2, y en el Anexo 4. En este caso, como se van a comparar las concentraciones totales de los distintos experimentos realizados en el reactor de lecho fijo, los datos se presentan como $\frac{mg\ EPA-PAH}{g\ purin\ alimentado}$.

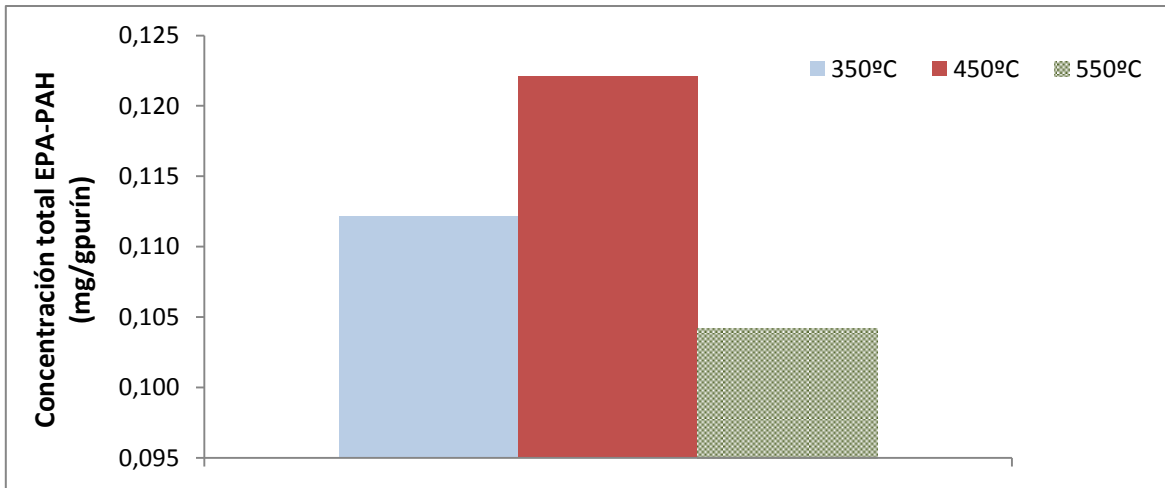


Figura 6. Concentración EPA-PAH totales obtenidos a distintas temperaturas en el reactor de lecho fijo

Este comportamiento coincide con estudios, en los que se ha indicado que hay una temperatura intermedia entre los 450°C y los 550°C, a la que se produce un máximo en la formación de estos compuestos [13-14]. La temperatura exacta del máximo de formación va a depender de muchos factores, entre los que principalmente destaca la materia prima a la que se somete a pirólisis. La formación de los EPA-PAH se produce por dos procesos que dependen de la temperatura de pirólisis. En primer lugar, y a temperaturas inferiores a los 450°C, los EPA-PAH se forman a partir de reacciones de carbonización y aromatización directa de la materia sólida, para formar un material carbonoso que da lugar a la aparición de los primeros EPA-PAH. Conforme la temperatura aumenta, varía el proceso de formación y, a unas temperaturas superiores a los 450°C, lo que ocurre es un proceso de pirosíntesis. Mediante este proceso de pirosíntesis, los radicales hidrocarburos que se habían craqueado anteriormente, a temperaturas inferiores, se combinan formando compuestos termodinámicamente más estables para formar de nuevo EPA-PAH [8-15].

Puede ser debido a la existencia de los dos procesos de formación, que exista un máximo en la formación de EPA-PAH. Debido al cambio de un proceso de formación a otro, lleva a que se produzca un rango de temperaturas a las que la formación sea más complicada. Esto se debe a que, el primero de los mecanismos deja de tener carácter importante alrededor de los 450°C, y el segundo de ellos comienza a desarrollarse a partir de esta temperatura aproximadamente. Sin embargo, no se producirán cantidades importantes de EPA-PAH hasta temperaturas superiores a la aquí estudiada (550°C) [7]. Por eso se espera que una vez se haya superado ese mínimo, la formación de los EPA-PAH aumentará conforme lo haga la temperatura.

Por tanto la temperatura de pirólisis es un factor muy importante e influyente en la formación de EPA-PAH, ya que como se ha visto dependiendo a que temperatura sometamos a pirólisis el purín, vamos a encontrar en los productos distintos EPA-PAH de distinto peso molecular. Esto es un factor muy importante, ya que no todos los compuestos tienen la misma toxicidad. Por otro lado la temperatura influye también en la concentración total de EPA-PAH que se forman en los productos. Se ha visto que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la formación de EPA-PAH, produciendo un máximo relativo, y posterior a este máximo relativo la formación aumentará de nuevo [14].

