



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas

Study of the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of pyrolysis solids of the major components of meat and bone meal and agricultural residues

### Memoria

Autora

**Raquel Aznar Bailón**

Directores

**Joaquín Ruiz Palacín**

**Jesús Ceamanos Lavilla**

*Agradecimientos:*

*A Joaquín Ruiz y Jesús Ceamanos por su implicación y ayuda durante todo este tiempo.*

*A Gloria Gea por estar siempre dispuesta a ayudar y por su apoyo en los meses de trabajo.*

*A Hans Cartensen por colaborar en la realización de los experimentos y transmitir sus conocimientos.*

*A Olga por facilitarme el trabajo en el laboratorio.*

*A África por hacer que todas las mañanas fueran mucho más agradables. Ha sido un placer, compi.*

*A mis amigas por hacerme desconectar cuando más lo necesitaba.*

*A Christian por seguir aguantándome y estar ahí siempre.*

*A mi familia por apoyarme en cada paso que doy y por ser siempre mi refugio favorito.*

*Muchas gracias a todos.*

## RESUMEN

Dos de los principales residuos que se producen en zonas de ganadería y agricultura intensiva son los subproductos de origen animal (harinas cárnicas) y los residuos agrícolas. Actualmente, la gestión de las harinas cárnicas se limita a depositarlas en vertederos o incinerarlas. Respecto a los residuos agrícolas, sus destinos más habituales son la reincorporación directa al suelo, la alimentación animal, la quema y el abandono. La gestión de ambos residuos conlleva un gran impacto medioambiental y, por ello, una de las alternativas de gestión es utilizarlos en la producción de biogás mediante digestión anaerobia.

Para mejorar esto, se propone integrar una etapa de pirólisis junto al digestor anaerobio donde se tratan los residuos para producir biogás. En la pirólisis se obtiene un producto gaseoso, un producto líquido y un producto sólido. Este último, denominado char, se pretende usar como sólido adsorbente de bajo coste para contaminantes presentes en el biogás producido en la propia instalación. Así, en este trabajo se pretende profundizar en el estudio de la pirólisis y evaluar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las harinas cárnicas y los residuos agrícolas, analizando el efecto individual de sus componentes mayoritarios, como la celulosa en el caso de residuos agrícolas, e hidroxiapatita y colágeno en el caso de las harinas cárnicas, además de estudiar específicamente estas últimas.

Se ha realizado la pirólisis de celulosa, hidroxiapatita, colágeno y harinas cárnicas en un reactor de lecho fijo a tres temperaturas distintas, 350 °C, 550 °C y 750 °C, con la finalidad de comprobar el efecto que tiene sobre los rendimientos a productos y sobre las características del char obtenido, especialmente sobre su capacidad de adsorción.

Tras la pirólisis, se lleva a cabo la caracterización del char y el gas de pirólisis. Esto permite conocer los compuestos mayoritarios generados en la pirólisis, el poder calorífico inferior del gas producido, las propiedades texturales del char y los grupos funcionales presentes en su superficie.

Por último, se realizan experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo con los char obtenidos en la pirólisis a distintas temperaturas de los materiales mencionados anteriormente. Los ensayos se realizan a temperatura ambiente y se hacen pasar por el lecho diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>, con el objetivo de obtener la isoterma de adsorción de cada material. La evolución que experimentan los gases durante la adsorción se obtiene mediante un espectrómetro de masas. Los mejores resultados de adsorción se consiguen con el char de celulosa pirolizado a 750 °C, que muestra una capacidad de adsorción de  $78,3 \pm 0,7$  mg CO<sub>2</sub>/g char. Este char también cuenta con la superficie específica más alta en comparación con el resto de los materiales estudiados.

Además de los ensayos mencionados en lecho fijo, se llevan a cabo tanto la pirólisis como la adsorción de CO<sub>2</sub> en una termobalanza. De esta forma se puede comparar los resultados obtenidos con ambos procedimientos experimentales y comentar sus diferencias. Las isotermas obtenidas en termobalanza se ajustan a los modelos de Langmuir y Freundlich y se comprueba que ambos describen bien la adsorción de CO<sub>2</sub> en los materiales estudiados.

Los resultados obtenidos muestran que todos los char son capaces de adsorber CO<sub>2</sub>, pero dado que en el proceso de obtención de dichos materiales se produce también CO<sub>2</sub> es necesario comparar ambas cantidades. A partir de esto, se observa que ningún char es capaz de adsorber más CO<sub>2</sub> del que produce en su pirólisis. También se observa que el colágeno, al ser el principal componente de las harinas cárnicas, tiene un efecto determinante en el comportamiento de estas durante su pirólisis y en su capacidad de adsorción. Por último, cabe comentar que la hidroxiapatita no ha mostrado buenos resultados de adsorción dado que apenas se degrada durante la pirólisis a las temperaturas estudiadas.

## ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIALES, SISTEMA Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>5</b>
2.1.	<b>Materiales .....</b>	<b>5</b>
2.2.	<b>Sistema experimental .....</b>	<b>7</b>
2.2.1.	Pirólisis .....	7
2.2.2.	Adsorción .....	8
2.3.	<b>Procedimientos experimentales .....</b>	<b>9</b>
2.3.1.	Experimentos de pirólisis en lecho fijo.....	9
2.3.2.	Experimentos de adsorción en lecho fijo .....	10
2.3.3.	Experimentos de adsorción en termobalanza .....	11
<b>3.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>12</b>
3.1.	<b>Resultados de pirólisis en lecho fijo .....</b>	<b>12</b>
3.1.1.	Rendimiento a productos .....	12
3.1.2.	Caracterización del gas de pirólisis .....	14
3.1.3.	Caracterización del sólido de pirólisis .....	17
3.2.	<b>Resultados de pirólisis en termobalanza .....</b>	<b>25</b>
3.3.	<b>Resultados de adsorción en lecho fijo .....</b>	<b>26</b>
3.4.	<b>Resultados de adsorción en termobalanza .....</b>	<b>29</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>32</b>
<b>5.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>33</b>

## ÍNDICE ANEXOS

### ANEXO I: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

<b>1. <i>Análisis elemental</i></b> .....	<b>1</b>
<b>2. <i>Análisis inmediato</i></b> .....	<b>1</b>
2.1. Contenido en humedad.....	1
2.2. Contenido en volátiles .....	1
2.3. Contenido en cenizas .....	2
<b>3. <i>Densidad de lecho</i></b> .....	<b>2</b>
<b>4. <i>Análisis FTIR</i></b> .....	<b>2</b>

### ANEXO II: SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

<b>1. <i>Pirólisis en lecho fijo</i></b> .....	<b>1</b>
1.1. Sistema experimental .....	1
1.2. Procedimiento experimental .....	4
<b>2. <i>Adsorción en lecho fijo</i></b> .....	<b>6</b>
2.1. Sistema experimental .....	6
2.2. Procedimiento experimental .....	8
2.3. Puesta en marcha del sistema .....	12
2.3.1. Calibrado de los controladores .....	12
2.3.2. Experimentos de adsorción con carbón activo.....	13

### ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

<b>1. <i>Pirólisis</i></b> .....	<b>1</b>
1.1. <i>Pirólisis en lecho fijo</i> .....	1
1.1.1. Rendimiento a productos .....	1
1.1.2. Caracterización del gas .....	1
<b>2. <i>Adsorción</i></b> .....	<b>3</b>
2.1. <i>Adsorción en lecho fijo</i> .....	3
2.2. <i>Adsorción en TGA</i> .....	4

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Máster (TFM), titulado "Estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas", 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 PID2019-107200RB-I00 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. El objetivo general de dicho proyecto es la valorización mediante procesos termoquímicos de residuos como harinas cárnicas procedentes de industria alimentaria y residuos de ganadería intensiva. Como parte de este objetivo general, se estudia la posible aplicación como adsorbentes de materiales sólidos (char) obtenidos mediante pirólisis de estos residuos.

Dentro del nuevo Marco 2030 para el clima y la energía que ha adoptado la Unión Europea (UE) se incluyen metas relacionadas con el uso de energías renovables y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Las metas clave comprenden un 40% de reducción de las emisiones de GEI nacionales de la UE en comparación con los niveles de 1990, un 27% del consumo de energía renovable y al menos un 27% de ahorro de energía en comparación con el escenario habitual [1].

La producción de biogás mediante descomposición microbiológica de materia orgánica biodegradable en condiciones anaerobias es una de las maneras de obtener energía renovable y contribuir a los objetivos mencionados anteriormente [1][2]. El biogás es un gas combustible cuyos principales componentes son metano (CH<sub>4</sub>) en un 50-70 % en volumen, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en un 30-50 % en volumen y otros componentes en menores proporciones (vapor de agua, oxígeno, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno) [2]. El CH<sub>4</sub>, su componente principal, le confiere su característica como combustible para producir calor y electricidad [2]. El uso de residuos (agrícolas, ganaderos, industriales, etc.) en la producción de biogás contribuye a mitigar diversos efectos negativos para el medio ambiente que conlleva su tratamiento y almacenamiento (emisiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, contaminación de suelos y agua, malos olores, etc.). Sin embargo, el uso de biogás como combustible tiene ciertos inconvenientes debidos a su contenido en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Por un lado, su alto contenido en CO<sub>2</sub> disminuye el poder calorífico del biogás y, en consecuencia, tiene menos valor como combustible si no se elimina dicho compuesto. Por otro lado, el H<sub>2</sub>S es un gas tóxico y con un alto poder corrosivo que deteriora las instalaciones, por lo que también es necesario eliminarlo antes de utilizar el biogás [3].

España es el primer productor de porcino y ovino en la UE con 32,8 y 15,4 millones de cabeza de ganado, respectivamente, en 2020. Además, es el segundo país con mayor extensión agrícola, con 23,2 millones de hectáreas de superficie agrícola utilizada en 2016 [4]. Sin embargo, España es uno de los países con menor número de plantas de biogás debido a la falta de viabilidad económica, consecuencia de la flexibilidad limitada para la transformación de residuos con difícil degradación biológica, los altos costes de limpieza del biogás y la falta de alternativas para el tratamiento y gestión del digestato (subproducto líquido de la digestión anaerobia) entre otros aspectos. La integración de una etapa de pirólisis junto al equipo de digestión anaerobia, tal como se puede apreciar en la Figura 1, permitiría valorizar residuos del sector agrario difícilmente biodegradables, como los subproductos animales no destinados al consumo humano (SANDACH), junto al digestato sólido.

Memoria

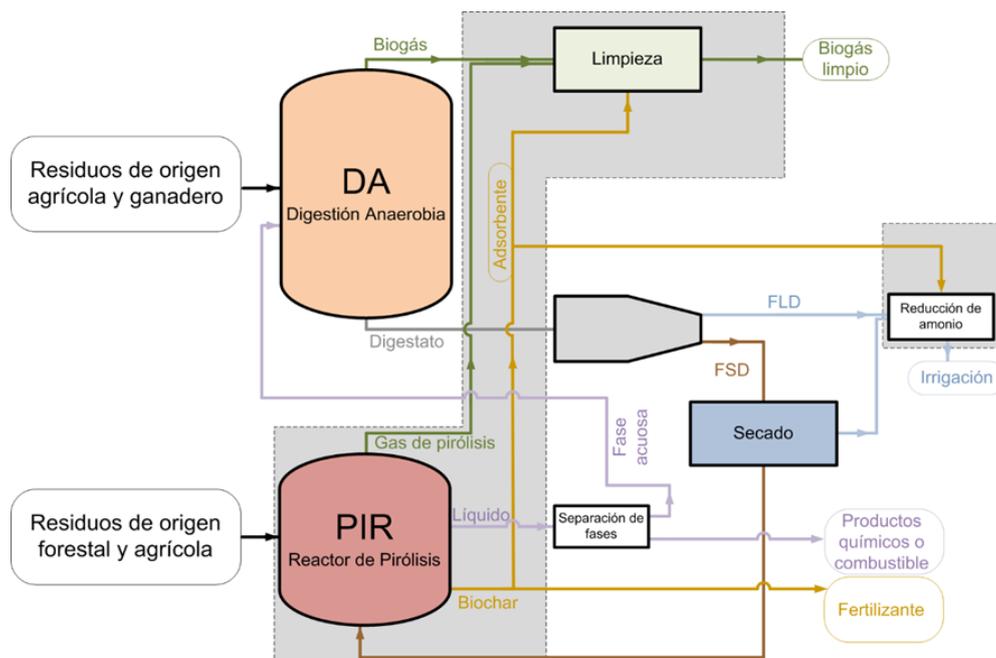


Figura 1. Sistema integrado de valorización de residuos de biomasa producidos en instalaciones ganaderas intensivas o cercanas.

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno a temperaturas de entre 300 y 800 °C [5]. Como productos de este proceso se obtienen un sólido denominado char, un líquido con dos fracciones diferenciadas (orgánica y acuosa) y un gas que podría ser utilizado como combustible.

Por una parte, las aplicaciones más comunes del char son, entre otras, como enmienda orgánica, ya que puede agregar y liberar lentamente nutrientes esenciales al suelo para mejorar las propiedades agrícolas, como descontaminante de suelo y agua, mediante absorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, y como sólido adsorbente de bajo coste en el tratamiento de efluentes gaseosos [6][7][8]. De esta forma, podría utilizarse en la limpieza del biogás producido en la misma planta de digestión anaerobia, reduciendo su contenido de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. La capacidad de adsorción del char y, por lo tanto, la aplicación a la que se destina depende de las propiedades físico-químicas del mismo (superficie específica, distribución de tamaño de poros, grupos funcionales en la superficies, etc.), que a su vez son función del tipo de materia prima, la temperatura de pirólisis y el tiempo de residencia [8]. La interacción entre el H<sub>2</sub>S y las superficies carbonosas todavía no está del todo estudiada, mientras que la adsorción de CO<sub>2</sub> en el char se conoce que está principalmente controlada por fisisorción [8][9][10]. En este tipo de adsorción, el adsorbato se adhiere al adsorbente por interacción débil como las fuerzas de Van der Waals [8]. Sin embargo, dado que el char tiene una superficie heterogénea con diversos grupos funcionales, predecir un mecanismo de reacción adecuado entre estos y el CO<sub>2</sub> resulta complicado [8]. También se ha visto que un aumento del contenido en nitrógeno del char favorece la captura de CO<sub>2</sub>, ya que los grupos nitrogenados pueden fortalecer la interacción con las moléculas de CO<sub>2</sub> [11][12].

Por otra parte, el gas de pirólisis contiene el mismo tipo de contaminantes que el biogás generado en la digestión anaerobia, por lo que ambos gases se pueden someter a la misma etapa de limpieza y utilizarse como combustible. Respecto al producto líquido, en estudios anteriores

### Memoria

se ha demostrado que la fracción acuosa se puede recircular a la digestión anaerobia sin que cause problemas en la generación de biogás o como fertilizante líquido, dependiendo de su composición química, mientras que la fracción orgánica se puede usar, dependiendo de su composición, como combustible o para la producción de productos químicos [13][14][15].

El rendimiento a cada producto depende de la temperatura del proceso, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y el material pirolizado. La pirólisis lenta se asocia con una temperatura baja, velocidad de calentamiento lenta y tiempos de residencia prolongados. El producto principal de este tipo de pirólisis es el char mientras que en la pirólisis rápida es el líquido [8].

Con la integración de esta etapa de pirólisis se podría hacer frente a los desafíos que conlleva la producción de biogás (flexibilidad para la transformación de residuos con baja degradación biológica, acondicionamiento del biogás y valorización del digestato) haciendo posible el proceso de valorización energética de los residuos orgánicos que se generan en zonas de ganadería intensiva, impulsando la economía circular en el sector hacia la generación cero de residuos.

Dos de los residuos mayoritarios que se producen en zonas de ganadería y agricultura intensiva son los subproductos animales no destinados al consumo humano, también llamados harinas cárnicas, y los residuos agrícolas lignocelulósicos.

Las harinas cárnicas se generan principalmente durante el sacrificio de animales para el consumo humano, la elaboración de productos de origen animal y la eliminación de animales muertos o la aplicación de medidas de control de enfermedades [16]. Hasta finales de los años 90 y principios del 2000 muchos de los SANDACH se utilizaban para la alimentación animal. Los que carecían de valor o no podían ser utilizados para otro fin se eliminaban, enterrándose en la propia explotación, o se enviaban a vertederos o se gestionaban en conjunto con los residuos urbanos. Sin embargo, tras una serie de crisis alimentarias surgidas en esos años (encefalopatía espongiforme bovina, dioxinas, fiebre aftosa, etc.), el Parlamento y el Consejo Europeo, tras la recomendación de la Comisión Europea y dentro del marco del Libro Blanco de la Seguridad Alimentaria, aprobaron un reglamento que regula de manera integral la gestión de todos estos materiales en condiciones de máxima seguridad, clasificando los SANDACH en tres categorías, según su riesgo, y estableciendo la forma de transformación y las condiciones para su utilización o eliminación [17]. Así pues, la utilización de harinas cárnicas como alimento para el ganado quedó prohibida en toda la Unión Europea y solamente un pequeño porcentaje de las mismas se sigue utilizando para la alimentación de animales de compañía [14].

En España se produjeron 2.475.000 toneladas de subproductos animales en 2017, de las cuales 830.000 toneladas son harinas cárnicas [18]. Actualmente, está permitido gestionarlas mediante su incineración en cementeras o el depósito en vertedero [14]. En Aragón se trasladan a otras comunidades autónomas 3.100 t/año mientras que 7.900 t/año se depositan en vertederos autorizados [14]. Tal y como recomienda el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) (2016-2022) es necesario reducir la cantidad de residuos en vertederos e incineradoras, ya que conlleva grandes repercusiones medioambientales, y promover una economía circular. En el caso de las incineradoras se generan gases contaminantes como dioxinas, furanos y óxidos de nitrógeno, mientras que en los vertederos se producen emisiones de GEI, lixiviados, malos olores e incluso incendios. Teniendo en cuenta todo lo anterior y conociendo el poder calorífico de las harinas (20 MJ/kg), una buena opción para gestionarlas puede ser su aprovechamiento energético mediante pirólisis o gasificación [14].

### Memoria

Una de las consecuencias más notables y negativas del crecimiento industrial y tecnológico a nivel mundial, derivado del fenómeno intensivo agrícola, es la generación incontrolada de residuos, lo cual ha supuesto un problema importante para el medioambiente [19]. En primer lugar es necesario definir qué tipo de residuos engloban los residuos agrícolas dado que pueden incluir desde los restos vegetales de cosecha, hasta los plásticos agrarios, productos fitosanitarios y restos de la agroindustria [19]. En este trabajo se habla de residuo agrícola haciendo referencia a la fracción no incluida en la cosecha, es decir, todas las partes habitualmente no aprovechables en un sentido comercial, como pueden ser aquellas que no alcanzan los límites de calidad exigidos, y los restos de poda.

Dichos residuos presentan un contenido en agua muy variable, elevado contenido en materia orgánica, fracción mineral variable y relación C/N generalmente alta [19]. La biodegradabilidad de estos depende del contenido relativo en biomoléculas fácilmente asimilables (azúcares solubles y de bajo peso molecular, hemicelulosa y celulosa) y en componentes de lenta degradación (ceras, lignina y otros polifenoles) [19]. Los destinos más habituales son la reincorporación directa al suelo, la alimentación animal, la quema y el abandono. También son utilizados, aunque en menor porcentaje, para la fabricación de compost y de pasta de papel o cartón [20].

En España, se generan unos 27 millones de toneladas anuales de residuos de cultivos agrícolas [21], siendo los más importantes cuantitativamente, tanto a nivel mundial como europeo, aquellos procedentes del cultivo de cereales como el trigo, la cebada, el centeno, la avena, el maíz, el arroz, la soja y el algodón. Sin embargo, en España sobresalen los restos de vid junto con los residuos oleaginosos derivados del olivar. Todos estos residuos tienen un alto contenido en celulosa y un bajo contenido en humedad [19] [22].

En este trabajo se propone estudiar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de las harinas cárnicas y los residuos agrícolas. Las harinas cárnicas están compuestas por carne y hueso así que sus componentes mayoritarios son el colágeno (20%), fosfato de calcio (69% en peso) y agua (9% en peso) [23]. El hueso natural es considerado un híbrido de tejido inorgánico-orgánico compuesto de cristales de hidroxiapatita y nano fibras de colágeno ensamblados en una estructura altamente porosa [23] [24]. Por otro lado, la carne se compone principalmente de agua (75%), proteínas (18%) (entre ellas colágeno [25]), sustancias no proteicas solubles (3,5%) y grasa (3%) [26]. Por ello, los dos componentes mayoritarios elegidos para estudiar su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> junto a la de las harinas cárnicas son hidroxiapatita y el colágeno.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, el objetivo principal del estudio es evaluar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los residuos sólidos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas y los residuos agrícolas, analizando el efecto individual de sus componentes mayoritarios (hidroxiapatita, colágeno y celulosa). Los objetivos específicos del trabajo son:

- Analizar la influencia de la temperatura de pirólisis sobre los rendimientos a productos en la pirólisis de los macrocomponentes y, en el caso de la hidroxiapatita y el colágeno, compararla con los rendimientos observados en la pirólisis de las harinas cárnicas.
- Analizar la influencia de la temperatura de pirólisis sobre las propiedades de los char obtenidos y, en el caso de la hidroxiapatita y el colágeno, compararla con las propiedades del char de las harinas cárnicas.

