



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Reducción de la contaminación por amonio
mediante la retención en biochars procedentes de
materias orgánicas residuales

Memoria

Autora

Raquel Aznar Bailón

Director

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2019

Agradecimientos:

A Jesús Ceamanos por guiarme en la realización del trabajo, por su dedicación y paciencia durante estos meses.

A Gloria Gea por prestarme su ayuda siempre que lo he necesitado.

A Luisa Lázaro por dedicarme su tiempo y ayudarme con la realización de los experimentos.

A Olga Marín por facilitarme el trabajo en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos, por los buenos momentos que han hecho más agradables las horas en la universidad.

A Christian, por su infinita paciencia y apoyo incondicional durante todo este tiempo.

A mi familia, en especial a mi madre y a mi hermana, por estar siempre.

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

El cambio climático es una de las principales amenazas para el desarrollo sostenible con efectos sobre la economía global, la salud y el bienestar social. Por ello, es necesario actuar para reducir las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero (GEI). Una de las causas de este problema se encuentra en la utilización de lodos de depuradora y purines como fertilizantes junto con su almacenaje y transporte.

Lo que se pretende en este Trabajo Final de Grado es buscar una alternativa para estos residuos e integrarlos en procesos que permitan aprovecharlos para la reducción de contaminantes. Se conoce que, además de su labor como fertilizante, el char obtenido de la pirólisis de estos residuos sirve también como sólido adsorbente. El objetivo principal del estudio es evaluar la capacidad de adsorción de amonio (NH_4^+), presente en el líquido procedente de la digestión de purines y lodos, de diferentes chars para reducir la contaminación que causa dicho compuesto en el medio ambiente.

Para lograr este objetivo se han utilizado chars procedentes de distintos precursores como residuos vegetales, lodos de depuradora y purines de cerdo y vaca. Todos ellos han sido pirolizados a distintas temperaturas y algunos sometidos a diferentes tratamientos de oxidación. Posteriormente se han realizado experimentos de adsorción en un equipo de cromatografía iónica. Esto ha permitido conocer la capacidad de adsorción de los chars y comprobar la influencia que tienen sobre esta algunos parámetros como el pH, los tratamientos de oxidación (tiempo y % O_2) y la temperatura de pirólisis.

Las mejores capacidades de adsorción se han dado en el char de purín de cerdo pirolizado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en un reactor de lecho fijo y el char de purín de vaca pirolizado también a $350\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura de pirólisis se desarrollan grupos oxigenados, que desaparecen conforme dicha temperatura aumenta. Además, estos chars tienen valores de pH intermedios, en torno a 8, a los cuales el NH_4^+ no se convierte en NH_3 y puede adsorberse. En concreto, el valor de las capacidades de adsorción de los chars nombrados son, respectivamente, $2,8 \pm 0,3\text{ mg/g}$ y $4,3 \pm 0,4\text{ mg/g}$. Realizando adsorciones con chars de lodos de depuradora sometidos a tratamientos de oxidación se ha comprobado que las condiciones óptimas de activación son 13 % de O_2 y $200\text{ }^\circ\text{C}$, en las cuales se desarrollan grupos oxigenados sin llegar a quemar excesivamente la materia orgánica.

Una vez seleccionados los chars con mejores comportamientos de adsorción, se determinan las isotermas y cinéticas de adsorción de los mismos. De esta manera se conoce qué modelos describen mejor el proceso de adsorción de dichos chars. Por lo general, los datos se ajustan de forma adecuada a las isotermas de Langmuir y/o Freundlich. El equilibrio se alcanza en tiempos alrededor de los 600 minutos.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de adsorción de NH_4^+ en biochar es posible y que se obtiene mejor capacidad de adsorción con un biochar obtenido a partir de purines animales. De esta forma se permite dar un segundo uso al biochar aparte de su aplicación al suelo y utilizar el líquido rico en NH_4^+ como agua de riego una vez se haya hecho la adsorción.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2.	MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	5
2.1.	Materiales	5
2.2.	Equipos	9
2.3.	Procedimientos experimentales	9
2.3.1.	Preparación de las disoluciones.....	9
2.3.2.	Filtración y análisis en el cromatógrafo iónico	10
2.3.3.	Experimentos de adsorción	12
2.3.4.	Medición de pH	12
3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	12
3.1.	Selección de materiales	13
3.2.	Isotermas de adsorción	17
3.2.1.	Char de haya	18
3.2.2.	Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.....	19
3.2.3.	Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.....	19
3.3.	Cinéticas de adsorción	20
3.3.1.	Char de haya	21
3.3.2.	Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.....	22
3.4.	Valores de pH	23
3.5.	Análisis FTIR	25
4.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	26
5.	BIBLIOGRAFÍA	27

ÍNDICE ANEXOS

ANEXO I: EQUIPOS EXPERIMENTALES

1.	<i>Pirólisis de los precursores y activación de los chars</i>	1
1.1.	Lecho fluidizado	1
1.2.	Lecho fijo	1
1.3.	Auger	1
2.	<i>Caracterización del sólido</i>	2
2.1.	Análisis elemental	2
2.2.	Contenido en humedad	2
2.3.	Contenido en cenizas	2
2.4.	Contenido en volátiles	3
2.5.	Análisis pH	3
2.6.	Análisis FTIR	3
3.	<i>Análisis NH_4^+</i>	4
3.1.	Cromatógrafo iónico	4

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

1.	<i>Isoterma de adsorción con resina</i>	1
2.	<i>Cinética de adsorción con resina comercial</i>	7

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

1.	<i>Isotermas de adsorción</i>	1
1.1.	Char de haya	1
1.2.	Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C	3
1.3.	Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C	6
2.	<i>Cinéticas de adsorción</i>	9
2.1.	Char de haya	9
2.2.	Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C	12

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Grado (TFG), titulado "Reducción de la contaminación por amonio mediante retención en biochars procedentes de materias orgánicas residuales", ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y se encuadra en el marco del proyecto CTQ2016-76419-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. El objetivo general de dicho proyecto es la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. Como parte de este objetivo general, se estudia la posible aplicación de materiales sólidos (biochars) como adsorbentes. Los biochars se obtienen a partir de distintos residuos (lodos de depuradora, purines y restos vegetales). Este trabajo se ha centrado específicamente en el estudio de la adsorción de amonio por parte de estos materiales sólidos.

El cambio climático es una de las principales amenazas para el desarrollo sostenible con efectos sobre la economía global, la salud y el bienestar social. Por ello, es necesario actuar para reducir las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero (GEI), buscando a la vez formas de adaptación a las nuevas condiciones que su impacto está determinando, y que sin duda afectarán aún con mayor intensidad a las futuras generaciones. En el año 2017 las emisiones totales de GEI alcanzaron en España las 340,2 Mt de CO₂-equivalente [1]. Esta cifra supone un 19,5 % de aumento respecto a las emisiones del año base (1990) y una disminución del 26,5 % respecto a 2007, año en el que se alcanzó el máximo de emisiones. Para asegurar el cumplimiento por nuestro país de sus obligaciones en el Protocolo de Kyoto, el Gobierno aprobó en 2008 un Plan de Medidas Urgentes de la Estrategia de Cambio Climático y Energía Limpia (EECCCEL) para la reducción de las emisiones de GEI y entre estas medidas se encontraba la elaboración de un Plan de Biodigestión de Purines.

Según los datos disponibles del 2018 en el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero [2], la contribución del sector agrario a las emisiones de GEI representa el 12 % de las emisiones totales, mientras que los residuos contribuyen con el 4,1 %. En 2017 las emisiones de metano por parte del sector representaron el 61,7 % del total, siendo las fuentes principales la fermentación entérica de los animales (42,6 %) y la gestión del estiércol (17,9 %). En cuanto a las de óxido nitroso (N₂O), supusieron el 75 % de sus emisiones totales, siendo las fuentes principales los suelos agrícolas (68 %) y la gestión de estiércol (9,8 %).

Por otra parte, la Directiva 2016/2284/CE sobre Techos Nacionales de Emisión de determinados contaminantes atmosféricos y el Protocolo de Gotemburgo del Convenio de Ginebra sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Larga Distancia establecen unos límites máximos de emisiones para España que deben cumplirse desde el año 2010. Las emisiones de NH₃ han permanecido relativamente estables, pero siempre por encima de los límites establecidos. Estas emisiones, principalmente dominadas por las actividades agrícolas, alcanzaron sus máximos niveles en la primera mitad de los años 2000, debidas al aumento del consumo de fertilizantes inorgánicos. Posteriormente, ha habido una disminución de las emisiones al introducir técnicas de control de las emisiones en la aplicación de fertilizantes en el campo, alimentación animal y técnicas de gestión de estiércoles. Sin embargo, desde el 2013 se observa un aumento continuo de las emisiones debido principalmente al incremento de la cabaña ganadera y a un repunte en el uso de fertilizantes inorgánicos [3].

La demanda de nutrientes requerida por los suelos es muy elevada y de ahí la gran utilización de fertilizantes inorgánicos para un aporte de nutrientes eficiente. La producción convencional de estos fertilizantes se basa en el uso de gas natural, fosfatos, potasa y azufre,

Memoria

entre otras materias primas, cuyo precio se ha encarecido en los últimos años debido a que son recursos limitados y cada vez más escasos. La conservación y recuperación del nitrógeno y el fósforo es una preocupación de la agricultura moderna. Por lo tanto, es necesario encontrar fertilizantes alternativos. En este sentido, la aplicación de residuos como los lodos de depuradora o el purín permite nuevas formas de recuperar dichas materias [4].

Los lodos de depuración son los residuos que se generan en las distintas etapas de la depuración de las aguas residuales. La gestión de estos lodos en las estaciones depuradoras se debe llevar a cabo según la Ley 22/2011, de 28 de julio. Pueden ser sometidos a operaciones sencillas de deshidratación y a tratamientos más complejos como la digestión anaerobia o el compostaje. Una vez tratados, los lodos deben someterse a operaciones de tratamiento final que aseguren una gestión respetuosa con el medio ambiente. Algunas opciones de tratamiento final son la aplicación en suelos agrícolas, la incineración o coincineración con otros residuos o combustibles, o el depósito en vertedero. Según los datos del Registro Nacional de Lodos, en el año 2012 se generaron en España un total de 1.082.669 toneladas de lodos (en materia seca) [5]. La cantidad generada va en aumento debido al crecimiento de la población y de las industrias. Además, debido a la implementación de la Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, cada municipio debe tener su planta de tratamiento en función de sus habitantes equivalentes y el lugar de vertido de las aguas residuales, lo cual ha contribuido también al aumento de la cantidad de lodos. Por todo esto es necesario realizar una gestión adecuada de los mismos.

Los lodos son un residuo con más de un 95% de agua. Su composición varía en función de la carga de contaminación del agua residual inicial y de las características técnicas de los tratamientos llevados a cabo en la misma. Los tratamientos concentran la contaminación presente y, por tanto, los lodos contienen amplia diversidad de materias suspendidas o disueltas. Algunas de ellas tienen valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) y en menor cantidad calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros micronutrientes esenciales para las plantas) y otras con potencial contaminante como los metales pesados, entre ellos cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), los patógenos, y los contaminantes orgánicos [6].

La aplicación del principio de jerarquía de residuos a la gestión de los lodos de EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales) supone, en primer lugar, priorizar la aplicación al suelo, en segundo lugar emplear otras formas de valorización incluyendo la energética y, como última opción, la eliminación en vertedero. Lo más usual es el empleo de lodos en agricultura, pero para ello es necesario asegurar que no se sobrepasan los niveles determinados de metales pesados y tratar por vía biológica, química o térmica los mismos para evitar su posible fermentación y los inconvenientes sanitarios de su utilización. Asimismo, se obliga a considerar las necesidades nutritivas de las plantas para fijar las dosis de aplicación de forma que no se vean afectadas la calidad de las aguas ni la del suelo [7].

Por otro lado, los purines son una mezcla de deyecciones sólidas y líquidas, mezcladas con restos de alimentos y agua. La composición de los purines varía en función de los piensos o el clima donde se producen pero, generalmente incluyen materia orgánica, N, P y K. Además, según la alimentación de los animales, los purines pueden contener mayor o menor cantidad de metales pesados como Cu, Zn y Cd. La riqueza de la materia orgánica y elementos fertilizantes hace que tenga valor como enmienda orgánica, pero si se hace un vertido inadecuado y excesivo puede causar grandes problemas medioambientales. Al haber gran número de animales concentrados en pequeñas zonas, se generan más purines de los que el suelo es capaz de asimilar. La materia orgánica puede llegar a las aguas superficiales y causar una pérdida de oxígeno disuelto y el inicio del proceso de eutrofización. Por otra parte,

Memoria

durante la aplicación de los mismos al suelo, el amoniaco que contienen se libera en forma de partículas finas, que produce malos olores y efectos negativos sobre la salud humana, y tras reaccionar en la atmósfera, regresa a la superficie, arrastrado por la lluvia o como depósito seco, lo que conlleva la acidificación de los suelos y provoca alteraciones ecológicas y una pérdida de biodiversidad. Además, si la aplicación de fertilizantes ricos en nitrógeno supera la demanda vegetal y la capacidad de desnitrificación del suelo, puede lixiviarse en las aguas subterráneas, generalmente en forma de nitrato. Por todo lo comentado, es muy necesario gestionar los purines adecuada y eficazmente.

El Plan de Biodigestión de purines tiene como objetivo la reducción de las emisiones de GEI de los mismos mediante tratamientos basados en el proceso de digestión anaerobia. Se trata de un proceso biológico en ausencia de oxígeno en el que las bacterias anaeróbicas presentes en el purín actúan para descomponer la materia orgánica. Como productos se obtienen biogás combustible y purín digerido. La digestión anaerobia presenta otras ventajas como son la homogeneización de la composición y la reducción de los malos olores, compuestos orgánicos volátiles y materia orgánica, manteniendo la concentración de nutrientes. Permite generar energía renovable y contribuye a la disminución de GEI, ya que capta el biogás producido y evita su emisión a la atmósfera y porque al utilizarse como combustible sustituye a los de origen fósil [8].

El biogás obtenido está formado por metano (CH_4), en una proporción superior al 60 %, y dióxido de carbono (CO_2), con un PCI del orden de 5500 kcal/m^3 . Dicho biogás generalmente se usa para la producción de calor y de energía eléctrica, aunque tiene otras aplicaciones de interés creciente como son su uso como combustible en automoción y su integración en la red de gas natural [9]. La energía eléctrica producida a partir del biogás está sujeta a la obtención de primas conforme a lo establecido en el Real Decreto 661/2007, de 25 de mayo, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial [8].

La fracción sólida digerida es un sólido con un contenido en agua superior al 95%, por lo que se somete a un proceso de deshidratación mecánica, obteniendo así una fracción sólida y otra líquida. Esta última tiene un alto contenido de nitrógeno en forma amoniacal debido a que durante la digestión anaerobia el nitrógeno presente en los residuos orgánicos se mineraliza para formar amonio (NH_4^+), que en las condiciones que se encuentran en las capas superiores del suelo se transforma en nitratos. Este líquido se suele usar como agua de riego, lo que puede causar problemas de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas en caso de acumulación excesiva en el suelo. En las zonas declaradas vulnerables de acuerdo con la Directiva de Nitratos, así como en las zonas de alta concentración ganadera (donde se superan 1,2 Unidades de Ganado Mayor (UGM) por hectárea de superficie agraria de herbáceos), el Plan de Biodigestión de Purines contempla también la posibilidad de aplicar tecnologías complementarias a la biodigestión anaeróbica, que permitan mejorar la gestión del nitrógeno de la fracción sólida digerida. Para evitar estos inconvenientes se debería de someter a tratamientos de desnitrificación (mediante adsorción, ultrafiltración u ósmosis inversa), que requieren un alto consumo de energía.

En el caso de la fracción sólida, su uso más común es la aplicación al suelo como fertilizante por su riqueza en nutrientes, los cuales puede liberar gradualmente. Para dar mayor valor a la fracción sólida, se puede pirolizar para obtener biochar, un sólido rico en carbono. La pirólisis consiste en la descomposición termoquímica de la materia carbonosa en ausencia de oxígeno a temperaturas entre $350 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Este sólido se puede utilizar como enmienda orgánica, dando valor fertilizante al purín, ya que puede agregar y liberar lentamente nutrientes esenciales al suelo para mejorar las propiedades agrícolas [11]. De esta

Memoria

forma, se soluciona parte de la problemática ambiental que genera, ya que el biochar tiene menor contenido en volátiles, se evitan malos olores eliminando el amoníaco y se pueden adsorber fosfatos y amonio, lo que permite reducir la eutrofización. Su aplicación en el suelo también reduce las emisiones de N_2O y aumenta la absorción de CH_4 por parte del suelo, lo que podría contribuir a la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, varios estudios demuestran que la aplicación de biochar en el suelo como fertilizante orgánico aumenta su capacidad para retener nitrógeno y, en consecuencia, reduce la lixiviación [12].

Otra de las aplicaciones posibles del biochar es su uso como adsorbente. Este presenta algunas ventajas frente a adsorbentes comerciales (como el carbón activo y las zeolitas) como la variedad de materias primas con las que se obtiene y su bajo coste [13]. Utilizando como materia prima desechos vegetales o animales para la producción de biochar se reducen los costes de eliminación, el olor y las emisiones de CH_4 , N_2O y NH_3 durante el almacenamiento, compostaje y/o la eliminación en vertederos [14]. En otros estudios se han comparado las capacidades de adsorción de amonio y nitrato por diferentes biochars, siendo siempre superior en el caso de los iones amonio [15]. La facilidad de intercambio de NH_4^+ sugiere que el biochar puede retener los iones y liberarlos mediante un proceso de intercambio catiónico. El proceso de adsorción se atribuye a un mecanismo de atracción electrostática entre el ión amonio y la carga negativa de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del char [11].

La investigación se lleva a cabo con biochars obtenidos a partir de distintas materias primas precursoras: purines de animales (cerdo y vaca), residuos vegetales (haya, anacardo, banano y argán) y lodos de depuradora, que se detallarán más adelante. Estas materias primas han sido pirolizadas a distintas temperaturas y posteriormente sometidas a diferentes tratamientos, como la oxidación a distintas temperaturas y porcentajes de oxígeno. La materia prima y la temperatura durante la pirólisis puede influir en la estructura molecular y en la distribución de tamaños de poro en el biochar y, por lo tanto, pueden afectar a las características de adsorción del biochar [15]. Las temperaturas de pirólisis excesivamente altas causan una pérdida de grupos oxigenados y una mayor aromaticidad del char, reduciendo su capacidad de adsorción [16]. El pH es otro parámetro influyente en la capacidad de adsorción, observándose mejor comportamiento de adsorción con pH entre 5 y 9. Esto es debido a que pH bajos dan lugar a la protonación de los grupos oxigenados, mientras que pH superiores a 9 provocan la pérdida de amonio en forma de NH_3 gas [17].

El biochar, además de los usos mencionados de enmienda orgánica y adsorbente, tiene otros usos posibles como la producción de energía, por su poder calorífico [18] o como materia prima para la obtención de fósforo, ya que este elemento contenido en los purines y en los lodos de EDAR se concentra en las cenizas presentes en los mismos.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, el objetivo principal del estudio es evaluar la capacidad de adsorción de los biochars que se obtienen de la pirólisis de distintas materias primas para la retención del amonio presente en el líquido procedente de la digestión del purín o del lodo. Se busca integrar distintos procesos que permitan aprovechar los residuos o subproductos obtenidos en la reducción de los contaminantes presentes en otras corrientes. Los objetivos específicos del trabajo son:

- Desarrollar los procedimientos experimentales de adsorción y de análisis del contaminante (ión amonio) en un nuevo equipo de cromatografía iónica. Comprobar la reproducibilidad del mismo mediante un estudio experimental con un adsorbente comercial.

Memoria

- Conocer la capacidad de adsorción de distintos biochars partiendo de diversos residuos como precursores.
- Conocer la influencia de distintos tratamientos de activación sobre la capacidad de adsorción. Concretamente, la influencia de la temperatura, el tiempo y la concentración de oxígeno en el tratamiento de activación mediante oxidación.
- Conocer la influencia del pH en la capacidad de adsorción del biochar.
- Determinar las isotermas y cinéticas de adsorción para chars seleccionados según su comportamiento de adsorción.

2. MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este apartado se enumeran en primer lugar los materiales estudiados, su origen y proceso de obtención, la caracterización inicial de los mismos, seguido por una breve descripción de los equipos experimentales usados en el presente TFG (y que se puede consultar en detalle en el Anexo I). Finalmente se describen los procedimientos experimentales seguidos para la obtención de los distintos resultados experimentales.

2.1. Materiales

A lo largo de todo el estudio se utilizan chars procedentes de distintas materias primas como se ha comentado en la introducción. A continuación se explican las características de cada uno.

La pirólisis de los residuos (lodos de EDAR, residuos vegetales y purines animales), así como el proceso de activación posterior se llevan a cabo en distintos sistemas experimentales que se describen en el Anexo I.

Los lodos de EDAR proceden de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Butarque (Madrid). Dicho material es el residuo final de un tratamiento con fangos activos cuyo producto se digiere anaeróbicamente y se seca térmicamente. Los chars utilizados son los siguientes:

1. Char pirolizado a 350 °C sin tratamientos posteriores.
2. Char pirolizado a 350 °C, oxidado a 200 °C con 5% O₂ durante 10 minutos.
3. Char pirolizado a 350 °C, oxidado a 200 °C con 5% O₂ durante 50 minutos.
4. Char pirolizado a 350 °C, oxidado con 13% O₂ durante 30 minutos.
5. Char pirolizado a 350 °C, oxidado con 21% O₂ durante 10 minutos.
6. Char pirolizado a 350 °C, oxidado con 21% O₂ durante 50 minutos.

Los residuos vegetales proceden de diferentes sitios cada uno y han sido preparados por otros miembros del grupo de investigación, en diferentes líneas de trabajo, todas ellas focalizadas en la valorización de residuos orgánicos vía pirólisis. La madera de haya tiene origen español y ha sido pirolizada en un reactor de lecho fijo a 500 °C. El banano procede de Ecuador y fue pirolizado en un reactor de lecho fijo a 500 °C. El anacardo procede de Burkina Faso y también fue pirolizado en el reactor de lecho fijo a 500 °C. Por último, la flor de argán proviene de Marruecos, fue molida y tamizada y posteriormente torrefactada en un reactor tipo Auger a 250 °C.

Memoria

7. Char de haya pirolizado a 500 °C en lecho fijo.
8. Char de banano pirolizado a 500 °C en lecho fijo.
9. Char de cáscara de anacardo pirolizado a 500 °C en lecho fijo.
10. Char de flor de argán torrefactado a 250 °C.

Los purines animales se dividen en purines de vaca y de cerdo. Estos primeros proceden de Caparroso (Navarra), obtenidos en una planta de biogás, HTN biogás, durante la co-digestión anaerobia de deyecciones de bovinos de cría, procedentes por una parte de la granja Valle de Odieta en Caparroso y por otra de la granja AN Avícola Melida en Melida (Navarra), junto con restos agroalimentarios. Para los experimentos se utiliza la fracción sólida digerida pirolizada. Por otro lado, los purines de cerdo provienen de una granja de cerdos situada en Alcañiz, han sido secados al sol y seguidamente pirolizados en presencia de N₂ a las temperaturas indicadas en cada caso.

Char de purín de cerdo, efecto de la temperatura:

- 11 - 12. Char de purín de cerdo sin digerir y secados al sol, pirolizado a 350 °C en lecho fijo (por duplicado).
- 13 - 14. Char de purín de cerdo sin digerir y secados al sol, pirolizado a 450 °C en lecho fijo (por duplicado).
15. Char de purín de cerdo sin digerir y secados al sol, pirolizado a 450 °C en Auger.
16. Char de purín de cerdo sin digerir y secados al sol, pirolizado a 550 °C en lecho fijo.

Char de purín de vaca, efecto de la temperatura:

17. Char de purín de vaca codigerido con restos agroalimentarios, pirolizado a 350°C en lecho fijo.
- 18 - 19. Char de purín de vaca codigerido con restos agroalimentarios, pirolizado a 450°C en lecho fijo (por duplicado).
- 20 - 21. Char de purín de vaca codigerido con restos agroalimentarios, pirolizado a 550°C en lecho fijo (por duplicado).

Char de purín de vaca, efecto del tratamiento con H₂SO₄:

22. Char de purín de vaca tratado con H₂SO₄ y pirolizado a 550 °C.
23. Char de purín de vaca sin tratar y pirolizado a 550 °C.

Char de purín de vaca, efecto de la oxidación:

24. Char de purín de vaca mezclado de distintos experimentos de pirólisis a 350 °C.
25. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C, oxidado con 5% O₂ a 200 °C, en lecho fluidizado.
- 26 - 27. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C, oxidado con 5% O₂ a 300 °C, en lecho fluidizado (por duplicado).
- 28 - 29. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C, oxidado con 21% O₂ a 200 °C, en lecho fluidizado (por duplicado).
- 30 - 31 - 32. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C, oxidado con 13% O₂ a 250 °C, en lecho fluidizado (por triplicado).

Reducción de la contaminación por amonio mediante retención en biochars procedentes de materias orgánicas residuales

Memoria

33 - 34. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C en lecho fluidizado (por duplicado).

Se eligen chars a los que se les ha realizado un tratamiento de oxidación posterior a la pirólisis porque dicho tratamiento conduce al desarrollo de grupos funcionales carboxílicos y fenólicos y cargas negativas y un menor contenido de carbono, lo cual podría contribuir a un aumento de la capacidad de absorción de NH_4^+ [11].