5.2 Distribución de EPA-PAH en los productos de pirólisis

A continuación, se realiza un estudio de la distribución de EPA-PAH en los productos de pirólisis. Para ello se escoge una de las tres temperaturas a los que se han realizado los experimentos. Se va a estudiar la temperatura intermedia, es decir, 450°C. A esta temperatura es a la que se presenta el máximo en la formación de EPA-PAH, por lo que se podrá ver de forma clara cuál es la distribución entre todos los productos. Se presentan los resultados obtenidos tras la pirólisis para dicha temperatura, mostrándose los EPA-PAH obtenidos en cada uno de los productos de pirólisis (gas, líquido y sólido), pudiendo ver así cuál es la distribución exacta de los EPA-PAH y viendo también cuál de los productos contiene una mayor concentración de EPA-PAH. Los resultados se muestran en este caso en $\frac{ppm}{g_{purin}}$. En las Figuras 7-9 se presentan estos resultados.

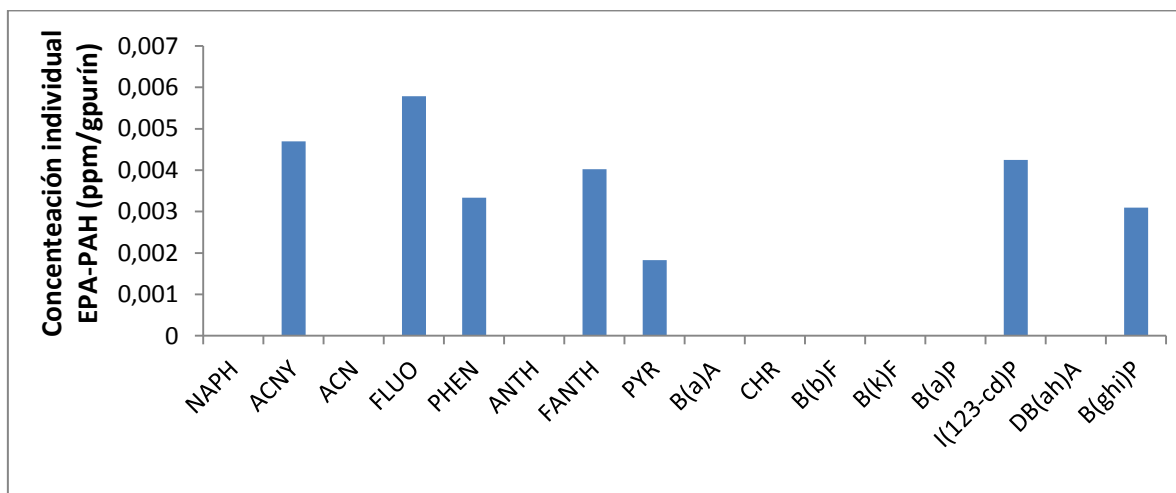


Figura 7. Concentración individual 16 EPA-PAH obtenidos a 450°C en el biochar

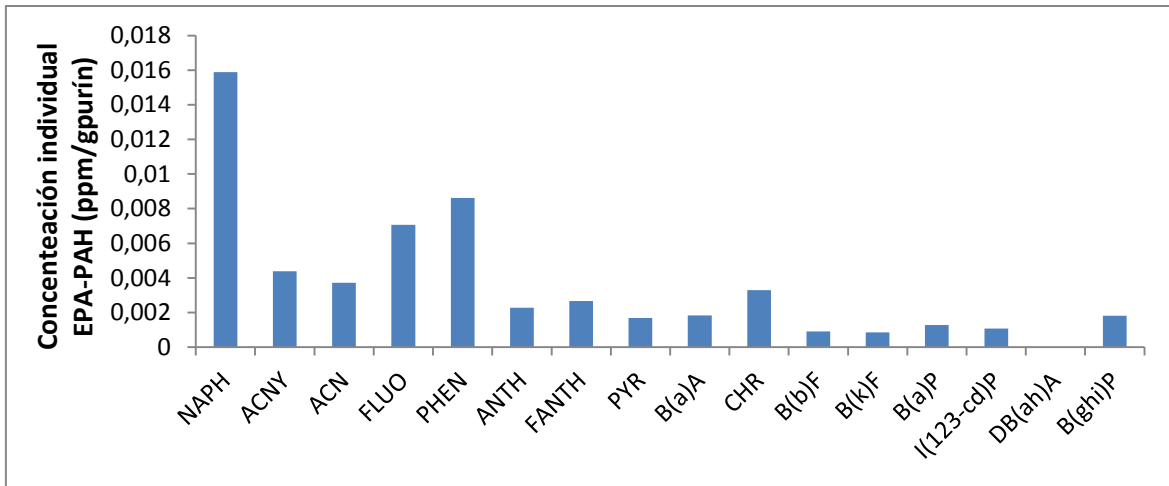


Figura 8. Concentración individual 16 EPA-PAH obtenidos a 450°C en el líquido de pirólisis