### Memoria

- Desarrollar los procedimientos experimentales de adsorción en un equipo de adsorción en lecho fijo (espectrómetro de masas) y de análisis del CO<sub>2</sub> y comprobar la reproducibilidad de estos procedimientos usando carbón activo como sólido adsorbente.
- Conocer la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los distintos macrocomponentes en termobalanza y lecho fijo, compararlos y analizar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre dicha capacidad.
- Determinar las isotermas de adsorción para los materiales seleccionados.

## 2. MATERIALES, SISTEMA Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este apartado se presentan los resultados de análisis elemental, inmediato y de densidad de lecho, seguido por una breve descripción de los sistemas experimentales utilizados en el presente TFM. Finalmente, se describen los procedimientos experimentales seguidos para la obtención de los distintos resultados.

### 2.1. Materiales

Tal y como se ha comentado en la introducción, a lo largo de todo el estudio se han utilizado los siguientes materiales: celulosa, hidroxiapatita, colágeno y harinas cárnicas. A continuación, se exponen algunas características de cada uno.

La celulosa utilizada es un producto comercial con CAS 8068-03-9. La hidroxiapatita es también un compuesto comercial, con fórmula Ca<sub>5</sub>OH(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y CAS 1306-06-5, procedente de la empresa ACROS ORGANICS. En el estudio se ha utilizado colágeno hidrolizado producido por Laboratorios Ordesa y comercializado como producto alimenticio. Por último, las harinas cárnicas provienen de la empresa GRASAS MARIANO DÍEZ que se dedica a la transformación de productos cárnicos. En un laboratorio externo a la Universidad de Zaragoza se ha determinado su contenido en proteínas, medido a partir de un análisis de aminoácidos (50 % en peso), su contenido en fibra (4% en peso) y su contenido en grasa (17 % en peso) mediante el método Dumas. Además, para la puesta en marcha del sistema de adsorción en lecho fijo se ha utilizado un carbón activo comercial, con CAS 7440-44-0, que cuenta con una superficie específica superior a 1000 m<sup>2</sup>/g.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en el análisis elemental de los distintos materiales, realizado en un analizador de la marca Leco (TruSpec Micro).

Tabla 1. Análisis elemental de los materiales (base húmeda).

	Celulosa	Hidroxiapatita	Colágeno	Harinas cárnicas
% N	-	-	16,25 ± 0,04	9,83 ± 0,04
% C	39,5 ± 0,4	2,56 ± 0,01	46,87 ± 0,01	45,4 ± 0,6
% H	6,10 ± 0,05	0,6 ± 0,3	6,5 ± 0,2	6,5 ± 0,1
% S	-	-	0,623 ± 0,04	0,77 ± 0,1
% O	54,4 ± 0,4	8 ± 3	28,7 ± 0,2	21,0 ± 0,6

El porcentaje de oxígeno (% O) se ha calculado mediante la Ec.1 mostrada a continuación

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

Memoria

En la Tabla 2 se exponen los resultados del análisis inmediato para los cuatro materiales.

Tabla 2. Análisis inmediato de los materiales.

	Celulosa	Hidroxiapatita	Colágeno	Harinas cárnicas
% volátiles	100,01 ± 0,03	6 ± 3	84,7 ± 0,7	74,4 ± 0,4
% humedad	5,3 ± 0,3	2,67 ± 0,05	6,9 ± 0,3	4,9 ± 0,7
% cenizas	-	89 ± 3	1,1 ± 0,1	16,5 ± 0,2
% carbono fijo	-	-	7,4 ± 0,7	4,2 ± 0,9

Para la determinación de volátiles, humedad y cenizas se han seguido las normas UNE 32-019-84, ISO-181341:2015 Y ASTM D1762-84, respectivamente. Esto se puede ver más en detalle en el ANEXO I. Respecto al porcentaje de carbono fijo, se ha calculado mediante la Ec.2

$$\% \text{ Carbono fijo} = 100 - \% \text{ volátiles} - \% C - \% \text{ humedad} - \% \text{ cenizas} \text{ [Ec.2]}$$

Los resultados se expresan como media ± desviación estándar y todos los porcentajes que se indican en ambos análisis son en peso.

Comparando las harinas cárnicas con sus compuestos mayoritarios, colágeno e hidroxiapatita, la principal diferencia es el contenido en cenizas. Este es mayor en las harinas que en el colágeno debido a la fracción no proteica del residuo. Las harinas cárnicas tienen también menor porcentaje de nitrógeno por la misma razón. Los resultados de las harinas cárnicas tienen mayor similitud con los del colágeno, debido a que en su composición hay mayor porcentaje de dicho compuesto (50% colágeno y 25% hidroxiapatita). Por otro lado, en el caso de la celulosa no hay porcentaje de nitrógeno disponible por estar por debajo del límite de detección del equipo. Cabe comentar también que en el caso de la hidroxiapatita no hay combustión a la temperatura de determinación de las cenizas, el material no se descompone a dicha temperatura. Por ello, a pesar de que en este trabajo el sólido de pirólisis de la hidroxiapatita se denomine char no puede considerarse como tal, ya que no se descompone a las temperaturas estudiadas.

En la Tabla 3 se presentan las relaciones molares N/C, H/C y O/C de los materiales estudiados. La evolución de estas relaciones después de someter el material a pirólisis es útil para evaluar la liberación de los diferentes elementos de la materia prima.

Tabla 3. Relaciones molares N/C, H/C y O/C en base seca.

	Celulosa	Hidroxiapatita	Colágeno	Harinas cárnicas
N/C	-	-	0,30	0,19
H/C	1,85	2,81	1,66	1,72
O/C	1,03	2,34	0,46	0,35

Con estas relaciones molares se puede ver, tal como se ha comentado anteriormente, que la composición de las harinas cárnicas es mucho más similar a la composición del colágeno que a la de la hidroxiapatita.

Se ha determinado también la densidad del lecho de los diferentes materiales. Los resultados se pueden observar en la Tabla 4. Esta densidad es necesaria para saber la cantidad de cada material que hay que introducir al reactor de pirólisis para obtener un volumen de lecho similar en todos los casos. El procedimiento seguido se puede consultar en el ANEXO I.

Memoria

Tabla 4. Densidad de lecho de los materiales.

	Celulosa	Hidroxiapatita	Colágeno	Harinas cárnicas
Densidad (g/mL)	0,31 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,499 ± 0,007

## 2.2. Sistema experimental

### 2.2.1. Pirólisis

Los experimentos de pirólisis se han realizado en un reactor de lecho fijo de acero. Dicho reactor está colocado en el interior de un horno calentado eléctricamente, equipado con un controlador que permite fijar el calentamiento de la muestra a una velocidad de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura final de pirólisis (350 °C, 550 °C o 750 °C). Al reactor se alimenta un caudal de 45 mL(STP)/min de N<sub>2</sub> para asegurar la atmósfera inerte. Los vapores que salen del reactor se condensan en un condensador refrigerado por un baño de etilenglicol y agua a una temperatura de -3 °C aproximadamente. Las concentraciones de los gases no condensables se han medido utilizando un micro cromatógrafo de gases (microGC).

La Figura 2 muestra el esquema del sistema experimental utilizado para realizar los experimentos de pirólisis. En el ANEXO II se puede encontrar una explicación más detallada de cada una de las partes del sistema.

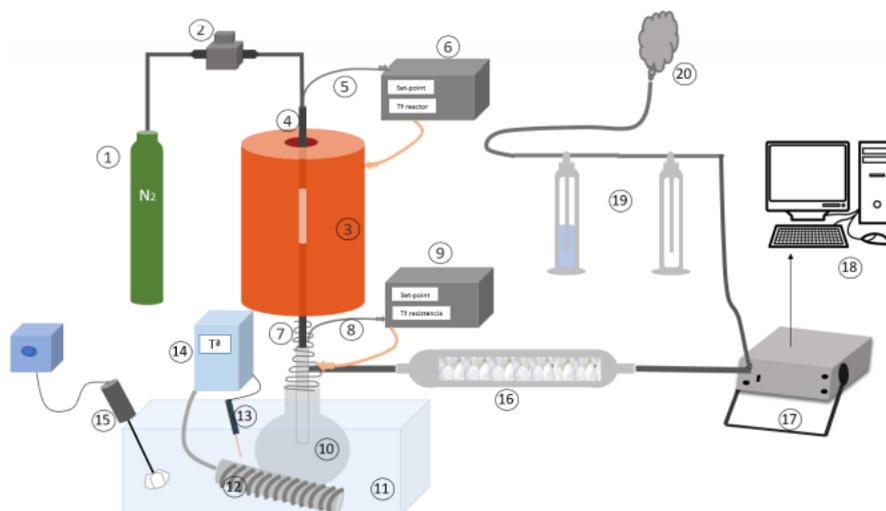


Figura 2. Esquema del sistema experimental de pirólisis.

1. Botella de nitrógeno
2. Medidor de flujo de gas
3. Horno
4. Reactor de lecho fijo
5. Termopar del reactor
6. Controlador de temperatura del horno
7. Resistencia
8. Termopar de la resistencia
9. Controlador de temperatura de la resistencia
10. Condensador de vapores
11. Baño de etilenglicol y agua
12. Serpentín refrigerante (dedo frío)
13. Termopar del baño
14. Controlador de temperatura del baño
15. Agitador mecánico (No utilizado)
16. Filtro de algodón
17. Cromatógrafo de gases
18. Ordenador
19. Borboteadores
20. Salida de gases a campana

## Memoria

También se ha realizado el proceso de pirólisis en una termobalanza Netzsch STA 449 Jupiter®, como la que se muestra en la Figura 3, para estudiar los perfiles de pirólisis de cada material. Las muestras se han molido y tamizado a un tamaño de partícula inferior a 50 µm. La pirólisis en termobalanza consiste en calentar 20 mg, aproximadamente, de cada material estudiado hasta 750 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> (50 mL/min).

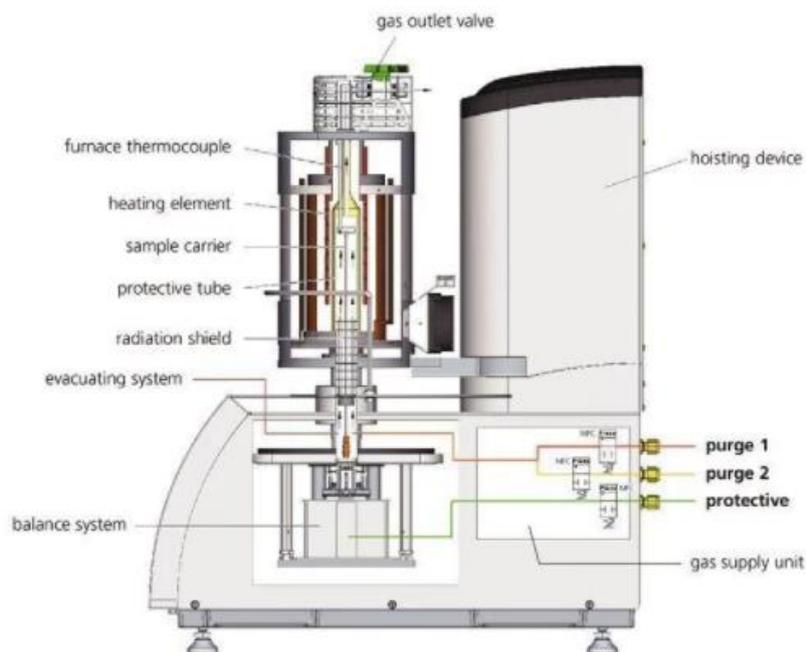
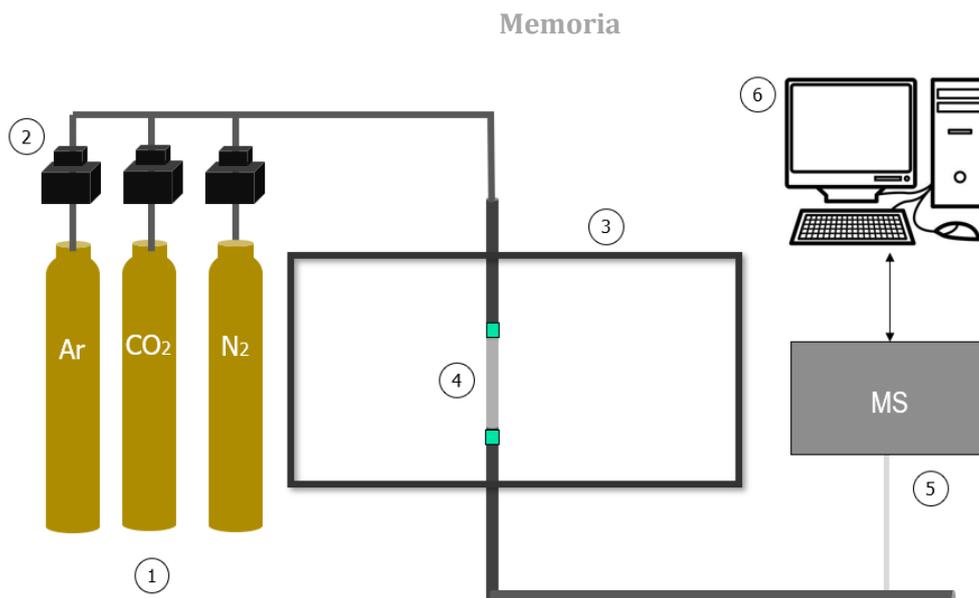


Figura 3. Termobalanza Netzsch STA 449 Jupiter®.

### 2.2.2. Adsorción

Los experimentos de adsorción en lecho fijo se han llevado a cabo en un tubo de cuarzo en cuyo extremo se produce un estrechamiento en forma de U que permite sostener la muestra. Para realizar el experimento se introduce en el tubo una muestra de 1 g, aproximadamente, del sólido adsorbente deseado. Dicha muestra ha sido previamente molida y tamizada a un tamaño de partícula entre 63 µm y 125 µm. Al lecho se alimenta un caudal total de 70 mL/min de gas, resultante de la mezcla de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y Ar en distintas proporciones. Los experimentos de adsorción consisten en dos ciclos de adsorción a 25 °C y dos ciclos de desorción a 150 °C, para lo que el reactor se coloca en el interior de un horno que calienta una velocidad constante para todos los ciclos de desorción. La variación de la concentración de los gases se mide mediante un espectrómetro de masas.

En la Figura 4 se muestra el sistema experimental de lecho fijo con espectrómetro de masas utilizado en la adsorción de CO<sub>2</sub>. En el ANEXO II se puede encontrar una explicación más detallada de cada una de las partes del sistema.



**Figura 4. Esquema del sistema experimental utilizado para la adsorción en lecho fijo.**

- |                                     |                           |
|-------------------------------------|---------------------------|
| 1. Botellas de los gases utilizados | 4. Reactor de lecho fijo  |
| 2. Controladores de flujo de gas    | 5. Espectrómetro de masas |
| 3. Horno                            | 6. Ordenador              |

La adsorción se ha llevado a cabo también mediante termogravimetría (TGA) en una termobalanza Netzsch STA 449 Jupiter®, mostrada anteriormente en la Figura 3. En este equipo la adsorción se evalúa en forma de pérdida o ganancia de peso del material. Para los experimentos se ha utilizado una pequeña cantidad de sólido adsorbente (50-100 mg) de tamaño de partícula menor de 63  $\mu\text{m}$ . En este caso, la adsorción se ha realizado a 25 °C y la desorción a 150 °C. Ambos procesos (enfriamiento y calentamiento) están controlados y se han efectuado a una velocidad de 10 °C/min.

## 2.3. Procedimientos experimentales

En este apartado se explican los procedimientos seguidos en la pirólisis en reactor de lecho fijo y la adsorción de CO<sub>2</sub> tanto en lecho fijo como en termobalanza (TGA). Los procedimientos experimentales se encuentran descritos con mayor detalle en el ANEXO II.

### 2.3.1. Experimentos de pirólisis en lecho fijo

Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura de pirólisis en la capacidad de adsorción del char obtenido a partir de los distintos materiales, se han realizado experimentos a tres temperaturas diferentes: 350 °C, 550 °C y 750 °C. De cada material se han llevado a cabo un mínimo de dos experimentos a cada temperatura, para poder evaluar con las réplicas la repetitividad del sistema.

En primer lugar, se pesan las partes del equipo nombradas en el apartado anterior (reactor, condensador, filtro de gases y termopar). A continuación se introduce la cantidad del material que se quiere pirolizar al reactor y se conectan los equipos para que el sistema quede tal como está descrito en la Figura 2. Seguidamente se coloca lana de vidrio en las zonas de entrada y salida del horno para reducir las pérdidas de calor. Se abre el gas (N<sub>2</sub>) y, después de comprobar si hay fugas en el sistema y si el cromatógrafo está limpio, se introduce la

### Memoria

temperatura deseada en los controladores de la resistencia y el horno. Una vez alcanzada la temperatura final de pirólisis, se mantiene durante una hora. Por último, una vez el sistema se ha enfriado, se pesan las diferentes partes del mismo.

Una vez recogido el char de cada experimento, se realizan una serie de análisis para analizar las propiedades texturales y los grupos funcionales en la superficie de cada uno y se comparan en función de la temperatura de pirólisis. A lo largo del experimento se analiza también la composición del gas de pirólisis.

#### 2.3.2. Experimentos de adsorción en lecho fijo

Antes de realizar los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> con los char obtenidos en la pirólisis de los distintos materiales, se ha efectuado la puesta en marcha del sistema experimental. Se han llevado a cabo distintos experimentos con carbón activo, sólido adsorbente con gran capacidad de adsorción, para comprobar la reproducibilidad del sistema y determinar el procedimiento a seguir en el análisis de datos. Se han calibrado también los controladores de flujo que van a determinar la cantidad de cada gas que entra al sistema. Este procedimiento se puede ver con más detalle en el ANEXO II.

En primer lugar, se tamizan los char obtenidos en pirólisis para tener un tamaño de partícula entre 63 y 125 µm. El material que se va a utilizar en la adsorción debe meterse a la estufa a 105 °C con anterioridad a la realización del experimento para eliminar la humedad. Una vez seco, se introduce aproximadamente 1 g de muestra, de forma que queda dispuesta entre do pequeñas cantidades de lana de vidrio.

Tras comprobar con ayuda de un burbujímetro que los controladores de flujo suministran el caudal requerido, se procede a comenzar el experimento de adsorción. Para asegurarnos de que el material no tiene CO<sub>2</sub> adsorbido se realiza un primer ciclo de desgasificación con N<sub>2</sub> a 150°C, hasta que en la pantalla de resultados del espectrómetro de masas se ve que la cantidad de CO<sub>2</sub> presente es mínima. Tras esta comprobación se empieza con la primera concentración de CO<sub>2</sub> de la isoterma (0,5%). Primero se realiza una adsorción a 25°C hasta que se observa la curva de ruptura, seguida de un ciclo de desorción a 150 °C sin dejar de pasar CO<sub>2</sub>. Una vez que el lecho está desorbido, se baja la temperatura del horno a 25 °C y se realiza un ciclo de adsorción, seguido de un último ciclo de desorción a 150 °C. Para finalizar se deja pasar N<sub>2</sub> por el lecho a 150 °C. Así se verifica que el CO<sub>2</sub> está completamente desorbido y el material preparado para la adsorción a la siguiente concentración. Cada ciclo de adsorción y desorción dura aproximadamente 15 minutos. Para realizar la isoterma se trabaja con las siguientes concentraciones: 0,5, 5, 10, 15, 25, 40 y 80 % de CO<sub>2</sub>.

En la puesta en marcha del sistema se ha analizado la reproducibilidad de los ciclos de adsorción y desorción y se ha comprobado que los picos de desorción son más reproducibles que los de adsorción, tal y como puede observarse en la Figura 12 del ANEXO II. Esto es debido, en parte, a que el calentamiento durante la etapa de desorción está controlado por el horno mientras que el enfriamiento no, por lo que en algún experimento puede ser más rápido o brusco que en otros y que eso provoque variabilidad en los resultados. Dado que se ha comprobado que la adsorción es reversible, en este trabajo se va a analizar la adsorción de CO<sub>2</sub> en los char mediante los picos de desorción. Como se ha comentado anteriormente, en cada experimento se realizan, dentro de una misma concentración, dos ciclos de adsorción y dos ciclos de desorción. Por este motivo, no ha sido necesario realizar una réplica de toda la isoterma y la reproducibilidad del sistema se evalúa con los dos ciclos de desorción.