A continuación, se muestran los análisis elementales e inmediatos de los distintos materiales.

Tabla 1. Análisis elemental de los chars de lodo de depuradora.

	350 °C sin trat (char 1)	350 °C 5%O ₂ 10' (char 2)	350 °C 5%O ₂ 50' (char 3)	350 °C 13%O ₂ 30' (char 4)	350 °C 21%O ₂ 10' (char 5)	350 °C 21%O ₂ 50' (char 6)	Lodo sin pirolizar
%N	3,67	3,68	3,4	3,73	3,56	0,87	4,65
%C	24,1	23	21,3	14,2	17,2	3,5	27,85
%H	1,37	1,46	1,22	0,52	0,77	0,21	4,89

Tabla 2. Análisis inmediato de los chars de lodo de depuradora.

	350 °C sin trat (char 1)	350 °C 5%O ₂ 10' (char 2)	350 °C 5%O ₂ 50' (char 3)	350 °C 13%O ₂ 30' (char 4)	350 °C 21%O ₂ 10'(char 5)	350 °C 21%O ₂ 50' (char 6)	Lodo sin pirolizar
Humedad (%)	0,1	0,9	0,36	0,02	0,62	0,99	7,66
Volátiles (%)	32	29	29	26	24	10	51,75
Cenizas (%)	64	65	66	77	73	92	40,36

Tabla 3. Análisis elemental de los char de residuos vegetales.

	Haya 550 °C en lecho fijo (char 7)	Banano 550 °C en lecho fijo (char 8)	Anacardo 550 °C en lecho fijo (char 9)	Argán 250 °C torref. (char 10)
%N	0,427 ± 0,001	2,41 ± 0,03	1,400 ± 0,003	0,320 ± 0,003
%C	72,2 ± 0,1	51,5 ± 0,2	77,4 ± 0,1	69,3 ± 0,2
%H	4,14 ± 0,01	2,39 ± 0,05	2,37 ± 0,01	4,7 ± 0,1

Tabla 4. Análisis inmediato de los chars de banano y anacardo.

	Char banano 550 °C en lecho fijo (char 8)	Char anacardo 550 °C en lecho fijo (char 9)
% Humedad	6,3 ± 0,8	5,3 ± 0,2
% Volátiles	25,1 ± 0,5	12,3 ± 0,3
% Cenizas	34,1 ± 0,6	8,5 ± 0,3

Tabla 5. Análisis elemental de los chars de purín de cerdo.

	350 °C en lecho fijo (char 12)	450 °C en lecho fijo (char 13)	450 °C en Auger (char 15)	550 °C en lecho fijo (char 16)	Purín sin pirolizar
%N	2,66 ± 0,03	1,8 ± 0,1	1,88 ± 0,02	1,12 ± 0,03	2,0 ± 0,1
%C	32,4 ± 0,2	26 ± 2	26 ± 1	19,5 ± 0,3	27,3 ± 0,8
%H	2,86 ± 0,06	1,86 ± 0,04	1,99 ± 0,03	0,92 ± 0,07	5,3 ± 0,1

**Reducción de la contaminación por amonio mediante retención en biochars
procedentes de materias orgánicas residuales**

Memoria

Tabla 6. Análisis inmediato de los chars de purín de cerdo.

	350 °C en lecho fijo (char 12)	450 °C en lecho fijo (char 14)	450 °C en Auger (char 15)	550°C en lecho fijo (char 16)	Purín sin pirolizar
% Humedad	2,47 ± 0,08	3,5 ± 0,1	4,1 ± 0,2	2,3 ± 0,1	20,0
% Volátiles	37,4 ± 0,3	23,6 ± 0,2	28,9 ± 0,3	23,6 ± 0,6	46,6
% Cenizas	44,7 ± 0,5	57,9	56,2 ± 0,4	56,2 ± 0,4	32,7

Tabla 7. Análisis elemental del char de purín de vaca.

	350 °C en lecho fijo (char 17)	450 °C en lecho fijo (char 19)	550 °C en lecho fijo (char 21)	Purín sin pirolizar
%N	2,018 ± 0,007	2,2 ± 0,4	1,729 ± 0,001	1,1 ± 0,3
%C	39,4 ± 0,2	41 ± 1	42,8 ± 0,2	40,9 ± 0,5
%H	2,20 ± 0,04	1,8 ± 0,1	1,20 ± 0,02	4,84 ± 0,05

Tabla 8. Análisis inmediato del char de purín de vaca.

	350 °C en lecho fijo (char 17)	450°C en lecho fijo (char 19)	550°C en lecho fijo (char 21)	Purín sin pirolizar
Humedad (%)	0,968 ± 0,001	0,8 ± 0,3	0,539 ± 0,008	13,3 ± 0,2
Volátiles (%) b.s	29,2 ± 0,3	24 ± 0,4	19 ± 3	66 ± 2
Cenizas (%) b.s	43 ± 1	45,1 ± 0,4	49,4 ± 0,3	20 ± 2

b.s: base seca

Viendo los resultados obtenidos del análisis elemental e inmediato de los chars de lodo de depuradora en la Tabla 1 y Tabla 2, se observa que el elemento predominante es el carbono y que en el lodo sin pirolizar el porcentaje de humedad se reduce bastante respecto al inicial del lodo de la depuradora gracias a la digestión anaerobia. Respecto al contenido en carbono se observa que conforme aumenta el tiempo del tratamiento de oxidación, dicho contenido disminuye. Esto es debido a las reacciones de combustión, más favorecidas en condiciones severas (21 % de O₂) que en condiciones más suaves de activación (5 % O₂).

Respecto a los char de residuos vegetales, Tabla 3 y Tabla 4, cabe destacar que tienen un porcentaje de carbono muy superior al resto de chars y que el char de banano es el que mayor porcentaje en nitrógeno tiene.

En el caso de los chars de purín de cerdo, según la Tabla 5 y la Tabla 6, conforme aumenta la temperatura de pirólisis disminuyen los porcentajes de N, C y H. Además, los resultados de la pirólisis en lecho fijo y en Auger son muy similares, por lo que se puede decir que no influye sobre las características del char.

Comparando los char de purín de vaca a distintas temperaturas, que se muestran en la Tabla 7 y la Tabla 8, se puede ver que el contenido de C aumenta conforme aumenta la temperatura y, sin embargo, el contenido de H disminuye. Como el C aumenta y el H disminuye con la temperatura de pirólisis, la relación H/C será cada vez menor. A mayor H/C hay más grupos funcionales, que proporcionan enlace químico con compuestos polares, y una menor H/C significa mayor estabilidad de C [13]. Además conforme aumenta la temperatura de pirólisis, la humedad y los componentes volátiles decrecen mientras que las cenizas

Memoria

aumentan. Si se compara el análisis inmediato del purín de vaca sin pirolizar con el del lodo de depuradora sin pirolizar, el porcentaje de cenizas de este último es mucho mayor.

2.2. Equipos

Los equipos utilizados en el laboratorio para llevar a cabo este estudio son:

- Balanza, Metler Toledo XS105, para realizar las pesadas de los chars y de las disoluciones del adsorbato.
- Agitador, Ohaus Orbital Shaker, para tener en buen contacto el char con la disolución en agitación hasta llegar al equilibrio.
- Filtros de membrana PTFE de 0,45 μm , para filtrar las mezclas char-disolución del adsorbato después del tiempo de agitación. Teniendo en cuenta el tamaño de partícula del char, se evita la entrada del mismo en el portamuestras para el cromatógrafo.
- Cromatógrafo iónico, Metrohm 930 Compact IC Flex, para analizar la cantidad de amonio de las disoluciones.
- Medidor de pH Thermo Scientific Orion Star A215.
- Equipo de análisis FTIR, Cary 630 FTIR, para ver las bandas de absorbancia de los chars.
- Equipo de análisis elemental, LECO Serie 628, para conocer los porcentajes de N, C y H de los chars.
- Horno de mufla utilizado para saber el contenido en cenizas y volátiles.

El equipo más complejo es el cromatógrafo iónico. Debido a la reciente instalación del mismo, en el presente trabajo se realizaron una serie de experimentos previos para desarrollar el procedimiento de análisis. Por ello, antes de empezar con los análisis de los chars se realizó una recta de calibrado, disponible en el Anexo I, y se comprobó la reproducibilidad del método haciendo experimentos de adsorción con una resina comercial.

En el Anexo I se puede encontrar una explicación más detallada del cromatógrafo iónico, además de los equipos utilizados para la pirólisis de los char (lecho fijo, lecho fluidizado y Auger) y de los utilizados para realizar los análisis elemental e inmediato (LECO 628, humedad, cenizas, volátiles)

2.3. Procedimientos experimentales

En este apartado se explican los distintos procedimientos llevados a cabo en el laboratorio para la realización del estudio: preparación de la disolución patrón y las diluciones de la misma, filtración y puesta en el cromatógrafo de las muestras, estudios de isothermas y cinéticas de adsorción y medida de pH.

2.3.1. Preparación de las disoluciones

El primer paso a realizar es preparar una disolución patrón de cloruro de amonio (NH_4Cl) a partir de la cual se hacen las diluciones requeridas para obtener disoluciones con distintas concentraciones.

Memoria

Se introduce el NH_4Cl en la estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para secarlo durante 8 horas. Una vez pasado este tiempo se deja enfriar en el desecador y se pesan 3,818 g para diluirlos en 1 L de agua desionizada. De esta forma se consigue una disolución de 1000 ppm N.

$$\frac{53.49 \frac{\text{gNH}_4\text{Cl}}{\text{molNH}_4\text{Cl}}}{14.01 \frac{\text{gN}}{\text{molNH}_4\text{Cl}}} = 3.818 \frac{\text{gNH}_4\text{Cl}}{\text{gN}}$$

Diluyendo en 1 L:

$$\begin{aligned} \frac{3.818 \text{ gNH}_4\text{Cl}}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ g N}}{3.818 \text{ gNH}_4\text{Cl}} * \frac{1000 \text{ mg N}}{1 \text{ g N}} &= 1000 \frac{\text{mgN}}{\text{L}} (\text{ppm N}) = \\ &= 1220 \text{ mg} \frac{\text{NH}_3}{\text{L}} = 1290 \text{ mg} \frac{\text{NH}_4^+}{\text{L}} \end{aligned}$$

A partir de esta disolución se preparan las disoluciones de las concentraciones necesarias para los experimentos de adsorción. Por ejemplo, para preparar una disolución de 200 ppm N en un recipiente de 100 mL se calcula el volumen necesario de la disolución patrón de 1000 ppm N:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2$$

Siendo V_1 el volumen de la disolución que se quiere preparar, en este caso 100 mL, C_1 la concentración de 200 ppm N y C_2 la concentración de la disolución patrón, 1000 ppm N.

Para poner en contacto el char con la disolución se sigue la relación 1:25, es decir, 1 g de char en 25 mL de disolución. Teniendo en cuenta la cantidad disponible de algunos char se pesaron 0,4 g de char, molido y tamizado previamente para que el tamaño de partícula esté entre 80 y 400 μm , y se mezclaron con 10 mL de disolución, manteniendo así la misma relación.

2.3.2. Filtración y análisis en el cromatógrafo iónico

Las mezclas de char y disolución se tapan con parafilm y se ponen en agitación a velocidad constante. Tras el tiempo de agitación (24 horas) se toma el volumen de líquido requerido mediante una jeringuilla, se filtra y se pasa a los portamuestras para determinar el NH_4^+ que queda en disolución. Uno de los portamuestras debe llevar, en cada experimento, disolución inicial y patrón para comprobar la medida. Se realizaron pruebas con y sin filtrado del líquido y se comprobó que la operación de filtrado no afecta a la concentración de amonio medida por el cromatógrafo.

Mientras las muestras están en el agitador, se prepara todo lo necesario para poner en marcha el cromatógrafo. Es muy importante que todos los materiales en contacto con las disoluciones se limpien con agua ultra pura dada la sensibilidad del equipo. Se prepara eluyente con HNO_3 y agua ultra pura en una relación 10:100. El eluyente se introduce en un baño de ultrasonidos para evitar burbujas que puedan dañar la bomba del cromatógrafo. A continuación, se prepara la disolución de limpieza que utiliza el equipo, consistente en agua ultra pura y metanol a partes iguales. Por último, se rellena con agua ultra pura el recipiente del que toma muestra el cromatógrafo para hacer las diluciones.

Memoria

Con los tubos de muestra colocados y los líquidos preparados se procede a configurar los parámetros necesarios del programa. Se fija el método a utilizar, que incluye la recta de calibrado, la velocidad de bombeo, 1,7 mL/min, y se introduce el factor de dilución y la posición del rack para cada muestra. Cuando ha finalizado el análisis se procesan los datos para obtener la gráfica donde se muestran los picos de los cationes encontrados. En el Anexo I se muestra un cromatograma a modo de ejemplo.

Como se ha comentado anteriormente, el equipo más complejo es el cromatógrafo iónico. Uno de los objetivos planteados en el trabajo es la comprobación de la reproducibilidad del procedimiento experimental y del equipo de análisis. Por ello se han realizado una serie de experimentos previos en los que se ha calibrado el equipo y se ha comprobado el método experimental con una resina comercial.

Para obtener la recta de calibrado se parte de una disolución inicial de concentración conocida de 200 ppm N y se diluye para conseguir concentraciones de 0, 2, 4, 10, 40, 60, 100, 160 y 200 ppm N. Posteriormente se analizan las concentraciones de estas disoluciones diluidas. Además, el equipo puede realizar por sí solo diluciones de la disolución inicial fijando el factor de dilución. De esta forma se puede comprobar que la dilución manual es de precisión similar a la realizada por el equipo. A partir de estos datos se obtiene la recta de calibrado utilizada en los análisis posteriores. Comparando los resultados de las diluciones realizadas por el equipo y las realizadas en el laboratorio se observa gran similitud, obteniéndose una recta con regresión $R^2=0,9999$ en ambos casos. Dicha recta de calibrado se muestra en el Anexo I.

Para comprobar la reproducibilidad del método experimental se realizan dos experimentos de isotermas de adsorción y dos estudios cinéticos con una resina comercial. En el experimento de las isotermas se analizan las concentraciones de disoluciones distintas antes y después de ponerlas en contacto con la resina durante 24 horas. En la Tabla 9 se observan pequeñas diferencias entre la concentración de la disolución preparada y el valor proporcionado por el equipo. Este error relativo se debe por una parte al equipo y por otra al error manual en el momento de preparar las disoluciones.

Tabla 9. Diferencias entre la concentración analizada por el equipo y la preparada.

Conc. Inicial (mg NH ₄ ⁺ /L)	Conc. Inicial analizada (mg NH ₄ ⁺ /L)	Error relativo (%)
0	0,24	141,4
64,38	60,58	4,3
128,77	123,44	3,0
321,91	312,85	2,0
515,06	494,16	2,9
643,83	619,19	2,8
772,59	743,61	2,7
965,74	924,87	3,1
1287,65	1235,68	2,9

Tal y como puede observarse en la Tabla 9, el error para todas las concentraciones es similar, entre un 2 y un 4 %. Con los resultados obtenidos en los experimentos se puede calcular el coeficiente de variabilidad (CV). Los resultados de los experimentos realizados son bastante similares y el error es suficientemente pequeño como para considerar que el método es reproducible. Dichos resultados y el procedimiento seguido se pueden ver en el Anexo II.

2.3.3. Experimentos de adsorción

Una vez hechas las comprobaciones necesarias se llevan a cabo dos tipos de experimentos con los distintos char para obtener, por una parte, las isotermas de adsorción y por otra, la cinética. A continuación se resume el procedimiento a seguir en ambos casos.

En el caso de las isotermas, las concentraciones iniciales utilizadas son 0, 50, 100, 250, 400, 500, 600, 750 y 1000 mg N/L, todas ellas preparadas a partir de la de 1000 ppm N mediante diluciones. El tiempo de agitación de las mezclas es de 24 horas, para asegurarse de que se llega al equilibrio, dejando después reposar durante 1 hora aproximadamente, para que el sólido sedimente bien antes de filtrarlas. Se determina la concentración de NH_4^+ en el filtrado y mediante balance de materia, la concentración en el sólido. Los resultados obtenidos en este estudio se ajustarán a los modelos de Freundlich y Langmuir.

Por el contrario, para hacer los estudios cinéticos se utiliza una misma concentración para todas las muestras y se varían los tiempos de agitación. Para los experimentos con resina comercial los tiempos agitación son mucho menores, puesto que en 10-15 minutos ya se alcanza el equilibrio, mientras que para los chars los tiempos utilizados son 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 1200 y 1440 minutos. En este caso, las mezclas no se dejan reposar y se filtran directamente para que el tiempo de contacto con el char sea igual al tiempo de agitación. Los modelos a los que se ajustan los resultados son el de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

2.3.4. Medición de pH

Otro de los procedimientos realizados en el laboratorio es la medición del pH de los chars adsorbentes. Para ello se preparan suspensiones de 0,5 g de char en 10 mL de agua desionizada (en relación 1:20) y se sigue el mismo proceso de agitación y reposo que en los experimentos para obtención de isotermas. Será necesario calibrar el equipo antes de utilizarlo con unas disoluciones patrón de pH 4, 7 y 10.

Se realiza la medida del pH debido a que en distintos estudios se ha observado que los chars con valores de pH elevados adsorben menos amonio [19]. Esto es debido a que gran parte del amonio se convierte en amoniaco y no puede ser adsorbido. Además se quiere comprobar cuál es el pH óptimo para una buena adsorción de amonio.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se van a exponer y comentar primeramente los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción con todos los chars estudiados obtenidos a partir de una gran variedad de precursores. Tal y como se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos del trabajo ha sido hacer un estudio preliminar de adsorción y selección de los precursores con mejores características de adsorción. A partir de los resultados obtenidos en este primer estudio experimental, se analizan con mayor profundidad los materiales seleccionados, llevando a cabo el estudio experimental para determinar las isotermas y cinéticas de adsorción de los mismos. Además se comentarán los resultados obtenidos de la medida del pH, ya que este parámetro influye de forma importante en el comportamiento de adsorción, y de los análisis FTIR, como método para comprobar la funcionalización del material y que también determina la capacidad de adsorción.

3.1. Selección de materiales

Teniendo en cuenta el objetivo planteado, se realiza en primer lugar un estudio de la adsorción de una amplia gama de biochar procedentes de distintas materias primas, obtenidos en distintas condiciones de pirólisis y sistemas experimentales. Algunos de ellos han sido sometidos además a tratamientos de activación posteriores para aumentar su capacidad de adsorción. A partir de los resultados de este estudio preliminar se profundiza en el estudio de la capacidad de adsorción de los materiales para los que se observa mejor comportamiento.

La numeración de los char se hace según se ha expresado en el apartado 2.1, donde se detalla el precursor y las condiciones de operación utilizadas para su obtención. Se presentan resultados de peso de char, concentración de la disolución tras la adsorción, mg adsorbidos por gramo de char y porcentaje de retención respecto a la cantidad de NH_4^+ presente en la disolución antes de la adsorción (la concentración inicial de la misma).

Tabla 10. Resultados de adsorción con chars de lodos de EDAR.

Char	Peso (g)	Conc. Final disolución (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbidos/g char	% NH_4^+ adsorbido/ NH_4^+ inicial
1	0,416	1214,358	0,64	2,15
2	0,4036	1206,965	0,84	2,74
3	0,3927	1193,503	1,21	3,83
4	0,4132	1185,372	1,35	4,48
5	0,4107	1211,300	0,72	2,40
6	0,4068	1216,725	0,60	1,96

Como se puede ver en la Tabla 10, los resultados obtenidos con lodos de EDAR muestran valores de adsorción bajos (de 0,60 a 1,35 mg NH_4^+ por g de char). Se observa que la oxidación del char en determinadas condiciones de operación mejora la capacidad de adsorción. En el caso de utilizar condiciones de oxidación severas, por ejemplo utilizando aire, se favorece la combustión y pérdida de la estructura carbonosa (char 6) resultando un material con alto contenido en cenizas, tal y como puede observarse en la Tabla 2. La mayor capacidad de adsorción se consigue en las condiciones intermedias de activación: 13 % O_2 y 30 min (char 4), ya que se desarrollan grupos oxigenados sin una combustión excesiva de la materia orgánica. También se obtienen valores superiores en el caso del char 3, que corresponde a una activación con 5% de O_2 durante 50 minutos.

Tabla 11. Resultados de adsorción con chars de residuos vegetales.

Char	Peso (g)	Conc. Final disolución (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbidos/g char	% NH_4^+ adsorbido/ NH_4^+ inicial
7	0,4081	1215,087	0,64	2,09
8	0,4045	976,668	6,54	21,30
9	0,4145	1221,815	0,46	1,55
10	0,4055	1286,260		

En la Tabla 11 se muestran los resultados de adsorción correspondientes a chars obtenidos con residuos vegetales como precursores. En general, se puede comprobar que

**Reducción de la contaminación por amonio mediante retención en biochars
procedentes de materias orgánicas residuales**

Memoria

tienen una baja capacidad de adsorción de amonio. El valor de adsorción del char 8, banano, es más elevado que el resto, lo que podría deberse a que el pH de la disolución es cercano a 10. Estas condiciones particulares provocan que parte del NH_4^+ se vaporice y se libere en forma de NH_3 , dando lugar a una adsorción aparente mayor. En cuanto al char 10, argán, no se observa adsorción significativa.

A continuación, en la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos del purín de cerdo sometido a pirólisis bajo distintas condiciones. Se han realizado varios experimentos de adsorción con la misma muestra en días diferentes para comprobar la reproducibilidad de los resultados. Dichos resultados se representan en la Figura 1.

Tabla 12. Resultados de adsorción con chars de purín de cerdo.

	Char	Peso char (g)	Vol. Disolución (mL)	Conc. Final disolución (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbidos/g char	% NH_4^+ adsorbido/ NH_4^+ inicial
Exp. 1	11	0,4021	10,0815	1110,982	3,02	9,78
	12	0,4024	10,0097	1123,695	2,68	8,74
	13	0,4068	10,0549	1163,123	1,69	5,54
	14	0,4056	10,0367	1135,74	2,37	7,77
	15	0,4018	10,0098	1151,034	2,00	6,52
	16	0,4036	10,0976	1158,979	1,81	5,88
Exp. 2	11	0,4003	10,1945	1107,815	3,03	9,69
	12	0,401	10,01	1130,207	2,41	7,87
	13	0,4037	10,0089	1145,038	2,03	6,66
	14	0,4043	10,0699	1115,117	2,78	9,10
	15	0,4018	10,034	1132,409	2,36	7,69
	16	0,4079	10,0445	1137,862	2,19	7,25
Exp. 3	13	0,4011	10,0131	1141,479	1,83	6,03
	14	0,4014	10,0057	1118,536	2,40	7,92
	15	0,403	10,0243	1125,405	2,22	7,35

De la misma forma, en la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos del char de purín de vaca en distintas condiciones. En la Figura 2 quedan representados gráficamente.

Tabla 13. Resultados de adsorción con char de purín de vaca.

	Char	Peso char (g)	Vol. Disolución (mL)	Conc. Final disolución (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbidos/g char	% NH_4^+ adsorbido/ NH_4^+ inicial
Exp. 1	17	0,4094	10,0123	1049,726	4,44	14,75
	18	0,4061	10,0300	1087,34	3,56	11,70
	19	0,4019	10,0261	1097,737	3,33	10,85
	20	0,403	10,0168	1144,174	2,17	7,08
	21	0,4024	10,0181	1107,022	3,10	10,10
Exp. 2	17	0,4011	10,0678	1058,579	4,22	13,71
	18	0,4004	10,0198	1079,264	3,69	12,02
	19	0,401	10,0078	1091,473	3,38	11,03

Reducción de la contaminación por amonio mediante retención en biochars procedentes de materias orgánicas residuales

Memoria

	20	0,4003	10,0564	1149,755	1,93	6,28
	21	0,4009	10,0607	1155,630	1,78	5,80
Exp. 3	21	0,4002	10,0026	1128,483	2,16	7,10
Exp. 4	22	0,4025	10,0169	1206,10	0,71	2,31
	23	0,4025	10,0066	1143,85	2,26	7,35

Comparando los valores de la capacidad de adsorción de los chars de purines animales con los de residuos vegetales y de lodos de depuradora, se puede observar que las capacidades de los chars de purines animales son mucho mayores.

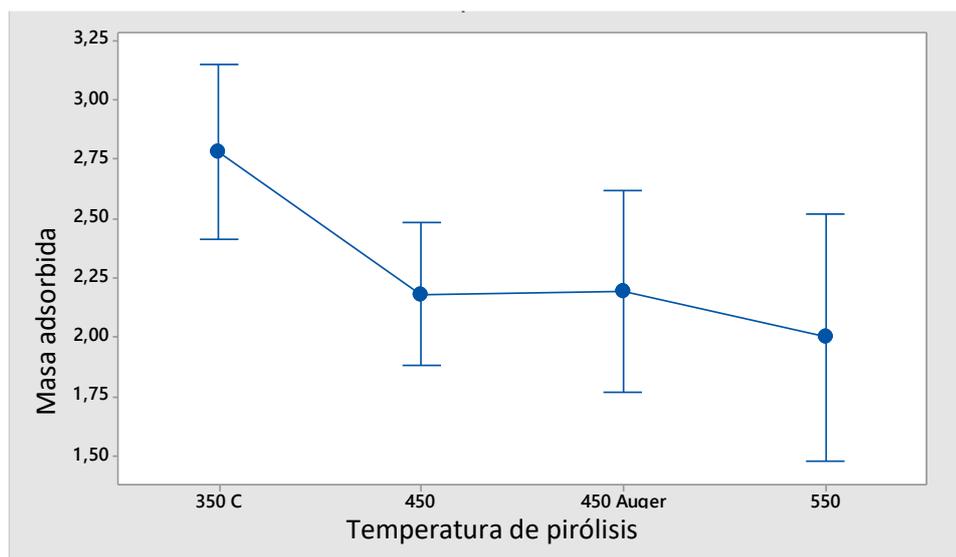


Figura 1. Capacidad de adsorción de chars de purín de cerdo obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis.