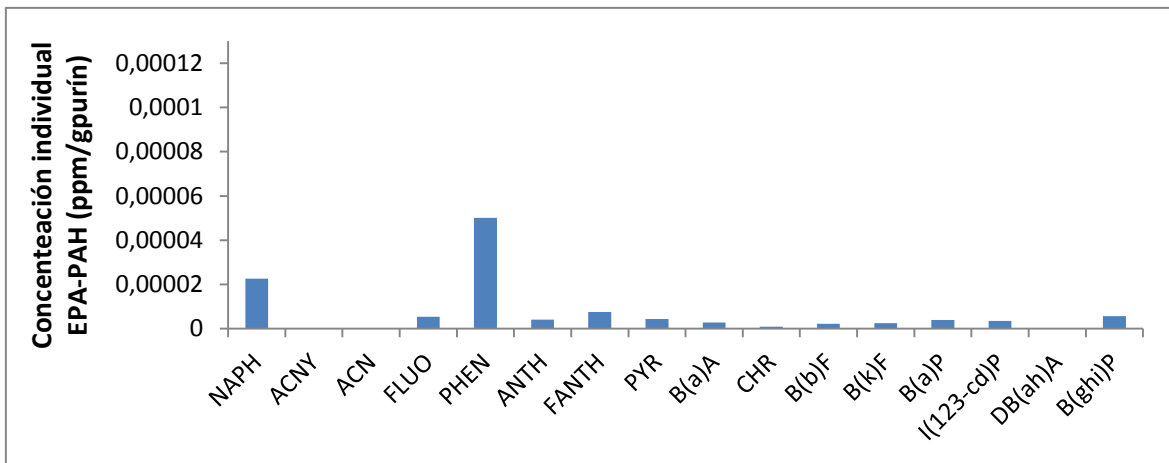


Figura 9. Concentración individual 16 EPA-PAH obtenidos a 450°C en el gas de pirólisis

Como se puede ver, la máxima concentración de EPA-PAH se encuentra en el líquido de pirólisis, mientras que es gas de pirólisis en el que menor cantidad de estos compuestos encontramos. Con esto se observa que a una temperatura de 450°C, temperatura relativamente baja de pirólisis, la mayoría de los EPA-PAH formados se volatilizan y condensan a temperatura igual a 0°C, o se ionizan tras pasar por el precipitador electrostático. Es fácil que tras su paso por este último el gas quede muy limpio, ya que se están cuantificando compuestos orgánicos, formados por anillos aromáticos. Y, como se ha dicho, en el precipitador electrostático la diferencia de potencial hace que los compuestos orgánicos condensen. Hay que indicar que la cantidad de líquido condensado recogido en el balón del precipitador electrostático era muy pequeña, lo que nos lleva a pensar que no es aquí donde condensan si no en el equipo de condensación a 0°C.

Se puede ver que en el biochar los EPA-PAH de alto peso molecular aparecen en cantidades similares al resto de estos compuestos, es el caso de indeno(123-cd)pireno (I(123-cd)P) y benzo(ghi)perileno (B(ghi)P). Mientras que, en los otros dos productos obtenidos de la pirólisis, la proporción en la que aparecen estos compuestos es mucho menor en comparación al resto. Se puede ver, cómo en el producto gaseoso la presencia de estos compuestos es mínima, ya que casi no aparecen. Debido a su alto peso molecular es más difícil que estos compuestos se mantengan en fase gaseosa, o incluso, que lleguen a volatilizar, y por ello la mayoría se encuentren distribuidos entre el líquido de pirólisis y el biochar. Este factor es importante, ya que los compuestos de alto peso molecular son los que mayor toxicidad presentan. En el Anexo 4 se muestran la distribución de EPA-PAH de los productos de pirólisis para las otras dos temperaturas estudiadas, 350°C y 550°C. En la Tabla 2 se muestra la cantidad total de EPA-PAH obtenidos para cada producto de la pirólisis obtenido para el experimento realizado a 450°C.

Tabla 2. Cantidad individual EPA-PAH obtenidos productos de pirólisis T^a=450°C

| | EPA-PAH (ppm/gpurín) | EPA-PAH (mg/gpurín) |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Biochar | 0.027 | 0.044 |
| Líquido de pirólisis | 0.057 | 0.078 |
| Gas | $1.164 \cdot 10^{-4}$ | $1.73 \cdot 10^{-4}$ |
| Total | 0.084 | 0.122 |

Como se ha indicado anteriormente, el producto líquido es el de mayor concentración de EPA-PAH, hay una diferencia notable entre los otros dos productos de pirólisis (gas y biochar). Esto es un resultado positivo, ya que es al biochar al que se le busca aplicación como enmienda orgánica. Y como se puede ver, se obtiene una cantidad muy baja de estos compuestos. En Anexo 4 se indican los valores de EPA-PAH obtenidos para los productos de pirólisis a las distintas temperaturas estudiadas. Por esto, si pensamos en el empleo del biochar como enmienda orgánica, sería 350°C la peor temperatura, ya que es a esa temperatura a la que aparece la mayor concentración de EPA-PAH.