### 2.3.3. Experimentos de adsorción en termobalanza

En este tipo de experimento la cantidad desorbida se mide con la disminución de peso del char mientras que un aumento de peso indica que está adsorbiendo CO<sub>2</sub>. Como se ha mencionado en el apartado anterior, el peso de la muestra utilizada para la adsorción en termobalanza es menor (50-100 mg) que la utilizada en lecho fijo y tiene un tamaño de partícula inferior a 63  $\mu\text{m}$ . Además, los ciclos de adsorción y desorción se mantienen durante más tiempo y se controlan tanto la etapa de calentamiento como la de enfriamiento. De igual manera que en los experimentos de adsorción en lecho fijo, el ciclo de adsorción se ha realizado a 25 °C y el de desorción a 150 °C.

El procedimiento consiste, en primer lugar, en realizar una desgasificación del material, aumentando la temperatura a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min mientras se hace pasar una corriente de N<sub>2</sub>, con la finalidad de eliminar los gases que puede retener el material en sus poros. Tras una hora y media se enfría hasta 25 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> con la misma velocidad de enfriamiento. Seguidamente se comienza el ciclo de adsorción y se introduce una corriente de CO<sub>2</sub> junto a la de N<sub>2</sub>. En este periodo de tiempo, se modifican los caudales para dar distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> y obtener así la isoterma de adsorción. Cuando se alcanza el equilibrio a la máxima concentración, se vuelve a aumentar la temperatura hasta llegar a los 170 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> para desorber el char. Tal como se puede ver en la Figura 5, se realizan cuatro ciclos de adsorción y, en cada uno, se experimentan cuatro concentraciones distintas de CO<sub>2</sub>, a excepción del último ciclo que son tres. Así, las concentraciones que se estudian en la termobalanza para realizar la isoterma son 2, 3, 4, 5, 7, 8 (2 réplicas), 17, 25, 33, 50, 67 y 83 % (3 réplicas) de CO<sub>2</sub>.

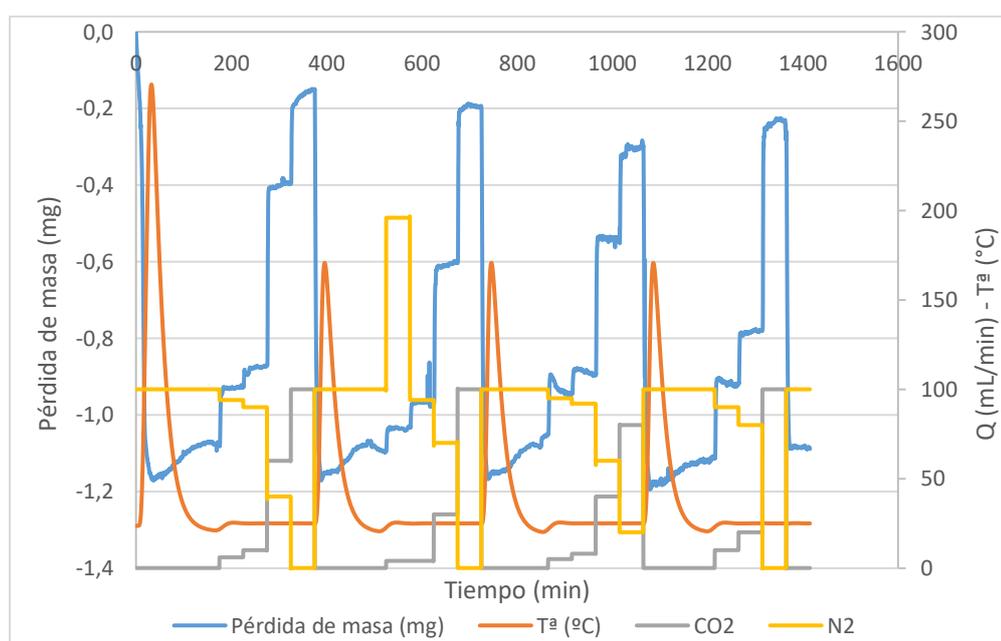


Figura 5. Ciclos de adsorción y desorción en termobalanza.

### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se van a exponer y comentar, en primer lugar, los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis, tanto en lecho fijo como en termobalanza, de todos los materiales estudiados. En los sólidos resultantes de este proceso llevado a cabo en lecho fijo, denominados char, se han analizado las propiedades texturales y los grupos funcionales presentes en su superficie. También se van a mostrar los resultados de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de dichos sólidos y las isothermas obtenidas para cada material a cada temperatura. Además, puesto que la adsorción también se ha llevado a cabo en dos equipos diferentes, se van a interpretar y comparar los resultados obtenidos con ambos.

#### 3.1. Resultados de pirólisis en lecho fijo

##### 3.1.1. Rendimiento a productos

Uno de los objetivos de este trabajo es analizar la influencia de la temperatura de pirólisis sobre el rendimiento a las distintas fracciones de productos (sólido, líquido y gas). Para comprobar los efectos estadísticamente significativos de la temperatura y las diferencias entre los distintos materiales se realiza un análisis de varianza unifactorial con un nivel de confianza de 95 %.

En la Figura 6 se muestran los rendimientos a las distintas fracciones de productos obtenidos con cada material estudiado a las tres temperaturas de pirólisis (350, 550 y 750 °C). En todos los experimentos llevados a cabo, el cierre de balance de masa es superior al 90 %. Los resultados se expresan como la media ± intervalo LSD (Least Significance Difference), excepto en el caso de las harinas cárnicas pirolizadas a 550 °C que se expresa como media ± intervalo de confianza al 95 %. Esto sucede porque el conjunto de datos obtenidos en la pirólisis a 550 °C de harinas cárnicas no cumplía los requisitos para realizar un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) y, por lo tanto, no se puede calcular el intervalo LSD. Dicho cálculo se realiza con la desviación estándar agrupada, según se muestra en la Ec. 3.

$$\text{Intervalo LSD} = \frac{t*s}{\sqrt{n}} \text{ [Ec.3]}$$

Siendo *t* el estadístico que sigue una distribución *t*-Student con los grados de libertad de error del ANOVA, *s* la desviación estándar agrupada obtenida en el ANOVA y *n* el número de experimentos.

Los valores numéricos de los rendimientos de pirólisis mostrados en la Figura 6 se encuentran en la Tabla 1 ANEXO III.

Memoria

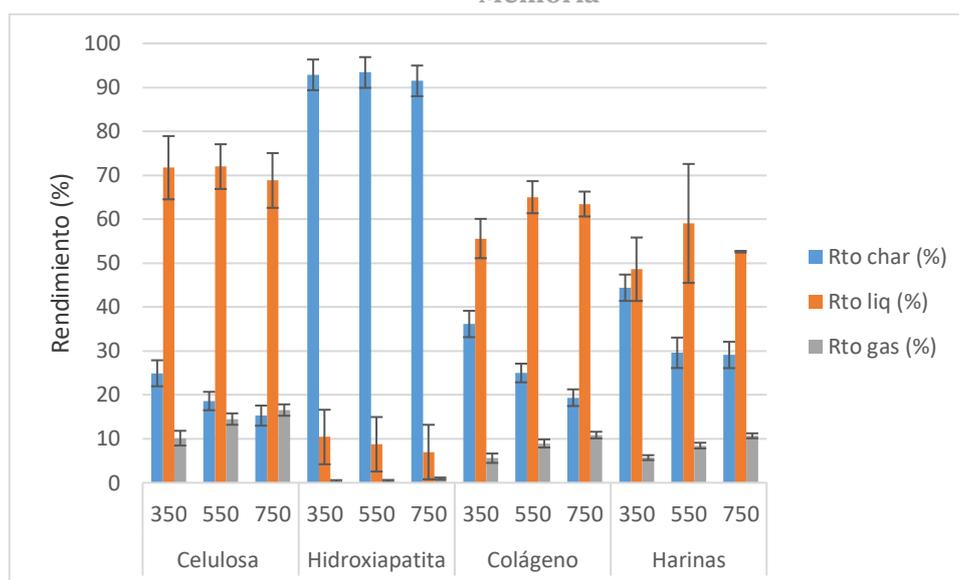


Figura 6. Rendimientos a las distintas fracciones de productos de pirólisis en lecho fijo.

Como se puede observar en la Figura 6, en todos los materiales estudiados el rendimiento a char disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis. Además, esta disminución es superior de 350 °C a 550 °C que de 550 °C a 750 °C, excepto en el caso de la hidroxiapatita. Por el contrario, el rendimiento a gas aumenta al aumentar la temperatura siendo también más significativo el aumento de 350 °C a 550 °C que de 550 °C a 750 °C, a excepción de la hidroxiapatita. Esto se debe a que los materiales se descomponen principalmente a temperaturas inferiores a 550 °C, aspecto que se comprueba posteriormente con la pirólisis en termobalanza, como puede observarse en la Figura 11. Respecto a la fracción líquida, se observa un máximo rendimiento a 550 °C, con la excepción de la hidroxiapatita que presenta un comportamiento particular y que, además, tan apenas genera líquidos. En materiales como el colágeno y las harinas este máximo es más notable que en celulosa. También se observa que la diferencia entre 350 °C y 550 °C es superior a la existente entre 550 °C y 750 °C. Esto ocurre debido a que a temperaturas superiores a 550 °C se producen reacciones de craqueo en la fase gaseosa que conducen más a una mayor degradación de los gases condensables, que los hace más ligeros y no condensables, que a la producción de gases por descomposición del sólido [27]. Por ello, cuando la pirólisis se realiza a 750 °C se observan menores rendimientos a char y líquido y mayor rendimiento a gas.

En la pirólisis de celulosa se obtiene el rendimiento máximo a char ( $25 \pm 2$  %) a 350 °C mientras que el máximo rendimiento a gas ( $17 \pm 1$  %) se obtiene a 750 °C. Respecto al rendimiento a líquido, no se puede asegurar que la temperatura afecte significativamente puesto que los intervalos obtenidos a las distintas temperaturas se solapan.

Destacan los rendimientos a las distintas fracciones obtenidos con hidroxiapatita respecto al resto de materiales debido a que este material no llega a descomponerse a las temperaturas de trabajo. Por ello no se producen prácticamente gases ni líquido. El sólido de pirólisis de este material se va a denominar char por la uniformidad en la expresión a lo largo del trabajo, pero no se puede considerar como tal al no disponer de materia orgánica en su composición y no ser producto de la descomposición térmica. Los rendimientos a char y líquido no se ven afectados significativamente por la temperatura, mientras que el rendimiento a gas experimenta un máximo de  $0,9 \pm 0,2$  % a 750 °C.

### Memoria

Respecto al colágeno, se puede decir que el rendimiento a char disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis, obteniéndose un máximo de  $36 \pm 3 \%$  a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el caso del rendimiento a líquido sucede lo contrario, ya que aumenta con la temperatura de pirólisis y el máximo obtenido a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $10,9 \pm 0,8 \%$ . El rendimiento a líquido es máximo a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero este intervalo se solapa con el obtenido a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que el efecto de la temperatura no se puede considerar significativo.

En la pirólisis de harinas cárnicas se encuentra el máximo rendimiento a char,  $44 \pm 3 \%$ , a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en el rendimiento a líquido no se puede decir que la temperatura afecte significativamente. Por último, en el rendimiento a gas sí que se aprecia un cambio significativo con la temperatura, conforme esta aumenta lo hace también el rendimiento, siendo el máximo  $10,7 \pm 0,6 \%$ .

Por otro lado, comparando diferentes materiales se puede ver que el rendimiento a char de la celulosa es mucho menor que el obtenido con colágeno o harinas cárnicas. Esto es debido a que el porcentaje de cenizas que tienen estos dos últimos materiales es mayor que el presente en la celulosa. Cuanto más contenido en cenizas, mayor rendimiento a char ya que las cenizas no se volatilizan. Por lo tanto, si se mezclaran residuos ricos en celulosa y proteínas la celulosa debería favorecer el rendimiento a líquido y gases puesto que son superiores a los obtenidos con colágeno, mientras que las proteínas (colágeno) favorecerían el rendimiento a char.

Si se supone un comportamiento aditivo de los distintos componentes de los residuos, teniendo en cuenta que la composición de las harinas es  $50 \%$  colágeno y  $25 \%$  hidroxapatita, deberían tener un rendimiento a gas y líquido menor que el colágeno y un rendimiento a char mayor. Según los resultados mostrados esto se cumple, pero la diferencia entre el rendimiento a gas de colágeno y harinas cárnicas es mínima por lo que es posible que pueda existir alguna sinergia.

#### 3.1.2. Caracterización del gas de pirólisis

El cromatógrafo presente en el sistema experimental permite obtener información acerca del producto gaseoso de la pirólisis. Tal y como se ha explicado en el ANEXO II, se puede calcular la cantidad (mg) de cada gas producido durante el experimento y, por lo tanto, el rendimiento individual a cada gas respecto a la cantidad de material introducida al reactor. En la Figura 7 se representan dichos rendimientos (mg gas/mg material alimentado) para cada material pirolizado a las tres temperaturas. Como se puede comprobar, los principales compuestos gaseosos que se generan son CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Además, hay que destacar que en la pirólisis de harinas cárnicas se genera una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>S. Los valores numéricos correspondientes se pueden ver en la Tabla 6 del ANEXO III.

Memoria

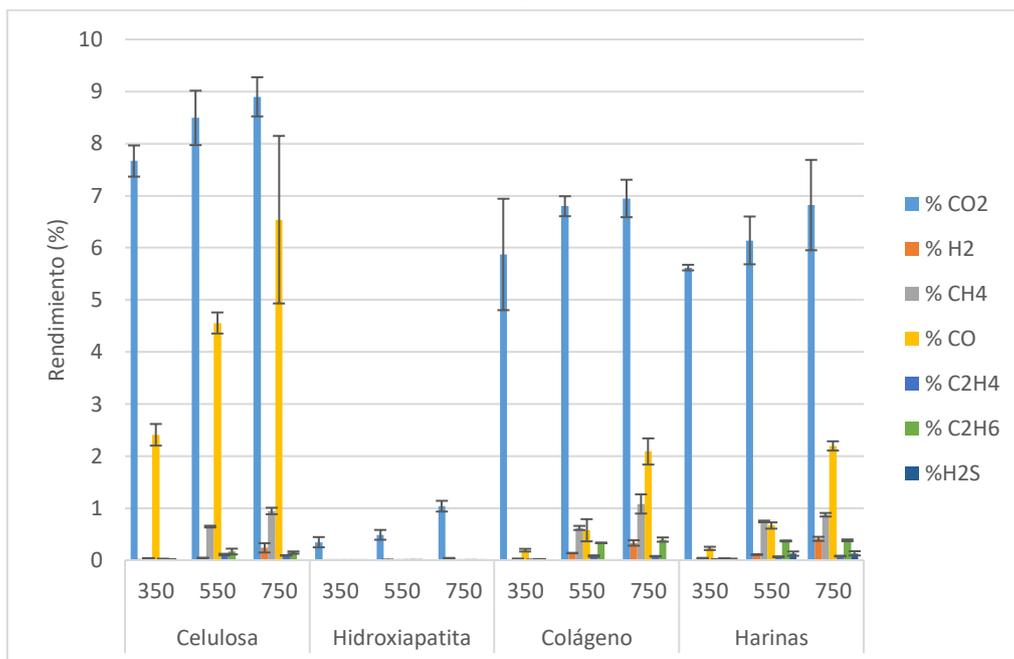


Figura 7. Rendimiento de cada gas respecto a la cantidad de material alimentado al reactor.

Para poder observar mejor la evolución que siguen los gases mayoritarios producidos en la pirólisis de cada material, en la Figura 8 se representa el caudal (mL/min) en condiciones estándar de los gases obtenidos y la rampa de temperatura frente al tiempo durante la pirólisis a 750 °C. Para las temperaturas de 350 y 550 °C se observan comportamientos similares.

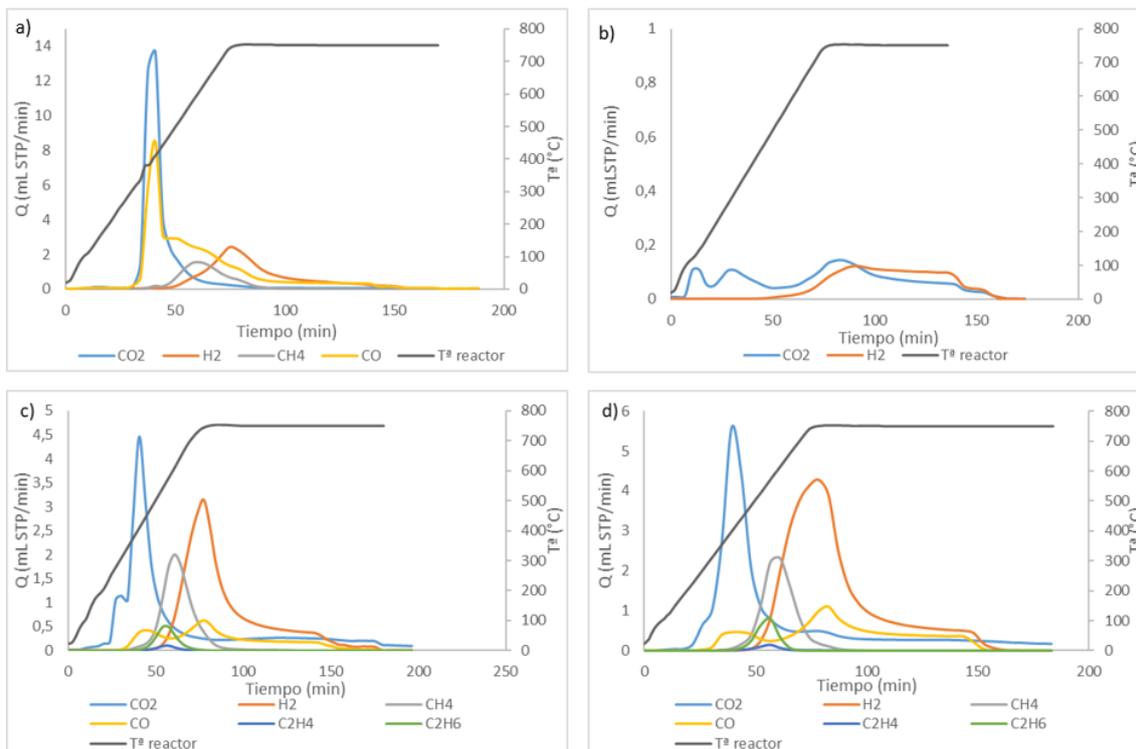


Figura 8. Evolución de los gases mayoritarios obtenidos en la pirólisis a 750 °C de a) celulosa, b) hidroxiapatita, c) colágeno y d) harinas cárnicas.

### Memoria

Como se puede ver, tanto en la pirólisis de celulosa como en la de colágeno y harinas, se empiezan a generar gases a una temperatura superior a 200 °C. Los resultados con hidroxiapatita son completamente diferentes al resto ya que su descomposición ocurriría en torno a 1650 °C [28] y, por lo tanto, a las temperaturas con las que se trabaja no experimenta prácticamente cambios. En la representación se observa la presencia de unas cantidades ínfimas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en el gas de pirólisis desde el principio del experimento. En el análisis elemental de la materia prima se determina que contiene un pequeño porcentaje de C. Esto puede ser debido a que para la producción por vía seca de hidroxiapatita los reactivos utilizados son CaCO<sub>3</sub> y CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [29]. El material podría tener alguna impureza que al descomponerse térmicamente genere el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> observados.

Respecto al colágeno y harinas cárnicas, se puede ver que la evolución de los gases es bastante similar. Se observa que el momento del comienzo de la reducción del caudal de CO<sub>2</sub> coincide con el aumento de los caudales de CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>. Esto se debe a que el CO<sub>2</sub> se genera a partir de grupos carboxilos liberados durante la pirólisis a temperaturas relativamente bajas mientras que las reacciones secundarias de craqueo de los volátiles se dan a temperaturas más altas y producen principalmente CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> en lugar de CO<sub>2</sub> [27].

Por el contrario, en el caso de la celulosa, se observa que CO<sub>2</sub> y CO aparecen a la vez, siendo el pico máximo a una temperatura en torno a 400 °C. Como se puede comprobar en las Figura 7 y Figura 8, la cantidad de CO generada en la celulosa es superior a la producida con el resto de materiales. Esto se debe a que la celulosa contiene abundantes grupos -HCOH, cuya disociación tiene una mayor probabilidad de producir CO que otros gases [30].

En todos los experimentos se observa que el H<sub>2</sub> es el último compuesto en aparecer y alcanza su máximo a 750 °C, lo cual se atribuye a la separación del H<sub>2</sub> de los anillos aromáticos [31]. Como se ha visto anteriormente, a 750 °C la producción de gases es mayor que a 350 °C y 550 °C mientras que la producción de char y líquido disminuyen. Esto unido a la producción máxima de H<sub>2</sub> a 750 °C podría indicar que cuando la pirólisis alcanza dicha temperatura pasa a la etapa de gasificación [30].