Tal y como puede observarse en la Figura 1, el char procedente de la pirólisis de purín de cerdo preparado a 350 °C en un reactor de lecho fijo presenta mayor capacidad de adsorción que los preparados a temperaturas superiores. A 350 °C hay una mayor presencia de grupos oxigenados que desaparecen conforme aumenta la temperatura, lo cual puede ser el motivo de la disminución de la capacidad de adsorción. Por otra parte, si se comparan los chars obtenidos a la misma temperatura en distintos reactores (450 y 450 Auger) no hay evidencias que muestren un efecto del tipo de reactor en la capacidad de adsorción. La máxima capacidad promedio de adsorción obtenida es $2,8 \pm 0,3$ mg/g a 350 °C.

Memoria

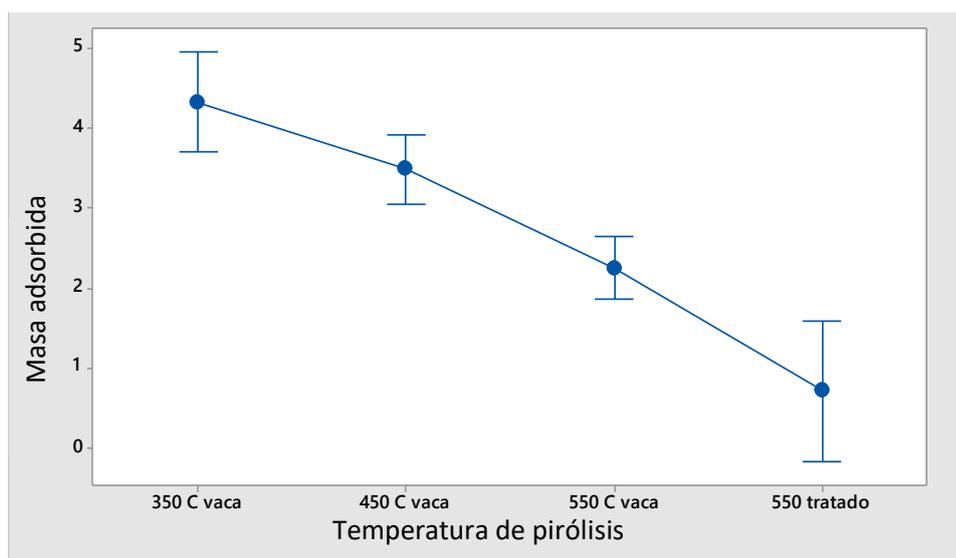


Figura 2. Capacidad de adsorción de chars de purín de vaca obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis.

Según puede observarse en la Figura 2 se concluye que la temperatura de pirólisis en el intervalo estudiado afecta en la capacidad de adsorción del char en el sentido de que a medida que aumenta la temperatura, la capacidad de adsorción disminuye. Probablemente se debe a la destrucción de grupos oxigenados en la superficie, esto debe comprobarse en los análisis de FTIR.

Por otro lado se observa que el tratamiento del char pirolizado a 550 °C con ácido sulfúrico, char 22 (representado como 550 tratado), da lugar a una menor capacidad de adsorción del char, comparado con el char sin tratar, char 23 (representado como 550 C vaca), por lo que puede afirmarse que no es un tratamiento adecuado para mejorar la capacidad de adsorción, al menos en este tipo de material.

Comparando los chars de purín de cerdo y de vaca, se puede observar que la capacidad de adsorción es mayor en el caso del purín de vaca. Concretamente, la máxima capacidad obtenida es $4,3 \pm 0,4$ mg/g a 350 °C. Además, la temperatura afecta en mayor medida al char de purín de vaca que al de cerdo.

Por último, se realizan experimentos de adsorción con char de purín de vaca tratados mediante oxidación en distintas condiciones. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados de adsorción con chars de purín de vaca tratados mediante oxidación.

Char	Peso char (g)	Vol. Disolución (mL)	Conc. Final disolución (mg NH ₄ ⁺ /L)	mg NH ₄ ⁺ adsorbidos/g char	% NH ₄ ⁺ adsorbido/ NH ₄ ⁺ inicial
25	0,4059	10,0629	992,806	6,02	19,66
26	0,4085	10,0498	997,542	5,86	19,28
27	0,4091	10,027	992,939	5,95	19,16
28	0,4086	10,0621	998,983	5,83	19,49
29	0,4053	10,0147	1000,694	5,81	20,01
30	0,4087	10,0272	994,898	5,91	20,93
31	0,4086	10,0745	988,416	6,50	19,02
32	0,4053	10,0538	977,150	6,41	19,65

Reducción de la contaminación por amonio mediante retención en biochars procedentes de materias orgánicas residuales

Memoria

33	0,4081	10,0761	979,680	6,32	20,72
34	0,4063	10,032	982,712	6,25	20,48

Como se puede ver, los mejores resultados se obtienen con las condiciones de 13 % de O₂ y 250 °C de temperatura de oxidación (chars 30, 31 y 32). Sin embargo, al contrario que en el caso del char de lodo de depuradora, no se aprecia ninguna relación entre las condiciones de oxidación y las capacidades de adsorción ya que, en general, los resultados son bastante parecidos entre sí.

Teniendo en cuenta los resultados de los experimentos de adsorción realizados con los distintos materiales, se concluye que los más adecuados dentro de cada grupo son el char de haya, el char de purín de cerdo pirolizado a una temperatura de 350 °C y el char de purín de vaca pirolizado a 350 °C junto con los chars de purín de vaca tratados mediante oxidación. Conforme a esto y a la disponibilidad de la materia prima se hacen los siguientes estudios, que se podrán ver detalladamente con los correspondientes ajustes en el Anexo III.

3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en el medio fluido y su concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Permiten conocer la cantidad de materia adsorbida a temperatura constante en función de la concentración.

Los resultados obtenidos en este estudio se han ajustado a los modelos de Freundlich y Langmuir, cuyas ecuaciones sin linealizar son las siguientes:

- Isoterma Langmuir: este modelo asume que la adsorción ocurre en sitios específicos de la superficie del adsorbente y en cada uno de ellos sólo puede haber una molécula, es decir, adsorción en monocapa.

$$Q_e = \frac{C_e \cdot Q_m \cdot K_L}{C_e \cdot K_L + Q_m}$$

- Isoterma Freundlich: este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que la adsorción ocurre con la formación de multicapas, primero se ocupan los sitios con mayor afinidad y posteriormente el resto.

$$Q_e = K_F C_e^n$$

Siendo Q_e los mg NH₄⁺ adsorbidos por unidad de masa de sólido adsorbente (mgNH₄⁺/g), C_e la concentración en el equilibrio de NH₄⁺ (mg NH₄⁺/L), Q_m la capacidad máxima de adsorción (mg NH₄⁺/g), K_L la constante de Langmuir (L/mg NH₄⁺) y K_F la constante de Freundlich ((mg NH₄⁺/g)*(L/mg NH₄⁺)ⁿ).

Como se ha comentado anteriormente, la disponibilidad de las materias primas es un factor decisivo a la hora de desarrollar los experimentos. Por este motivo, se realizan sólo las isotermas del char de haya, el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C y el char de purín de vaca pirolizado a la misma temperatura. Se eligen de esta forma para que haya representación de la mayoría de grupos de materias primas, aunque tengan valores bajos de capacidad de adsorción frente a otros, como es el caso del char de haya.

3.2.1. Char de haya

Esta serie experimental se realiza con la finalidad de poder comparar los resultados obtenidos con los de char de purines animales. El char obtenido mediante pirólisis de madera de haya ha mostrado la mejor capacidad de adsorción entre los chars de residuos vegetales.

Para realizar la isoterma se escogen concentraciones de 0, 50, 100, 250, 400, 500, 600, 750 y 1000 ppm N y se sigue el procedimiento tal como se describe en el apartado 2.3.3.

Con los resultados que obtenemos se hace una representación de la isoterma que se muestra en la Figura 3. Puede observarse en general una tendencia ascendente con algunos valores menores que pueden deberse a error.

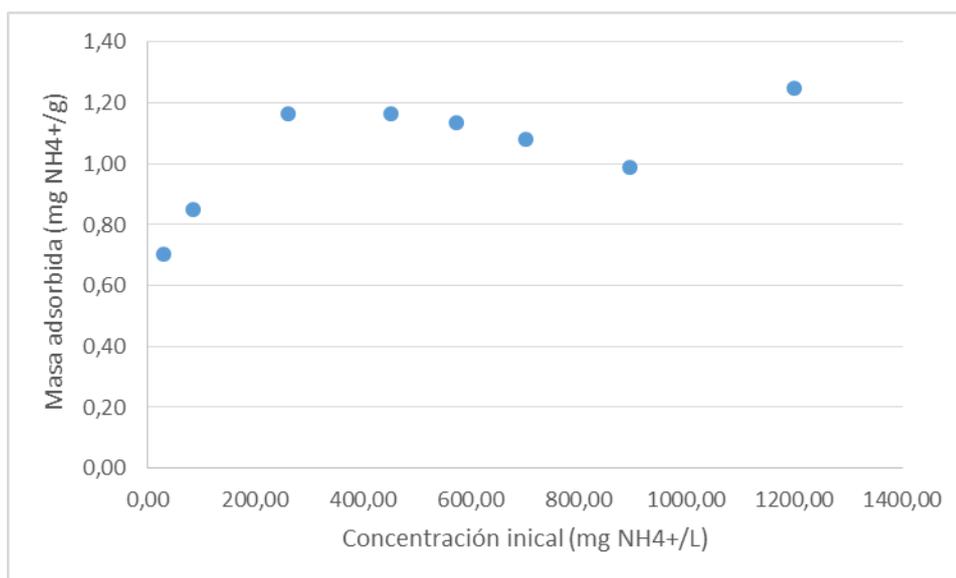


Figura 3. Isoterma del char de haya.

Las constantes que se obtienen mediante los ajustes lineal y no lineal a los modelos mencionados son las expuestas en la Tabla 15. Los resultados se muestran en detalle en el Anexo III.

Tabla 15. Parámetros de los ajustes realizados para la isoterma del char de haya.

	Langmuir			Freundlich	
	Lineal	No lineal		Lineal	No lineal
K_l	0,03	0,05	K_f	0,73	1
Q_m	1,17	1,17	n	0,13	1

Los parámetros obtenidos mediante los dos ajustes en el modelo de la isoterma de Langmuir son más similares entre ellos que los obtenidos en el modelo de Freundlich. La regresión obtenida con el ajuste lineal a la isoterma de Langmuir es de 0,973 mientras que para la isoterma de Freundlich es 0,7428, por lo que los valores de las constantes obtenidos con este método no son muy exactos.

Con todo esto, se puede concluir que la adsorción con char de haya se ajusta mejor al modelo de Langmuir.

3.2.2. Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C

Teniendo en cuenta que dentro del grupo de chars obtenidos a partir de purín de cerdo, el obtenido mediante pirólisis a 350 °C es el que mejor capacidad de adsorción tiene, se realiza una serie de experimentos para obtener la isoterma de adsorción correspondiente. El procedimiento a seguir es el descrito anteriormente para las isotermas realizadas. Con el análisis que realiza el cromatógrafo obtenemos los datos que se representan en la Figura 4 donde se puede ver la tendencia que sigue la isoterma.

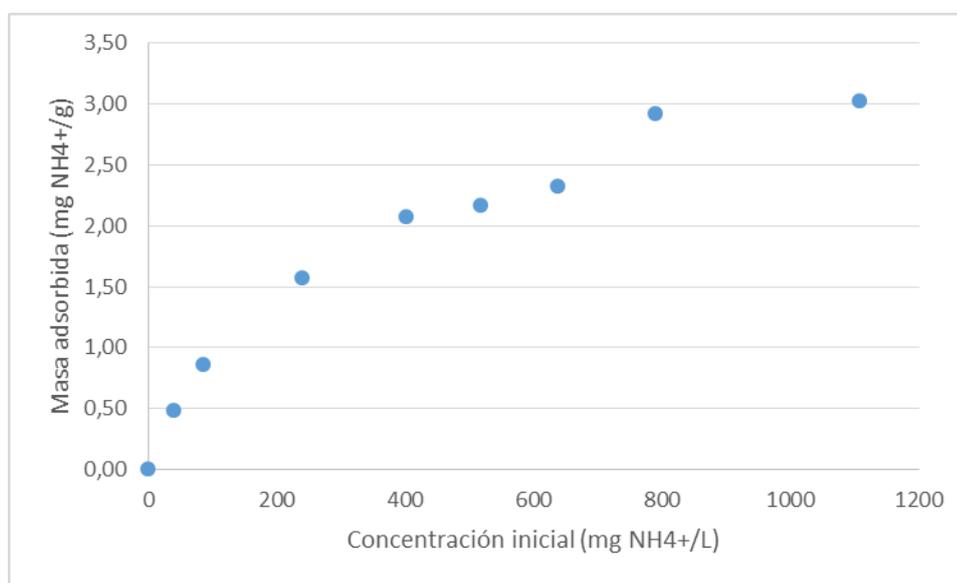


Figura 4. Isotherma del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Tras ver la tendencia que sigue se ajusta esta recta al modelo de Langmuir y Freundlich, obteniendo con los ajustes los parámetros de ambas ecuaciones. Estos se muestran a continuación en la Tabla 16.

Tabla 16. Parámetros de los ajustes realizados para la isoterma del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

	Langmuir			Freundlich	
	Lineal	No lineal		Lineal	No lineal
K_l	0,006	$0,0080 \pm 0,0006$	K_f	0,3	$0,07 \pm 0,01$
Q_m	3,2	$4,3 \pm 0,3$	n	0,55	$0,53 \pm 0,03$

Los parámetros obtenidos por el ajuste lineal y el no lineal no son muy concordantes en cada modelo. En el caso del ajuste lineal a la isoterma de Langmuir la regresión es $R^2=0,934$ y en el ajuste no lineal es $R^2=0,999$, por lo que los parámetros obtenidos mediante este último serán mucho más fiables. Tal y como se ha mencionado previamente, los resultados se presentan en detalle en el Anexo III.

En el ajuste lineal a la isoterma de Freundlich se obtiene una regresión $R^2=0,984$, mejor que con el modelo anterior, pero sigue añadiendo cierta incertidumbre a los parámetros obtenidos. Así pues, realizando el ajuste no lineal obtenemos una regresión mejor, $R^2=0,999$.

3.2.3. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C

Para hacer este estudio se ha utilizado el char 24 resultante de la mezcla de dos experimentos distintos de pirólisis de purín de vaca a 350 °C debido a que no se dispone de la

Memoria

suficiente cantidad de material. Se puede comprobar si la capacidad de adsorción de la mezcla es muy diferente a la de los char que la forman comprobando el resultado con el obtenido en la adsorción previa con una disolución de 1000 ppm N. La capacidad de adsorción obtenida con el char mezclado es 4,94 mg NH₄⁺ por g de char, mientras que la de los chars que la forman es de 4,44 y 4,22 mg NH₄⁺ por g de char.

Las concentraciones utilizadas para llevar a cabo la isoterma son 0, 50, 100, 250, 500, 750 y 1000 ppm N. El resto del experimento se realiza según lo comentado para otros experimentos de isotermas de adsorción.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.

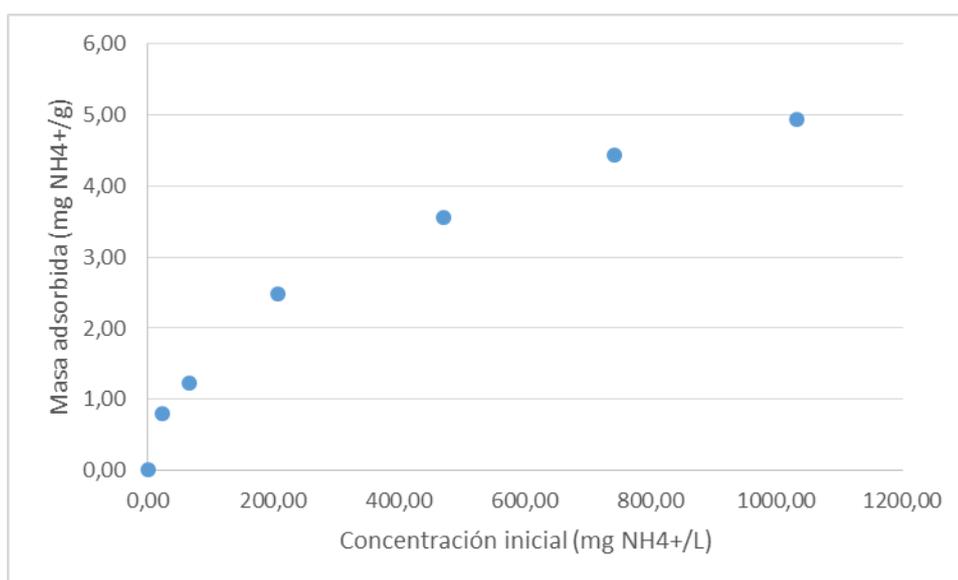


Figura 5. Isotherma del char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.

Estos datos se ajustan linealmente al modelo de Langmuir, consiguiendo una regresión R²=0,981. Sin embargo, en el ajuste no lineal por mínimos cuadrados, se obtiene una regresión R²=0,999. Realizando el ajuste lineal al modelo de Freundlich se obtiene una regresión R²=0,995 y realizando el ajuste no lineal una regresión R²=0,999. Con estos ajustes mencionados se obtienen los parámetros mostrados en la Tabla 17.

Tabla 17. Parámetros de ajuste para las isotermas del char de vaca pirolizado a 350 °C.

	Langmuir			Freundlich	
	Lineal	No lineal		Lineal	No lineal
K _l	0,004	0,0124±0,0005	K _f	0,45	0,10±0,01
Q _m	5,9	7,2±0,2	n	0,5	0,56±0,02

El ajuste no lineal para ambos modelos resulta adecuado.

3.3. Cinéticas de adsorción

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Es importante determinarla para saber cómo varía la concentración de adsorbato en función del tiempo para una relación fija de adsorbato y adsorbente. Además, el tiempo que transcurre hasta llegar al equilibrio es una variable determinante para el diseño de equipos de adsorción.

Memoria

Los modelos a los que se ajustan los resultados son el modelo de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden, cuyas ecuaciones se definen a continuación:

- Pseudo primer orden: fue el primer modelo basado en la capacidad de adsorción del sólido y supone que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente.

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t})$$

- Pseudo segundo orden: este modelo representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa.

$$q_t = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e * t}$$

3.3.1. Char de haya

El procedimiento que se sigue es el descrito en el apartado 2.3.3 eligiendo los siguientes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 1200, 1440 minutos.

El proceso de adsorción que sigue el char hasta saturarse es el que se muestra en la Figura 6 en la cual se puede observar que a los 1200 minutos el char ya ha llegado al equilibrio.

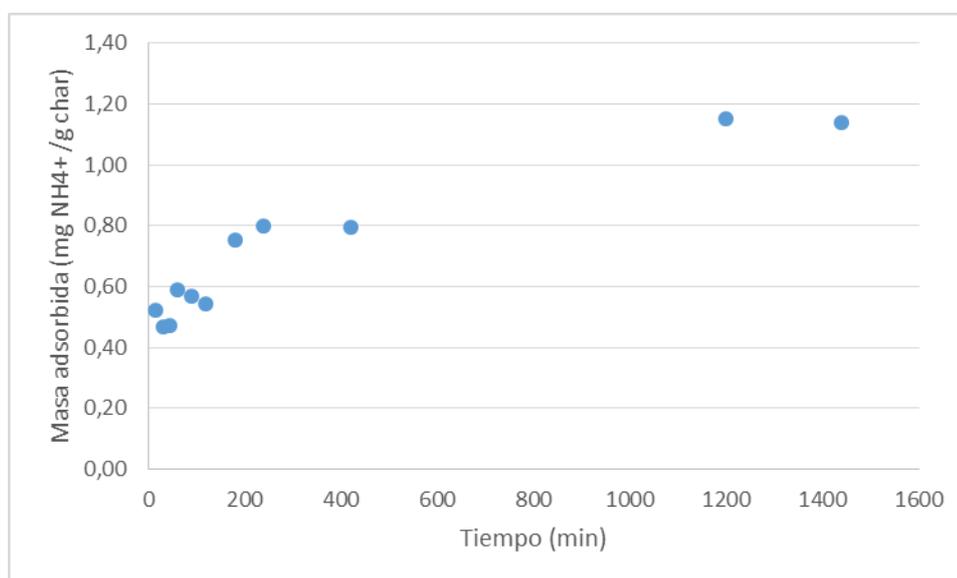


Figura 6. Proceso de adsorción del char de haya a lo largo del tiempo.

Estos datos se ajustan a los modelos de pseudo primer y segundo orden linealmente y por mínimos cuadrados. A continuación, en la Tabla 18, se muestran los parámetros obtenidos en los ajustes realizados para cada modelo cinético.

Tabla 18. Resumen de los parámetros obtenidos en el estudio cinético del char de haya.

	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden	
	Lineal	No lineal		Lineal	No lineal
k_1	0,0032	0,013	k_2	0,01	0,028
q_e	0,78	0,95	q_e	1,19	0,95

Memoria

En el ajuste lineal al modelo de pseudo primer orden se obtiene un regresión $R^2=0,9772$ mientras que para el ajuste no lineal al mismo se obtiene $R^2=0,46$. En el caso del ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden la regresión es $R^2=0,9764$ y en el ajuste no lineal $R^2=0,74$. Se pueden consultar los resultados más detalladamente en el Anexo III, como se ha comentado anteriormente.

Los ajustes no lineales de ambos modelos tienen regresiones bastante bajas, por lo que los valores de las constantes que se obtienen con ellos no son útiles para determinar el comportamiento del char de haya. Por otra parte, los ajustes lineales de ambos modelos tienen regresiones similares. Así pues, no se puede determinar con seguridad qué modelo describe mejor el comportamiento cinético del char de haya. Esto podría deberse a que la superficie del char es tan heterogénea que no permite predecir un comportamiento cinético único.

3.3.2. Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C

Se han realizado dos estudios cinéticos del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C. En el primero de ellos se eligen los siguientes tiempos de agitación: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 420 y 1440 minutos. En la representación de la Figura 7 se puede observar cómo a los 400 minutos prácticamente se ha llegado al equilibrio.

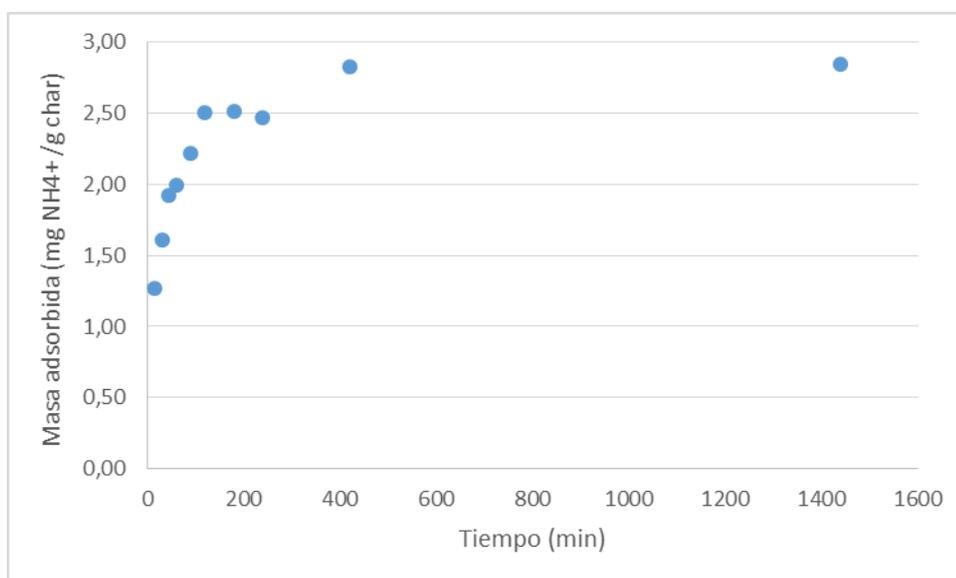


Figura 7. Estudio cinético 1 del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Por este motivo se lleva a cabo un segundo estudio cinético, esta vez con tiempos de 0, 15, 30, 60, 120, 180, 255, 300 y 360 minutos. En la Figura 8 se representan los resultados obtenidos.