5.3 Distribución EPA-PAH en reactor tipo Auger

A continuación, se presenta un estudio en el que se muestra la distribución de EPA-PAH tras emplear un reactor tipo Auger para la pirólisis. Se presenta una comparación de la distribución de los EPA-PAH en este tipo de reactor, frente a la distribución de los mismos en reactor de lecho fijo estudiado hasta el momento.

Debido a que tan solo se querían estudiar los cambios aparecidos con un reactor distinto, se realizó un único experimento a la temperatura de 450°C, por lo que para realizar la comparación se elige la temperatura de 450°C del reactor de lecho fijo. Se muestra en la Figura 10 la distribución de EPA-PAH obtenidos para la reacción llevada a cabo en el reactor tipo Auger.

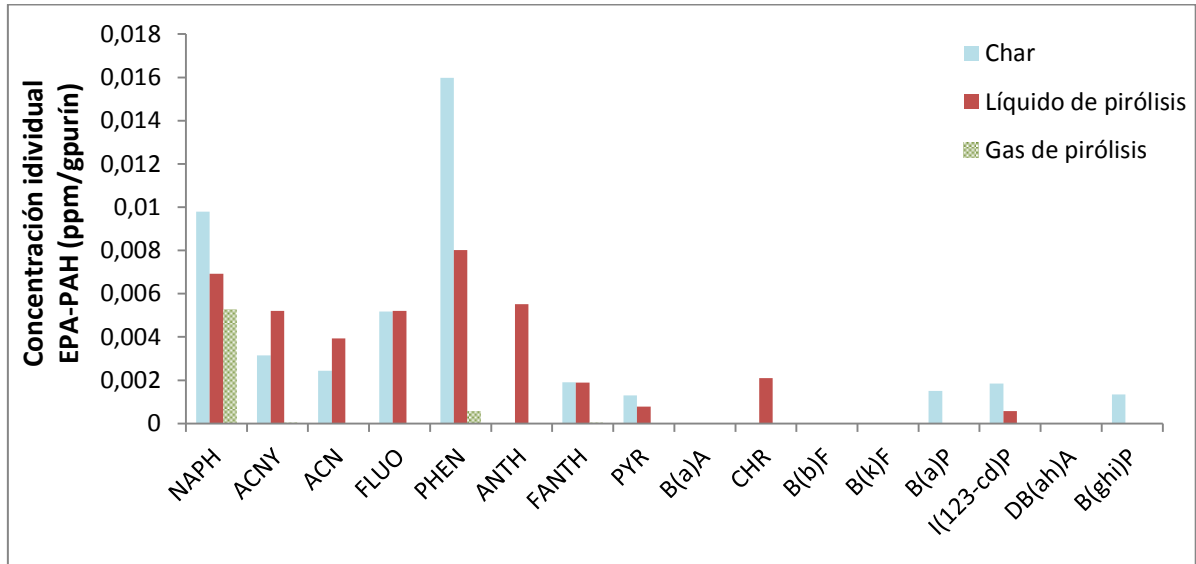


Figura 10. Concentración individual 16 EPA-PAH reactor tipo Auger

Si nos fijamos en los datos de rendimientos obtenidos (Anexo 3) es la fracción gaseosa la que mayor rendimiento obtiene en el reactor tipo Auger. El hecho de que se obtenga un mayor rendimiento en la fase gaseosa, puede hacer que, en este experimento la cantidad de EPA-PAH en esta fase haya aumentado. Hay que indicar, que la concentración de EPA-PAH en el gas de pirólisis ha aumentado con respecto al reactor de lecho fijo. Sin embargo, no llega a superar la concentración total de los otros dos productos de pirólisis (líquido de pirólisis y biochar), por lo que sigue siendo el producto con menor concentración de EPA-PAH. Se observa que predominan el naftaleno (NAPH) y fenantreno (PHEN), ambos compuestos de bajo peso molecular. Estos compuestos tienen mayor dificultad para condensar a su paso por los condensadores a 0°C y por el precipitador electrostático. Estos datos coinciden con experimentos anteriores en los que ya se ha demostrado que el proceso de pirólisis con largos tiempos de residencia en el reactor da mayor probabilidad de que los EPA-PAH escapen de forma gaseosa del sistema [21-22].

Si se observan los compuestos de alto peso molecular, se ve que tan apenas existe concentración. Esto es importante ya que son los de mayor carácter tóxico, concentrándose principalmente en la fase sólida debido a su mayor dificultad para volatilizarse. Se ve que en todos los productos de

pirólisis, predominan EPA-PAH de bajo peso molecular. En el caso del biochar resultante predomina el fenentreno (PHEN) y naftaleno (NAPH) ambos de bajo peso molecular con un máximo de formación a una temperatura entre 450°C y 550°C.

En la Figura 11 se presenta una comparación de la concentración total de EPA-PAH obtenidos para cada producto de pirólisis en los dos reactores de estudio (tipo Auger y lecho fijo). En el caso del reactor de lecho fijo, se presenta la temperatura de 450°C para poder realizar la comparación.