Respecto a la pirólisis del colágeno, cabe destacar que cuando la temperatura alcanza 250 °C el material experimenta una etapa termoplástica, es decir, se funde provocando una aglomeración en el char. Al fundirse el material se genera un tapón dentro del reactor, con lo cual los gases no pueden salir. Por este motivo, en la evolución de CO<sub>2</sub> se observa cierto escalón al principio. Cuando la presión dentro del reactor es suficiente como para romper esa etapa termoplástica, suele ocurrir a los 3 minutos de formarse el tapón, los gases acumulados salen y se produce el pico máximo de CO<sub>2</sub>.

Por último, según se ha visto en la bibliografía de manera posterior a realizar los experimentos, además de los gases detectados en la pirólisis de colágeno deberían haberse encontrado también gases nitrogenados [32][33]. Entre 250 °C y 330 °C debería detectarse NH<sub>3</sub> como consecuencia de la desaminización del colágeno [32]. Por encima de 300 °C debería encontrarse HNCO y por encima de 250 °C un pico de C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N con un máximo a 355 °C [32]. Este último compuesto se denomina pirrol y se origina a partir de la prolina, que es el segundo aminoácido más abundante en el colágeno después de la glicina. Alrededor de 370 °C aparecería HCN, que experimentaría un máximo entre 420 °C y 580 °C [32]. Dado que las harinas cárnicas contienen un 50 % de colágeno, en la evolución de los gases de pirólisis debería observarse un comportamiento similar al del colágeno.

### Memoria

Por otro lado, se ha calculado el poder calorífico inferior (PCI) de los gases de pirólisis de los experimentos a las tres temperaturas. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos, en forma de promedio ± desviación estándar.

**Tabla 5. Poder calorífico inferior de los gases de pirólisis producidos a cada una de las temperaturas de estudio.**

	PCI (kJ/g gas)			
	Celulosa	Hidroxiapatita	Colágeno	Harinas cárnicas
<b>350 °C</b>	2,8 ± 0,2	0,1	0,73 ± 0,02	1,07 ± 0,02
<b>550 °C</b>	6,8 ± 0,2	1,6 ± 0,5	8,5 ± 0,4	9,6 ± 0,4
<b>750 °C</b>	9,0 ± 0,7	3,9 ± 0,5	12 ± 1	13 ± 1

El poder calorífico de la mezcla de gases se ha calculado multiplicando el porcentaje en peso de cada gas producido a cada temperatura, en base libre de N<sub>2</sub>, por su correspondiente poder calorífico expresado en kJ/kg.

Como se puede observar en la Tabla 5, el PCI aumenta conforme aumenta la temperatura de pirólisis independiente del material pirolizado. Esto se debe a que con el aumento de temperatura el CO<sub>2</sub> disminuye y aumenta la producción de gases combustibles (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Los resultados obtenidos para colágeno y harinas cárnicas son similares mientras que los de celulosa e hidroxiapatita son inferiores a estos. En el caso de la hidroxiapatita el PCI es bajo debido a que no entra en fase de descomposición y la poca cantidad de gas que se genera es CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Respecto a la celulosa, se puede comprobar que a 350 °C su PCI es superior al resto, esto se debe a que se produce más CO que con el resto de materiales a la misma temperatura.

Conociendo el rendimiento a gas de la pirólisis de cada material y el PCI de los gases producidos, se realiza un balance para conocer los kJ presentes en el gas por cada g de material introducido, según la Ec.4.

$$\text{Balance} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{g materia prima}} \right) = R_{\text{to gas}} \left( \frac{\text{g gas}}{\text{g materia prima}} \right) * \text{PCI} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{g gas}} \right) \quad [\text{Ec.4}]$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6. Con todo esto, se puede decir que realizando la pirólisis a 750 °C se incrementaría en gran medida el balance energético del proceso si los gases se utilizan en el mismo.

**Tabla 6. Balance energético del gas de pirólisis de los distintos materiales producido a 350 °C, 550 °C y 750 °C.**

	Balance energético (kJ/g materia prima)			
	Celulosa	Hidroxiapatita	Colágeno	Harinas cárnicas
<b>350 °C</b>	28 ± 2	0,04 ± 0,20	4 ± 1	6,1 ± 0,6
<b>550 °C</b>	102 ± 1	0,6 ± 0,2	77 ± 1	81,6 ± 0,8
<b>750 °C</b>	153 ± 1	3,5 ± 0,2	131 ± 1	139 ± 1

### 3.1.3. Caracterización del sólido de pirólisis

- Análisis elemental

En primer lugar, se realiza un análisis elemental a los char obtenidos para compararlos con los materiales originales y ver el efecto de la pirólisis a las distintas temperaturas. Los

Memoria

resultados del análisis elemental (% masa) de todos los materiales estudiados y las relaciones molares N/C y H/C se pueden ver en la Tabla 7.

Tabla 7. Comparación del análisis elemental del material original y los char correspondientes.

Material original	% N	% C	% H	N/C	H/C
<b>Celulosa</b>	-	39,5 ± 0,4	6,10 ± 0,05	-	1,9
<b>Hidroxiapatita</b>	-	2,56 ± 0,01	0,6 ± 0,3	-	2,8
<b>Colágeno</b>	16,25 ± 0,04	46,87 ± 0,01	6,5 ± 0,2	0,3	1,7
<b>Harinas</b>	9,83 ± 0,04	45,4 ± 0,6	6,5 ± 0,1	0,2	1,7
350 °C					
<b>Celulosa</b>	-	72,9 ± 0,8	3,3 ± 0,2	-	0,5
<b>Hidroxiapatita</b>	-	2,41 ± 0,02	0,6 ± 0,2	-	3,0
<b>Colágeno</b>	13,5 ± 0,2	54,0 ± 0,6	4,30 ± 0,06	0,2	1,0
<b>Harinas</b>	7,1 ± 0,4	36,4 ± 0,7	2,93 ± 0,07	0,2	1,0
550 °C					
<b>Celulosa</b>	-	91 ± 1	2,5 ± 0,4	-	0,3
<b>Hidroxiapatita</b>	-	2,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	-	1,7
<b>Colágeno</b>	13,3 ± 0,3	62,8 ± 0,2	2,41 ± 0,09	0,2	0,5
<b>Harinas</b>	5,6 ± 0,2	32,50 ± 0,01	0,99 ± 0,07	0,1	0,4
750 °C					
<b>Celulosa</b>	-	96 ± 1	1,04 ± 0,06	-	0,1
<b>Hidroxiapatita</b>	-	2,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	-	2,0
<b>Colágeno</b>	10,5 ± 0,1	62,34 ± 0,02	0,9 ± 0,2	0,1	0,2
<b>Harinas</b>	4,6 ± 0,3	32,7 ± 0,1	0,059 ± 0,002	0,1	0,02

Según se muestra en la Tabla 7 el carbono es el componente mayoritario de todos los materiales, mientras que el minoritario para la celulosa y la hidroxiapatita es nitrógeno (el porcentaje está por debajo del límite de detección del equipo) y para el colágeno y las harinas cárnicas es el hidrógeno.

En el caso de la celulosa, el contenido en carbono aumenta con la temperatura de pirólisis mientras que el contenido en hidrógeno disminuye. El aumento del contenido en carbono en el material se debe al creciente grado de carbonización mientras que la disminución de H se puede atribuir a la ruptura de los enlaces más débiles del char con el incremento de temperatura [34].

Respecto a la hidroxiapatita, se observa que su contenido en carbono apenas varía puesto que no se descompone y el porcentaje de hidrógeno disminuye a partir de la pirólisis a 350 °C, debido probablemente a la pérdida de humedad.

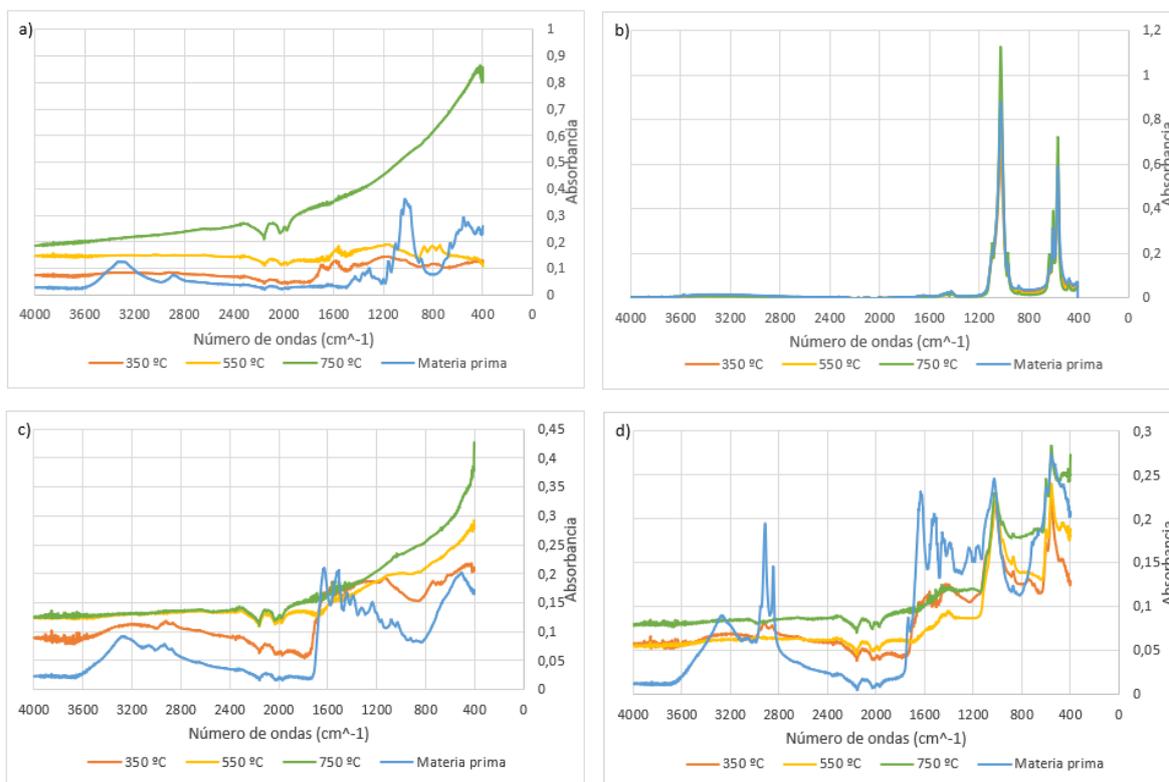
El colágeno experimenta una disminución del contenido en nitrógeno e hidrógeno con el aumento de temperatura. La pérdida de nitrógeno con la temperatura indicaría que está presente en uniones fáciles de romper y que se elimina como parte de los volátiles [35]. Sin embargo, el contenido en carbono aumenta hasta el char producido a 550 °C y después se estabiliza. La relación N/C y H/C del colágeno disminuyen conforme aumenta la temperatura de pirólisis, pero el cambio que experimenta la primera de estas es muy leve.

### Memoria

Respecto a las harinas cárnicas, los porcentajes de nitrógeno, hidrógeno y carbono disminuyen con el aumento de temperatura de pirólisis. Aunque el último de estos componentes disminuye hasta 550 °C, ya que a 750 °C el contenido es ligeramente superior. Estas pérdidas se pueden atribuir a la volatilización y separación de los enlaces más débiles como -CH<sub>3</sub>, -OH y -NH [31].

- Análisis FTIR

Con el objetivo de conocer los grupos funcionales en la superficie de los materiales se realiza un análisis FTIR tanto a las materias primas como a los char obtenidos. Los resultados obtenidos para todos los materiales y sus char se muestran en la Figura 9.



**Figura 9. Comparación de análisis FTIR de las materias primas y sus char, a) celulosa b) hidroxiapatita c) colágeno y d) harinas cárnicas.**

En primer lugar, se procede a comentar el espectro FTIR de la celulosa. En el rango de 1000 cm<sup>-1</sup> a 1100 cm<sup>-1</sup> se observa una banda correspondiente al estiramiento del enlace C-O asociado al enlace glucosídico, grupos hidroxilo o éter alifático [36]. A 1300 cm<sup>-1</sup> se aprecia una banda que pertenece al estiramiento del enlace C-O de éteres cíclicos [36]. También se percibe un pico en 2860 cm<sup>-1</sup> asociado al estiramiento del enlace C-H [36] y un pico a 3300 cm<sup>-1</sup> atribuido al enlace O-H que se asocia a los ácidos, alcoholes o agua residual [30]. Se observa que la intensidad de absorción de dicho grupo hidroxilo disminuye significativamente en la pirólisis a 350 °C, debido probablemente a reacciones de deshidratación o craqueo [30]. Prestando atención al espectro de los char obtenidos a 350 y 550 °C se observa que en torno a 1600 cm<sup>-1</sup> se observa un pico asociado al enlace C=C, perteneciente a la estructura aromática y olefinas conjugadas, y alrededor de 1700 cm<sup>-1</sup> aparece otra banda correspondiente al estiramiento del enlace C=O [36]. En estos char también se puede apreciar una banda alrededor de 780 cm<sup>-1</sup>

### Memoria

relacionada con la vibración distorsionada del anillo aromático [30]. La intensidad de absorbancia de las bandas en la región de 900-1500 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace glucosídico y la unidad de glucosa, así como las pertenecientes al grupo hidroxilo, disminuyeron gradualmente a medida que aumentaba la temperatura hasta desaparecer prácticamente en el espectro del char a 750 °C. Esto indica la descomposición de la celulosa y significa que el char a 750 °C está libre de grupos funcionales orgánicos [36]. Sin embargo, la intensidad de las bandas de 700 a 900 cm<sup>-1</sup> y de 1500 a 1700 cm<sup>-1</sup> aumentó con la temperatura hasta 550 °C y desapareció casi por completo a 750 °C, lo que puede indicar que los carbonilos, aromáticos y olefinas conjugadas se forman a expensas del enlace glucosídico [36].

Por otro lado, en el análisis FTIR de hidroxiapatita se observa que tanto el espectro del material de partida como el de los char obtenidos a las tres temperaturas son idénticos. Esto quiere decir que el char no sufre cambios durante la pirólisis, debido a que se trabaja con temperaturas inferiores a la de su descomposición como ya se ha comentado en apartados anteriores. En primer lugar, se aprecia en torno a 560 cm<sup>-1</sup> una banda que corresponde a la flexión del enlace P-O en grupos fosfato [29]. En la zona de 1000 cm<sup>-1</sup> se observa una banda asociada al estiramiento del enlace P-O en grupos fosfato [29]. A 1400 cm<sup>-1</sup> se distingue una pequeña banda característica del grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [29]. Por último, se observa una banda muy poco marcada en la zona de 3330 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace O-H. La presencia de estos dos últimos grupos en la hidroxiapatita indica que pueden tener trazas de agua y carbonatos. La existencia de carbonatos puede deberse a la absorción física a partir de la atmósfera [37] y explicaría la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en la pirólisis de este material.

Respecto al colágeno, en el espectro correspondiente al material original se pueden observar varios grupos de amidas en longitudes de onda de 1250 cm<sup>-1</sup> a 1650 cm<sup>-1</sup> que van desapareciendo conforme aumenta la temperatura de pirólisis. En concreto, a 1250 cm<sup>-1</sup> se encuentra la amida III, correspondiente al estiramiento del enlace C-N y C-C y a la deformación N-H [38]. A 1550 cm<sup>-1</sup> se observa la amida II asociada a la combinación del estiramiento C-N y la deformación N-H [38][39]. En 1635 cm<sup>-1</sup> se aprecia la banda correspondiente a la amida I, asociada al estiramiento C=O [38]. En torno a 2900 cm<sup>-1</sup> se percibe un pico en el espectro del material original y del char pirolizado a 350 °C que corresponde a la amida B [39]. Por último, la banda que se distingue a 3330 cm<sup>-1</sup> pertenece a la amida A, correspondiente al estiramiento N=H [38]. También se observa una banda a 1030 cm<sup>-1</sup> que corresponde al enlace C-O, asociado a un ácido carboxílico [39]. El enlace O-H se aprecia en longitudes de onda entre 3200 cm<sup>-1</sup> y 3400 cm<sup>-1</sup>. Los char obtenidos a 350 °C y 550 °C conservan alguno de los enlaces presentes en la zona de 1000-1600 cm<sup>-1</sup> mientras que los char obtenidos a 750 °C no se aprecian picos significativos.

En el caso del FTIR de las harinas cárnicas se pueden observar grupos característicos del colágeno, como las amidas, y de la hidroxiapatita, como los fosfatos. En el espectro del material de partida se detectan varios picos de adsorción. Los primeros se encuentran en la zona de 400 a 600 cm<sup>-1</sup> coincidiendo con los principales picos del FTIR de la hidroxiapatita debidos a los grupos fosfatos. Además, los picos a 560 cm<sup>-1</sup> y 600 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a la vibración del enlace C-H de compuestos olefínicos y aromáticos [31]. A 1030 cm<sup>-1</sup> se observa un pico fuerte que se asocia con el estiramiento de C-O y C=O de éteres alifáticos, alcoholes o anillos aromáticos [31]. La zona de 1250 a 1650 cm<sup>-1</sup> coincide con la región del espectro de colágeno en la que se encuentran los grupos de amidas. La banda en torno a 1420 cm<sup>-1</sup> es representativa de la deformación del enlace C-H o de los grupos funcionales aromáticos C=O y C=C [31]. Los picos que se encuentran entre 1500 y 1650 cm<sup>-1</sup> están relacionados con la combinación de los grupos carbonilo con el anillo aromático [31]. Los picos a 2850 cm<sup>-1</sup> y 2930 cm<sup>-1</sup> se asocian a la deformación del enlace C-H alifático, principalmente de las estructuras de cadenas grasas [31].

**Memoria**

La última banda observada a 3250 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del grupo hidroxilo (OH), que va desapareciendo con el aumento de temperatura debido a la evaporación del agua y las reacciones de descarboxilación que provocan la pérdida de alcoholes y ácidos carboxílicos [31]. Conforme aumenta la temperatura de pirólisis la intensidad de la mayoría de bandas disminuye. Sin embargo, en el espectro del char a 750 °C se puede apreciar como las bandas de 400 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup> no han experimentado apenas variación, igual que en el espectro de la hidroxiapatita, y como la zona de 1250 a 1650 cm<sup>-1</sup> también conserva algunos picos, de igual manera que en el espectro del colágeno.

En 2200 cm<sup>-1</sup> se observa una banda en todos los materiales analizados. Esto no guarda relación con ningún enlace, sino que es debido a la punta de diamante del equipo.

- Análisis Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X (XPS)

Para conocer mejor la superficie de los char de celulosa, colágeno y harinas cárnicas el Laboratorio de Microscopías Avanzadas ha realizado un análisis XPS. A partir de un barrido general se ha determinado el % atómico de los diferentes elementos (C, N, O, S, P, Ca, Cl, Na, P y Si) presentes en la superficie y a partir de estos se ha calculado la relación N/C y O/C. En la Tabla 8 se muestran dichos resultados.

Como se puede observar tanto la celulosa como el colágeno experimentan un claro aumento del %C, mientras que las harinas cárnicas sufren una disminución de 350 °C a 550 °C y un pequeño aumento o estabilización de 550 °C a 750 °C. Con el % O sucede lo contrario, en la celulosa y colágeno se produce un claro descenso con la temperatura de pirólisis y en las harinas aumenta de 350 °C a 550 °C y disminuye o se estabiliza de 550 °C a 750 °C. Respecto al %N se observa que la celulosa apenas contiene este elemento, en el colágeno el porcentaje aumenta de 350 °C a 550 °C y disminuye a 750 °C y, por último, en las harinas disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis. Comparando el colágeno con las harinas cárnicas se observa que el %O de estas últimas es superior, debido a la fracción inorgánica.

**Tabla 8. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la superficie de los char de celulosa, colágeno y harinas cárnicas.**

Celulosa	% C	% O	% N	% Ca	% Cl	% Na	% P	% Si	N/C	O/C
<b>350 °C</b>	82,5	15,6	0,6	-	-	-	-	1,3	0,01	0,19
<b>550 °C</b>	94,1	5,7	-	-	-	-	-	0,3	-	-
<b>750 °C</b>	97,3	2,7	-	-	-	-	-	0	-	-
<b>Colágeno</b>										
<b>350 °C</b>	69,6	14,2	9,1	-	-	0,2	-	6,8	0,13	0,20
<b>550 °C</b>	75,3	11,3	10,5	-	-	1	-	2	0,14	0,15
<b>750 °C</b>	79	9,7	7,8	0,4	-	1,7	-	1,4	0,10	0,12
<b>Harinas</b>										
<b>350 °C</b>	65,6	18,6	8	4,1	0,4	0,6	2,7	0	0,12	0,28
<b>550 °C</b>	56,2	25,7	5,4	5,5	0,7	1,6	3,6	1,2	0,10	0,46
<b>750 °C</b>	59,9	24	3,6	5,3	1,6	1,8	8,3	0,4	0,06	0,40

Para el análisis de los picos en las regiones O1s, N1s y C1s se ha realizado una asignación de grupos funcionales a su correspondiente energía (eV). Se ha empleado como referencia de calibración el C1s (C-C) a 285 eV.