Memoria

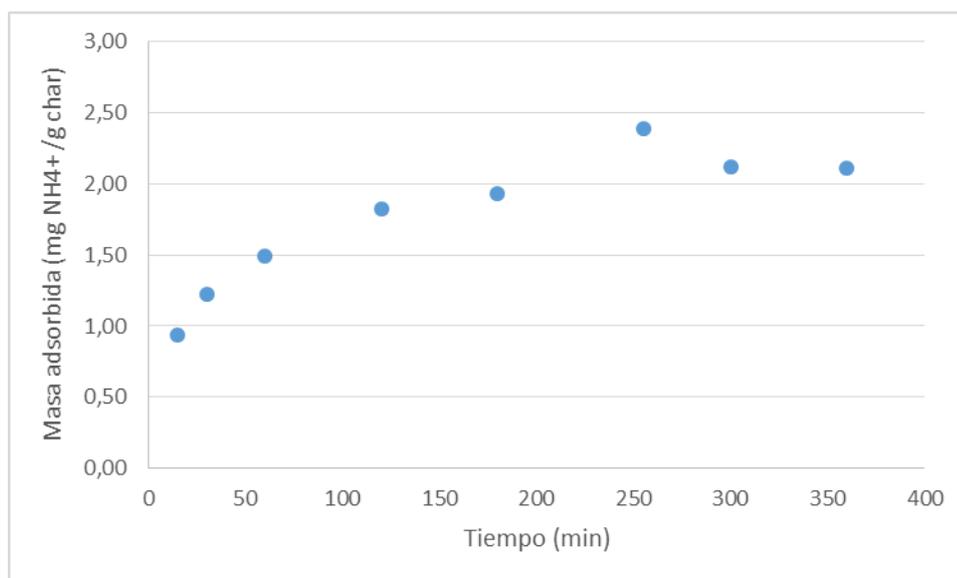


Figura 8. Estudio cinético 2 del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Estos últimos datos son los que se van a ajustar, de forma lineal y no lineal, a los modelos de pseudo primer y segundo orden.

Con los ajustes se obtienen los parámetros que se muestran a continuación en la Tabla 19.

Tabla 19. Parámetros de ajuste para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden	
	Lineal	No lineal		Lineal	No lineal
k_1	0,02	0,027 ± 0,005	k_2	0,02	0,015 ± 0,004
q_e	1,79	2,09 ± 0,09	q_e	2,34	2,3 ± 0,1

Al observar los parámetros que se obtienen mediante el procedimiento lineal y no lineal de cada método se ve que son bastante similares en cada caso.

Con el ajuste al modelo de pseudo primer orden se obtienen regresiones $R^2 = 0,9726$ y $R^2 = 0,898$ para el ajuste lineal y no lineal, respectivamente. Por otra parte, para el modelo de pseudo segundo orden las regresiones son $R^2 = 0,9877$ y $R^2 = 0,948$. Comparando las de ambos modelos se puede deducir que la cinética de adsorción del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden.

3.4. Valores de pH

Las moléculas orgánicas forman iones negativos a altos valores de pH, iones positivos a valores bajos de pH y moléculas neutras a valores intermedios de pH. La adsorción de la mayoría de materiales orgánicos es mayor en condiciones neutras. Por este motivo es importante conocer el valor del pH y ver si algún char tiene un comportamiento extraño o diferente debido a esto.

Los resultados se muestran en la Tabla 20, la numeración de los char corresponde a la dada en la descripción de los mismos. Como se puede ver, la mayoría de los char tienen un pH comprendido entre 7 y 9.

Tabla 20. Resultados de pH para distintos chars.

Char	pH	Char	pH	Char	pH
1	7,21	11	8,48	18	8,11
5	6,97	12	8,65	19	8,48
6	7,13	13	8,68	20	8,06
7	7,83	14	9,08	21	8,31
8	10,35	15	9		
9	9,79	16	8,21		
10	4,97	17	7,83		

En otros estudios, a medida que aumenta el pH aumenta la cantidad adsorbida [10], excepto a $\text{pH} > 8$ que disminuye por la conversión del NH_4^+ en NH_3 . Sin embargo, en este caso no muestra ninguna relación. Aun así, para comprobarlo se calcula la eficiencia de eliminación (%) de amonio de la disolución y se representa frente al pH en la Figura 9.

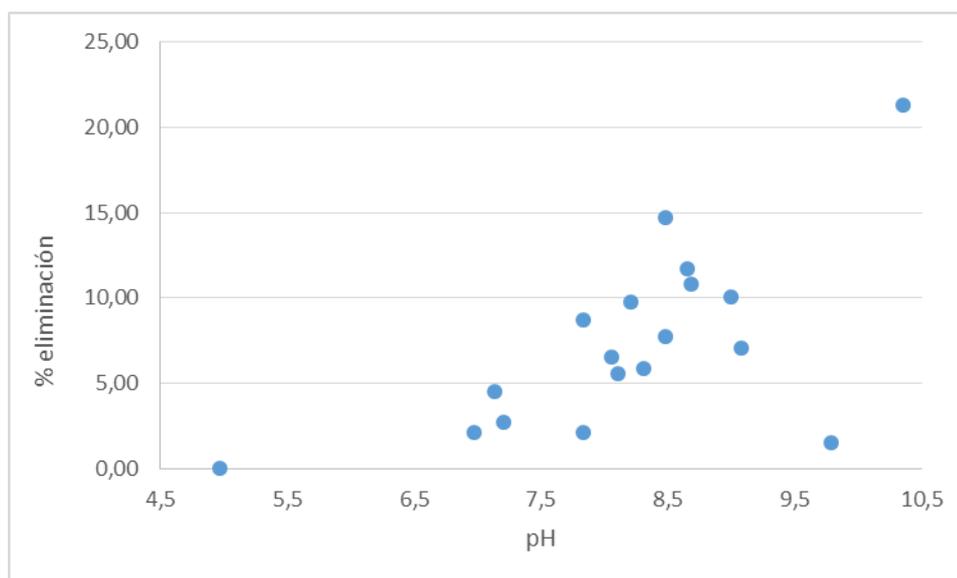


Figura 9. Relación entre el pH y el porcentaje de eliminación de amonio de la disolución.

Como puede observarse, en general el aumento de pH da lugar a un aumento del porcentaje de eliminación. Se trata de chars obtenidos a partir de precursores con características distintas que dan lugar a una dispersión importante. Lo que sí que se puede apreciar es que la mayoría de los chars tienen el pH comprendido entre 7 y 9 y las mayores eficiencias están en torno a pH 8,5. Es posible que en los char con este intervalo de pH haya más cargas negativas en la superficie que atraen el NH_4^+ [13].

En el caso de los chars 8 y 9 se observa que al ponerlos en contacto con agua desionizada para medir el pH, la disolución filtrada tiene un fuerte olor a amoníaco y un color muy amarillento, confirmando la conversión a NH_3 .

Memoria

En el char 10 se observa un pH bajo y que no adsorbe NH_4^+ . Esto puede estar relacionado con la alta protonación de grupos funcionales en la superficie del char que repelen la atracción polar de iones NH_4^+ en disoluciones acuosas [19].

3.5. Análisis FTIR

Los resultados de FTIR muestran los valores de absorbancia correspondientes, entre otros, a grupos oxigenados, a números de onda en torno a 1500 y 3000-3500 cm^{-1} . En la Figura 10 y Figura 11 se muestran los resultados correspondientes a char de purín de cerdo y vaca pirolizados a distintas temperaturas. En ambos casos se observan mayores valores de absorbancia para las muestras pirolizadas a menor temperatura, lo que corrobora las observaciones en cuanto a capacidad de adsorción expuestas en la Figura 1 y Figura 2 del apartado 3.1

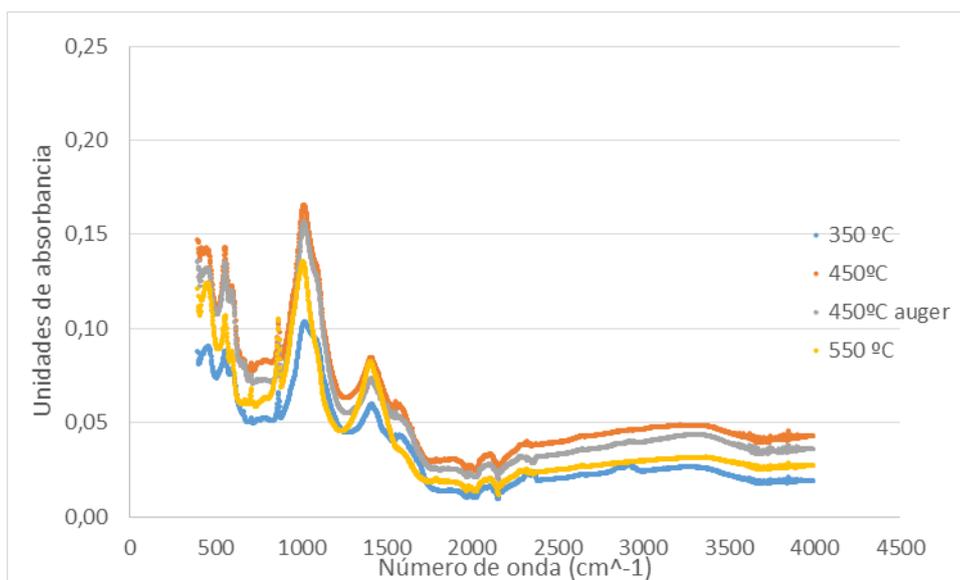


Figura 10. Análisis FTIR de los chars de purín de cerdo pirolizados a distintas temperaturas.

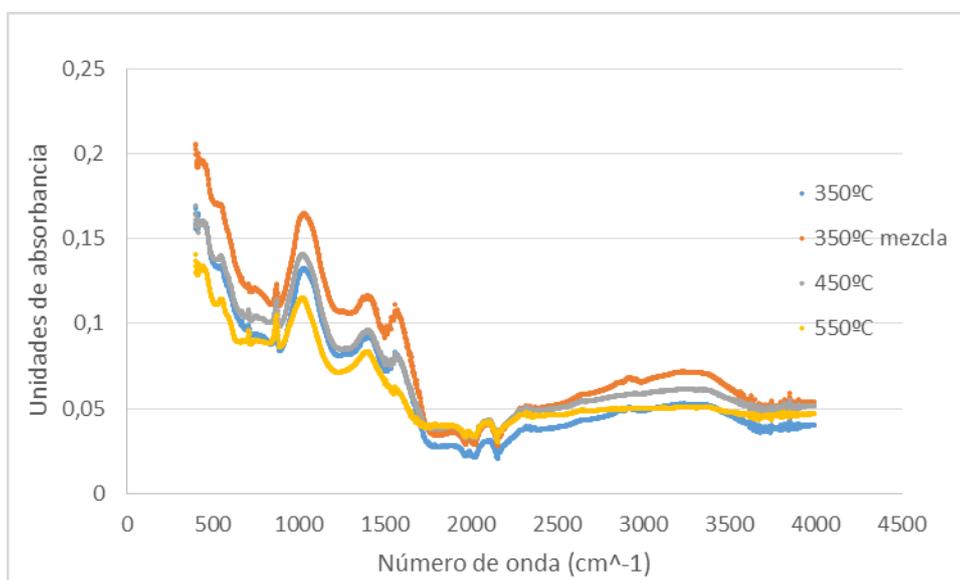


Figura 11. Análisis FTIR de los chars de purín de vaca pirolizados a diferentes temperaturas.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El objetivo principal del trabajo ha sido evaluar y comparar las capacidades de distintos chars para la retención de amonio en el líquido procedente de la digestión anaerobia de purín o de lodos de EDAR. Para ello se ha realizado un estudio preliminar de la adsorción analizando el material precursor del char, el pH y los tratamientos de activación del mismo. A partir del estudio preliminar se han determinado las isotermas de adsorción de una selección de chars y un estudio cinético de los materiales con mejor comportamiento de adsorción. Además, se ha realizado una comprobación de la reproducibilidad del procedimiento experimental en el cromatógrafo iónico, obteniéndose valores pequeños del error relativo en ambos casos.

Respecto a los tratamientos de oxidación para mejorar la capacidad de adsorción, puede concluirse que se obtiene una mejora de la capacidad de adsorción de NH_4^+ del char a partir de lodos de EDAR debido a que se desarrollan grupos funcionales con cargas negativas. Se ha analizado el efecto de la oxidación con O_2 y con H_2SO_4 . Una buena parte de los chars analizados han sido oxidados con O_2 en distintas concentraciones, tiempos de oxidación y temperaturas. Se ha determinado que las mejores condiciones para tratar el char procedente de lodos son unas condiciones intermedias, 13 % de O_2 y 200 °C, en las cuales se desarrollan grupos oxigenados sin llegar a quemar excesivamente la materia orgánica. En el caso del tratamiento con H_2SO_4 del char de purín de vaca no se observa mejora de la capacidad de adsorción y, por lo tanto, se descarta profundizar en el estudio de adsorción. Tampoco se observan mejoras importantes de la capacidad al llevar a cabo la oxidación con O_2 . Sin embargo, si se obtienen char con mayor capacidad de adsorción en las muestras pirolizadas en lecho fluidizado. No se observan diferencias significativas si el char se obtiene en lecho fijo o en reactor Auger.

Comparando los char de purines de cerdo y de vaca sin tratamientos de oxidación se llega a la conclusión de que la capacidad de adsorción de este último es mayor. En el caso del char procedente de la pirólisis de purín de cerdo, la máxima capacidad de adsorción de las muestras estudiadas corresponde al char preparado a 350 °C en un reactor de lecho fijo, con un valor de $2,8 \pm 0,3$ mg/g. Respecto al char procedente del purín de vaca, la mayor capacidad de adsorción en el mismo tipo de reactor también corresponde a las condiciones de 350 °C, $4,3 \pm 0,4$ mg/g, superior a la del char de purín de cerdo.

El pH es un factor a tener en cuenta en la capacidad de adsorbancia. Se observa que valores en torno a 8,5 son adecuados para la misma y que un pH del char creciente en el intervalo de 7 a 9 coincide con una capacidad de adsorción creciente.

Los resultados de isotermas de adsorción para char de haya, purín de cerdo y de vaca se han ajustado a las ecuaciones correspondientes a las isotermas de Langmuir y Freundlich. En el caso del char de haya, no se obtienen ajustes adecuados en ningún caso. En el caso de los char procedentes de purines, sí que se obtienen ajustes adecuados, especialmente mediante ajuste no lineal.

El análisis de las cinéticas de adsorción permite concluir que se llega prácticamente al equilibrio para tiempos en torno a 600 minutos. Los datos obtenidos en la cinética del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, lo que significa que la adsorción es gobernada por un proceso químico que implica compartir cationes o intercambio entre el adsorbente y el NH_4^+ de la disolución.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de adsorción de NH_4^+ en biochar es posible y que se obtiene mejor capacidad de adsorción con un char obtenido a partir de purines. De esta forma se permite mejorar las características del char, dar un segundo uso al

Memoria

mismo aparte de su aplicación al suelo y utilizar el líquido rico en NH_4^+ como agua de riego una vez se haya hecho la adsorción.

Como posibles trabajos futuros se podrían llevar a cabo experimentos de desorción para cuantificar las cantidades retenidas de amonio y comprobar la reversibilidad del proceso, experimentos con distintos tamaños de partícula, ya que la eficiencia de la adsorción disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Teniendo en cuenta que la adsorción es un proceso superficial, sería interesante analizar las propiedades de la superficie del sólido como superficie específica, tamaño de poro, etc. para determinar si la capacidad de adsorción está limitada por una superficie disponible baja y mejorar mediante otros procesos de activación.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Ministerio para la Transición Ecológica, Gobierno de España. *Informe de inventario nacional de Gases de Efecto Invernadero*. Abril 2019. [2/09/2019] Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-es2019-unfccc_nir_tcm30-496176.pdf
2. Ministerio para la Transición Ecológica, Gobierno de España. *Avance de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero correspondiente al año 2018*. 2019. [2/09/2019] Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-avance-gei-2018_tcm30-496677.pdf
3. Ministerio para la Transición Ecológica, Gobierno de España. *Inventario Nacional de emisiones de Contaminantes atmosféricos: Informe Resumen Edición 2019*. Enero 2019. [2/09/2019] Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-resumeninventariocontaminantes-ed2019_tcm30-486321.pdf
4. Condorchem Envitech. *Producción sostenible de fertilizantes naturales a partir de deyecciones animales*. Consulta [1/09/2019]. Disponible en: <https://blog.condorchem.com/tag/digestato/>
5. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. *Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022*. [28/08/2019] Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/pemaprobadog6noviembrecondae_tcm30-170428.pdf
6. Ministerio para la Transición Ecológica, Gobierno de España. *Lodos de depuración de aguas residuales*. Consulta [30/08/2019]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/>
7. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Marino, Gobierno de España. *Caracterización de lodos de depuradora generados en España*. 2009. [28/08/2019] Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/lodos_depuradoras_tcm30-185077.pdf
8. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Marino, Gobierno de España. *Plan de Biodigestión de Purines*. 2009. [2/09/2019] Disponible en: https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/temas/requisitos-y-condicionantes-de-la-produccion-ganadera/PLAN_BIODIGESTION_PURINES_63_tcm30-105266.pdf

Memoria

9. Agrowaste. *Digestión Anaerobia*. [1/09/2019] Disponible en: <http://agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/DIGESTION-ANAEROBIA.pdf>
10. Kizito, S., et al., *Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry*. Science of the Total Environment, 2015. 505: p. 102-112.
11. Hale, S.E., et al., *The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars*. Chemosphere, 2013. 91(11): p. 1612-1619.
12. Güerena, D., et al., *Nitrogen dynamics following field application of biochar in a temperate North American maize-based production system*. Plant and Soil, 2013. 365(1-2): p. 239-254
13. Shang, L., et al., *Adsorption of Ammonium in Aqueous Solutions by the Modified Biochar and its Application as an Effective N-Fertilizer*. Water, Air, & Soil Pollution, 2018. 229(10): 320.
14. Jassal, R.S., et al., *Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality*. Journal of environmental management, 2015. 152: p. 140-144.
15. Gai, X., et al., *Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate*. Plos One, 2014. 9(12).
16. Zhang, Y., et al., *Recovery of NH₄⁺ by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner*. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014. 8(6): p. 825-834
17. Takaya, C.A., et al., *Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes*. Chemosphere, 2016. 145: p. 518-527.
18. Cantrell, K.B., et al., *Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities*. Bioresour. Technol. 2008. 99, p. 7941–7953.
19. Khalil, A., et al., *Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption*. Adsorption Science & Technology, 2018. 36(5-6): p. 1294-1309.



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Reducción de la contaminación por amonio
mediante la retención en biochars procedentes de
materias orgánicas residuales

Anexo I: Equipos experimentales

Autora

Raquel Aznar Bailón

Director

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2019

1. Pirólisis de los precursores y activación de los chars

Los experimentos de pirólisis para obtención de los chars y su activación posterior se llevan a cabo en tres equipos diferentes: reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho fijo y reactor tipo Auger. A continuación se detallan los elementos y el funcionamiento de dichos equipos.

1.1. Lecho fluidizado

Se trata de un reactor cilíndrico de acero inoxidable con un diámetro de 2,57 cm y colocado de manera vertical, continuo para los gases y discontinuo para el sólido con una capacidad de 20 g de sólido aproximadamente. El gas alimentado es N_2 o bien mezclas de N_2 y O_2 , dependiendo del tipo de experimento realizado. Los gases y vapores de pirólisis o de oxidación salen por la parte superior y pasan a través de un ciclón que permite retener el sólido elutriado. Posteriormente pasan a través de un filtro caliente para evitar la condensación de vapores y por un sistema de condensación para retención de productos líquidos.

1.2. Lecho fijo

Se trata de un reactor vertical cilíndrico de acero inoxidable. En la parte lateral del reactor hay cuatro conducciones metálicas que permiten la introducción de los termopares para la medida de las temperaturas a distintas alturas. Es un reactor discontinuo para el sólido que se ha utilizado como un lecho fijo. En la Figura 1 se muestra una foto del reactor utilizado durante los experimentos.



Figura 1. Reactor de lecho fijo.

1.3. Auger

El reactor Auger consiste en un tubo horizontal con una zona de reacción de 800 mm y un diámetro interno de 55 mm en cuyo interior se aloja un tornillo sin fin que transporta el sólido a velocidades que permiten tiempos de residencia entre 15 y 25 minutos aproximadamente. El caudal másico de material varía entre $18 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ y $45 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$

aproximadamente. El calentamiento se lleva a cabo mediante dos resistencias de 2 kW arrolladas a la pared exterior del reactor. La temperatura se controla mediante un termopar tipo K situado en el centro del reactor. Se hace pasar un flujo moderado de N_2 ($1 \text{ dm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$), como gas de purga para arrastrar los gases generados. El producto sólido se recoge al final del reactor.

2. Caracterización del sólido

Para la caracterización del char activado se realiza un análisis elemental, un análisis del pH, un análisis FTIR y un análisis inmediato estudiando el contenido en cenizas, la humedad y los volátiles.

2.1. Análisis elemental

Con el análisis elemental podemos obtener la cantidad total de nitrógeno, hidrógeno, carbono y azufre que se encuentra en el char activado obtenido en los experimentos. Para calcular el contenido de oxígeno se realiza una diferencia de los elementos mayoritarios y las cenizas [O (% en masa) = $100 - C$ (% en masa) - H (% en masa) - N (% en masa) - S (% en masa) - Cenizas (% en masa)].

El análisis se ha realizado con el equipo LECO Serie 628 para el carbono, nitrógeno e hidrógeno que se muestra en la Figura 2.



Figura 2. LECO Serie 628.

2.2. Contenido en humedad

El contenido en humedad del char activado se determina de acuerdo a la norma ISO-181341:2015. Se pesa el crisol de vidrio junto a su tapa y se pesa después con precisión 1 g de masa y se lleva a la estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, se lleva el desecador durante 20 minutos para que se enfríe y se pesa todo junto. Se repite el proceso de 30 minutos en el horno y 20 en el desecador hasta llegar a un peso estable que no varíe en más de 0,0005 con el anterior y se toma nota del peso más pequeño de todos.

2.3. Contenido en cenizas

El contenido en cenizas del char se calcula de acuerdo con la norma ISO-1171:2010 a una temperatura de $815 \text{ }^\circ\text{C}$. Se pesa la masa de un crisol cerámico y se pesa 1 g de muestra y

ANEXO I: EQUIPOS EXPERIMENTALES

se determina la masa total del crisol cerámico junto a la muestra. Este se coloca dentro del horno de mufla a temperatura ambiente y se programa la rampa para llegar a 815 °C. Primero se eleva gradualmente la temperatura del horno hasta alcanzar 250 °C en 30 minutos. Posteriormente, desde 250 °C hasta 500 °C en otros 30 minutos y finalmente entre 20 y 60 minutos para pasar de 500 °C a 815 °C que es la temperatura final a la cual se mantendrá durante 1 hora.

2.4. Contenido en volátiles

El contenido en volátiles del char se realiza en el mismo horno de mufla (Figura 3) utilizado para determinar el contenido en cenizas de acuerdo a la norma ISO-18123:2015. Se pesa el crisol cerámico con tapa y se pesa 1 g de muestra dentro del mismo. Se deja en el horno de mufla previamente calentado a 500 °C durante 8 minutos. Se saca la muestra y se deja enfriar 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se lleva al desecador durante 30 minutos para que termine de enfriar y se pesa la muestra.



Figura 3. Horno de mufla usado para volátiles y cenizas.

2.5. Análisis pH

El análisis del pH se realiza en el equipo Thermo Scientific Orion Star A215. Se pesan 0,5 g de char y se mezclan con 10 mL de agua ultra pura (miliQWater). Se dejan agitando las mezclas durante 24 horas y se filtran con los filtros PTFE después de haberlas dejado en reposo durante 1 hora para que el sólido sedimente bien.

2.6. Análisis FTIR

El análisis FTIR es una técnica analítica de espectroscopía que se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia y que se utiliza para identificar los diferentes grupos funcionales presentes en una muestra mediante el estudio de la absorción de la radiación infrarroja de parte de las moléculas orgánicas. La región del espectro electromagnético con mayor interés analítico es la comprendida entre las longitudes de onda de 2,5 y 25 μm , que corresponden con frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1} . El equipo utilizado es un espectrómetro Cary 630 FTIR de Agilent Technologies, como el que se puede ver la Figura 4, y se necesita muy poca muestra para llevar a cabo este análisis.



Figura 4. Equipo de análisis FTIR.

3. Análisis NH_4^+

Para analizar la cantidad de amonio (NH_4^+) que ha adsorbido el char se utiliza el cromatógrafo iónico Metrohm 930 Compact IC Flex. A continuación se detalla las características y procedimiento del equipo.

3.1. Cromatógrafo iónico

El cromatógrafo iónico es un equipo que se utiliza para el análisis de cationes o aniones basándose en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes se separan debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las mismas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector de conductividad donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los picos indica el ión presente y su área indica qué cantidad hay de dicho ión.

En la Figura 5 se presenta la instalación con la que se ha trabajado en el laboratorio.

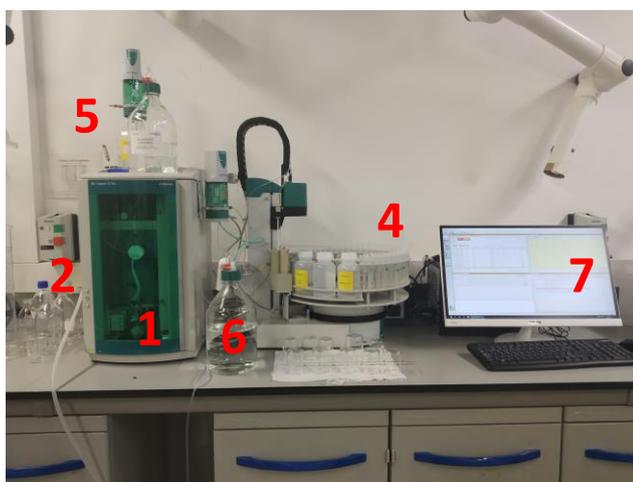


Figura 5. Cromatógrafo iónico.