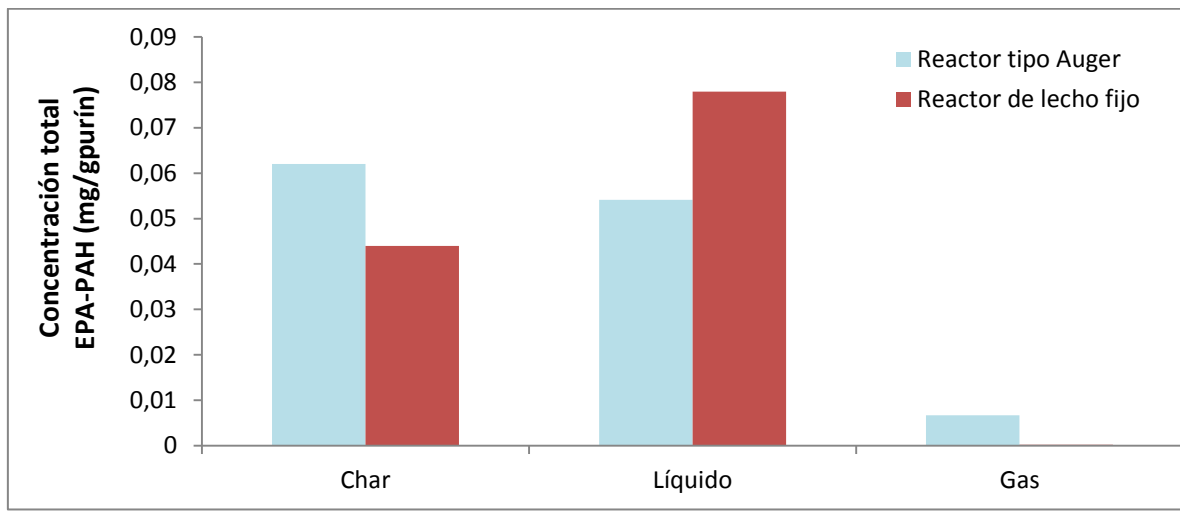


Figura 11. Concentración EPA-PAH totales obtenidos en cada producto de pirólisis a $T^a=450^{\circ}\text{C}$ en reactor tipo Auger y reactor de lecho fijo

Como se puede ver, es la fracción sólida la que mayor cantidad de EPA-PAH contiene variando así lo obtenido en el reactor de lecho fijo que era la fracción líquida la que mayor concentración tenía. Además, la fracción gaseosa ha crecido en comparación al resto de experimentos estudiados, debido al mayor tiempo de residencia en el reactor. En el caso del líquido, como se ha dicho, la concentración de EPA-PAH disminuye. Esto puede ser debido a que en este tipo de reactor el rendimiento al líquido disminuye (ver Anexo 3). Además, existe mayor concentración de EPA-PAH de bajo peso molecular, lo que hace que sea más difícil su condensación quedando retenidos en el gas de pirólisis. En el caso del sólido, la concentración de EPA-PAH sufre un aumento considerable en comparación al reactor de lecho fijo, ya que posiblemente se formen EPA-PAH que luego no consigan desprenderse del sólido debido a las condiciones de trabajo en las que se desarrolla el experimento y también las características del reactor tipo Auger. En estudios anteriores se ha visto que la cantidad de materia volátil en el biochar formado tras la pirólisis de materia orgánica es muy reducido [16].

Se puede ver, que el cambio del reactor ha supuesto cambios importantes en la formación de EPA-PAH. El reactor tipo Auger lleva a un aumento en la formación de estos compuestos, dando como resultado una concentración significativamente más elevada que en el caso del reactor de lecho fijo. En este caso se pretendía estudiar cómo afecta el cambio de reactor a la formación de EPA-PAH. Podemos decir, por tanto, que las condiciones del reactor tipo Auger, mayor tiempo de residencia principalmente, afectan de manera negativa a la formación de EPA-PAH.

5.4 Estudio biochar

A continuación se realiza un estudio de la calidad del biochar obtenido tras la realización de todos los experimentos, tanto en el reactor discontinuo de lecho fijo como en el reactor tipo Auger. La calidad del biochar formado tras los experimentos de pirólisis es de carácter importante, ya que el objetivo principal de la pirólisis de purín de cerdo, es la obtención de un biochar apto para la enmienda orgánica. Con esto, se quiere disminuir los excedentes de purín de cerdo y los efectos negativos que estos excedentes aportan al medio ambiente. En la Figura 12 se muestra la concentración total de EPA-PAH en el biochar resultante de cada experimento de pirólisis. Los datos de concentración se han indicado de la forma $\text{EPA-PAH} = \frac{\text{mg EPA-PAH}}{\text{kg char obtenido}}$, ya que la cantidad de biochar obtenido en cada experimento es distinta.