Memoria

En la región O1s se han relacionado los picos principales con los enlaces O-C (533-533,4 eV), O=C (531,2-531,6 eV) y O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O adsorbidos (534,8 eV) [40]. Respecto a la región N1s, entre los enlaces pertenecientes a los picos principales se encuentra el N=C correspondiente al N-piridínico (398,6-399 eV), N-C asociado al N-pirrólico (400,2-400,6 eV), al N-amino y al N-amida (399,5-340,1 eV) y el enlace O=N-C de óxidos de nitrógeno (402-405 eV) [41]. Por último, en la región C1s se encuentra que los principales picos corresponden a los enlaces C-C/C-H (285 eV) de hidrocarburos [42]. En torno a 286 eV se encuentra el enlace C-N de aminas (286 eV) [42], C-O-H y C-O-C de alcoholes y éteres (286,5 eV) [42] y el enlace C-N=O asociado a óxidos de nitrógeno (286,5 eV) [43]. En la zona de 288 eV están presentes enlaces carbonilo C=O (288 eV) [42][43], O=C-O de ésteres (288,5 eV) [42] y N-C=O de amidas (288,2 eV) [42][44].

En la Tabla 9 se muestran los principales grupos funcionales obtenidos a partir del análisis XPS. Cabe comentar que en el caso de la celulosa no se han tenido en cuenta los picos de la zona N1s debido a que los char procedentes de este material apenas contienen nitrógeno. Por otra parte, se observa que el enlace O=C está presente, como se ha comentado anteriormente en el análisis FTIR, y permanece a las tres temperaturas de pirólisis. También se observa que a 350 °C el char de celulosa contiene enlaces alcohólicos (C-O-H) que disminuyen con la temperatura. Respecto al colágeno, se confirma la presencia de grupos nitrogenados a las tres temperaturas, provenientes de los grupos amida, tal como se ha visto en el FTIR. También se sostiene la presencia de los enlaces C-O y C=O vista en el FTIR, pertenecientes a un ácido carboxílico y la amida I, respectivamente. Por último, en el caso de las harinas se observa la presencia de grupos nitrogenados, debido probablemente a su contenido en colágeno.

Tabla 9. Principales grupos funcionales presentes en los char de celulosa, colágeno y harinas cárnicas medidos con XPS.

	Enlace	O1s (%Área)		N1s (% Área)			C1s (% Área)		
		O=C	O-C	N=C	N-C	O=N-C	C-C, C-H	C-N, C-O-H, C-O-C, C-N=O	C=O, O=C-O, N-C=O
Celulosa	350 °C	50,98	42,06				51,62	39	
	550 °C	70,94	29,06				67,79	22,85	
	750 °C	95,26					56,71	29,2	
Colágeno	350 °C	9,36	90,64	31,48	68,52		67,77	27,14	
	550 °C	12,79	79,62	40,24	55,47		46,29	31,83	14,36
	750 °C	47,23	44,66	57,13	33,82		48,27	18,88	13,95
Harinas cárnicas	350 °C	55,55	32,42	18,43	68,96	12,62	45,63	30,01	17,9
	550 °C	23,51	58,3	20,96	63,22	15,83	33,85	36,25	17,59
	750 °C	64,82	29,65	21,06	70,52	8,42	27,9	37,78	14,99

- Superficie específica

Para determinar la superficie específica de los char con los que se ha realizado la adsorción de CO<sub>2</sub> se ha utilizado el método BET. Dicho método se basa en la adsorción de un gas en monocapa, es decir, determina la cantidad de gas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa. En este caso se utiliza N<sub>2</sub> a una temperatura de 77 K. En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos para los char de los distintos materiales.

Tabla 10. Superficie específica de los char de los distintos materiales.

	350 °C	550 °C	750 °C
<b>Celulosa</b>	5,983	328,352	383,888
<b>Hidroxiapatita</b>	86,3	61,503	31,814
<b>Colágeno</b>	-	1,38	1,306
<b>Harinas cárnicas</b>	4,536	28,467	29,41

Tal y como se puede ver en la Tabla 10, la superficie específica del char de celulosa experimenta un fuerte aumento de 350 °C a 550 °C y se obtiene el máximo a 750 °C. Dicho aumento con la temperatura de pirólisis puede atribuirse a que la eliminación de volátiles favorece el desarrollo de nuevos poros accesibles al N<sub>2</sub> [35].

Sin embargo, en el caso de la hidroxiapatita se observa una disminución de la superficie específica al aumentar la temperatura de pirólisis. Esto puede ser debido a la interacción entre partículas con el aumento de temperatura, que provoca su coalescencia y crecimiento con desarrollo de porosidad cerrada [29].

Por otro lado, se observa que los resultados de superficie específica de colágeno y harinas son muy bajos en comparación con el resto de materiales. Cuando se utiliza N<sub>2</sub> como adsorbato se estaría midiendo solamente las superficies específicas correspondientes a macroporos, mesoporos y eventualmente los microporos de mayor tamaño, dado que la velocidad de difusión de N<sub>2</sub> es lenta [35]. Sin embargo, al utilizar CO<sub>2</sub> en lugar de N<sub>2</sub> como adsorbato se consigue una difusión rápida en el interior del sólido por un mecanismo de solubilización que permite llegar a todos los poros sin excepción [35]. Como se puede ver en la Tabla 11, los resultados obtenidos al realizar la isoterma con CO<sub>2</sub> en lugar de N<sub>2</sub> son superiores. Estas diferencias se deben a que el N<sub>2</sub> no puede penetrar en los poros de tamaño superior al de su molécula, por un proceso de difusión activada que depende considerablemente de la temperatura [35]. Así pues, la superficie específica obtenida con N<sub>2</sub> en el caso del colágeno es mínima debido a los ultra microporos que tiene. En el estudio realizado por D<sup>a</sup> María África Navarro Gil se ha comprobado que con otros char de proteínas, como el char de proteína de soja, también sucede lo mismo [45]. Con N<sub>2</sub> se trabaja a 77 K, la difusión es muy lenta y además está impedida por la pared del poro, por lo que es necesario esperar mucho tiempo hasta alcanzar el equilibrio. El ensayo realizado se finaliza antes de llegar al equilibrio dando lugar una superficie específica baja. En cambio, el ensayo con CO<sub>2</sub> se realiza a 273 K y ese aumento de temperatura hace que el movimiento en los poros pequeños sea algo más rápido y pueda alcanzarse el equilibrio en el tiempo del análisis.

Tabla 11. Superficie específica de los char de colágeno y harinas medida con CO<sub>2</sub>.

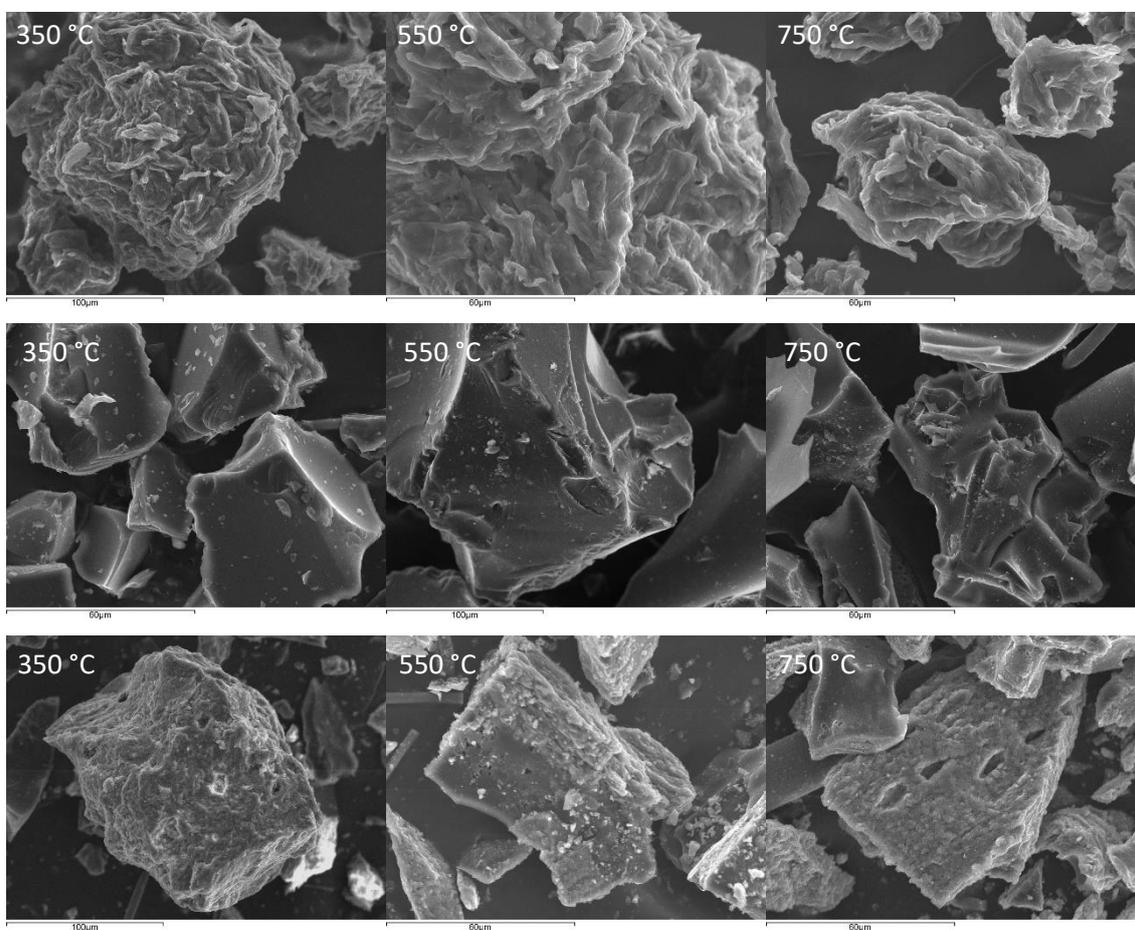
	350 °C	550 °C	750 °C
<b>Colágeno</b>	125	317	245
<b>Harinas cárnicas</b>	100,7	177,4	109,2

Como se observa en la Tabla 11, el colágeno y las harinas cárnicas muestran la máxima superficie específica a 550 °C y la mínima a 350 °C. La disminución de la superficie específica del char pirolizado a 750 °C en comparación con la del char pirolizado a 550 °C podría deberse a la fusión o sinterización de los poros [31].

Memoria

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este ensayo ha sido realizado por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, con la finalidad de poder obtener imágenes de alta resolución de las superficies de las distintas muestras. En la Figura 10 se pueden observar dichas imágenes.



**Figura 10. Microscopía electrónica de barrido de los char de celulosa (fila 1), colágeno (fila 2) y harinas cárnicas (fila 3) pirolizados a 350, 550 y 750 °C.**

Como se puede ver en la Figura 10 las superficies de los char de celulosa, colágeno y harinas son muy diferentes entre sí. Mientras la superficie del char de celulosa es más rugosa, la del char de colágeno es prácticamente lisa, sin poros aparentes. Esto último puede ser debido a su comportamiento termoplástico, es decir, a la etapa de fusión que experimenta el colágeno durante la pirólisis. El char de harinas cárnicas tiene una superficie más parecida al colágeno, pero con más rugosidad. Esto encaja con lo comentado en el análisis de superficie específica BET. Los poros del colágeno y las harinas son tan pequeños que con N<sub>2</sub> a 77 K no llegan a detectarse. Además, concuerda también que el char de celulosa tenga una superficie específica mayor que el resto de los materiales ya que su superficie es más rugosa.

### 3.2. Resultados de pirólisis en termobalanza

Con el objetivo de analizar el intervalo de temperaturas en el que los materiales se degradan, se realiza un análisis termogravimétrico. En dicho análisis se utiliza N<sub>2</sub> y se calienta la muestra hasta una temperatura de 750 °C a una velocidad de 10 °C/min. En la Figura 11 se puede observar la representación de la curva de pérdida de masa (TG) y la derivada de esta (DTG) frente a la temperatura para cada uno de los materiales estudiados. El valor de DTG es negativo porque la variación de la masa del material durante la pirólisis es negativa.

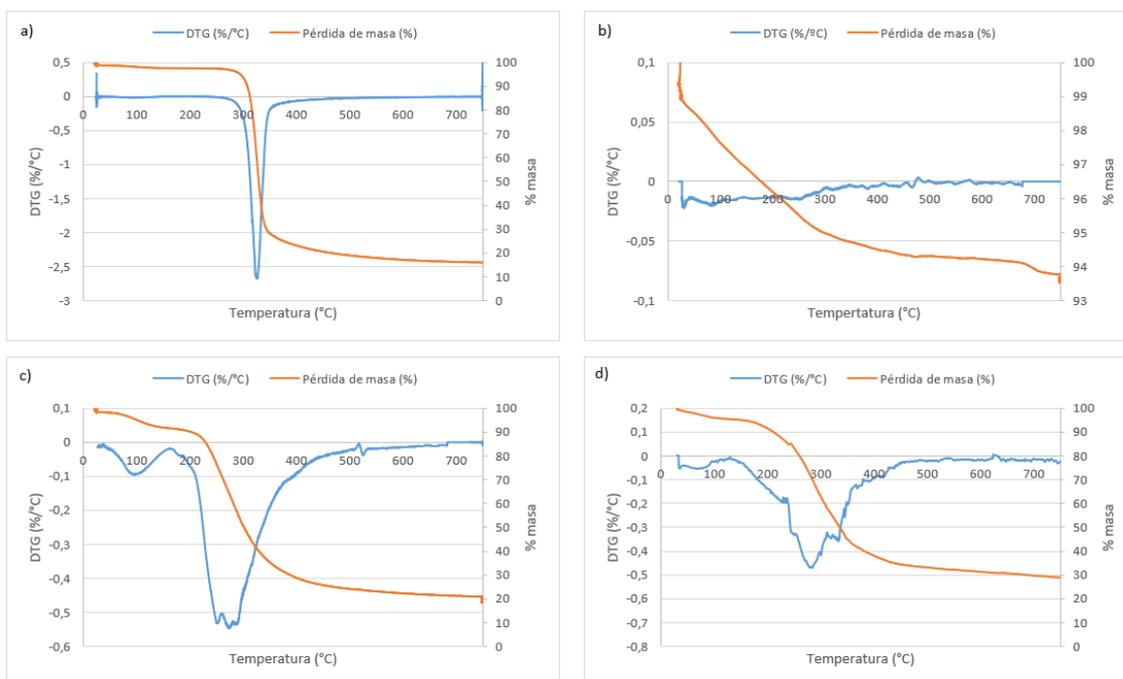


Figura 11. Representación de la curva TG y DTG frente a la temperatura de pirólisis para a) celulosa, b) hidroxiapatita, c) colágeno y d) harinas cárnicas.

En el caso de la celulosa se observa que la degradación mayoritaria se produce a una temperatura de 325 °C y la pérdida de masa es un 80 % al final del experimento a 750 °C. Esto coincide con la etapa de mayor generación de gases comentada en la caracterización del gas de pirólisis en lecho fijo, se genera el pico máximo de CO<sub>2</sub> y CO en el intervalo de 325 °C a 400 °C.

Respecto a la hidroxiapatita, como ya se ha comentado anteriormente, apenas se degrada un 7 % a 750 °C. Además, se aprecia que la poca degradación que experimenta el material se produce al principio, posiblemente debido a la pérdida de humedad del material.

Por otro lado, las curvas de colágeno y harinas son similares ya que experimentan dos fases de degradación. Para el colágeno la primera de estas etapas sucede entre 25 °C y 160 °C, obteniendo el máximo a 100 °C, y la segunda entre 170 °C y 500 °C siendo la degradación máxima en torno a 250 °C. En las harinas la primera fase se da entre 25 °C y 130 °C con un pico máximo a 75 °C, y la segunda va de 150 °C a 450 °C experimentando el máximo alrededor de 290 °C. Esta segunda etapa empieza antes en el caso de las harinas, debido a que contienen grasas cuya descomposición comienza a menores temperaturas que la de las proteínas. Además, se perciben dos picos dentro de esta segunda etapa de degradación del material aunque la pérdida de masa en el segundo no es muy notoria. Cabe comentar que los picos máximos de degradación

Memoria

coinciden con el pico máximo de generación de gases visto en la caracterización del gas de los experimentos de pirólisis en lecho fijo. En ambos casos, la primera curva de degradación se asocia con la pérdida de humedad y la segunda con las reacciones de descomposición del material [32]. Dentro de la segunda fase de degradación de las harinas cárnicas, el primer pico podría atribuirse a una descomposición rápida y el segundo a una descomposición lenta [33]. Por último, el colágeno sufre una pérdida de masa del 80 % mientras que las harinas pierden en torno al 70 % de masa.

### 3.3. Resultados de adsorción en lecho fijo

Otro de los objetivos de este trabajo es estudiar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis obtenidos a partir de distintos materiales. Para ello se realizan experimentos de adsorción en lecho fijo a distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> con las que se obtiene la isoterma de cada material. Los resultados numéricos de la capacidad de adsorción de cada char se encuentran en las Tabla 7 a Tabla 10 del ANEXO III.

En la Figura 12 aparecen representadas las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenidas con los diferentes materiales pirolizados a las tres temperaturas de trabajo. En estas gráficas se puede ver que la máxima capacidad de adsorción se obtiene con el char de celulosa generado a 750°C mientras que los char que menos adsorben son los obtenidos a partir de hidroxapatita.

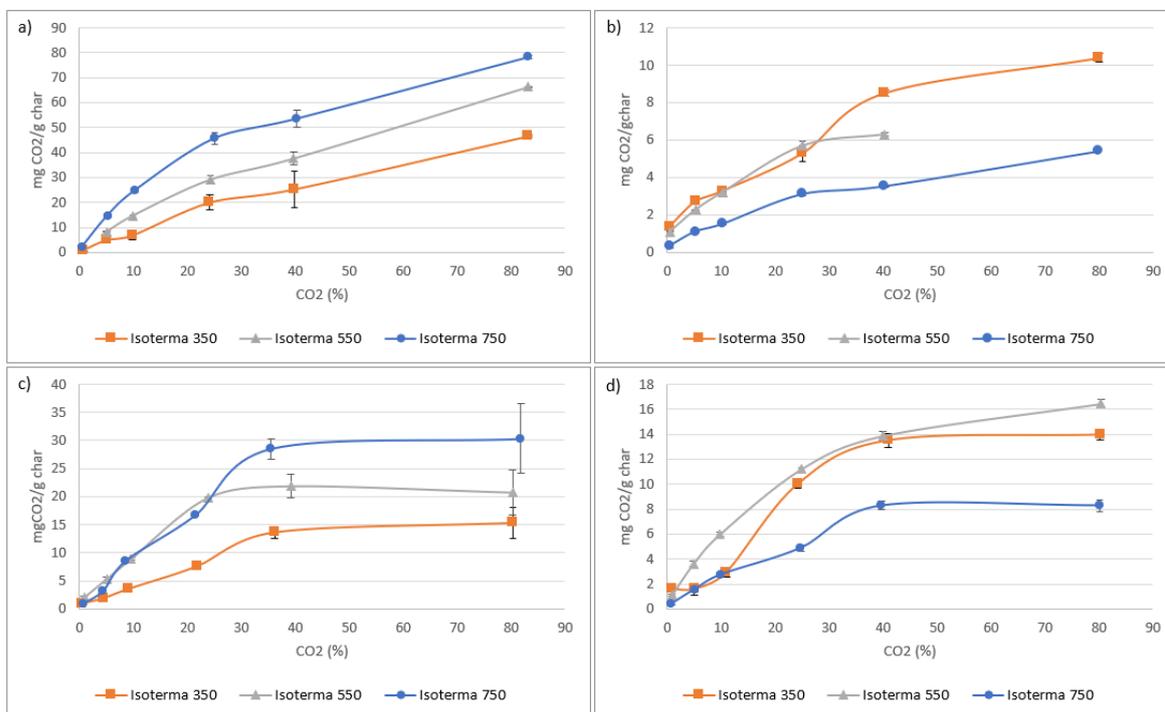


Figura 12. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo obtenidas con los char pirolizados a 350, 550 y 750 °C de a) celulosa, b) hidroxapatita, c) colágeno y d) harinas cárnicas.

En las isotermas realizadas con los char de celulosa se observa que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> aumenta conforme aumenta la temperatura de pirólisis. Esto coincide con que la superficie específica del char también aumenta con la temperatura de pirólisis. La máxima capacidad de adsorción lograda en este estudio se consigue con el char de celulosa obtenido a 750 °C, 78,3 ± 0,7 mg/g con un 80% de CO<sub>2</sub>.