Primeramente, se definen las partes de la instalación y se da una breve explicación sobre ellas.

1. Bomba peristáltica: permite impulsar el eluyente.

ANEXO I: EQUIPOS EXPERIMENTALES

2. Zona de purga de bomba: antes del análisis se elimina el aire que pueda estar en la instalación mediante una jeringuilla y evitar que dañe la bomba. Una vez se extraen los 2-3 mL se comprueba que la presión aumenta, si no fuera así se continuaría con la extracción hasta que comenzara a subir la presión.
3. Zona en la que se realiza la toma de muestra: el dosificador pincha un tubo de los dispuestos en el rack, toma la muestra, realiza la dilución que se haya indicado en el software y analiza.
4. Rack: estructura en la que se colocan todas las muestras en tubos cerrados junto a los botes con la disolución de lavado del dosificador.
5. Eluyente: en este caso se utiliza ácido nítrico (HNO_3) diluido para separar cationes (ión amonio).
6. Agua ultra pura (miliQWater): necesaria para diluir las muestras.
7. Software MagIC Net: se encarga de procesar todos los datos y mostrar los resultados en forma de cromatogramas.

El procedimiento para realizar un análisis comienza por la preparación del eluyente, agua ultra pura para diluir las mezclas y disolución limpiadora. Posteriormente se inicia el software y se indica el procedimiento a seguir.

El eluyente HNO_3 se prepara en relación 1:10, es decir (75 mL de HNO_3 hasta 750 mL con agua ultra pura miliQWater). Es importante que el agua destilada que se utiliza en el equipo y con la que se limpian los materiales en contacto con el mismo sea ultra pura, ya que el equipo tiene una sensibilidad elevada y podría detectar algún pico de cationes que no perteneciera a las muestras. Las cantidades de eluyente mencionadas anteriormente se utilizaron para 20 pinchazos. Para poder contrastar los resultados se hacen dos pinchazos por cada muestra. Una vez preparado el eluyente se pone en un equipo de ultrasonidos para sonificarlo y eliminar cualquier pequeña burbuja de aire que pueda haber, evitando así que puedan llegar a la bomba y dañarla.

La disolución de limpieza está compuesta por metanol (CH_3OH) y agua destilada, en una relación 1:1. Cada pinchazo que realiza el equipo de las disoluciones filtradas va seguido de un pinchazo de la disolución de limpieza para que no queden restos en el dosificador de la muestra anterior. Al empezar el análisis se rellenan los tres botes que dispone el equipo para la limpieza de una mezcla de 100 mL de CH_3OH y 100 mL de agua destilada.

Tal y como se ha comentado en los apartados 2.2 y 2.3.3, se realizó la recta de calibrado del equipo y se comprobó la precisión de las diluciones automáticas del mismo. El resultado se muestra en la Figura 6.

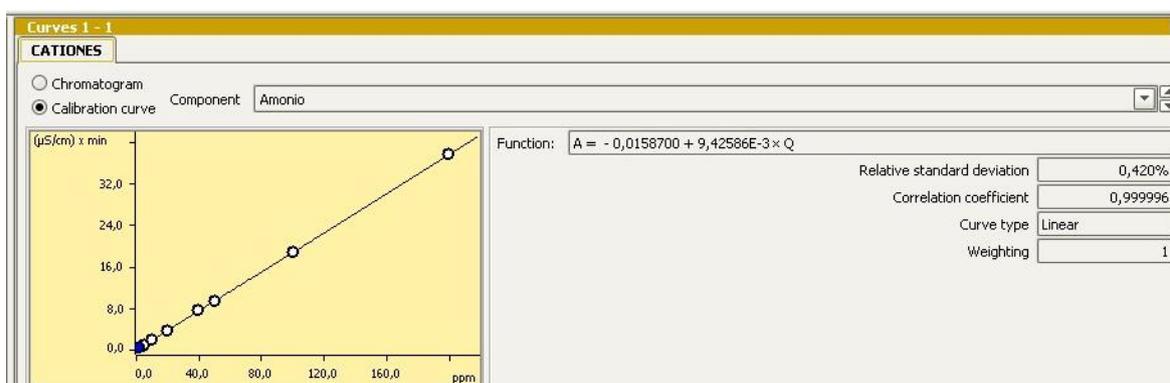


Figura 6. Recta de calibrado del cromatógrafo iónico.

ANEXO I: EQUIPOS EXPERIMENTALES

Se utiliza agua ultra pura para diluir las muestras. El factor de dilución para cada muestra se impone en el software y dependerá de la concentración de la muestra. Se comprobó que la recta de calibrado utilizada daba menor error para valores de concentración bajos. Por ello se usó un factor de dilución 10 para concentraciones mayores de 500 ppm aproximadamente, y un factor de dilución 1 para las concentraciones inferiores. Por ejemplo, si se quiere analizar una muestra de 200 ppm y se introduce un factor de dilución 2, el cromatógrafo la analizará como una concentración de 100 ppm.

El software utilizado para procesar los datos y para imponer las constantes del proceso es Magic Net. Primero se establece el método de análisis con la recta de calibrado y seguidamente los parámetros de operación del equipo como el flujo de la bomba (1,7 mL/min), la presión mínima (0 MPa) y la máxima (15 MPa). Por último, se indica en qué posición del rack está cada muestra, dándole nombre y poniendo el factor de dilución correspondiente y el número de pinchazos que tiene que realizar de cada posición. Una vez está la lista hecha, se comprueba que no haya errores y da comienzo el proceso de análisis. Cuando termina, se procesan los datos centrando el pico del catión que interesa (NH_4^+) y se obtienen los resultados de concentración (ppm NH_4^+) de cada muestra.

En la Figura 7 se muestra un cromatograma a modo de ejemplo.

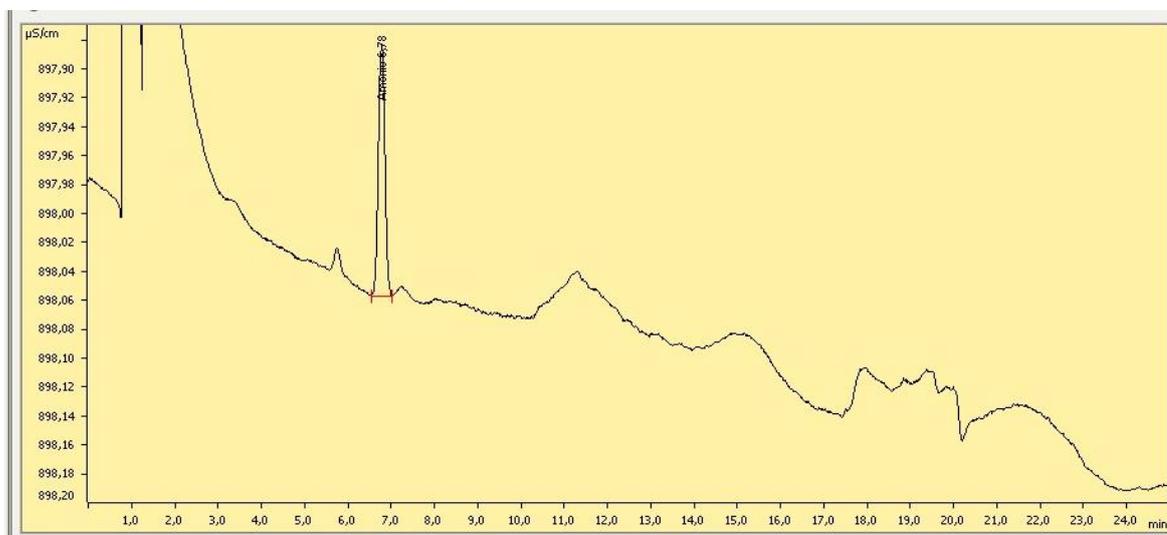


Figura 7. Cromatograma de disolución tras adsorción con resina comercial.



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Reducción de la contaminación por amonio
mediante la retención en biochars procedentes de
materias orgánicas residuales

Anexo II: Reproducibilidad del método
experimental

Autora

Raquel Aznar Bailón

Director

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2019

1. Isoterma de adsorción con resina

Se han realizado estudios previos con una resina comercial para comprobar la reproducibilidad del método. Dichos estudios han consistido en poner en contacto 0,4 g de resina comercial con 10 mL de distintas disoluciones con concentraciones de 0, 50, 100, 250, 400, 500, 600, 750 y 1000 ppm N. Las mezclas se ponen en el agitador durante 24 horas tapadas con parafilm, se dejan reposar 1 hora y se filtran antes de la medida en el cromatógrafo iónico. Se han llevado a cabo dos análisis con las mismas resina y disoluciones en días distintos para poder comparar los resultados. De este modo se comprueba la validez del procedimiento experimental y del análisis de NH_4^+ en el equipo.

Del análisis hecho mediante el cromatógrafo se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 1. Se puede observar que los resultados de los dos experimentos son concordantes entre sí y que, al tratarse de resinas comerciales, tienen una gran capacidad de adsorción.

Se ha comprobado que existe cierto error en la medida del cromatógrafo ya que se han analizado muestras de las disoluciones preparadas sin ponerlas en contacto con la resina y no se obtuvieron los mismos resultados de concentración para cada una de ellas.

Para calcular los mg NH_4^+ adsorbidos por gramo de resina y calcular la capacidad de adsorción de la misma se realiza un balance de masa al NH_4^+ .

$$\text{masa inicial} = \text{masa final} + \text{masa adsorbida}$$

$$C_o * V_{dis} = C_f * V_{dis} + \frac{mg\text{NH}_4}{g \text{ resina}}$$

$$\frac{(C_o - C_f) * V_{dis}}{g \text{ resina}} = mg \text{ NH}_4 \text{ adsorbidos}$$

Siendo C_o la concentración inicial de la disolución analizada por el cromatógrafo (mg NH_4^+ /L), C_f la concentración final de la disolución (mg NH_4^+ /L) y V_{dis} el volumen utilizado de cada disolución, que será 0,1 L. La conversión de mg N/L a mg NH_4^+ /L se calcula:

$$\frac{18.04 \text{ g NH}_4^+}{14.01 \text{ g N}} = 1.29 \text{ g } \frac{\text{NH}_4^+}{\text{g N}}$$

$$x \text{ mg } \frac{\text{N}}{\text{L}} * \frac{1.29 \text{ mg NH}_4^+}{1 \text{ mg N}} = x * 1.29 \left(\text{mg } \frac{\text{NH}_4^+}{\text{L}} \right)$$

Tabla 1. Resultados de isotermas de adsorción con resina comercial.

	Peso (g)	Conc. Inicial (mg N/L)	Conc. Inicial (mg NH_4^+ /L)	Conc. Inicial analizada (mg NH_4^+ /L)	Conc. Final (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbidos/g resina
Exp. 1	0,4028	0	0	0,24	0,00	0,01
	0,4021	50	64,38	60,58	0,79	1,49
	0,4096	100	128,77	123,44	2,59	2,95
	0,4023	250	321,91	312,85	16,95	7,36
	0,4091	400	515,06	494,16	43,03	11,03
	0,4078	500	643,83	619,19	68,54	13,50
	0,4085	600	772,59	743,61	100,94	15,73

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

	0,404	750	965,74	924,87	160,06	18,93
	0,4029	1000	1287,65	1235,68	285,36	23,59
Exp. 2	0,407	0	0,00	0	0	0,00
	0,4024	50	64,38	60,98	0,89	1,49
	0,4048	100	128,77	123,59	2,91	2,98
	0,4043	250	321,91	311,14	16,83	7,28
	0,4031	400	515,06	499,24	43,37	11,31
	0,4019	500	643,83	622,98	67,54	13,82
	0,4056	600	772,59	749,55	100,49	16,00
	0,4	750	965,74	934,11	156,84	19,43
	0,4069	1000	1287,65	1248,43	283,24	23,72

Comparando los resultados obtenidos para los dos experimentos se puede calcular el error relativo (CV) de concentración final y del equipo, siendo la desviación de la concentración final la desviación estándar entre los datos de concentración final del experimento 1 y 2. La desviación del equipo es la que existe entre los datos de concentración inicial analizada del experimento 1 y 2. El cálculo del coeficiente de variabilidad o error relativo se realiza según la siguiente ecuación:

$$CV = \frac{\text{Desviación}}{\text{Promedio}} * 100$$

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 y, para poder observar más fácilmente la desviación entre las dos resinas y comprobar que ambas siguen la misma tendencia, se representan en la Figura 1.

Tabla 2. Errores relativos de concentración final y del equipo.

Desviación conc. inicial analizada	Desviación conc. final	Promedio conc. inicial analizada	Promedio conc. final	CV equipo (conc. inicial analizada)	CV conc. final
0,2	0,0	0,1	0,0	141,4	0,0
0,3	0,1	60,8	0,8	0,5	9,1
0,1	0,2	123,5	2,7	0,1	8,2
1,2	0,1	312,0	16,9	0,4	0,5
3,6	0,2	496,7	43,2	0,7	0,6
2,7	0,7	621,1	68,0	0,4	1,0
4,2	0,3	746,6	100,7	0,6	0,3
6,5	2,3	929,5	158,5	0,7	1,4
9,0	1,5	1242,1	284,3	0,7	0,5

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

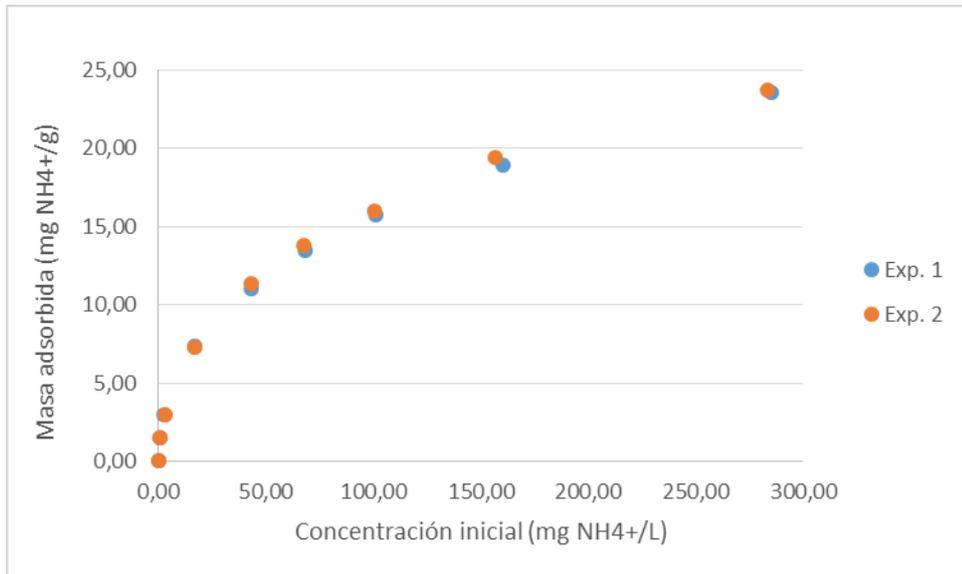


Figura 1. Isotherma para resina comercial.

Después de ver la tendencia que siguen los datos, se ajustan a las isothermas de Langmuir y Freundlich para ver qué modelo describe mejor su comportamiento. Las ecuaciones de ambos modelos, sin linealizar, son las siguientes:

- Isotherma Langmuir:

$$Q_e = \frac{C_e \cdot Q_m \cdot K_L}{C_e \cdot K_L + Q_m}$$

- Isotherma Freundlich:

$$Q_e = K_F C_e^n$$

Siendo Q_e los mg NH_4^+ adsorbidos por unidad de masa de sólido adsorbente (mgNH_4^+/g), C_e la concentración en el equilibrio de NH_4^+ ($\text{mg NH}_4^+/\text{L}$), Q_m la capacidad máxima de adsorción ($\text{mg NH}_4^+/\text{g}$), K_L la constante de Langmuir ($\text{L}/\text{mg NH}_4^+$) y K_F la constante de Freundlich ($(\text{mg NH}_4^+/\text{g}) \cdot (\text{L}/\text{mg NH}_4^+)^n$)

En la Figura 2 se puede observar el ajuste por mínimos cuadrados de las ecuaciones sin linealizar de Langmuir para los dos experimentos.

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

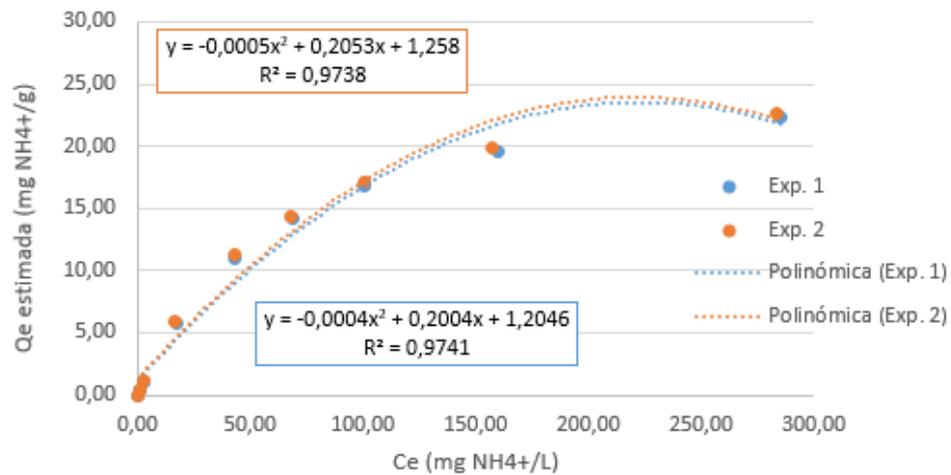


Figura 2. Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir para resina comercial.

Con este ajuste por mínimos cuadrados se obtienen las constantes expuestas en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de ajuste por mínimos cuadrados a la isoterma de Langmuir.

Constantes Exp. 1		Constantes Exp. 2	
Q_m	27,40	Q_m	27,72
K_l	0,43	K_l	0,44

De la misma forma, en la Figura 3 se representa el ajuste de la ecuación de Freundlich sin linealizar para ambas isotermas.

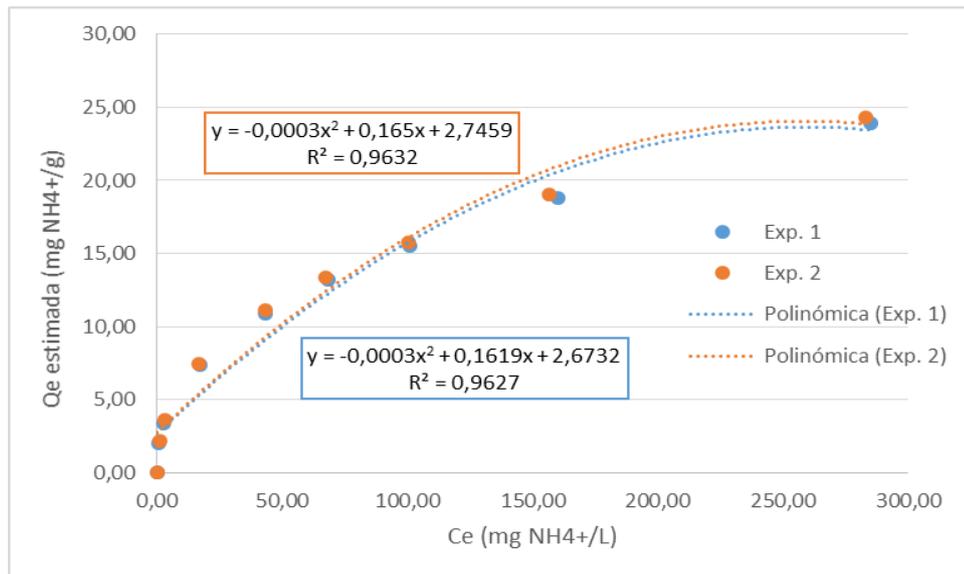


Figura 3. Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich para resina comercial.

Se estiman también los parámetros correspondientes a la ecuación de Freundlich, que en este caso son n y K_f y que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de ajuste por mínimos cuadrados a la isoterma de Freundlich.

Constantes Exp. 1	Constantes Exp. 2
-------------------	-------------------

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

K _f	2,26	2,28
n	0,42	0,42

Observando las dos representaciones se puede decir que ambos modelos describen de forma adecuada el comportamiento de las isotermas. Sin embargo, la de Freundlich muestra menor error entre los resultados para los dos experimentos, tal y como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Error relativo para el caso de Langmuir y Freundlich.

Media Q _m	Media K _l	Desviación Q _m	Desviación K _l	Error relativo Q _m (%)	Error relativo K _l (%)
27,6	0,44	0,2	0,01	0,8	2,4
Media n	Media K _f	Desviación n	Desviación K _f	Error relativo n (%)	Error relativo K _f (%)
0,418	2,27	0,001	0,02	0,3	0,7

Se realiza un segundo ajuste, esta vez con la ecuación linealizada, para poder contrastar los resultados. Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich linealizadas quedan de la siguiente forma:

- Isoterma Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m * K_l}$$

- Isoterma Freundlich:

$$\log Q_e = \log K_f + n * \log C_e$$

Igual que anteriormente, se representan los ajustes lineales en una gráfica con sus correspondientes ecuaciones de ajuste y los parámetros determinados a partir de ellos, tanto para el caso de Langmuir como para el de Freundlich, mostrados en las Figura 4 y Figura 5, respectivamente.

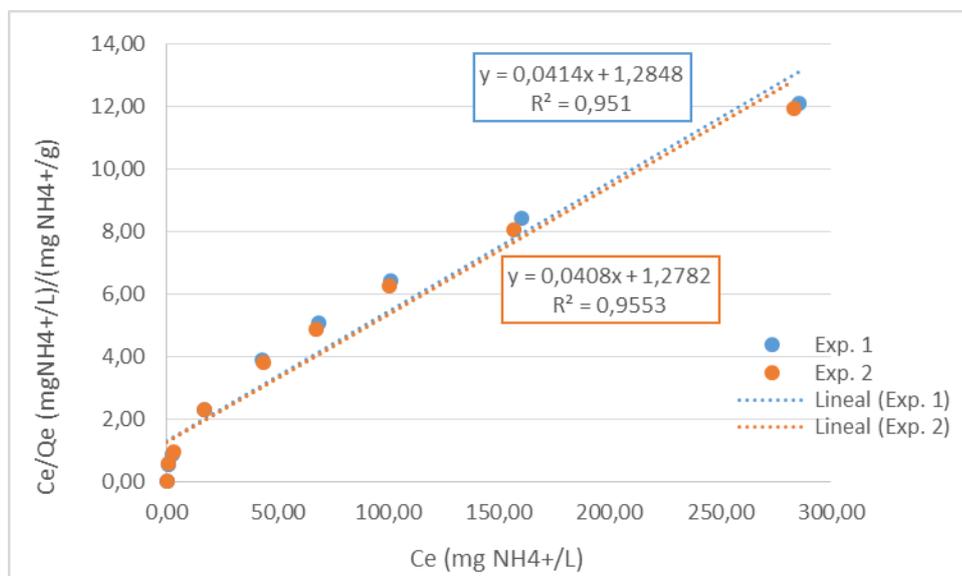


Figura 4. Ajuste lineal a la isoterma de Langmuir.

De esta forma, la pendiente de las recta es 1/Q_m y la ordenada en el origen 1/(Q_m*K_l) siendo los parámetros obtenidos los que se exponen en la Tabla 6.

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

Tabla 6. Parámetros de ajuste lineal a la ecuación de Langmuir.

	$1/Q_m$	$1/(Q_m \cdot K_l)$	Q_m	K_l
Exp. 1	0,0414	1,2848	24,15	0,03
Exp. 2	0,0408	1,2782	24,51	0,03

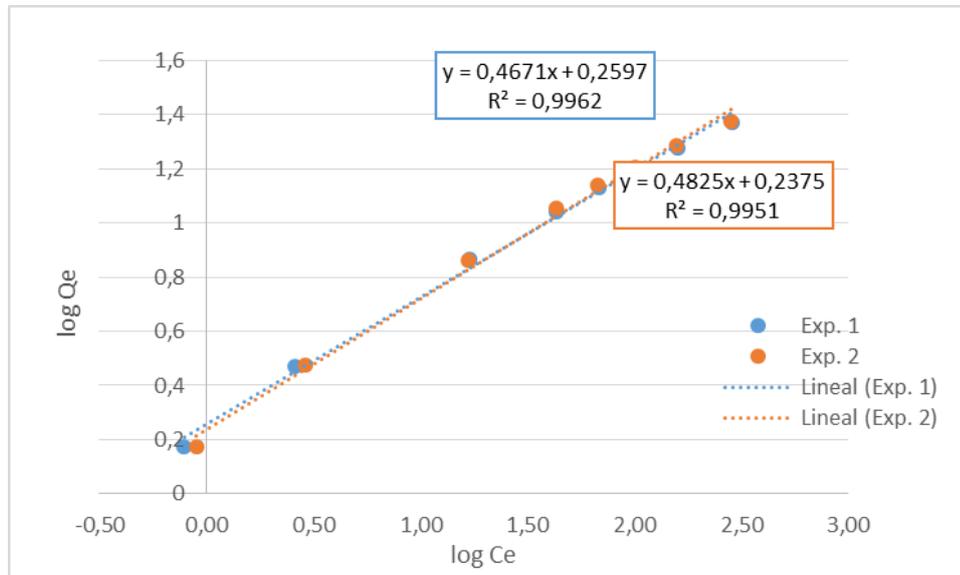


Figura 5. Ajuste lineal a la isoterma de Freundlich.