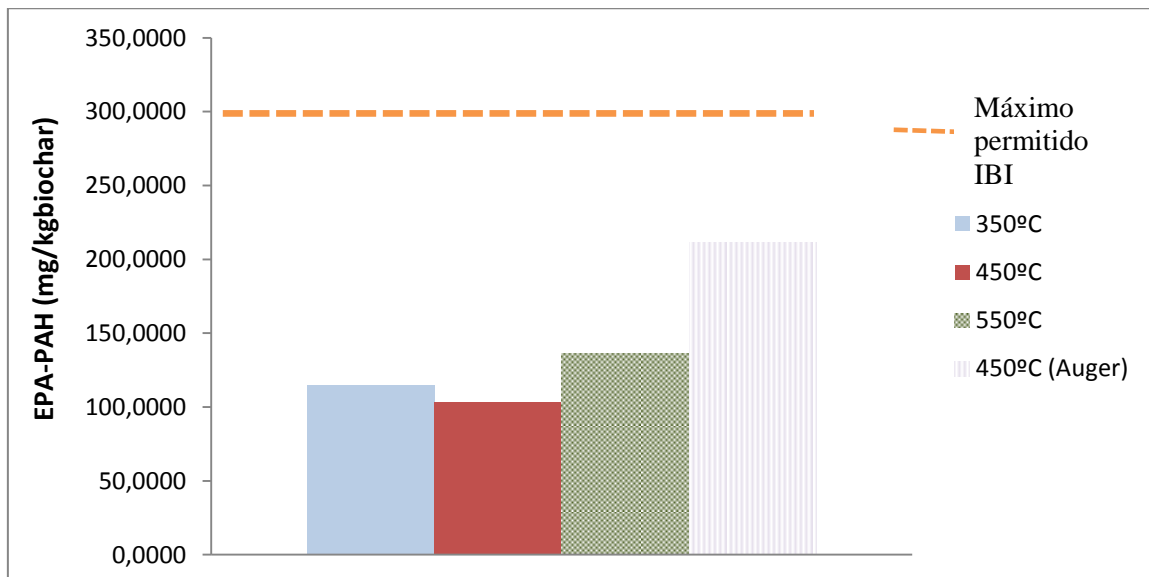


Figura 12. Concentración total EPA-PAH en biochar preparado por pirólisis a diferentes temperaturas y tipo de reactor

Si nos fijamos en la Figura 12 donde se muestran los resultados obtenidos, podemos ver que la temperatura es un factor muy influyente en la formación de EPA-PAH en el biochar de la pirólisis, viendo los experimentos realizados en el reactor de lecho fijo se observa un mínimo a la temperatura intermedia (450°C), mientras que a las otras dos temperaturas (350-550°C) la cantidad de EPA-PAH obtenidos es muy similar. Esta tendencia coincide con estudios previos, donde a estas temperaturas se obtienen iguales cantidades de EPA-PAH [23]. Sin embargo, para el caso del reactor de tipo Auger, la cantidad de EPA-PAH formados se aleja de manera significativa del resto de experimentos, tomando un valor mucho más elevado.

En el caso del reactor tipo Auger, el cambio que resulta en la obtención de EPA-PAH puede ser debido al tiempo de residencia en que la materia está en el reactor. Observando la distribución de EPA-PAH en el la fracción sólida (ver Apartado 5.1.3) se ve que hay una gran concentración de EPA-PAH en el biochar formado. Debido al alto tiempo de residencia que existe en el reactor, se producen reacciones de craqueo dando como resultado la formación de coque en el biochar, por lo que la cantidad de carbono aumenta en el producto [25]. Puede ser debido a estas reacciones que exista una mayor cantidad de EPA-PAH en el biochar resultante del reactor tipo Auger.

En el caso del reactor de lecho fijo, el mínimo que se produce a la temperatura de 450°C puede ser debido al cambio de formación de EPA-PAH. Se ha visto que existen dos mecanismos de formación de estos compuestos y, en torno a la temperatura de 450°C, hay una transición entre una vía y otra. Puede ser que a esta temperatura los hidrocarburos de bajo peso molecular sufran el proceso de adición de radicales libres formando los EPA-PAH de alto peso molecular haciendo que la concentración total de estos compuestos disminuya [8-15]

Como se ha dicho, lo que se busca a través de la pirólisis del purín de cerdo es disminuir los excedentes y darles valor. Para ello es importante generar un producto apto como enmienda orgánica. Es importante controlar la cantidad de EPA-PAH que se generan en el proceso termoquímico y buscar las condiciones que nos proporcionen los productos más estables y menos contaminantes.