### Memoria

Sin embargo, en el caso de la hidroxiapatita se observa todo lo contrario. El char que adsorbe mayor cantidad de CO<sub>2</sub> es el pirolizado a 350 °C. La cantidad máxima obtenida con un 80 % de CO<sub>2</sub> es 10,4 ± 0,2 mg/g, lo cual coincide también con que la superficie específica del char a 350 °C es mayor que al resto de temperaturas. En la isoterma del char obtenido a 550 °C se decide eliminar el punto al 80 % de CO<sub>2</sub> porque su trayectoria se desviaba notablemente del resto. Esto sucede porque la señal de CO<sub>2</sub> a dicha concentración tiene mucho ruido y al realizar los cálculos se alcanza una capacidad de adsorción incoherente.

El comportamiento de los char de colágeno es similar a los de celulosa, siendo la mayor capacidad de adsorción con un 80 % de CO<sub>2</sub> de 30 ± 6 mg/g, perteneciente al char generado a 750 °C. La superficie específica (medida con CO<sub>2</sub>) del colágeno es mayor en el char obtenido a 550 °C y, en cambio, este material no muestra mayor capacidad de adsorción que los pirolizados al resto de temperaturas.

En esta ocasión, el comportamiento de los char de harinas cárnicas no guarda relación con los char de colágeno. La máxima cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida se registra en el char obtenido a 550 °C, con un valor de 16,4 ± 0,4 mg/g para un 80 % de CO<sub>2</sub>. En los resultados de superficie específica (medida con CO<sub>2</sub>) se observa que, igual que sucede con el colágeno, se consigue un valor mayor en el char obtenido a 550 °C. Las superficies específicas de los char producidos a 350 °C y 750 °C tienen un valor parecido y, sin embargo, no se obtienen capacidades de adsorción similares.

Las isotermas mostradas anteriormente se ajustan a los modelos de Langmuir y Freundlich cuyas ecuaciones son, respectivamente, la Ec.5 y Ec.6.

$$Q_e = \frac{P_{CO_2} * Q_m * K_L}{(P_{CO_2} * K_L) + 1} \quad [\text{Ec.5}]$$

$$Q_e = K_f * P_{CO_2}^n \quad [\text{Ec.6}]$$

Siendo Q<sub>e</sub> (mg CO<sub>2</sub>/g char) los miligramos de CO<sub>2</sub> adsorbidos por gramo de char, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm) la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la corriente de gas, K<sub>L</sub> (atm<sup>-1</sup>) y K<sub>f</sub> (mg CO<sub>2</sub>/g\*atm<sup>n</sup>) las constantes de equilibrio de adsorción del modelo de Langmuir y Freundlich respectivamente, Q<sub>m</sub> (mg CO<sub>2</sub>/g char) la capacidad máxima de adsorción de CO<sub>2</sub> en el char.

El modelo de Langmuir se fundamenta en que la superficie del sólido proporciona un cierto número de posiciones equivalentes para la adsorción y, en cada posición, sólo se adsorbe una molécula, es decir, se basa en una adsorción monocapa. Además, las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí [46] [47].

El modelo de Freundlich, aunque es un modelo empírico que se puede obtener asumiendo superficies heterogéneas. Se basa en que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción, en primer lugar se ocupan las posiciones con mayor afinidad y luego las restantes [47].

En la Figura 13 se pueden ver ambos ajustes junto a los datos experimentales para cada char estudiado. En la mayoría de caso se observa que tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich describen bien el comportamiento de adsorción de los materiales. Sin embargo, en los char de colágeno generados a 550 °C y 750 °C y el char de harinas generado a 350 °C se percibe que los datos experimentales y las curvas de los modelos no siguen una trayectoria parecida, como sucede en el resto de materiales.

Memoria

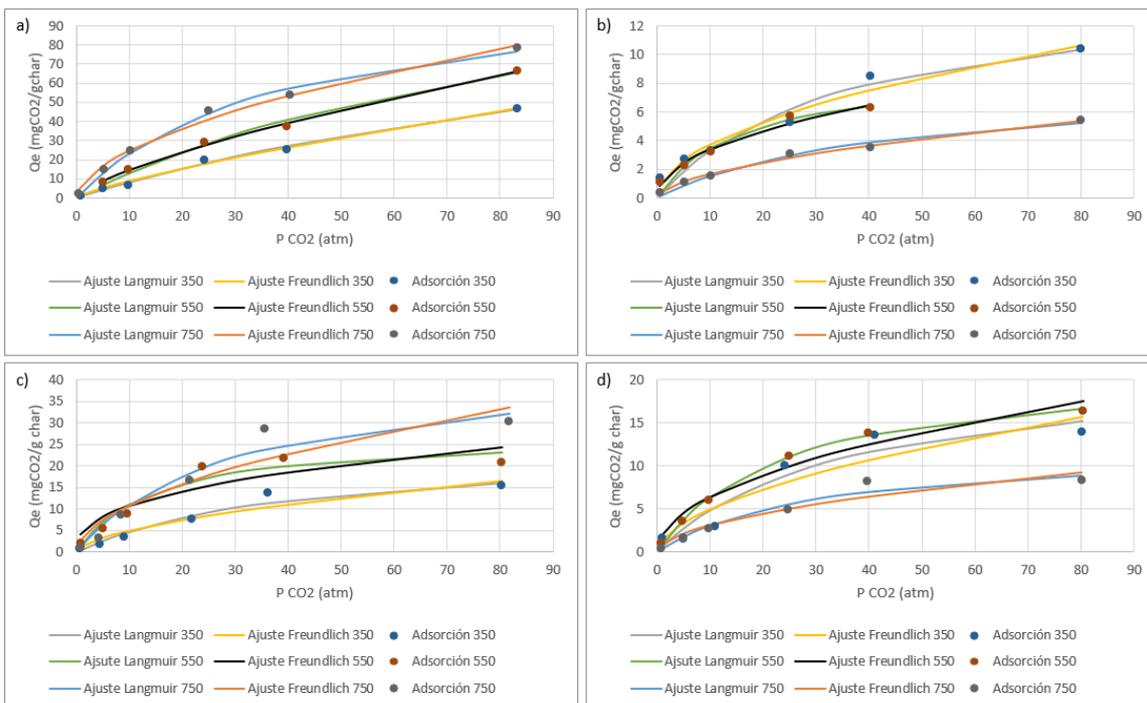


Figura 13. Ajuste de las isothermas obtenidas en lecho fijo a los modelos de Langmuir y Freundlich para los char de a) celulosa, b) hidroxiapatita, c) colágeno y d) harinas cárnicas.

Los parámetros de ajuste obtenidos para cada modelo en cada material se muestran en la Tabla 12 Tabla 13, aparece el valor del parámetro ± desviación estándar.

Tabla 12. Parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isothermas obtenidas en lecho fijo.

			350 °C	550 °C	750 °C
Celulosa	Langmuir	K <sub>l</sub>	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,3	2,6 ± 0,4
		Q <sub>m</sub>	135 ± 31	148 ± 25	112 ± 8
	Freundlich	K <sub>f</sub>	54 ± 2	75 ± 2	88 ± 4
		n	0,79 ± 0,05	0,71 ± 0,03	0,55 ± 0,04
Hidroxiapatita	Langmuir	K <sub>l</sub>	3 ± 1	6 ± 3	2,3 ± 0,6
		Q <sub>m</sub>	15 ± 3	9 ± 1	8 ± 1
	Freundlich	K <sub>f</sub>	11,9 ± 0,8	10,0 ± 0,9	6,2 ± 0,2
		n	0,51 ± 0,06	0,47 ± 0,06	0,57 ± 0,04
Colágeno	Langmuir	K <sub>l</sub>	2 ± 1	7 ± 3	3 ± 1
		Q <sub>m</sub>	24 ± 5	27 ± 4	44 ± 8
	Freundlich	K <sub>f</sub>	19 ± 2	27 ± 4	37 ± 5
		n	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Harinas	Langmuir	K <sub>l</sub>	3 ± 2	4,2 ± 0,3	3 ± 1
		Q <sub>m</sub>	22 ± 6	21,6 ± 0,7	12 ± 2
	Freundlich	K <sub>f</sub>	18 ± 3	20 ± 1	10 ± 1
		n	0,6 ± 0,2	0,48 ± 0,06	0,5 ± 0,1

### 3.4. Resultados de adsorción en termobalanza

Se realizan experimentos de adsorción en termobalanza con los char de cada material para comprobar si se obtienen resultados similares a los mostrados anteriormente.

En la Figura 14 se pueden ver los ajustes a las isothermas de Langmuir y Freundlich realizados a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en termobalanza con los diferentes char. Los resultados numéricos de la capacidad de adsorción lograda en termobalanza para cada char se pueden consultar en las Tabla 11 a

Tabla 14 del ANEXO III.

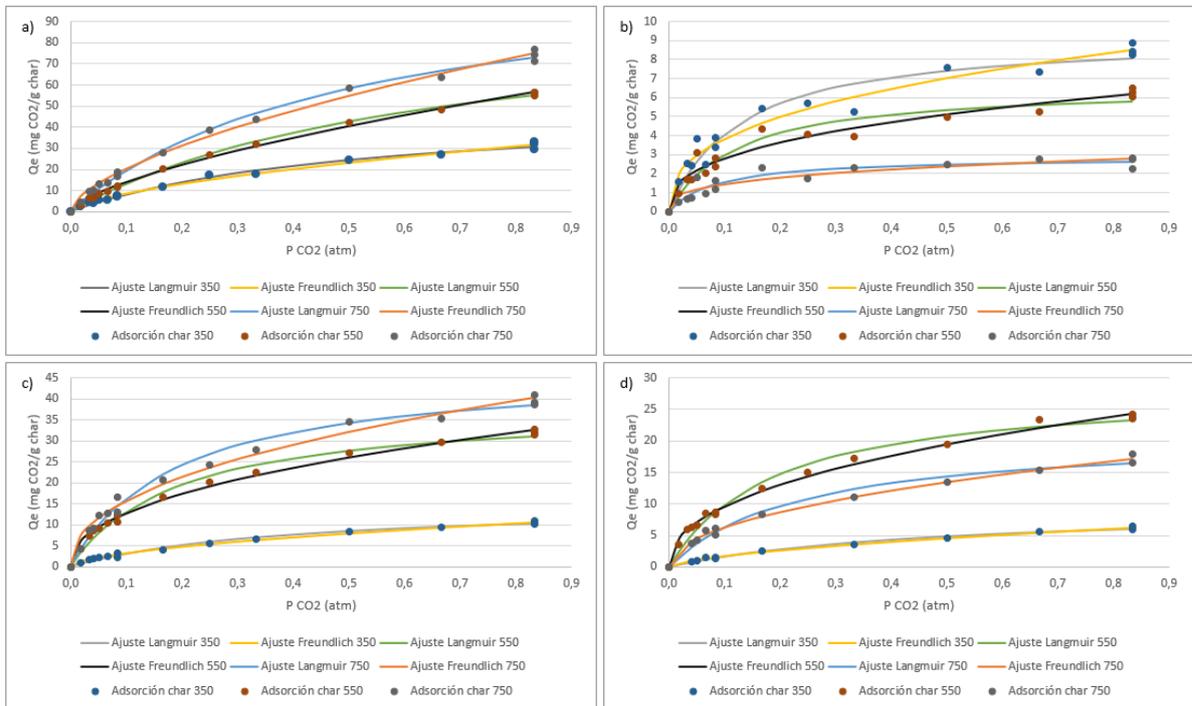


Figura 14. Datos experimentales de adsorción de CO<sub>2</sub> en termobalanza y ajuste a las isothermas de Langmuir y Freundlich para los char de a) celulosa, b) hidroxiapatita, c) colágeno y d) harinas cárnicas.

Respecto a la capacidad de adsorción, en el caso de celulosa, hidroxiapatita y colágeno, se puede ver que el orden que sigue es el mismo que en los experimentos en lecho fijo. En celulosa y colágeno es mayor la capacidad de adsorción del char obtenido a 750 °C, seguido por el de 550 °C y 350 °C, mientras que para la hidroxiapatita es el orden inverso.

Por otra parte, en las harinas cárnicas se observan diferencias respecto a los resultados obtenidos en lecho fijo. En este caso, la mayor capacidad de adsorción pertenece al char producido a 550 °C, seguido por el de 750 °C y por último el de 350 °C. En los experimentos realizados en lecho fijo el char con mayor capacidad de adsorción también es el de 550 °C, pero el de menor capacidad de adsorción es el obtenido a 750 °C en lugar de a 350 °C. Una de las posibles explicaciones para este hecho es que el tiempo en que se realiza el ciclo de desorción en lecho fijo, con el char obtenido a 750 °C, no ha sido el suficiente para alcanzar el equilibrio. Más adelante se comparan los resultados experimentales (sin ajuste) obtenidos con ambos equipos para poder comprobar mejor las diferencias.

En todas las representaciones se aprecia que los ajustes a las isothermas de Langmuir y Freundlich son muy similares, por lo que no se puede decir qué modelo representa mejor la

Memoria

adsorción en estos materiales. Los parámetros de ajuste obtenidos para cada modelo se muestran a continuación en la Tabla 13 donde aparece el valor del parámetro  $\pm$  desviación estándar.

Tabla 13. Parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich de las isotermas obtenidas en termobalanza.

			350 °C	550 °C	750 °C
Celulosa	Langmuir	K <sub>l</sub>	1,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,9 ± 0,2
		Q <sub>m</sub>	50 ± 3	99 ± 4	117 ± 5
	Freundlich	K <sub>f</sub>	35,5 ± 0,7	63,7 ± 0,7	84 ± 1
		n	0,62 ± 0,02	0,66 ± 0,01	0,62 ± 0,02
Hidroxiapatita	Langmuir	K <sub>l</sub>	8 ± 1	8 ± 2	12 ± 3
		Q <sub>m</sub>	9,3 ± 0,5	6,7 ± 0,4	2,9 ± 0,2
	Freundlich	K <sub>f</sub>	9,1 ± 0,3	6,6 ± 0,3	2,9 ± 0,2
		n	0,38 ± 0,03	0,37 ± 0,03	0,31 ± 0,05
Colágeno	Langmuir	K <sub>l</sub>	2,6 ± 0,3	5,2 ± 0,5	5,2 ± 0,5
		Q <sub>m</sub>	15,2 ± 0,7	38 ± 1	47 ± 2
	Freundlich	K <sub>f</sub>	11,8 ± 0,2	35,3 ± 0,5	43,7 ± 0,9
		n	0,56 ± 0,02	0,44 ± 0,01	0,45 ± 0,02
Harinas	Langmuir	K <sub>l</sub>	2,0 ± 0,3	5,3 ± 0,5	4,3 ± 0,6
		Q <sub>m</sub>	9,6 ± 0,6	29 ± 1	21 ± 1
	Freundlich	K <sub>f</sub>	7,0 ± 0,1	26,4 ± 0,4	18,8 ± 0,3
		n	0,61 ± 0,02	0,44 ± 0,01	0,48 ± 0,02

A continuación, en la Figura 15, se muestra la comparativa de los resultados de adsorción con CO<sub>2</sub> en los char de los distintos materiales obtenidos en lecho fijo, mediante el espectrómetro de masas (MS), y en termobalanza (TGA).

Memoria

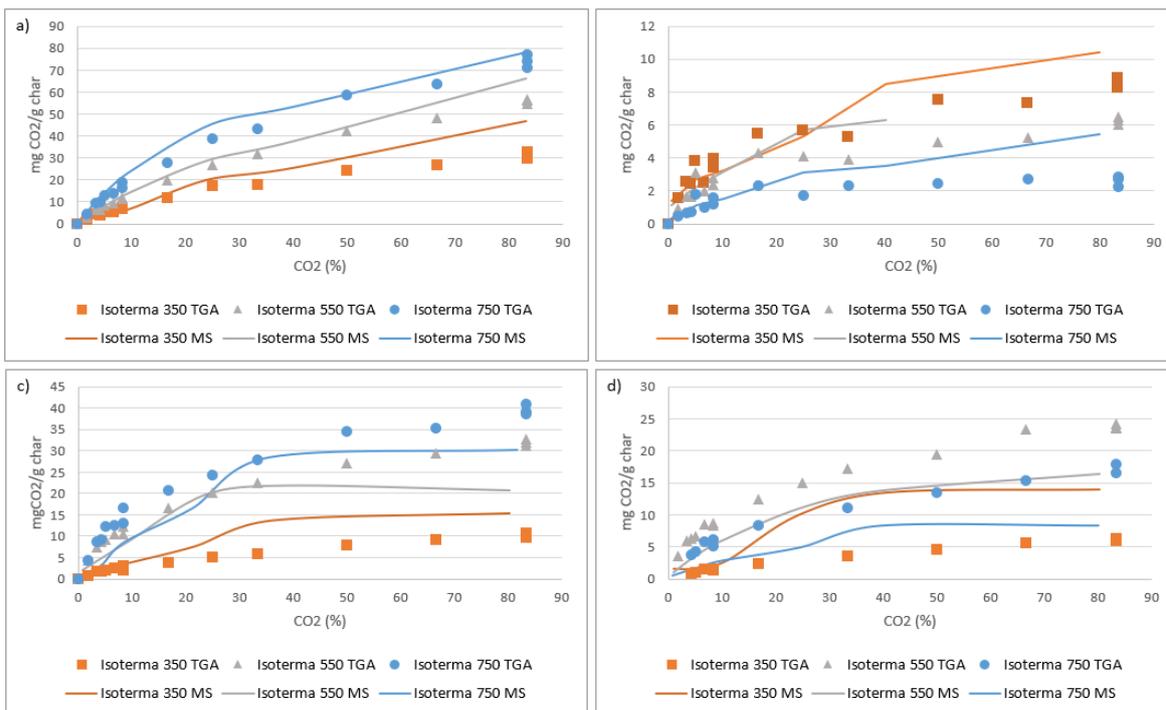


Figura 15. Comparación de los resultados de adsorción obtenidos en lecho fijo y termobalanza para los char de a) celulosa, b) hidroxiapatita, c) colágeno y d) harinas cárnicas.

En el caso de la celulosa, se observa que los resultados obtenidos con ambos equipos son similares, siendo mayor siempre la capacidad de adsorción obtenida en lecho fijo.

Las isothermas de la hidroxiapatita muestran menos concordancia entre ellas. Al ser un material que adsorbe poca cantidad de CO<sub>2</sub> cualquier pequeña diferencia entre los resultados es más notable que en el resto de materiales.

En el colágeno, aunque la tendencia de las isothermas sea parecida, se observan diferencias sobre todo en las concentraciones altas. En este caso, los char obtenidos a 550 °C y 750 °C muestran una adsorción mayor en TGA mientras que el char obtenido a 350 °C lo hace en lecho fijo.

Respecto a los resultados obtenidos con los char de harinas cárnicas en ambos equipos, coinciden en que el char con mejor capacidad de adsorción es el pirolizado a 750 °C. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los char pirolizados a 350 °C y 550 °C muestra resultados completamente diferentes, como ya se ha comentado anteriormente.

La diferencia entre resultados obtenidos en ambos equipos puede ser debida a varios aspectos. En primer lugar, el tamaño de partícula del char utilizado en lecho fijo es mayor que en termobalanza. Según se ha estudiado en bibliografía el tamaño de partícula adsorbente influye en el equilibrio de adsorción, siendo mayor la adsorción en tamaños de partícula menores [48]. Por otro lado, la duración de los ciclos de adsorción-desorción en lecho fijo es de entre 10 y 15 minutos, mientras que en termobalanza son más largos. Puede ocurrir que el tiempo de ciclo en lecho fijo no permita alcanzar el equilibrio y los resultados de adsorción sean menores. Además, las diferencias que muestran los char de harinas cárnicas pueden ser causa de la poca homogeneidad del material.

### Memoria

Puesto que el material con mejor capacidad de adsorción es el char de celulosa pirolizado a 750 °C, se han comparado los parámetros obtenidos del ajuste de las isotermas realizadas en lecho fijo (MS) y termobalanza (TGA) a los modelos de Langmuir y Freundlich. Tal como se puede apreciar en la Tabla 14 en ambos casos se obtienen parámetros similares.