De esta forma, la pendiente de las rectas es n y la ordenada en el origen $\log K_f$, quedando los siguientes resultados de la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de ajuste lineal a la ecuación de Freundlich.

	n	$\log K_f$	K_f
Exp. 1	0,4671	0,2597	1,30
Exp. 2	0,4825	0,2375	1,27

Los errores cometidos en el cálculo de los parámetros son mayores si se calculan mediante el ajuste lineal, por lo que se eligen los parámetros obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados como los definitivos. Los errores relativos que nos da el ajuste lineal se pueden ver en la Tabla 8 para ambos modelos.

Tabla 8. Error relativo del ajuste lineal a la isoterma de Langmuir y Freundlich.

Media Q_m	Media K_l	Desviación Q_m	Desviación K_l	Error relativo Q_m (%)	Error relativo K_l (%)
24,3	0,0321	0,3	0,0002	1,0	0,7
Media n	Media K_f	Desviación n	Desviación K_f	Error relativo n (%)	Error relativo K_f (%)
0,47	1,28	0,01	0,02	2,3	1,6

Con todo esto, se puede considerar que el método es reproducible ya que los resultados son similares y el error es suficientemente pequeño.

2. Cinética de adsorción con resina comercial

Se realiza un estudio de la cinética de la resina comercial. Para ello se ponen en contacto 0,4 g de resina con 10 mL de una disolución de 200 mg N/L durante distintos tiempos, para comprobar a qué tiempo la resina se satura y se alcanza el equilibrio. En un primer experimento los tiempos elegidos para poner en contacto la resina con la disolución son 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos.

Para evaluar la cinética se eligen las siguientes ecuaciones:

- Pseudo primer orden:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t})$$

- Pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e * t}$$

Dichas ecuaciones linealizadas quedan de la siguiente forma:

- Pseudo primer orden:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 * t$$

- Pseudo segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t$$

Donde t (min) es el tiempo de contacto entre el adsorbente y la disolución, k_1 (min^{-1}) y k_2 ($\text{g/mg}^2 \cdot \text{min}$) son las constantes del índice de adsorción, y q_t y q_e (mg/g) son la cantidad de NH_4^+ adsorbida por el adsorbente a tiempo t y en el equilibrio, respectivamente.

En la Tabla 9 pueden observarse los resultados obtenidos para este primer análisis.

Tabla 9. Resultados del primer estudio de la cinética para la resina.

Peso resina (g)	Peso disolución (g)	V disolución (L)	Tiempo (min)	Conc. Final (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbido/g resina a tiempo t
0,4056	9,9423	0,01	5	17,243	5,62
0,4033	10,021	0,01	10	10,343	5,87
0,4065	10,005	0,01	15	11,041	5,79
0,4071	10,0537	0,01	20	10,599	5,82
0,4078	10,0115	0,01	25	10,369	5,80
0,4012	10,002	0,01	30	10,492	5,88
0,4044	10,0137	0,01	45	10,381	5,84
0,4097	10,0446	0,01	60	10,995	5,77
0,4029	10,0248	0,01	90	10,434	5,87
0,4164	10,0489	0,01	120	10,163	5,70

Como se ha comentado en el estudio de la isoterma, al tratarse de una resina comercial, los resultados de adsorción son muy buenos. Se analizó la concentración inicial de 200 mg N/L (258 mg NH_4^+ /L) en el cromatógrafo y se obtuvo un valor de 246,428 mg NH_4^+ /L. A partir de este valor se determinan los mg de NH_4^+ adsorbidos por gramo de resina para cada tiempo.

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

$$\frac{(C_o - C_f) * V_{dis}}{g \text{ resina}} = mg \text{ NH}_4 \text{ adsorbidos}$$

Siendo C_o la concentración inicial de la disolución analizada por el cromatógrafo (246,428 mg NH_4^+ /L), C_f la concentración final de la disolución (mg NH_4^+ /L) y V_{dis} el volumen utilizado de la disolución, que será 0,01 L.

Se representa en la Figura 6 el proceso de adsorción de la resina con el tiempo para poder ver la evolución temporal y cuando se alcanza el equilibrio.

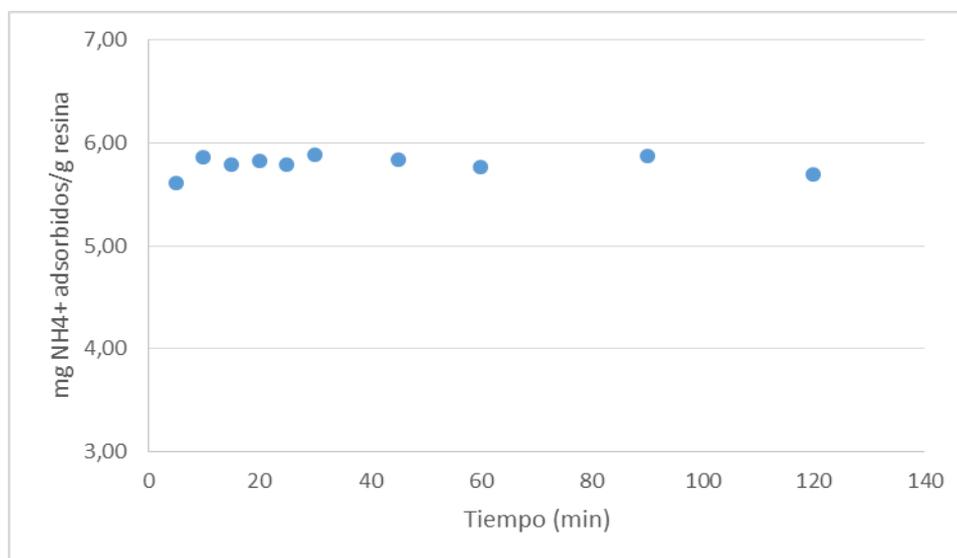


Figura 6. Evolución de la adsorción de la resina en el primer estudio.

Como se puede observar, la adsorción es muy rápida de forma que en el segundo tiempo medido, la resina ya ha alcanzado el equilibrio y, por lo tanto, no hay suficientes puntos para obtener la cinética. Por este motivo, se decide repetir el experimento tomando más muestras a tiempos entre 0 y 10 minutos. De este modo se va a poder ver la variación de la cantidad adsorbida con el tiempo. Como se ha comprobado que el equilibrio se alcanza rápidamente, se cambia también el tiempo de finalización del experimento, acabándolo a los 20 minutos en vez de a los 120. Así pues, en el segundo experimento los tiempos de contacto entre la resina y la disolución elegidos son 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15 y 20 minutos. Los resultados obtenidos para este caso quedan expuestos en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados del segundo estudio de la cinética para la resina.

Peso resina (g)	Peso disolución (g)	V disolución (L)	Tiempo (min)	Conc. Final (mg NH_4^+ /L)	mg NH_4^+ adsorbido/g resina a tiempo t
0,4011	10,0033	0,01	3	106,451	3,49
0,4055	10,0364	0,01	4	86,74	3,96
0,4037	10,048	0,01	5	58,815	4,67
0,4056	10,0098	0,01	6	61,988	4,56
0,404	10,0732	0,01	7	51,494	4,86
0,4055	10,026	0,01	8	41,228	5,08
0,402	10,0316	0,01	9	37,137	5,23
0,4029	10,1784	0,01	10	28,81	5,50
0,4024	10,0467	0,01	12	17,632	5,72
0,4027	10,0076	0,01	15	18,153	5,68
0,4016	10,1345	0,01	20	11,642	5,93

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

En este segundo experimento se repite el análisis de la disolución de 200 mg N/L con la que se ha puesto en contacto la resina y el cromatógrafo da un resultado de 246,566 mg NH_4^+ /L, muy similar al resultado que se obtuvo en el primer análisis.

En la Figura 7 se puede ver cómo esta vez sí que aparece toda la evolución ascendente que experimenta la resina hasta llegar al equilibrio, que es la cantidad máxima que adsorbe.

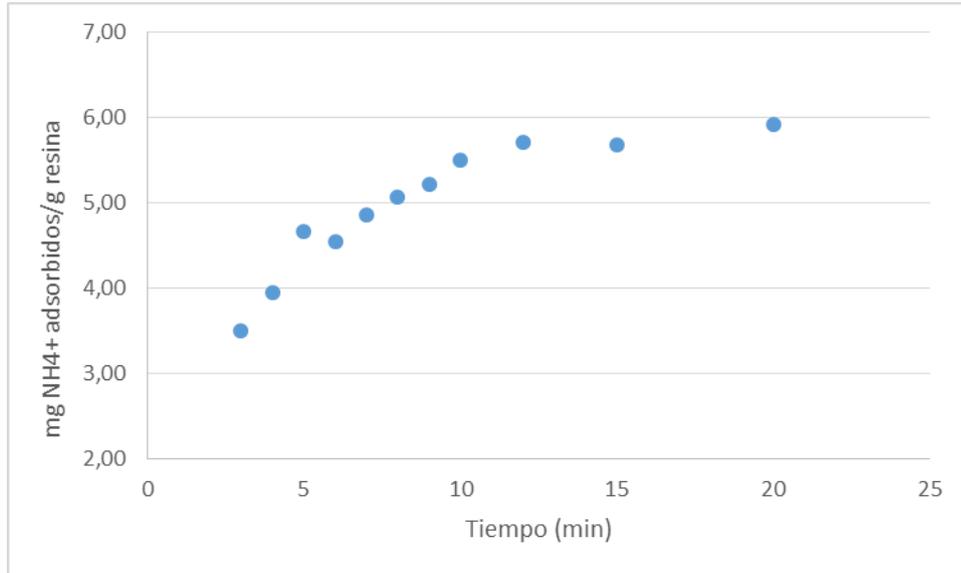


Figura 7. Evolución de la adsorción de la resina en el segundo estudio.

Con los datos obtenidos en el segundo experimento se procede a ajustarlos a los dos modelos comentados anteriormente, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Se realizarán tanto el ajuste lineal como el ajuste por mínimos cuadrados.

Se muestra primero el ajuste por mínimos cuadrados para pseudo primer orden en la Figura 8.

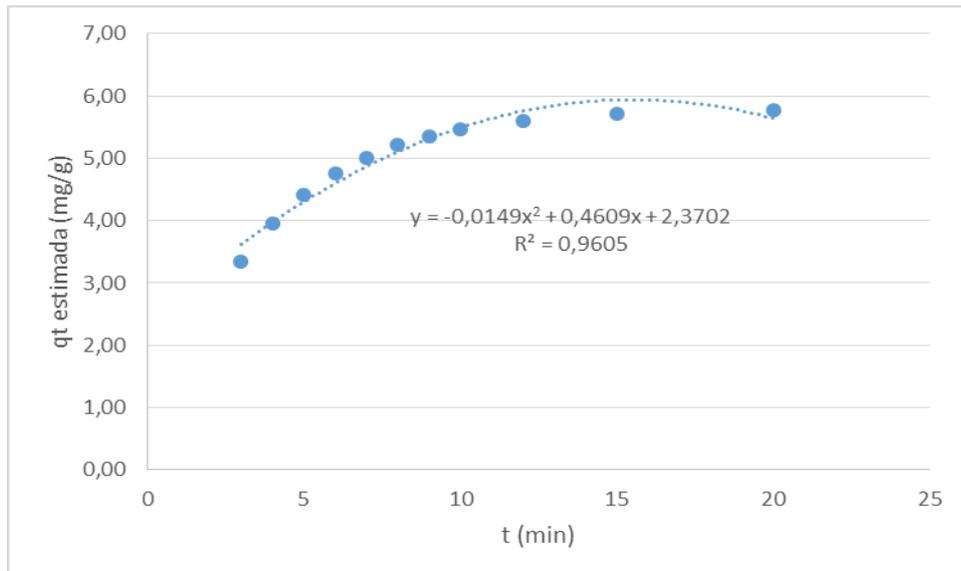


Figura 8. Ajuste no lineal al modelo de pseudo primer orden.

De este ajuste se calculan los siguientes parámetros expuestos en la Tabla 11.

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

Tabla 11. Parámetros de ajuste lineal a pseudo primer orden.

Constantes	
k_1	0,29
q_e	5,79

Se hace lo mismo para la ecuación de pseudo segundo orden, en la Figura 9 se puede ver el ajuste y en la Tabla 12 los parámetros obtenidos por este.

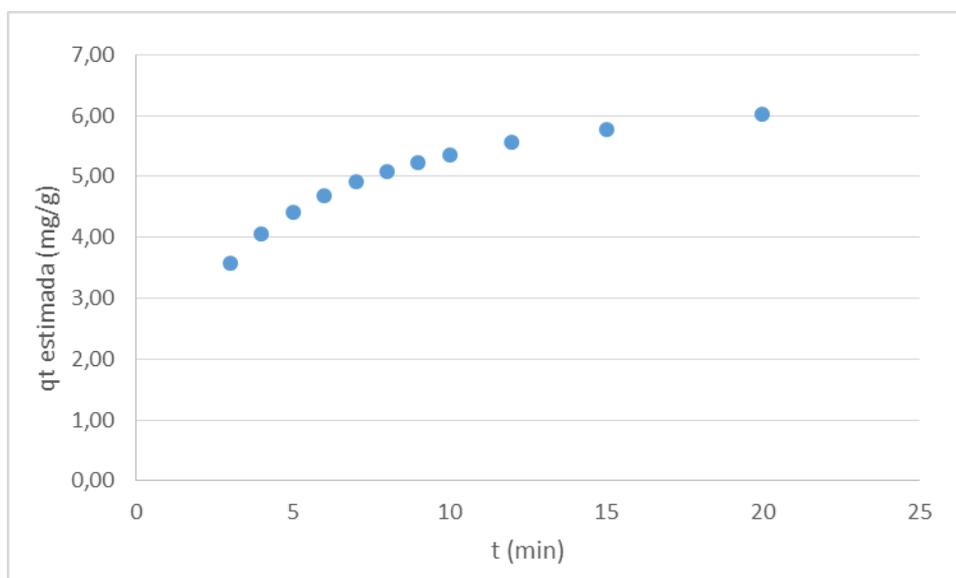


Figura 9. Ajuste no lineal al modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 12. Parámetros de ajuste lineal a pseudo segundo orden

Constantes	
k_2	0,05
q_e	6,84

A continuación se presentan los ajustes lineales para ambos modelos cinéticos, de esta forma se puede comparar los valores de las constantes con los obtenidos por el ajuste no lineal. En la Figura 10 se encuentra el ajuste lineal para el caso del modelo de pseudo primer orden y seguidamente, en la Tabla 13, las constantes calculadas por este método.

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

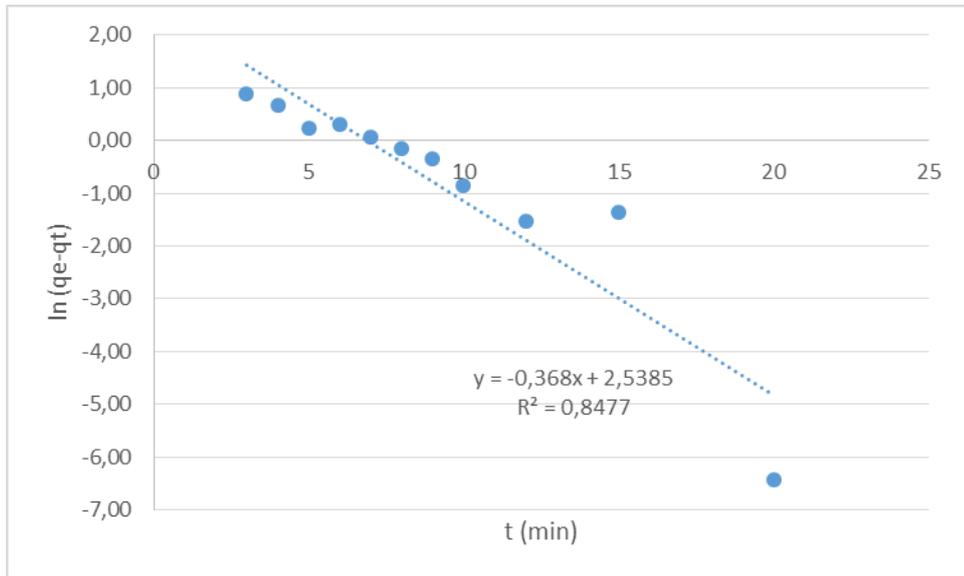


Figura 10. Ajuste lineal al modelo de pseudo primer orden.

Como se puede ver, tanto gráficamente como en el coeficiente de regresión, el modelo de pseudo primer orden no se ajusta muy bien a los datos obtenidos en el experimento. Según la ecuación linealizada de este modelo expuesta anteriormente, la pendiente de la recta es k_1 y la ordenada en el origen es $\ln(q_e)$.

Tabla 13. Constantes del ajuste lineal a pseudo primer orden.

k_1	$\ln(q_e)$	q_e
0,37	2,54	12,66

Las constantes obtenidas por ajuste lineal y no lineal no coinciden, siendo que el ajuste lineal tiene una mala regresión son más fiables las obtenidas mediante el ajuste no lineal.

Se procede de igual manera para el ajuste al modelo de pseudo segundo orden, el ajuste lineal se encuentra en la Figura 11 y las constantes pertenecientes a este en la Tabla 14.

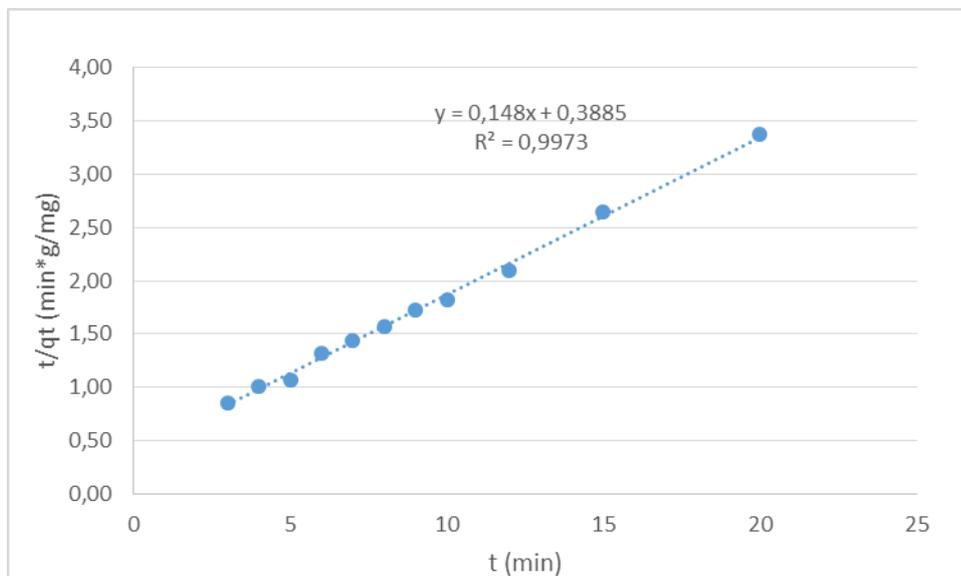


Figura 11. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden.

ANEXO II: REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

En este caso la regresión es mucho mejor y gráficamente se puede ver como el modelo de pseudo segundo orden se ajusta muy bien a los datos. Según la ecuación linealizada de este modelo, la pendiente de la recta es $1/q_e$ y la ordenada en el origen es $1/k_2 * q_e^2$.

Tabla 14. Constantes del ajuste lineal a pseudo segundo orden.

$1/q_e$	$1/k_2 * q_e^2$	q_e	k_2
0,15	0,39	6,76	0,06

Las constantes obtenidas en este ajuste lineal son muy similares a las que se han calculado en el ajuste no lineal.



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Reducción de la contaminación por amonio
mediante la retención en biochars procedentes de
materias orgánicas residuales

Anexo III: Resultados experimentales

Autora

Raquel Aznar Bailón

Director

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2019

1. Isotermas de adsorción

1.1. Char de haya

Para realizar la isoterma se escogen concentraciones iniciales de 0, 50, 100, 250, 400, 500, 600, 750 y 1000 ppm N. Se ponen en contacto 10 mL de las distintas disoluciones con 0,4 g de char durante 24 horas en agitación.

Los resultados obtenidos para cada una de las disoluciones, expresados como mg NH₄⁺ adsorbidos por g de char, se muestran en la Figura 1.

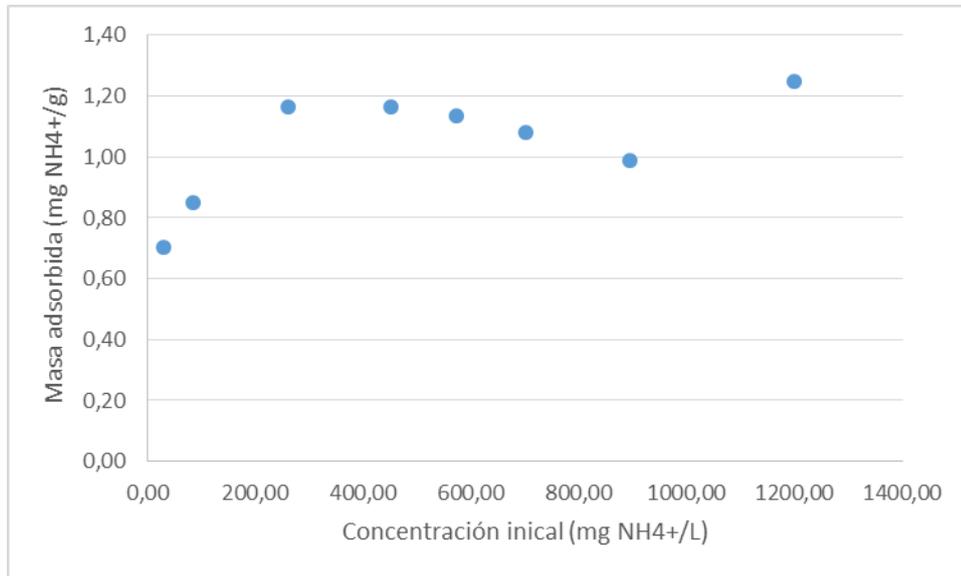


Figura 1. Isotherma de char de haya.

Se ajusta al modelo de Langmuir mediante un ajuste lineal, Figura 2, y posteriormente mediante un ajuste no lineal por mínimos cuadrados, Figura 3. Los parámetros obtenidos con estos métodos aparecen en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

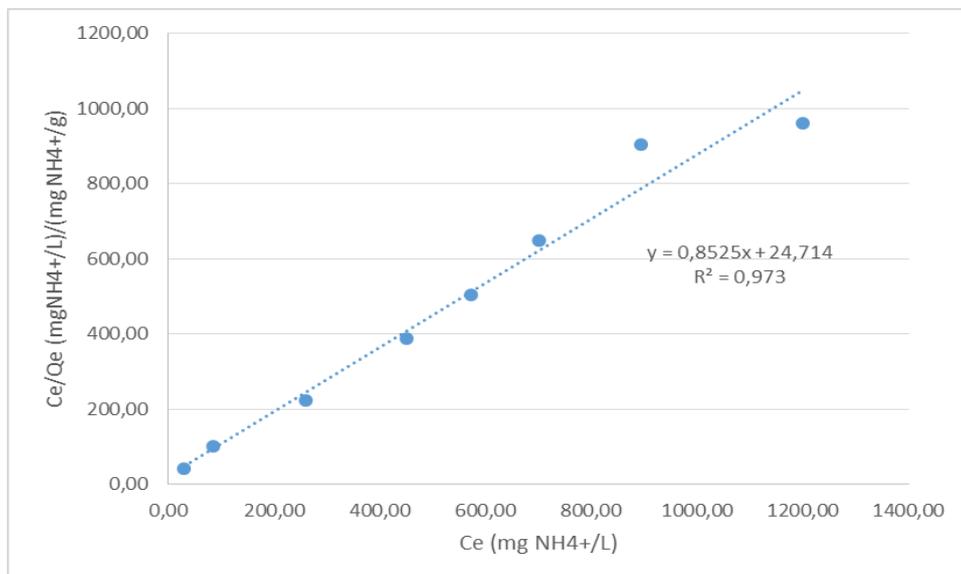


Figura 2. Ajuste lineal al modelo de Langmuir para el char de haya.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 1. Parámetros de ajuste lineal al modelo de Langmuir para el char de haya.