Actualmente, no hay reglamentación que indique cuáles son los valores entre los que la concentración de EPA-PAH debe mantenerse para emplearse como enmienda orgánica del suelo, pero sí que existen iniciativas en las que se presentan unos valores de este rango de permisibilidad. Esto lleva a pensar que en un tiempo sí que exista una normativa que limite la concentración de EPA-PAH en el biochar y sea necesario controlar la formación de estos hidrocarburos. La International Biochar Initiative (IBI) [24] se ha preparado con la intención de proporcionar a los

interesados y las entidades comerciales estándares para identificar ciertas cualidades y características de los materiales de biochar según características relevantes, confiables y medibles. Dentro de esta iniciativa, podemos ver que los PAH toman un rango de valores de 6-300mg/kg. Por tanto, es importante controlar que los valores de concentración de EPA-PAH no exceden ese valor.

Viendo los resultados obtenidos tras realizar todos los experimentos se puede ver que el reactor discontinuo de lecho fijo nos da como resultado un biochar con una concentración de EPA-PAH menores que en el caso del reactor tipo Auger, que ofrece un biochar con alto contenido en EPA-PAH. Una vez se ha visto que el reactor de lecho fijo es mejor, nos fijamos qué temperatura de todas las estudiadas es la óptima, y vemos que es la temperatura intermedia (450°C) la que menor cantidad de EPA-PAH ofrece. El reactor de lecho fijo obtiene una concentración entre 102 (mgEPA-PAH/kg biochar) y 138 (mgEPA-PAH/kg biochar), siendo la temperatura de 450°C la que menor concentración presenta. Para conocer el potencial de toxicidad del biochar obtenido, se ha utilizado el índice de toxicidad por el cual cada EPA-PAH toma un valor referencia de toxicidad, ver Anexo 5.

6 Conclusiones

En el presente trabajo se ha hecho un estudio de distintos experimentos de purín de cerdo para conocer las distintas formaciones y distribuciones de EPA-PAH en los productos de pirólisis, se han empleado dos reactores distintos un reactor de lecho fijo y un reactor de tipo Auger. En el reactor de lecho fijo se ha estudiado la influencia de la temperatura de pirólisis llevándose a cabo experimentos a tres temperaturas distintas (350°C, 450°C y 550°C). Con el cambio de reactor, se han estudiado las diferencias que existen entre ambos a 450°C.

Se analizó el rendimiento obtenido en cada experimento, a los diferentes productos de pirólisis (gas, líquido y sólido). En el reactor de lecho fijo, se ha obtenido que el rendimiento mayoritario se da en el líquido de pirólisis, mientras que el menor rendimiento se da en el gas de pirólisis. Esta tendencia varía con respecto al reactor tipo Auger, en el que el mayor rendimiento se encuentra en el gas de pirólisis y el menor en el líquido de pirólisis. Vemos, por tanto, que el cambio de reactor afecta a la distribución de productos obtenidos, ya que no obtenemos en igual proporción todos ellos.

El aumento de la temperatura de pirólisis lleva consigo un cambio en los EPA-PAH que aparecen en los productos de pirólisis, ya que a la temperatura de 350°C, la más baja estudiada, se obtiene una gran cantidad de productos de bajo peso molecular. Sin embargo, que conforme la temperatura

aumenta, aumenta también la concentración de EPA-PAH de alto peso molecular, compuestos de mayor toxicidad. Además, con las variaciones de temperatura, se ha comprobado que la concentración de EPA-PAH varía, y no lo hace de manera proporcional a la temperatura. En un primer momento la concentración aumenta al aumentar la temperatura (de 350°C a 450°C), mientras que, en el segundo intervalo de la temperatura, de 450°C a 550°C, lo que ocurre es que la concentración disminuye, provocando un máximo relativo de formación a la temperatura de 450°C. Por otro lado en el reactor tipo Auger se obtuvo que para la misma temperatura (450°C), el mayor tiempo de residencia del reactor modifica el tipo y la distribución de los EPA-PAH formados.

Es evidente que tanto la temperatura como el tipo de reactor son dos factores clave en la realización de la pirólisis de purín de cerdo. Si nos fijamos en la cantidad de EPA-PAH formados, se puede decir que el reactor más adecuado es el reactor de lecho fijo ya que se obtiene una concentración de EPA-PAH menor.

El producto de mayor importancia tras realizar pirólisis de purín de cerdo es la fracción sólida de los productos o biochar, para su posible uso como enmienda orgánica de los suelos de cultivo. Por ello, es muy importante comprobar principalmente la concentración de EPA-PAH en este producto.

La International Biochar Initiative (IBI) ha propuesto un máximo de 300mgEPA-PAH/kg biochar como concentración máxima que el biochar ha de contener para poder ser empleado como enmienda orgánica. El biochar generado en el presente proyecto proporcionan unos valores de concentración de EPA-PAH en el biochar entre 108 (mgEPA-PAH/kg biochar) y 138 (mgEPA-PAH/kg biochar) en el caso del reactor de lecho fijo y de 211(mgEPA-PAH/kg biochar) en el caso del reactor tipo Auger, ambos menores que el máximo recomendado por el IBI. La menor concentración se obtiene a la temperatura de 450°C en el reactor de lecho fijo obteniéndose un valor de 103.56 (mgEPA-PAH/kg biochar).