**Tabla 14. Comparación de los parámetros obtenidos en los ajustes, a partir de los datos conseguidos en lecho fijo (MS) y termobalanza (TGA), a los modelos de Langmuir y Freundlich para el char de celulosa pirolizado a 750 °C.**

			750 °C MS	750 °C TGA
Celulosa	Langmuir	K <sub>l</sub>	2,6 ± 0,4	1,9 ± 0,2
		Q <sub>m</sub>	112 ± 8	117 ± 5
	Freundlich	K <sub>f</sub>	88 ± 4	84 ± 1
		n	0,55 ± 0,04	0,62 ± 0,02

## 4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El primer objetivo de este trabajo es comprobar el efecto que tiene la temperatura de pirólisis en los productos que se generan en la misma. Se observa que el rendimiento a char disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis, mientras que el rendimiento a gas se incrementa con la temperatura. En ambos casos, los cambios en el rendimiento son más significativos de 350 °C a 550 °C que de 550 °C a 750 °C. Respecto al producto líquido, experimenta el máximo rendimiento a 550 °C y disminuye a 750 °C por el craqueo de gases condensables. Con hidroxapatita no se logran buenos resultados en la pirólisis a las temperaturas estudiadas, debido a que no sufre una degradación significativa. Se observa también que el comportamiento de las harinas cárnicas guarda relación con el de sus dos componentes mayoritarios, colágeno e hidroxapatita.

Respecto a la caracterización del producto sólido, se observa que su componente mayoritario es el carbono y que el colágeno contiene más nitrógeno que el resto de materiales. Destaca también que los porcentajes de C, H y N de las harinas cárnicas son, aproximadamente, la mitad de los porcentajes obtenidos en el colágeno. Coincidiendo con que las harinas cárnicas están compuestas por un 50 % de colágeno. En los análisis FTIR se muestra que a 750 °C solo los char de colágeno y harinas cárnicas contienen grupos funcionales en la superficie. Además, se observa que los grupos funcionales de la hidroxapatita no se ven alterados por la temperatura de pirólisis. Tanto el char de colágeno como el de harinas cárnicas presentan ultra microporos que han sido medidos con CO<sub>2</sub>. Ambos materiales muestran mayor superficie específica en el char obtenido a 550 °C, aunque el material que mayor superficie específica posee es la celulosa pirolizada a 750 °C.

Respecto al gas de pirólisis se comprueba que sus componentes mayoritarios son CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. En la pirólisis de celulosa se produce más cantidad de CO<sub>2</sub> y CO que el resto de materiales y esto sucede en una sola etapa, mientras que la degradación del colágeno y las harinas cárnicas sucede en dos etapas, siendo la segunda de estas más significativa. El PCI de los gases producidos aumenta conforme lo hace la temperatura de pirólisis, alcanzando el máximo valor de PCI en el gas producido en la pirólisis a 750 °C de harinas cárnicas.

En cuanto a la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales, se obtiene que el material con mejor capacidad de adsorción es el char de celulosa producido a 750 °C. Como se ha comentado anteriormente, en este material no se observa la presencia de grupos funcionales

### Memoria

en la superficie, pero es el char con mayor superficie específica. El segundo char con mejor capacidad de adsorción es el de colágeno obtenido a 750 °C, en este caso el char conserva algún grupo nitrogenado en su superficie mientras que la superficie específica que tiene no es la mejor conseguida con este material. Con los char de harinas cárnicas e hidroxiapatita no se obtienen buenos resultados de capacidad de adsorción. En el caso de las harinas cárnicas, la poca capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que muestran puede ser debida al colágeno que contienen y los grupos nitrogenados que le aporta.

El char que se utiliza para la adsorción de CO<sub>2</sub> se genera mediante la pirólisis de cada materia prima. Dado que en este proceso se genera CO<sub>2</sub>, es necesario comparar la cantidad que adsorbe el char frente a la que produce la pirólisis del material. En la pirólisis en lecho fijo de celulosa a 750 °C se produce una media de  $89 \pm 4$  mg CO<sub>2</sub>/g materia prima y el char adsorbe como máximo  $78,3 \pm 0,7$  mg CO<sub>2</sub>/g char. Es decir, para generar el char con mejor capacidad de adsorción se produce más CO<sub>2</sub> del que puede llegar a adsorber. Sucede lo mismo en la pirólisis de colágeno a 750 °C, donde se produce más del doble de CO<sub>2</sub> del que puede llegar a adsorber, y de harinas cárnicas, donde las diferencias son todavía mayores. La hidroxiapatita es el único material que adsorbe más cantidad de CO<sub>2</sub> de la que produce en su pirólisis, aun así la capacidad de adsorción es muy baja a las temperaturas estudiadas.

En los experimentos de adsorción realizados en termobalanza se encuentran discrepancias con los resultados obtenidos en lecho fijo. Algunos de los motivos por los que surgen las diferencias son el tamaño de partícula inferior utilizado en termobalanza, que puede dar capacidades de adsorción mayores, o el tiempo de duración de los ciclos en lecho fijo, que puede no ser suficiente para alcanzar el equilibrio. Por otra parte, al realizar el ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir se observa que ambos representan bien la adsorción en los materiales estudiados.

Como posibles trabajos futuros sería conveniente realizar la adsorción en lecho fijo con un char de tamaño de partícula igual al utilizado en termobalanza. Se debería repetir el análisis elemental de los char, analizando la cantidad de oxígeno que contienen. Por otro lado, se plantea la opción de co-pirólisis de los residuos ricos en colágeno, como las harinas cárnicas, con residuos con alto contenido en celulosa, ya que este material puede aportar mayor superficie específica y, por lo tanto, mayor capacidad de adsorción. Además, se debe analizar la adsorción de otros contaminantes presentes en el biogás, como el H<sub>2</sub>S, tanto de manera individual como de forma competitiva con el CO<sub>2</sub>. Por último, se pueden realizar las isotermas a distintas temperaturas además de la temperatura ambiente estudiada en este trabajo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Scarlat, N., Fahl, F., Dallemand, J. F., Monforti, F., y Motola, V. *A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 94, 915–930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.035>
2. Asociación Española del Biogás. Disponible en: <https://www.aebig.org/biogas-agroindustrial/>
3. Reyes, E. *Generación de biogás mediante el proceso de digestión anaerobia, a partir del aprovechamiento de sustrato orgánico*. Revista Científica de Farem-Estelí, 2017. 17(5), 11–22. <https://doi.org/10.5377/farem.v0i24.5552>

Memoria

4. Oficina Estadística de la Unión Europea. Consulta [25/05/21]. Disponible en: <https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>
5. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Gobierno de España. Valorización energética/tratamientos térmicos. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirolisis.aspx>
6. 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.
7. 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.
8. Bamdad, H., Hawboldt, K., y MacQuarrie, S. *A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 81, 1705–1720. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261>
9. Chang A., Chuang S., Gray M., Soong Y. *In-situ infrared study of CO<sub>2</sub> adsorption on SBA-15 grafted with  $\gamma$ -(aminopropyl) triethoxysilane*. Energy Fuels, 2003. 468–73. <http://dx.doi.org/10.1021/ef020176h>.
10. Guo, B., Chang, L., Xie, K. *Adsorption of carbon dioxide on activated carbon*. J Nat Gas Chem, 2006. 15:223–9. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953\(06\)60030-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(06)60030-3).
11. Qiao, Y., Zhang, S., Quan, C., Gao, N., Johnston, C., y Wu, C. *One-pot synthesis of digestate-derived biochar for carbon dioxide capture*. Fuel, 2020. 279, 118525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118525>
12. David, E., y Kopac, J. *Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. 110 (1), 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.021>
13. Liaw, S. S., et al. *Anaerobic digestion of C-1-C-4 light oxygenated organic compounds derived from the torrefaction of lignocellulosic materials*. Fuel Processing Technology, 2015. 131: p. 150-158
14. Cascarosa Salillas, M. E. *Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2012. <http://zaguan.unizar.es>
15. Fonts, I., Abián, M. *Memoria del proyecto de investigación*. Universidad de Zaragoza, 2020.
16. Reglamento Europeo (CE) No. 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano. Diario Oficial de La Unión Europea, 2009 (300), 1–33.
17. Orden PRE/468/2008, de 15 de febrero, por la que se publica el Acuerdo de Consejo de Ministros, por el que se aprueba el Plan Nacional Integral de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano. Boletín Oficial Del Estado, 27 de Febrero de 2008, 50, 11609–11614.
18. Agronegocios. *Anagrasa subraya la dificultad de exportar harinas cárnicas a países extracomunitarios*. Consulta [14/09/21]. Disponible en: <https://www.agronegocios.es/anagrasa-subraya-la-dificultad-de-exportar-harinas-carnicas-a-paises-extracomunitarios/>
19. Moreno, J., Moral, R., García-Morales, J. L., Pascual, J. A., Bernal, M. P. *De residuo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad*. Red Española de Compostaje, 2014. Disponible en: <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=yL3->

Memoria

- [CAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA13&dq=Tratamiento+de+residuos+agr%C3%ADcolas&ots=R08vIU9ycD&sig=6jl3-e3DnILIDlyhI5cQk8X-fQw#v=onepage&q=Tratamiento%20de%20residuos%20agr%C3%ADcolas&f=false](https://www.miteco.gob.es/images/es/Residuos%20agrarios_tcm30-193059.pdf)
20. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gobierno de España. *Producción y consumos sostenibles y residuos agrarios*. 2012. Disponible en: [https://www.miteco.gob.es/images/es/Residuos%20agrarios\\_tcm30-193059.pdf](https://www.miteco.gob.es/images/es/Residuos%20agrarios_tcm30-193059.pdf)
  21. Cuadros, S. *Residuos agrícolas, forestales y lodos*. EOI Escuela de Negocios, Máster en Ingeniería y Gestión Ambiental 2007/2008.
  22. Chirat, C. *Use of vegetal biomass for biofuels and bioenergy. Competition with the production of bioproducts and materials*. Comptes Rendus Physique, 2017. 18 (7–8), 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.10.002>
  23. Lara-Rico, R., Claudio-Rizo, J. A., Múzquiz-Ramos, E. M., y Lopez-Badillo, C. M. *Hidrogeles de colágeno acoplados con hidroxapatita para aplicaciones en ingeniería tisular*. TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas, 2020. 23, 1–12. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.224>
  24. Roohani, I., Cheong, S., y Wang, A. *How to build a bone? - Hydroxyapatite or Posner's clusters as bone minerals*. Open Ceramics, 2021. 6, 100092. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100092>
  25. Lepetit, J. *Collagen contribution to meat toughness: Theoretical aspects*. Meat Science, 2008. 80 (4), 960–967. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.06.016>
  26. Buritica, J. *Caracterización y Autenticación de Carne de Cordero y Ternera con tecnología NIRS*. Trabajo Fin de Máster, Universidad Pública de Navarra, 2014.
  27. Berruti, F.M., Ferrante, L., Briens, C.L., y Berruti, F. *Pyrolysis of cohesive meat and bone meal in a bubbling fluidized bed with an intermittent solid slug feeder*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. 94, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.003>
  28. Alejo Gonzalez, I. *Estudio de la adsorción de flúor sobre un material formado de roca fosfórica con precipitados de hidroxapatita en su superficie*. Tesis doctoral. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, 2012.
  29. Villani, A., Millán, A., y González, G. *Caracterización físico-química y cerámica de hidroxapatitas producidas por distintos métodos de síntesis: Parte II: Efectos del tratamiento térmico*. Revista de La Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 2015. 30 (1), 201–210. [http://www.scielo.org/ve/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0798-40652015000100020&lang=pt](http://www.scielo.org/ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652015000100020&lang=pt)
  30. Zhang, C., Chao, L., Zhang, Z., Zhang, L., Li, Q., Fan, H., Zhang, S., Liu, Q., Qiao, Y., Tian, Y., Wang, Y., & Hu, X. *Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. 135, 110416. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110416>
  31. Vamvuka, D., Dermitzakis, S., Pentari, D., & Sfakiotakis, S. *Valorization of Meat and Bone Meal through pyrolysis for soil amendment or lead adsorption from wastewaters*. Food and Bioproducts Processing, 2018. 109, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.04.002>
  32. Cucos, A., y Budrugaec, P. *Simultaneous TG/DTG-DSC-FTIR characterization of collagen in inert and oxidative atmospheres*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. 115 (3), 2079–2087. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3116-1>

Memoria

33. Feng, Y., Wan, L., Wang, S., Yu, T., y Chen, D. *The emission of gaseous nitrogen compounds during pyrolysis of meat and bone meal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018. 130, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.017>
34. Al-Wabel, M. I., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M., y Usman, A. R. A. *Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes*. Bioresource Technology, 2013. 131, 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.165>
35. Della Rocca, P.A. *Estudios de conversión térmica de biomasa*. Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires, 1998.
36. Xin, S., Yang, H., Chen, Y., Yang, M., Chen, L., Wang, X., y Chen, H. *Chemical structure evolution of char during the pyrolysis of cellulose*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015. 116, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.09.002>
37. Pareja, N. M., Escobar, D. M., Ossa, C. P., y Echavarría, A. *Síntesis y caracterización de hidroxapatita microporosa, comparación con un producto comercial*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2008. 43, 67–76.
38. Camacho, N. P., West, P., Torzilli, P. A., y Mendelsohn, R. *FTIR microscopic imaging of collagen and proteoglycan in bovine cartilage*. Biopolymers - Biospectroscopy Section, 2001. 62 (1), 1–8. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2001\)62:1<1::AID-BIP10>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2001)62:1<1::AID-BIP10>3.0.CO;2-O)
39. Zhao, Z., Cannon, F. S., y Nieto-Delgado, C. *Synergistic interaction between lignin and collagen during co-pyrolysis*. Carbon, 2019. 154, 254–265. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.011>
40. Smith, M., Scudiero, L., Espinal, J., McEwen, J. S., y Garcia-Perez, M. *Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations*. Carbon, 2016. 110, 155–171.
41. Zhan, H., Zhuang, X., Song, Y., Huang, Y., Liu, H., Yin, X., y Wu, C. *Evolution of nitrogen functionalities in relation to NO<sub>x</sub> precursors during low-temperature pyrolysis of biowastes*. Fuel 2018, 218, 325–334.
42. Tema 8. *Espectroscopia Foteoelectrónica de rayos X (XPS)*. Universidad de Córdoba, 2019.
43. Watts, J., Wolstenholme, J. *An introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, 2019.
44. Ayiania, M., Smith, M., Hensley, A. J. R., Scudiero, L., McEwen, J.-S., y Garcia-Perez, M. *Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles*. Carbon, 2020.
45. Navarro Gil, M. A. *Análisis de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín*. Trabajo Final de Máster. Universidad de Zaragoza, 2021.
46. Departamento de Química y Física. *Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. Universidad de Valencia, 2013.
47. Álvarez Torrellas, S. *Eliminación de contaminantes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2014. <https://eprints.ucm.es/27763/1/T35570.pdf>
48. Contreras Pérez, J. B., Araujo, A. L., Fernández, R. E., y Santos Ortiz, R. *Variaciones en el equilibrio de adsorción según el tamaño de partícula adsorbente*. Ciencia y Sociedad, 1992. (Vol. 17, Issue 1, pp. 52–59). <https://doi.org/10.22206/cys.1992.v17i1.pp52-9>

Memoria



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas  
Anexo I: Caracterización de los materiales

Autora

Raquel Aznar Bailón

Directores

Joaquín Ruiz Palacín

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2021

## 1. Análisis elemental

Con el análisis elemental podemos obtener la cantidad total de nitrógeno, hidrógeno, carbono y azufre que se encuentra en los materiales estudiados. Para calcular el contenido de oxígeno se realiza una diferencia de los elementos mayoritarios y las cenizas.

El análisis se ha realizado con el equipo LECO TruSpec Micro mostrado en la Figura 1.



Figura 1 . Analizador LECO TruSpec Micro.

## 2. Análisis inmediato

### 2.1. Contenido en humedad

El contenido en humedad de los materiales se determina de acuerdo a la norma ISO-181341:2015. Se introduce la muestra en un crisol y se pesa para llevarlo a la estufa a 100 °C durante una hora. Pasado este tiempo se deposita en el desecador durante 20 minutos para que se enfríe y, por último, se vuelve a pesar. Se repite el proceso de 30 minutos en el horno y 20 minutos en el desecador hasta llegar a un peso estable que no varíe en más de 0,0005 con el anterior. Se toma nota del peso más pequeño de todos, que será el dato de masa final. El cálculo realizado para conocer el porcentaje de humedad es el que aparece reflejado en la Ec.1.

$$\%Humedad = \frac{masa_{inicial} - masa_{final}}{masa_{inicial}} * 100 \quad [Ec.1]$$

### 2.2. Contenido en volátiles

El contenido en volátiles de los materiales se realiza de acuerdo a la norma UNE 32-0.19-84. En primer lugar, se introduce la muestra en un crisol con tapa y se pesa para llevarlo, seguidamente, a la mufla a una temperatura de 900 °C durante 7 minutos. Pasado este tiempo se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se pesa de nuevo. Para calcular el porcentaje de volátiles se utiliza la Ec.2.

$$\%Volátiles = \frac{masa_{inicial} - masa_{final} - (masa_{inicial} * \%humedad)}{masa_{inicial}} * 100 \quad [Ec.2]$$

### 2.3. Contenido en cenizas

El contenido en cenizas de los materiales estudiados se calcula de acuerdo con la norma ASTM D1762-84. En primer lugar, se introduce la muestra en un crisol y se pesa. Esto se lleva a la mufla a una temperatura de 750 °C durante 6 horas. Pasado este tiempo se deja enfriar el crisol hasta temperatura ambiente y se vuelve a pesar la muestra. De nuevo, se introduce el crisol en la mufla durante 1 hora y se repite el proceso hasta que la variación de masa sea inferior a 0,0005 g. Para calcular el porcentaje de cenizas presente en el material se utiliza la Ec.3.

$$\%Cenizas = \frac{masa_{final}}{masa_{inicial}} * 100 \quad [Ec.3]$$

### 3. Densidad de lecho

El procedimiento que se ha seguido para determinar la densidad de lecho ( $\rho_{lecho}$ ) empieza por llenar una probeta hasta un volumen determinado con cada material estudiado y pesarlo. Repetir el proceso tres veces con cada material y determinar la densidad mediante el cálculo que se muestra en la Ec.4.

$$\rho_{lecho} \left( \frac{g}{ml} \right) = \frac{masa (g)}{volumen ocupado (ml)} \quad [Ec.4]$$

### 4. 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  $\mu m$ , 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 2.



Figura 2. Equipo de análisis FTIR.



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas

Anexo II: Sistema y procedimiento experimental

Autora

**Raquel Aznar Bailón**

Directores

Joaquín Ruiz Palacín

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2021

## 1. Pirólisis en lecho fijo

### 1.1. Sistema experimental

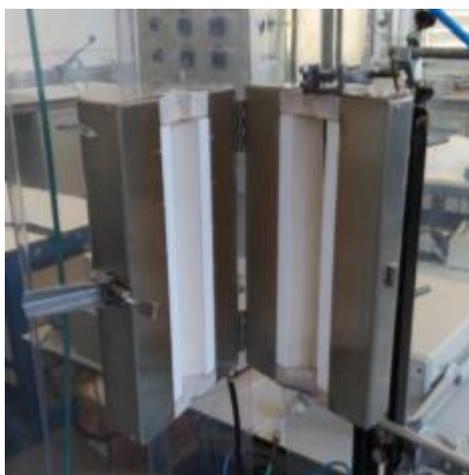
En la Figura 1 se puede apreciar el sistema experimental que se ha utilizado para llevar a cabo los experimentos de pirólisis de los materiales en lecho fijo. A continuación, se van a describir cada uno de los equipos que forman el sistema experimental mostrado.



**Figura 1. Sistema experimental real de pirólisis en lecho fijo.**

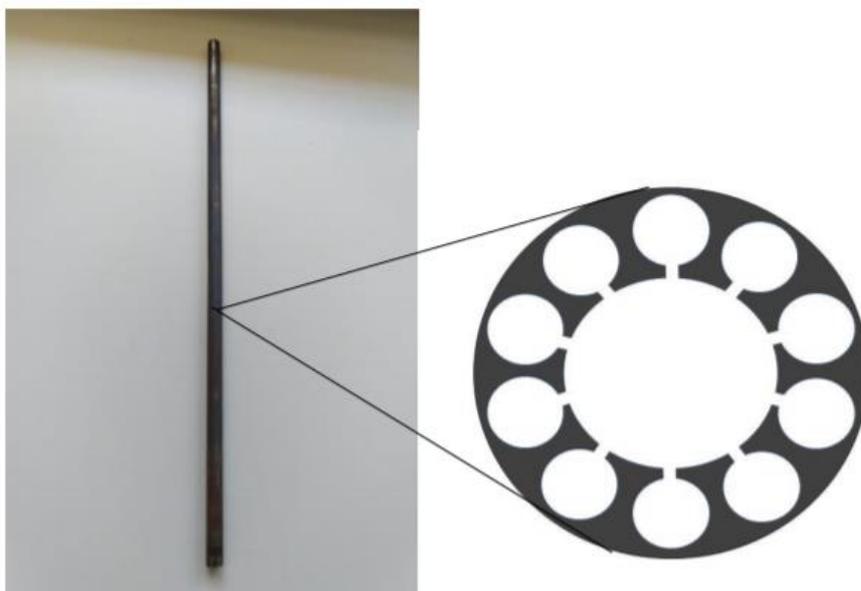
El caudal de  $N_2$  que se alimenta al reactor está controlado mediante un medidor de flujo. Se trata de un flujo que atraviesa el lecho de forma descendente y tiene como objetivo arrastrar los gases que se producen por la degradación térmica del material. Además, sirve también para eliminar el oxígeno que pueda haber en el sistema al inicio del experimento. Se utiliza un caudal de 45 mL(STP)/min que permanece constante durante el experimento.