$1/Q_m$	$1/(Q_m \cdot K_l)$	Q_m	K_l
0,85	24,71	1,17	0,03

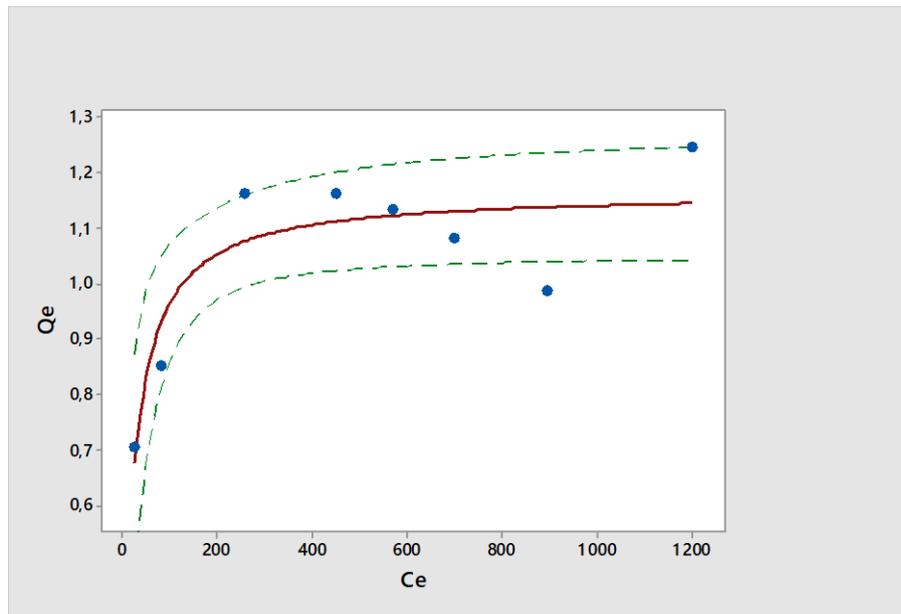


Figura 3. Ajuste no lineal al modelo de Langmuir para el char de haya.

Tabla 2. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de Langmuir para el char de haya.

K_l	$0,05 \pm 0,05$
Q_m	$1,17 \pm 0,02$

Se realiza lo mismo para el modelo de Freundlich y en el ajuste lineal se consigue una regresión $R^2=0,7428$, mostrado en la Figura 4.

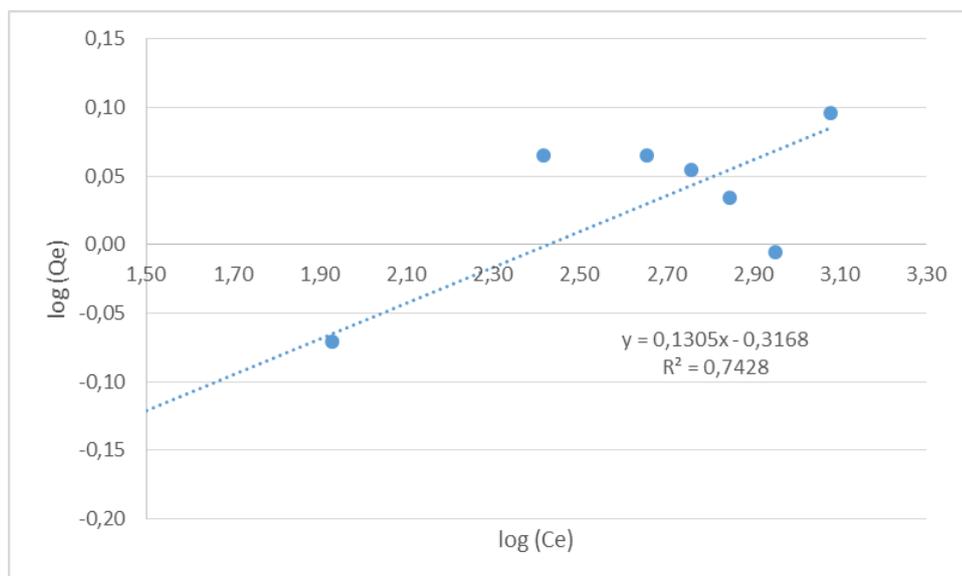


Figura 4. Ajuste lineal al modelo de Freundlich para el char de haya.

1.2. Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C

El procedimiento para la obtención de la isoterma de adsorción es el descrito anteriormente (0,4 g de char con 10 mL de disoluciones de distinta concentración durante 24 horas). Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5 donde se puede ver la tendencia que sigue la isoterma.

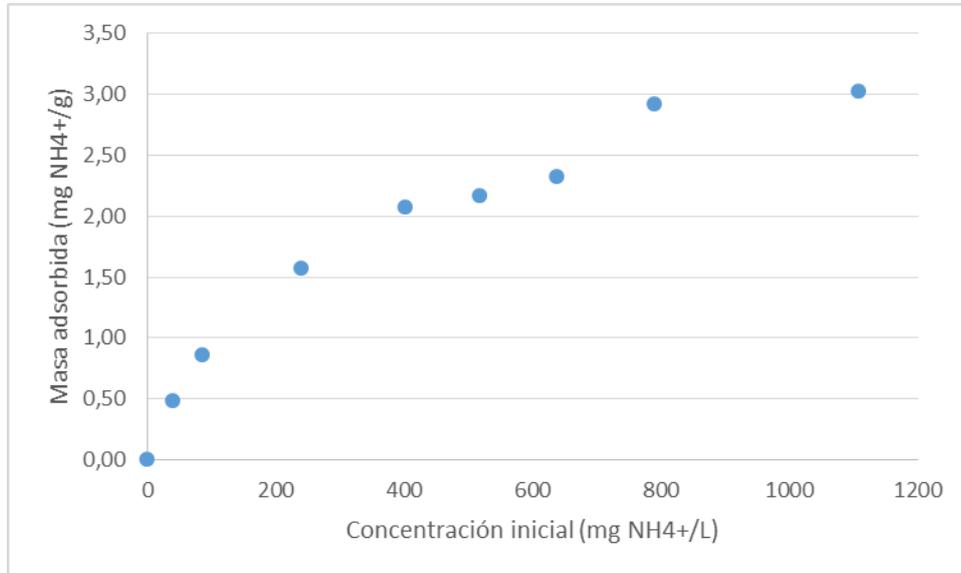


Figura 5. Isotherma del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Tras ver la tendencia que sigue se ajusta esta recta al modelo de Langmuir y Freundlich, obteniendo con los ajustes los parámetros de ambas ecuaciones.

Se representa primero, en la Figura 6 el ajuste lineal de la isoterma al modelo de Langmuir.

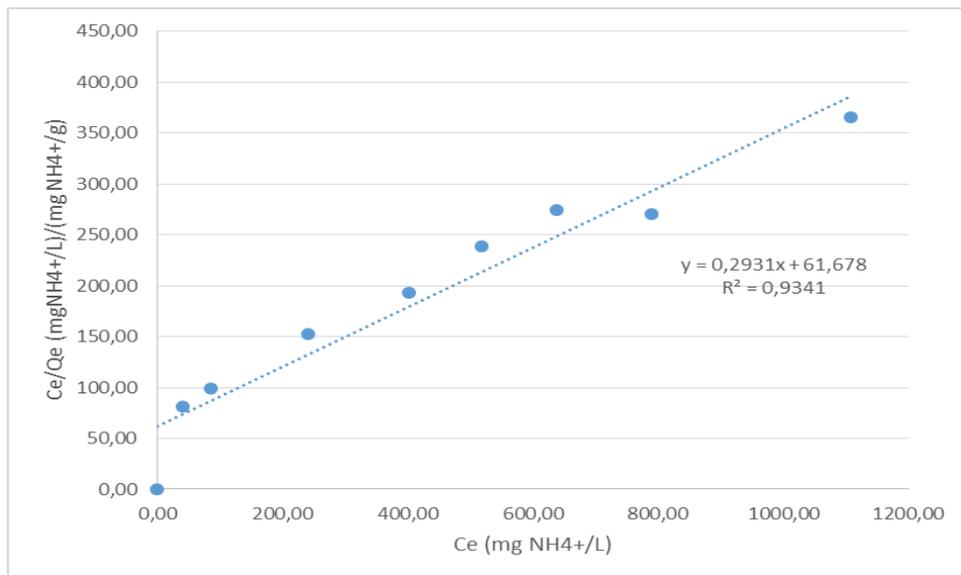


Figura 6. Ajuste lineal al modelo de Langmuir del char de purín de cerdo pirolizado a 350°C.

Los parámetros obtenidos del ajuste lineal se exponen en la Tabla 3.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 3. Parámetros de ajuste lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

$1/Q_m$	$1/(Q_m \cdot K_l)$	Q_m	K_l
0,31	47,79	3,20	0,01

Para el mismo modelo se realiza un ajuste no lineal, para poder comparar parámetros. En este ajuste, representado en la Figura 7, se obtiene una regresión $R^2=0,999$ y proporciona los parámetros mostrados en la Tabla 4.

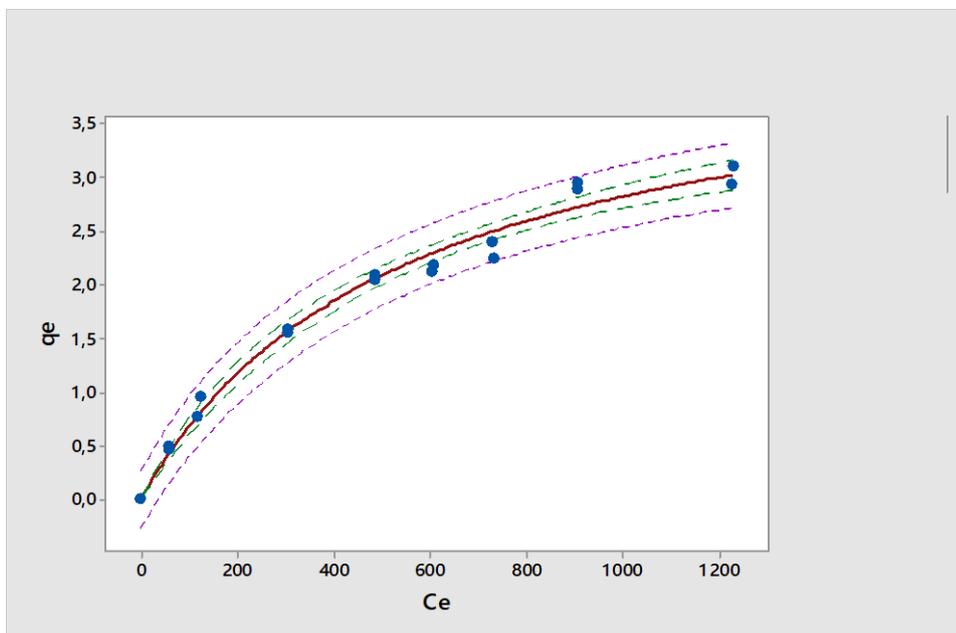


Figura 7. Ajuste no lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Tabla 4. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

K_l	$0,0080 \pm 0,0006$
Q_m	$4,3 \pm 0,3$

De igual manera se hacen los ajustes lineal y no lineal al modelo de Freundlich para compararlos con los de Langmuir y saber cuál de ellos describe mejor el comportamiento de la isoterma de este char.

El ajuste lineal se puede ver en la Figura 8 y los valores de las constantes en la Tabla 5.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

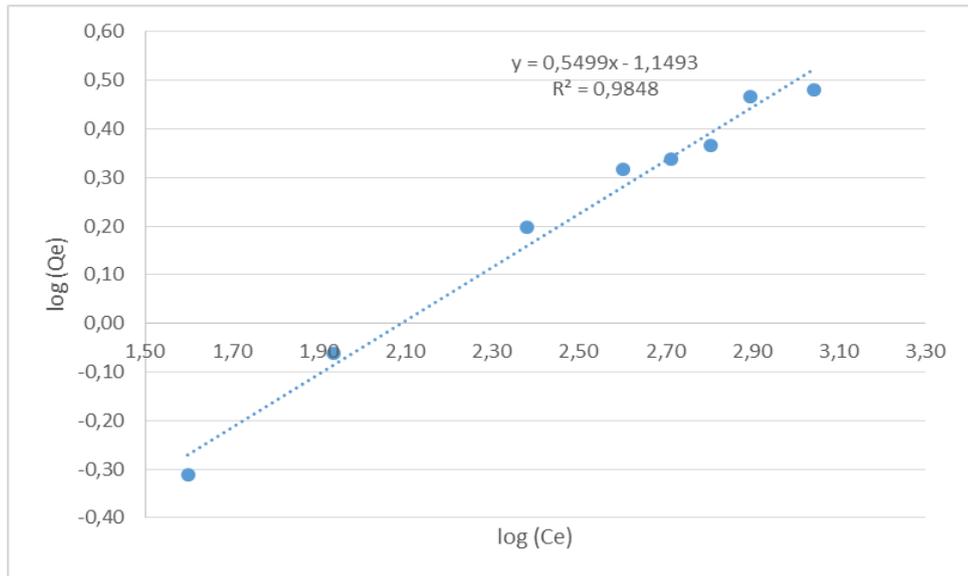


Figura 8. Ajuste lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de cerdo pirolizado a 350°C.

Tabla 5. Parámetros de ajuste lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

n	$\log K_f$	K_f
0,55	-1,15	0,32

Por otra parte, realizando el ajuste no lineal, visible en la Figura 9, obtenemos una regresión mejor, $R^2=0,999$, con la que se tienen los parámetros expuestos en la Tabla 6.

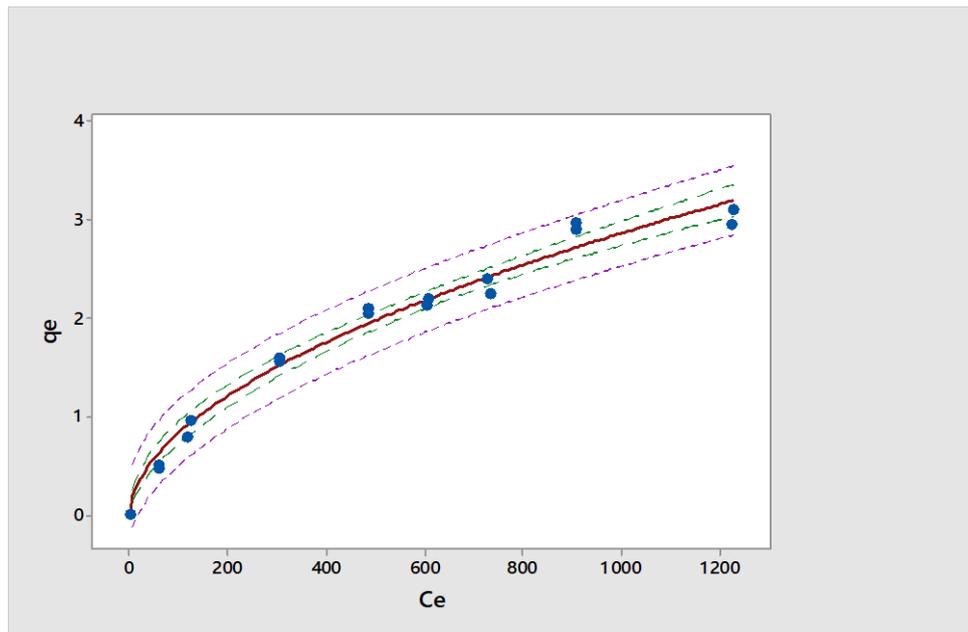


Figura 9. Ajuste no lineal al modelo de Freundlich para el caso del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 6. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

K_f	$0,07 \pm 0,01$
n	$0,53 \pm 0,03$

1.3. Char de purín de vaca pirolizado a 350 °C

Para hacer este estudio se ha utilizado el char 24 resultante de la mezcla de dos experimentos distintos de pirólisis de purín de vaca a 350 °C debido a que no se dispone de la suficiente cantidad de material por individual. Al realizar la isoterma, en el punto de 1000 ppm N, se puede comprobar si la capacidad de adsorción de la mezcla es muy diferente a la de los char que la forman.

Las concentraciones utilizadas para llevar a cabo la isoterma son 0, 50, 100, 250, 500, 750 y 1000 ppm N. El resto del experimento se realiza según lo comentado para otros experimentos de isotermas de adsorción.

Los resultados se representan en la Figura 10.

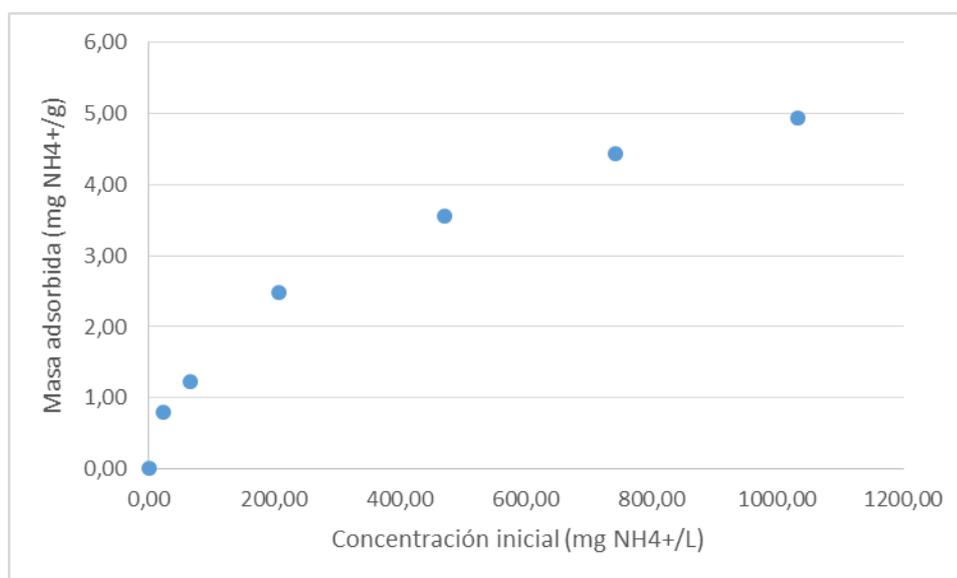


Figura 10. Isooterma del char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.

Estos datos se ajustan linealmente al modelo de Langmuir, consiguiendo una regresión $R^2=0,981$ como podemos ver en la Figura 11. Los valores que se obtienen de los parámetros se observan en la Tabla 7.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

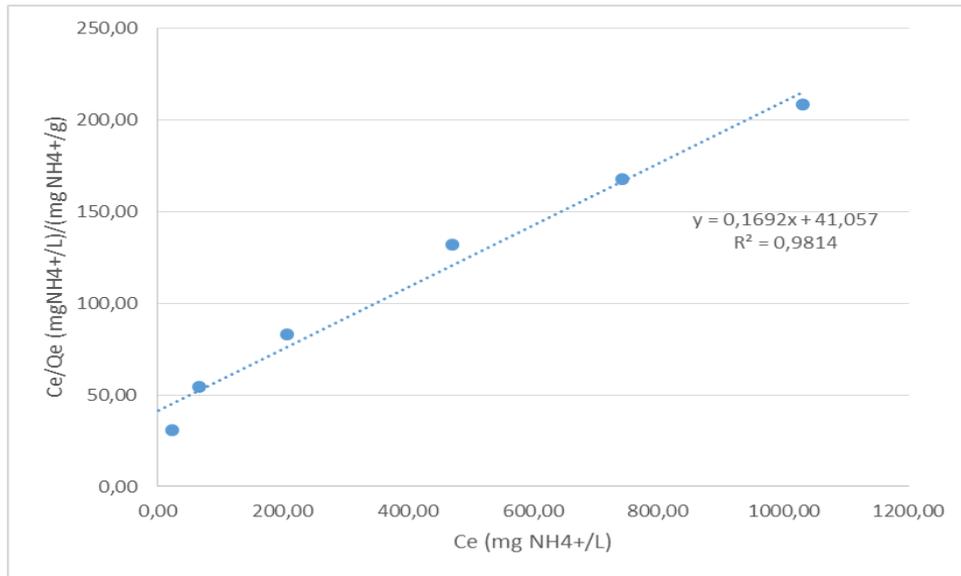


Figura 11. Ajuste lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de vaca pirolizado a 350°C.

Tabla 7. Parámetros de ajuste lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de vaca pirolizado a 350°C.

$1/Q_m$	$1/(Q_m \cdot K_l)$	Q_m	K_l
0,17	41,06	5,91	0,004

Sin embargo, en el ajuste por mínimos cuadrados, mostrado en la Figura 12, se obtiene una regresión $R^2=0,999$ y las constantes mostradas en la Tabla 8.

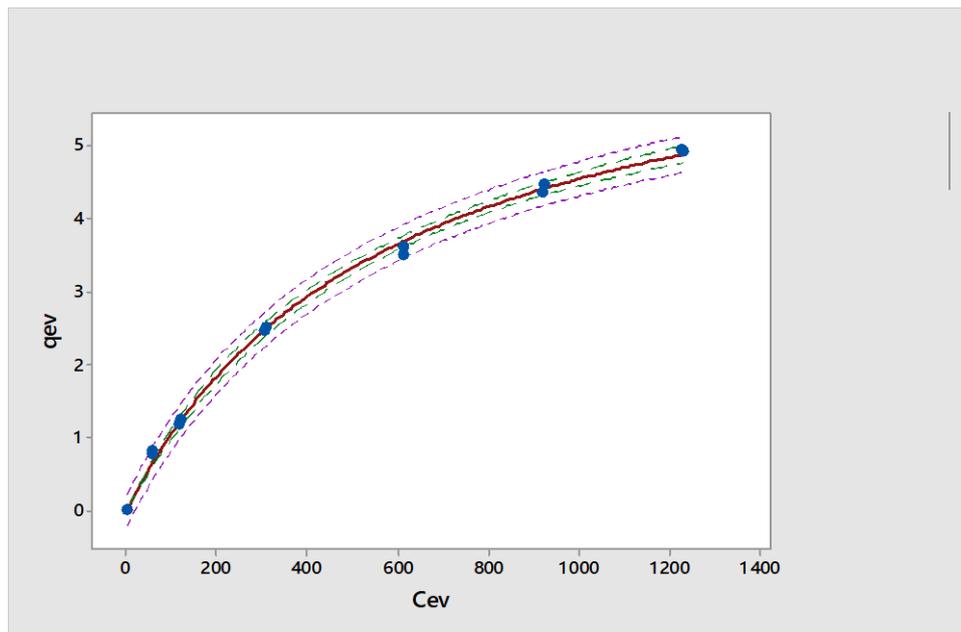


Figura 12. Ajuste no lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de vaca pirolizado a 350°C.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 8. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de Langmuir para el char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.

K_l	$0,0124 \pm 0,0005$
Q_m	$7,2 \pm 0,2$

Realizando el ajuste lineal al modelo de Freundlich se obtiene una regresión $R^2=0,995$ y realizando el ajuste no lineal una regresión $R^2=0,999$. Dichos ajustes se pueden ver en la Figura 13 y Figura 14, respectivamente. Aunque la regresión del ajuste no lineal sea ligeramente superior a la del ajuste lineal, el error al estimar la constante K_f es de un 10% por lo que el valor obtenido no será el real. En la Tabla 9 y Tabla 10 se muestran los resultados para el ajuste lineal y no lineal, respectivamente.

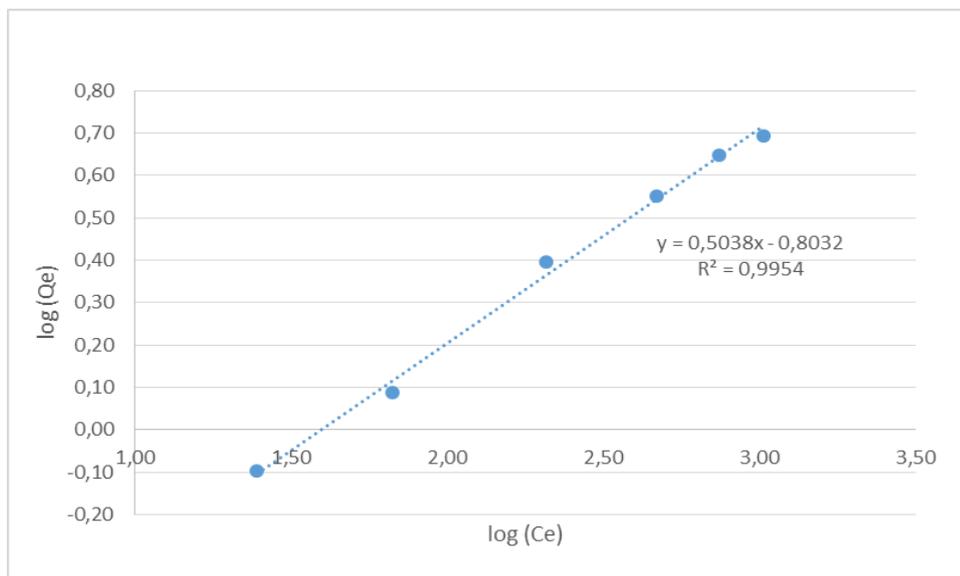


Figura 13. Ajuste lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de vaca pirolizado a 350°C.