7 Bibliografía

[1] María Félix Ripoll. Purines: Tecnologías y Estrategias de Gestión, Mayo 2014 Jornades Ambientals. Universitat de Barcelona. CONTAMINACIÓ AIGUA SUBSÒ. Barcelona, 28 Mayo 2014. IBERIA ENGINEERING. Disponible en: http://www.jornadesambientals.com/uploads/2/3/9/7/23973214/__purines_tecnologas_y_estrategias_de_gestin.pdf. Consulta: [23/08/2018].

[2] Aplicación agronómica de purín de cerdo y de un polielectrolito: Efectos en el cultivo de ryegrass y en las aguas de drenaje: Eva María Serrano Barrientos. Consejo superior de investigaciones científicas instituto de recursos naturales y agrobiología de Sevilla. Consulta [23/08/2018].

[3] Los purines y su impacto. Disponible en: <http://www.adap.org.es/quienessomos/los-purines-y-su-impacto/>. Consulta: [23/08/2018].

[4] Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. Disponible en: https://www.mapama.gob.es/es/agricultura/legislacion/DIR%2091-676%20pdf_tcm30-73045.pdf. Consulta: [13/09/2018]

[5] Directiva de nitratos de la UE. Disponible en: <http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/nitrates/es.pdf>. Consulta: [13/09/2018].

[6] Sistemas de tratamiento. Valorización y reciclaje materia. Tratamientos biológicos. Disponible en: <https://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Tratamientos-biologicos-compostaje.aspx>. Consulta [23/08/2018].

[7] Digestión anaerobia. Disponible en: https://fjarabo.webs.ull.es/Biomasa/Bio04/Bio04_42.htm. Consulta [23/08/18].

- [8] Congying Wang, Yingdi Wang, H.M.S.K. Herath. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry* 114 (2017) 1–11.
- [9] 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. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2014-6123>. Consulta: [25/08/2018].
- [10] Nadia Ruiz, Fernando Molinés, José Antonio Mateo, Isabel Fonts, Gloria Gea. Valorización de purines mediante pirólisis. V Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A. Año 2016.
- [11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: USA. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf> Consulta: [13/08/18].
- [12] Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Consulta [22/08/18]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Hidrocarburos-Aromaticos-Policiclicos-HAP,15659,11,2007.html>
- [13] Resúmenes de Salud Pública - Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) [Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PHA)]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.html. Consulta: [3/09/2018].
- [14] Keiluweit M, Kleber M, Sparrow MA, Simoneit BR, Prah FG. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: Influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environmental Science and Technology* 46 (17), 9333-9341.
- [15] Thomas D. Bucheli, Isabel Hilber and Hans-Peter Schmidt. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated aromatic compounds in biochar. *Biochar for Environmental Management*, Chapter: 21
- [16] J. Solar, I. de Marco, B.M. Caballero, A. Lopez-Uriónabarrenechea, N. Rodríguez, I. Agirre, A. Agradós. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. *Biomass and Bioenergy* 95 (2016) 416-423-.

- [17] Nadia Ruiz-Gómez, Violeta Quispe, Javier Ábrego, María Atienza-Martínez, María Benita Murillo, Gloria Gea. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. *Waste Management* 59 (2017) 211–221.
- [18] María Atienza-Martínez, José Francisco Mastral, Javier Ábrego, Jesús Ceamanos, and Gloria Gea. Sewage Sludge Torrefaction in an Auger Reactor. *Energy & fuels*. August 28, 2018
- [19] Nazly E. Sánchez, Jesús Salafranca, Alicia Callejas, Angela Millera, Rafael Bilbao y Maria U. Alzueta. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Fuel*. 2013, 107, 246–53.
- [20] M.C. Gutiérrez, M.Droguet. La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/2733/5CROMGASES.pdf> . Consulta [25/08/2018]
- [21] Anatoly I. Rubailoa and Andrey V. Oberenkob. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4 (2008 1) 344-354.
- [22] Patrick Brassard, Stephane Godbout, Vijaya Raghavan. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *biosystems engineering* 161 (2017) 80-92.
- [23] Gustavo Pérez-Morales López, Paloma Morales Gómez y Ana Isabel Haza Duaso. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias* 2016 10(1):1-15 . Consulta: [22/08/18].
- [24] Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. Disponible en: <https://www.biochar-international.org/characterizationstandard/> . Consulta [05/09/2018].
- [25] Vera Samburova, Barbara Zielinska, and Andrey Khlystov. Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Represent PAH Air Toxicity?. *Toxics*. 2017 Sep; 5(3): 17

[26] Ayhan Demirbas. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. Department of Chemical Engineering, Selcuk University, 42031 Konya, Turkey. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 243–248.

[27] Patrick Brassard, Stephane Godbout , Vijaya Raghavan. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems engineering* 161 (2017) 80 -92.

[28] Ian C.T. Nisbet, Peter K. LaGoy. Nisbet ICT LaGoy PK Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16(3):290-300.