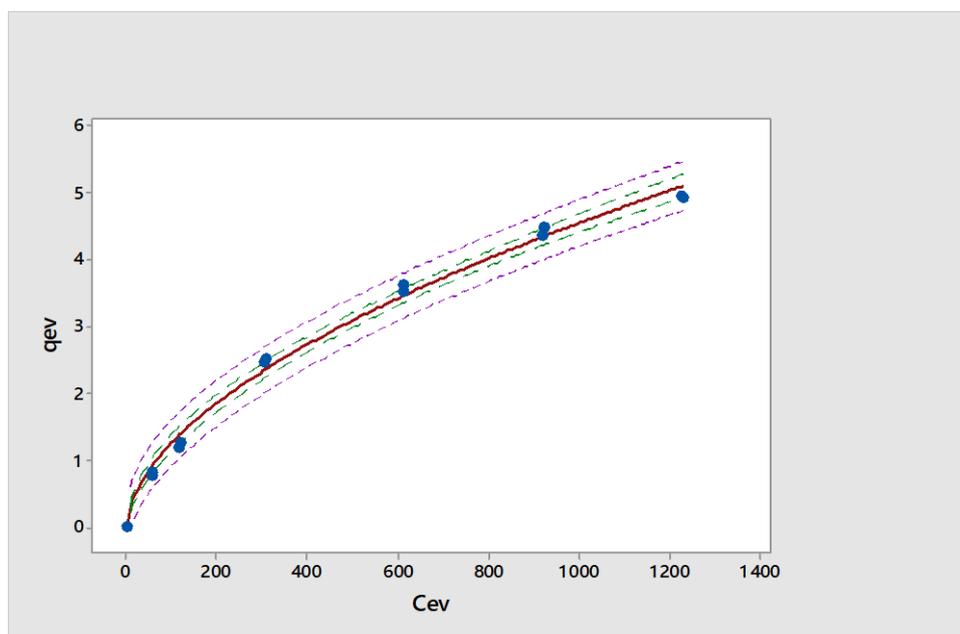


Figura 14. Ajuste no lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 9. Parámetros de ajuste lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.

n	log K _f	K _f
0,50	-0,80	0,45

Tabla 10. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de Freundlich para el char de purín de vaca pirolizado a 350 °C.

k _f	0,10±0,01
n	0,56±0,02

2. Cinéticas de adsorción

2.1. Char de haya

Los tiempos de contacto de la disolución de 1000 ppm N con el char son los siguientes: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 1200 y 1440 minutos. Igual que en las isotermas, la relación char-disolución es 0,4:10, es decir, 0,4 g de char y 10 mL de disolución de 1000 ppm N. En este caso, las mezclas no se dejan reposar sino que nada más acabar el tiempo de agitación se filtran para el posterior análisis en el cromatógrafo.

El proceso de adsorción que sigue el char hasta saturarse es el que se muestra en la Figura 15, en la cual se puede observar que a los 1200 minutos el char ya ha llegado al equilibrio.

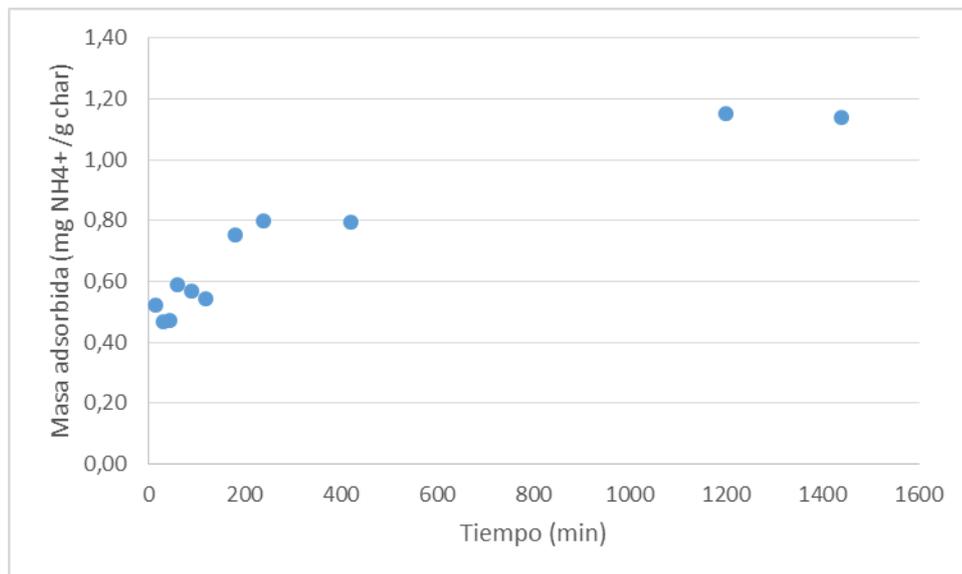


Figura 15. Proceso de adsorción del char de haya.

En este caso los datos se ajustarán al modelo de pseudo primer orden mediante un ajuste lineal y un ajuste no lineal por mínimos cuadrados, que se pueden ver en la Figura 16 y Figura 17.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

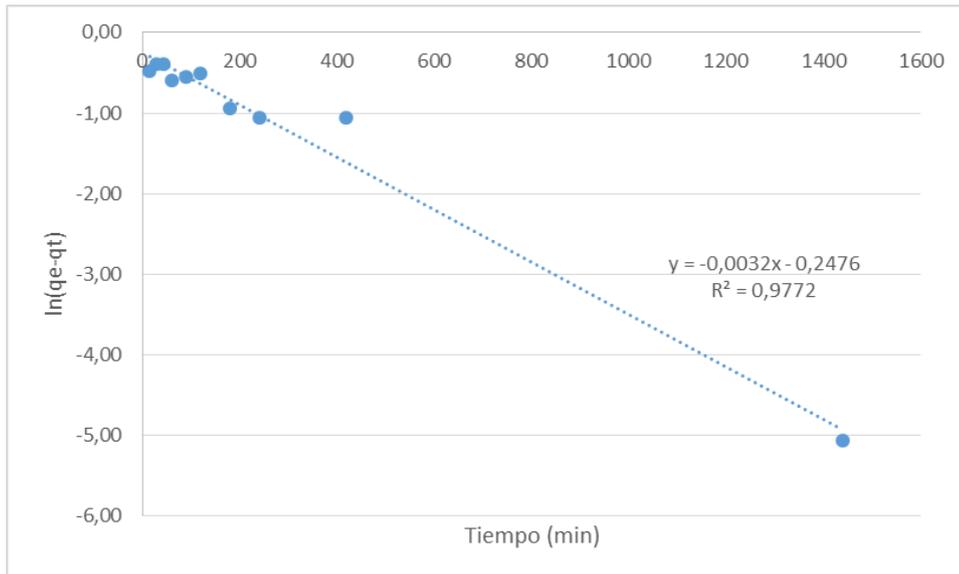


Figura 16. Ajuste lineal al modelo de pseudo primer orden para el char de haya.

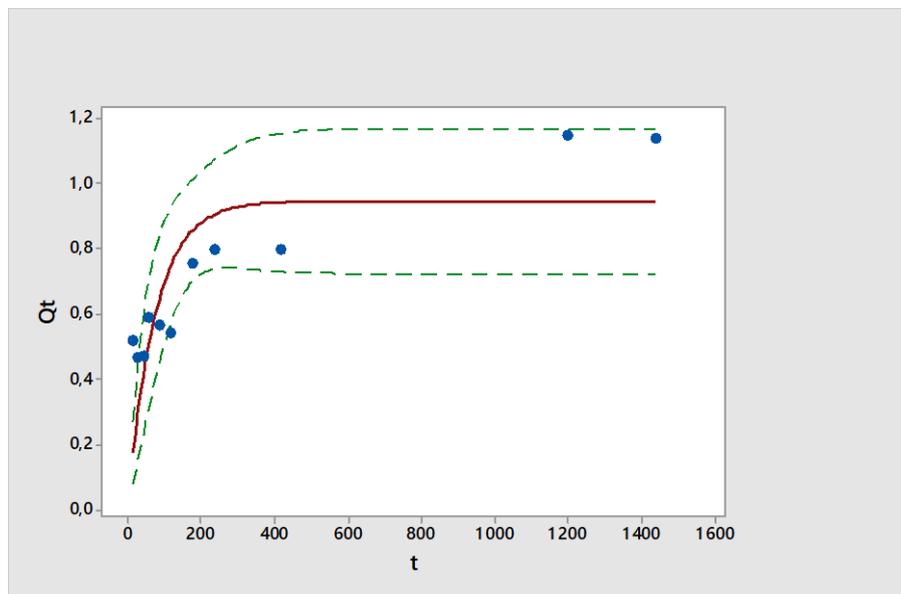


Figura 17. Ajuste no lineal al modelo de pseudo primer orden para el char de haya.

Se procede de la misma manera para el ajuste, tanto lineal como no lineal, al modelo de pseudo segundo orden. Están representados en la Figura 18 y Figura 19.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

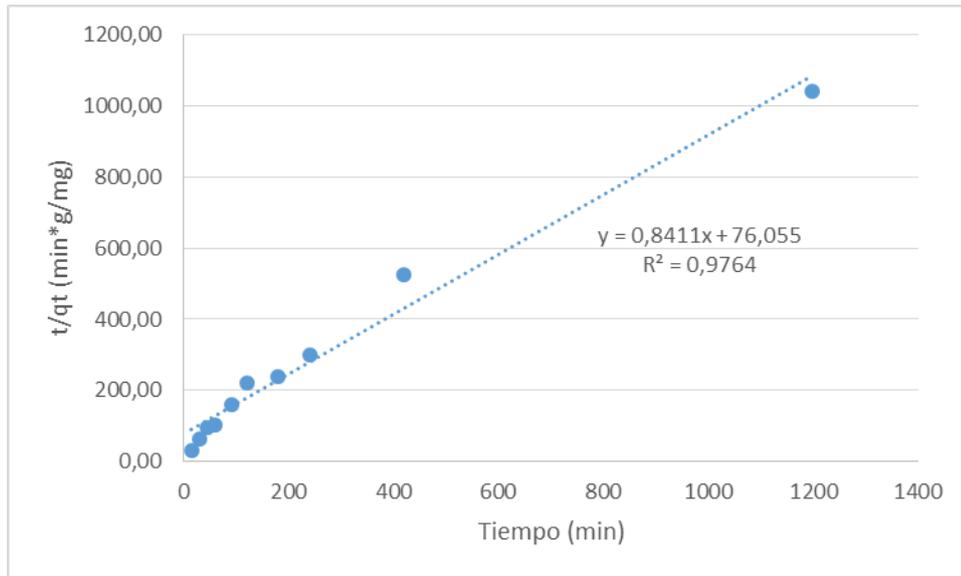


Figura 18. Ajuste lineal al modelo de pseudo primer orden para el char de haya.

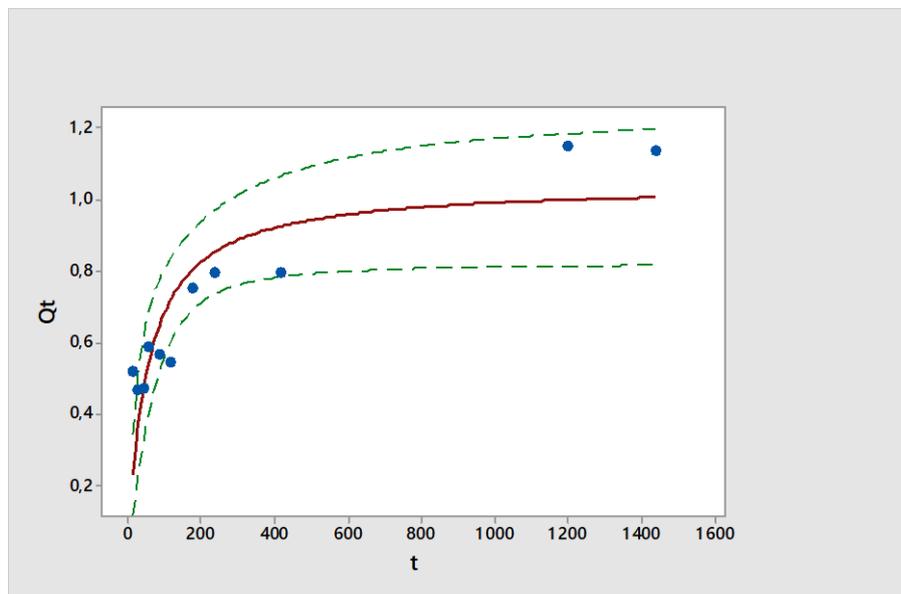


Figura 19. Ajuste no lineal al modelo de pseudo segundo orden para el char de haya.

A continuación, en la Tabla 11, se muestran los parámetros obtenidos en los ajustes realizados para cada modelo cinético.

Tabla 11. Resumen de los parámetros obtenidos en el estudio cinético del char de haya.

	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden	
	Lineal	No lineal		Lineal	No lineal
k_1	0,003	0,013	k_2	0,009	0,017
q_e	0,78	0,95	q_e	1,19	1,05

En el modelo de pseudo primer orden la regresión del ajuste no lineal tiene un valor $R^2=0,46$, y para el modelo de pseudo segundo orden se obtiene una regresión $R^2=0,74$.

2.2. Char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C

Se han realizado dos estudios cinéticos del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C. En el primero de ellos se eligen los siguientes tiempos de agitación: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 420 y 1440 minutos. En la representación de la Figura 20 se puede observar cómo antes de los 400 minutos prácticamente se ha llegado al equilibrio.

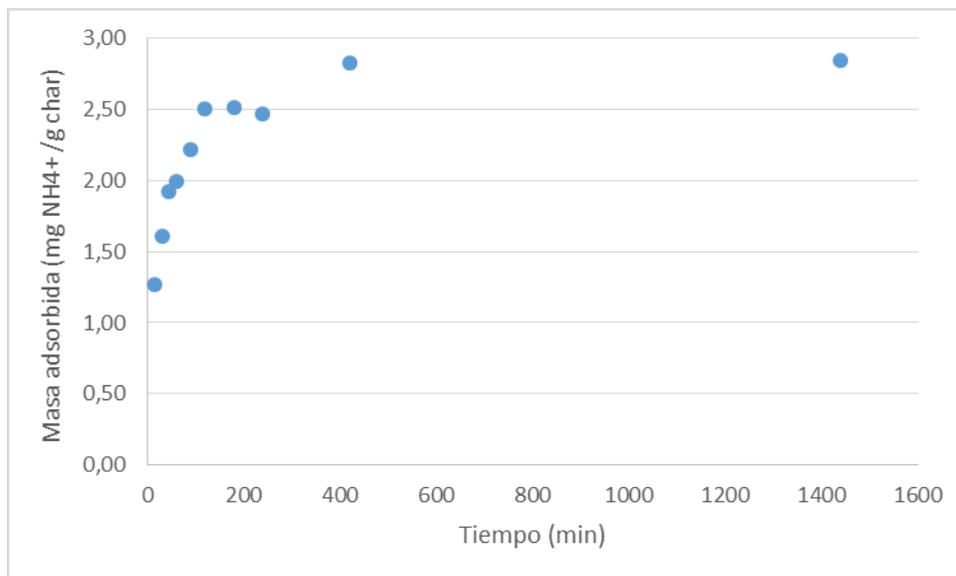


Figura 20. Estudio cinético 1 del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Por este motivo se lleva a cabo un segundo estudio cinético, esta vez con tiempos de 0, 15, 30, 60, 120, 180, 255, 300 y 360 minutos. En la Figura 21 se representan los resultados obtenidos.

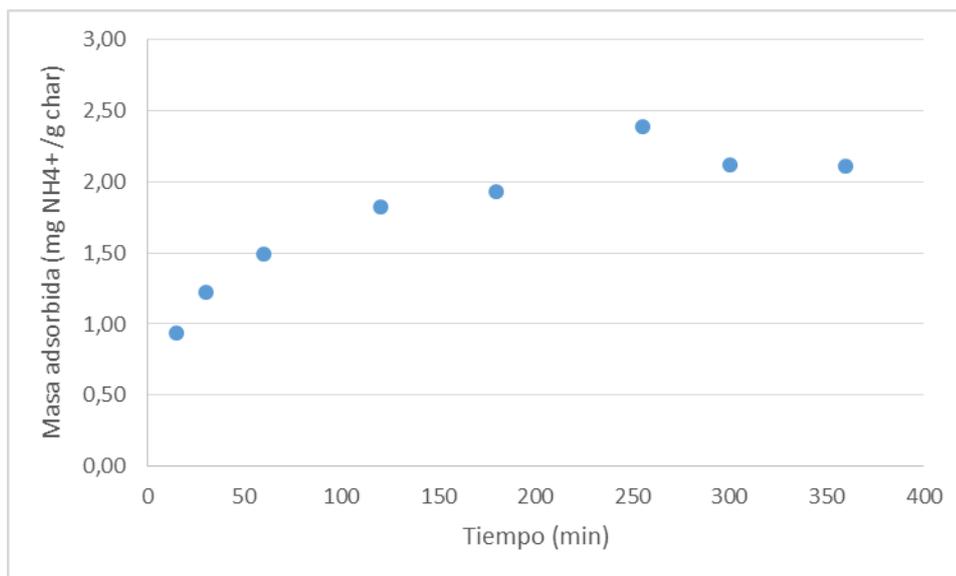


Figura 21. Estudio cinético 2 del char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Estos últimos datos son los que se van a ajustar, de forma lineal y no lineal, a los modelos de pseudo primer y segundo orden.

El ajuste lineal a pseudo primer orden queda representado en la Figura 22 y los valores obtenidos con este ajuste para las constantes de la ecuación en la Tabla 12.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

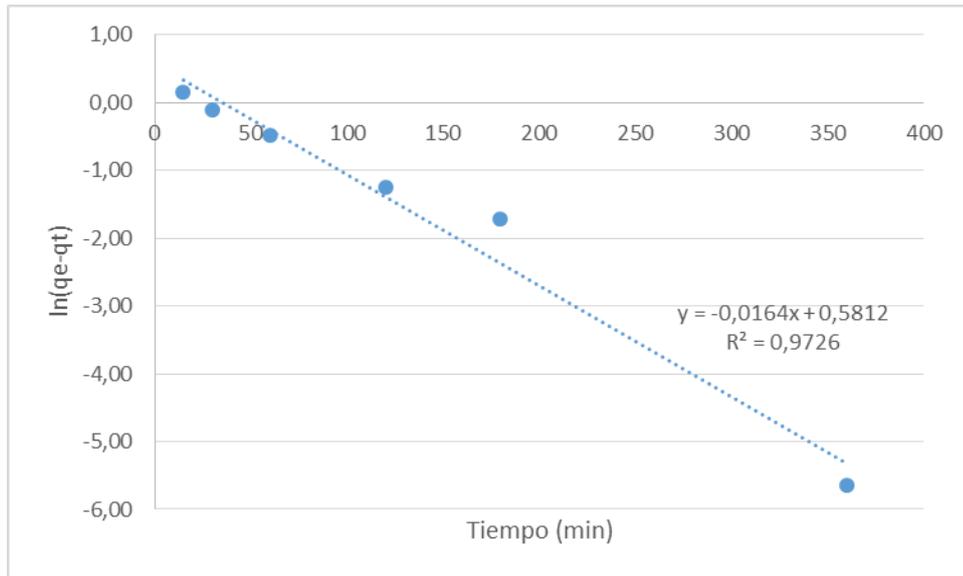


Figura 22. Ajuste lineal al modelo de pseudo primer orden para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Tabla 12. Parámetros de ajuste lineal a pseudo primer orden realizado para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

k_1	$\ln(q_e)$	q_e
0,02	0,58	1,79

En este caso, el ajuste no lineal al modelo del pseudo primer orden da una regresión $R^2=0,898$, puede observarse en la Figura 23 y los parámetros obtenidos con este ajuste están reflejados en la Tabla 13.

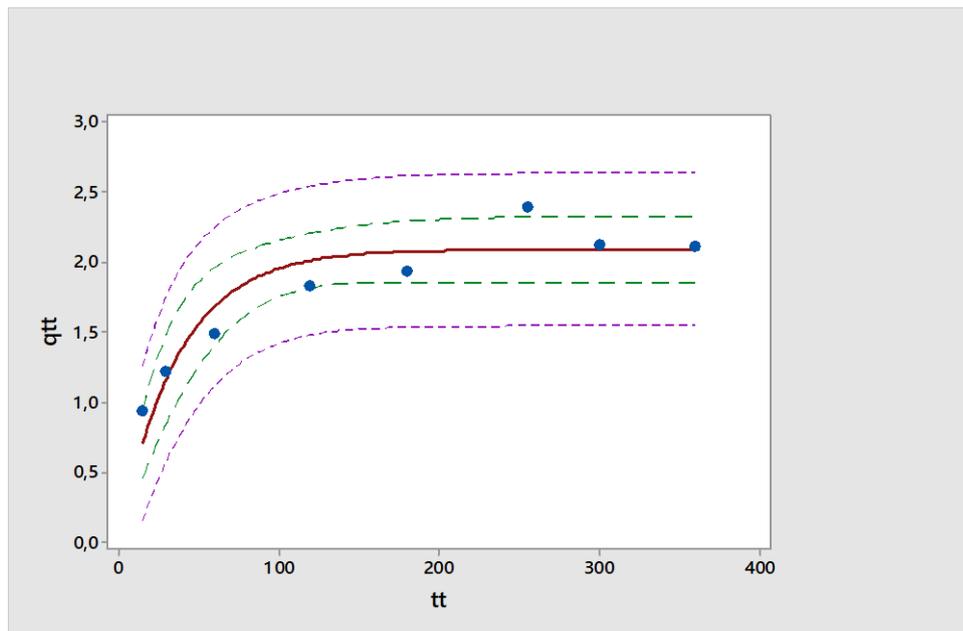


Figura 23. Ajuste no lineal al modelo de pseudo primer orden para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 13. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de pseudo primer orden realizado para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

k_1	q_e
$0,027 \pm 0,005$	$2,09 \pm 0,09$

Para el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden se procede de igual manera. En la Figura 24 se representa el ajuste lineal y posteriormente en la Tabla 14 se muestran los valores que se obtienen para las constantes de la ecuación.

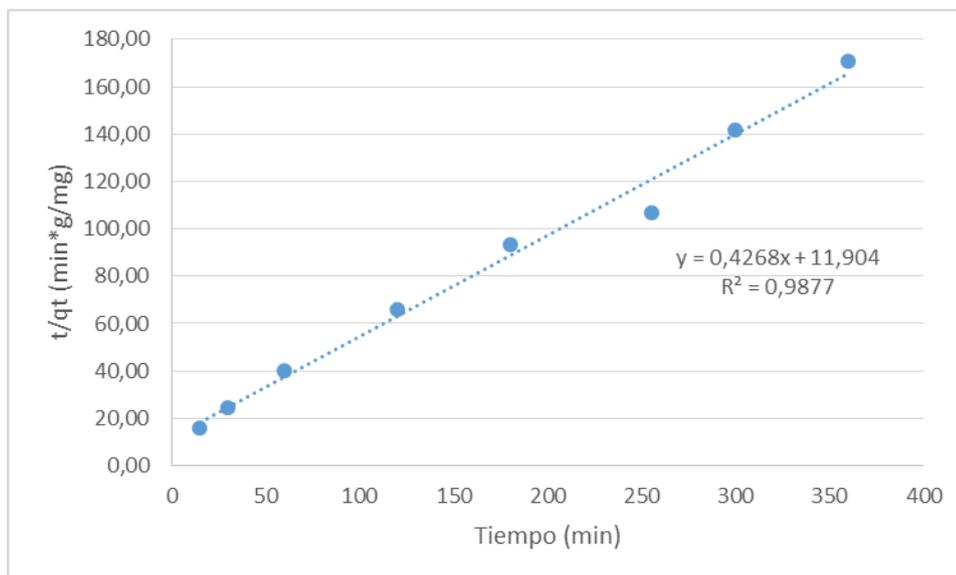


Figura 24. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

Tabla 14. Parámetros de ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden realizado para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

$1/q_e$	$1/k_2 * q_e^2$	q_e	k_2
0,43	11,90	2,34	0,02

Con el ajuste no lineal al mismo modelo se consigue una regresión $R^2=0,948$, expuesta en la Figura 25, y los parámetros mostrados en la Tabla 15, muy similares a los obtenidos mediante el ajuste lineal.

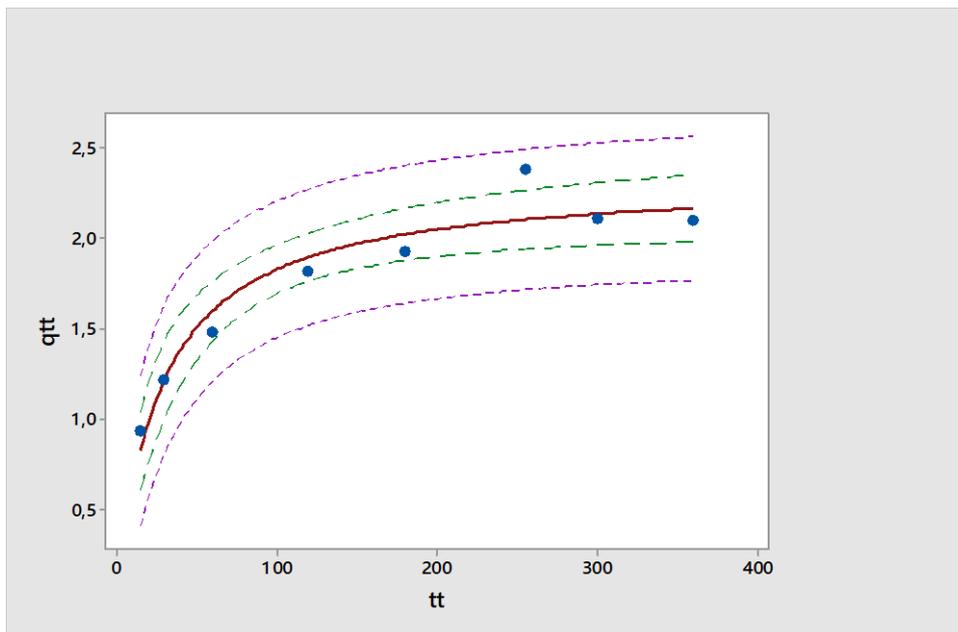


Figura 25. Ajuste no lineal al modelo de pseudo segundo orden para el char de cerdo pirolizado a 350 °C.

Tabla 15. Parámetros de ajuste no lineal al modelo de pseudo segundo orden realizado para el char de purín de cerdo pirolizado a 350 °C.

q_e	k_2
$2,3 \pm 0,1$	$0,015 \pm 0,004$