El horno es un cilindro que queda concéntrico al reactor, tiene una potencia de 1,1 kW y puede alcanzar una temperatura máxima de 1000 °C. Se puede ver este equipo en la Figura 2.



**Figura 2. Horno**

Uno de los equipos más importantes de este sistema experimental de pirólisis es el reactor de lecho fijo que se muestra en la Figura 3. Este reactor es cilíndrico y está hecho con acero inoxidable. En su interior tiene soldada una placa distribuidora, como la que se puede ver en la Figura 3, que soporta el sólido y deja pasar los gases. El reactor tiene un diámetro de 9 mm y una longitud de 50 cm. En trabajos anteriores se ha determinado que la longitud de la zona en la cual debe estar situada la muestra sin que haya perfiles de temperatura significativos es de 10 cm sobre la placa distribuidora. Esto hace que el volumen que tiene que ocupar la muestra, calculado como  $V=\pi*r^2*h$  siendo  $h=10\text{cm}$ , sea de  $6,36\text{ cm}^3$ . Con este volumen y la densidad de lecho obtenida para cada material, se calcula la cantidad de masa que se debe introducir al reactor.



**Figura 3. Reactor de lecho fijo y placa distribuidora.**

En el extremo superior del reactor hay un termopar que mide la temperatura a la que se encuentra la muestra dentro del reactor. Dicho termopar está conectado a un controlador PID de temperatura que muestra durante todo el experimento el valor de la misma.

El extremo inferior del reactor, por donde salen los gases y el líquido producidos en la pirólisis, está conectado mediante una pieza metálica a un condensador de vapores como el que aparece en la Figura 4. Dicha pieza metálica lleva enroscada una resistencia, Figura 5, que se calienta a una temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  para que los vapores no condensen en esta zona y avancen hasta el condensador. Enroscado a la pieza metálica se encuentra un segundo termopar que controla la temperatura de la resistencia. La parte inferior del sistema de condensación está sumergida en un baño de etilenglicol y agua, a partes iguales, que se encuentra a una temperatura de  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , condensando los vapores condensables a dicha temperatura. La temperatura del baño se mantiene gracias a un equipo refrigerador que la controla mediante un termopar sumergido en el líquido.



**Figura 4. Condensador de vapores.**



**Figura 5. Pieza metálica y resistencia.**

Los gases que salen del condensador se hacen pasar por un filtro del algodón como el que se muestra en la Figura 6. De esta forma se garantiza que no lleguen al cromatógrafo partículas sólidas o gotas de condensados.



**Figura 6. Filtro de algodón.**

Cuando los gases atraviesan el filtro de algodón llegan un micro cromatógrafo de gases (Agilent 3000A) como el que se muestra en la Figura 7. Este equipo toma muestras automáticamente en intervalos regulares y está conectado a un ordenador donde se puede ver la representación del cromatograma en tiempo real. El cromatograma se compone de varios picos que aparecen en tiempos distintos, correspondientes a los diferentes componentes del

gas generado en la pirólisis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) y al  $\text{N}_2$  alimentado, y cuya área es proporcional a la cantidad del compuesto gaseoso generado.



**Figura 7. Cromatógrafo de gases Agilent 3000A.**

A la salida del cromatógrafo hay dos borboteadores (Figura 8), uno vacío y otro con agua, que actúan de sistema antirretorno. De esta manera se genera presión en el sistema para evitar la entrada de aire como consecuencia de la succión del cromatógrafo. Este sistema también nos permite controlar la aparición de fugas o taponamientos en el reactor. El paso del gas produce un burbujeo constante en el borboteador lleno. Si este cesa significa que en algún punto del sistema se ha producido una fuga o que en el reactor hay un taponamiento que no deja pasar los gases. Este último caso sucede cuando los materiales pirolizados pasan por una etapa termoplástica.



**Figura 8. Borboteadores.**

## 1.2. Procedimiento experimental

A continuación se detallan los pasos seguidos para la realización de cada experimento de pirólisis en lecho fijo.

En primer lugar, para comprobar si el calibrado del cromatógrafo es correcto, se hace pasar por dicho equipo un gas patrón, es decir, una corriente gaseosa de composición conocida y similar al gas generado en la pirólisis.

Para empezar a montar el sistema, se introduce un pequeño trozo de lana de vidrio en el reactor, de manera que quede apoyada en la placa distribuidora, y se pesa. Esta lana de vidrio sostiene la muestra de material sólido, que permanece fija y no se filtra por la placa. Conociendo la densidad de lecho del material y el volumen que tiene que ocupar en el reactor, se calcula mediante la Ec.1 la masa que hay que introducir en el reactor.

## ANEXO II: SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

$$masa (g) = \frac{\rho_{lecho}(\frac{g}{ml})}{V_{reactor\ sin\ perfil\ de\ temperatura}(cm^3)} \quad [Ec.1]$$

Una vez cargado el reactor, se pesa de nuevo para asegurarnos, por diferencia de pesada, de la cantidad exacta introducida. Tanto el termopar como el sistema de condensación y el filtro de algodón tienen que ser pesados antes de conectarlos entre sí para empezar el experimento.

El termopar se coloca en la parte superior del reactor y se conecta al controlador de temperatura. Seguidamente se dispone el conjunto dentro del horno. En el extremo inferior del reactor se coloca una pieza metálica que lo une con el sistema de condensación de vapores. Esta pieza queda rodeada por una resistencia eléctrica y un termopar para el control de la temperatura evitando que los gases condensen antes de llegar al condensador. El condensador está colocado de manera que la parte inferior del mismo está sumergida en el baño refrigerante de etilenglicol y agua (-3°C). Seguidamente, se conecta, entre la salida del condensador y la entrada al cromatógrafo, el filtro de algodón. Por último, la salida del cromatógrafo se une a los borboteadores y la salida de estos se lleva a la campana extractora.

Una vez se tiene todo el sistema montado se hace pasar la corriente de N<sub>2</sub> por el reactor, cuyo caudal ha sido medido previamente con un medidor de flujo másico. Para comprobar que no hay fugas en el sistema, se mide el caudal de N<sub>2</sub> a la salida de los borboteadores mediante un burbujímetro y se verifica que sea el mismo que a la entrada del sistema. Cuando se confirma que no hay fugas, hay que aislar térmicamente la resistencia que rodea la pieza metálica con lana de vidrio y papel de aluminio. Por último, antes de empezar el experimento, hay que comprobar que el cromatógrafo está limpio y que no queda aire dentro del reactor. Para ello, se analizan varias muestras hasta ver que solo aparece en el cromatograma el pico correspondiente al N<sub>2</sub> alimentado.

Cuando este análisis ha finalizado, se conecta tanto el horno como la resistencia y se introducen ambos puntos de consigna de temperatura en los controladores. La resistencia está a 300 °C en todos los experimentos, mientras que el horno tiene unos puntos de consigna de 350, 550 o 750 °C. Se fija también en el controlador del horno la rampa o velocidad de calentamiento, 10 °C/min en todos los experimentos. Cuando el horno llega a la temperatura del punto de consigna, se debe mantener durante una hora. Pasado este tiempo, se pone un punto de consigna de 0 °C tanto en la resistencia como en el horno y se quita la rampa de calentamiento de este último. Cuando en el cromatograma solo se aprecia el pico de N<sub>2</sub> y el sistema está a temperatura ambiente, el experimento ha finalizado.

Se desmonta el sistema y se pesan los mismos elementos que se han pesado con anterioridad. Dentro del reactor queda retenido el char, que se saca con ayuda de una varilla y se pesa la cantidad obtenida. Las cantidades de char y líquido generadas se calculan mediante diferencia de pesada, mientras que la cantidad de gas se calcula a partir de los cromatogramas, integrando la evolución de cada gas con el tiempo y sumando el total de todos los gases analizados.

El char generado se caracteriza (análisis elemental, inmediato, FTIR, XPS, BET y SEM) para conocer sus propiedades texturales y los grupos presentes en su superficie. Además, se tamizará entre 63 y 125 µm para utilizarlo en los experimentos de adsorción en lecho fijo. Las partículas finas (<63 µm) de este tamizado se utilizan para el análisis de adsorción en TGA.

Con la recta de calibrado del cromatógrafo se reprocessan todas las muestras analizadas para obtener la cantidad de cada componente del gas de pirólisis en porcentaje. Puesto que se conoce el caudal de N<sub>2</sub> a la salida del sistema (se ha comprobado que es el mismo que a la

entrada) y que este compuesto no se ve afectado por el proceso de pirólisis, se puede calcular el caudal total de gas generado en el experimento, según la Ec.2.

$$Q_{total} = \frac{Q_{N_2 \text{ alimentado}}}{\% N_2 \text{ obtenido del cromatógrafo}} \quad [\text{Ec.2}]$$

Conociendo el caudal total de gas y el porcentaje de cada uno de los gases generados, se calcula el caudal (mg/min) de cada componente según la Ec.3

$$Q_X \left( \frac{mg}{min} \right) = \frac{P \text{ (atm)} * Q_X \left( \frac{ml}{min} \right) * Pm_X \left( \frac{g}{mol} \right)}{R \left( \frac{atm * L}{mol * K} \right) * (T^{lab} + 273) K} \quad [\text{Ec.3}]$$

Siendo X cualquiera de los componentes del gas de pirólisis (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y H<sub>2</sub>S), P la presión atmosférica, Pm el peso molecular de cada compuesto, R la constante de los gases ideales (0,082 atmL/molK) y T<sup>lab</sup> la temperatura del laboratorio en el momento de realizar el experimento.

Una vez se conocen todos los caudales, se debe calcular la cantidad (mg) de cada compuesto. Para ello se integra el área bajo la curva a cada tiempo con el método de los trapecios, según se muestra en la Ec.4.

$$\text{Área}_{t_i} (mg) = (t_{i+1} - t_i) * \frac{(Q_{i+1} + Q_i)}{2} \quad [\text{Ec.4}]$$

Por último, para conocer la cantidad total de cada gas generada durante el experimento se hace un sumatorio de la cantidad (mg) de cada gas generada a cada tiempo. Con esto se sabe la masa total del gas de pirólisis y se puede calcular el rendimiento a gas con la Ec.5.

$$Rto_{gas} = \frac{\text{masa total de gases (mg)}}{\text{masa de sólido inicial (mg)}} * 100 \quad [\text{Ec.5}]$$

Siendo la masa de sólido inicial la cantidad de material sólido que se ha introducido al reactor.

Los rendimientos a líquido y sólido se calculan mediante las Ec.6 y Ec.7, respectivamente.

$$Rto_{liq} = \frac{(m_{cond f} - m_{cond i}) + (m_{filtro f} - m_{filtro i}) + (m_{pieza f} - m_{pieza i})}{\text{masa de sólido inicial (mg)}} * 100 \quad [\text{Ec.6}]$$

$$Rto_{char} = \frac{\text{masa de sólido inicial (mg)} + (m_{react f} - m_{react i}) + (m_{termopar f} - m_{termopar i})}{\text{masa de sólido inicial (mg)}} * 100 \quad [\text{Ec.7}]$$

Siendo m<sub>cond f</sub> la masa (mg) del condensador al finalizar el experimento, m<sub>cond i</sub> la masa del condensador al inicio del experimento, m<sub>filtro</sub> la masa del filtro de algodón antes (m<sub>filtro i</sub>) y después (m<sub>filtro f</sub>) del experimento, m<sub>pieza</sub> la masa de la pieza metálica que une el reactor con el condensador antes (m<sub>pieza i</sub>) y después (m<sub>pieza f</sub>) del experimento, m<sub>react</sub> la masa del reactor lleno antes (m<sub>react i</sub>) y después (m<sub>react f</sub>) del experimento y m<sub>termopar</sub> la masa del termopar antes (m<sub>termopar i</sub>) y después (m<sub>termopar f</sub>) del experimento.

## 2. Adsorción en lecho fijo

### 2.1. Sistema experimental

En la Figura 9 se muestra el sistema experimental utilizado para los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo. A continuación, se describen cada una de las partes de éste.



**Figura 9. Sistema experimental de adsorción de CO<sub>2</sub> en lecho fijo.**

Para realizar los experimentos de adsorción se utilizan tres gases distintos: N<sub>2</sub> como gas inerte, CO<sub>2</sub> como adsorbato y Ar como trazador. Todos ellos están controlados mediante medidores de flujo másico calibrados previamente. En la línea que sale del controlador de cada gas se coloca una válvula de todo o nada. De esta manera se pueden cortar, por ejemplo, los flujos de Ar y CO<sub>2</sub> al mismo tiempo para realizar la desorción final con N<sub>2</sub>. Las tres corrientes se juntan en una misma línea que pasa por un by-pass. Este elemento sirve para desviar la corriente de gas del lecho y estabilizar los caudales antes de cada adsorción.

El reactor es un tubo de cuarzo cuyo extremo inferior tiene un estrechamiento que acaba en U, tal y como se muestra en la Figura 10.



**Figura 10. Tubo de cuarzo.**

Dicho reactor está colocado dentro de un horno que alcanza una temperatura máxima de 450 °C. Con este equipo se consigue realizar la etapa de calentamiento con la misma velocidad en todos los experimentos. Además, en su interior dispone de un ventilador que hace que la temperatura sea homogénea en todas las partes del reactor.

En la línea de salida del reactor está la sonda del espectrómetro de masas para analizar los gases presentes en la corriente. La sonda consiste en un capilar rodeado de una resistencia para evitar que los gases condensen y puedan perjudicar el equipo.

El espectrómetro de masas (Hiden Analytical QIC-20), mostrado en la Figura 11, es un equipo que permite analizar en continuo gases y vapores a presiones cercanas a la atmosférica. El equipo toma muestras cada 20 segundos aproximadamente y muestra en la pantalla del ordenador la evolución, en tiempo real, del porcentaje de cada gas frente al tiempo. El proceso que realiza el espectrómetro empieza por ionizar las moléculas de gas por el impacto de los electrones emitidos por un filamento. La fuente de iones está equipada con ópticas de extracción que separan los iones en el filtro de masas, que diferencia los iones producidos y selecciona las especies para su detección. Los iones filtrados que golpean el detector dan como resultado una corriente de iones que se mide mediante un amplificador sensible o contados como pulsos. En los experimentos realizados se han utilizado dos tipos de detectores, Faraday y multiplicador de electrones secundario (SEM). El SEM opera a alto voltaje y gracias a esto aumenta el rendimiento del analizador al reducir el límite de detección. Además, este detector proporciona mucho menos ruido en la señal que el detector Faraday por lo que se usa en concentraciones altas de la isoterma (80 y 100 % CO<sub>2</sub>). Tanto el ionizador como el filtro de masas y el detector están empaquetados dentro de un mismo conjunto llamado cabezal de medición del analizador. Este equipo trabaja con un sistema de alto vacío por lo que el encendido y apagado del mismo debe hacerse siguiendo un protocolo para generar el vacío en el encendido y no romperlo bruscamente en el apagado.



Figura 11. Espectrómetro de masas QIC-20

## 2.2. Procedimiento experimental

A continuación, se van a describir los pasos seguidos en la realización de los experimentos de adsorción en lecho fijo con el espectrómetro de masas.

En primer lugar, se pone en marcha el espectrómetro para que la turbobomba alcance la velocidad requerida para reducir la presión del equipo por debajo de  $1 \cdot 10^{-5}$  torr. Seguidamente, se enciende la interfaz del espectrómetro, se inicia el software MASsoft y se activa el filamento. Una vez realizados todos estos pasos el equipo está preparado para analizar muestras.

## ANEXO II: SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

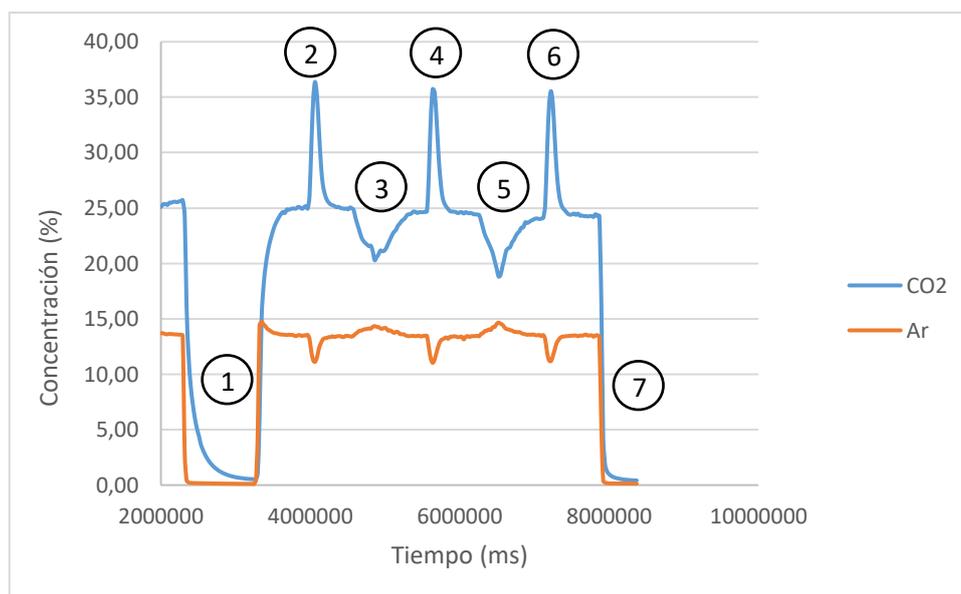
Antes de comenzar el experimento es necesario comprobar que los controladores de flujo dan los caudales de cada gas requeridos para cada punto de la isoterma, determinados mediante un calibrado realizado en la puesta en marcha del sistema. Para ello, se mide con el burbujímetro todos los caudales que se van a utilizar. Durante todo el experimento se trabaja con un caudal total de 70 mL/min, resultado de mezclar N<sub>2</sub>, Ar y CO<sub>2</sub> en distintas proporciones para cada concentración de CO<sub>2</sub> en la isoterma.

En el reactor de cuarzo se introduce un pequeño trozo de lana de vidrio, que quedará apoyado en la zona donde del estrechamiento del extremo inferior del tubo. Se pesa alrededor de 1 g del char, previamente secado en la estufa, y se introduce en el reactor. Por último, se coloca otro trozo de lana de vidrio dentro del reactor.

El reactor cargado se coloca dentro del horno. Por el extremo superior se conecta la alimentación y el extremo inferior se lleva a la campana de extracción pasando por el sensor del espectrómetro de masas.

El experimento comienza con una primera fase de desgasificación a 150 °C con N<sub>2</sub>, durante unos 15-20 minutos, para asegurar que el char no tiene CO<sub>2</sub> adsorbido. Pasado este tiempo, se baja la temperatura del horno a 25 °C y se sigue pasando N<sub>2</sub> hasta que el lecho está frío. Seguidamente, utilizando el by-pass, se desvía la corriente de gases para que no atraviese el lecho. Entonces se modifica el caudal de N<sub>2</sub> y se introduce CO<sub>2</sub> y Ar necesarios para lograr la primera concentración de la isoterma (0,5% CO<sub>2</sub>). Se deja unos minutos para que los caudales se establezcan y cuando la señal sea constante, se desvía la corriente mediante el by-pass para que el gas pase por el reactor. En este momento empieza la primera adsorción a 25 °C, en la que se produce la curva de ruptura. Cuando se observa que la señal está estable significa que el char está saturado y puede dar comienzo la siguiente etapa. Para realizar la desorción se mantienen los mismos gases que en el ciclo anterior y se sube la temperatura del horno a 150 °C, dando lugar a una señal cóncava. De nuevo, cuando la señal está estable, se baja la temperatura del horno a 25 °C para realizar una segunda adsorción donde se observa el efecto contrario a la desorción y una señal convexa para el CO<sub>2</sub>. Cuando termina el ciclo se vuelve a subir la temperatura del horno a 150 °C para desorber el lecho. Por último, se cierra al mismo tiempo el paso de CO<sub>2</sub> y Ar al reactor para realizar una desorción con N<sub>2</sub> a 150 °C. De esta forma, se comprueba que el lecho no tenía CO<sub>2</sub> adsorbido después de la última etapa de desorción. Cuando la señal llega al mínimo de CO<sub>2</sub>, se cambia la temperatura del horno a 25 °C para enfriar el reactor y poder realizar una nueva adsorción con otra concentración de CO<sub>2</sub>. Cada ciclo tiene una duración aproximada de entre 10 y 15 minutos, dependiendo del material y la temperatura de pirólisis.

En la Figura 12 se puede ver la evolución que experimenta la señal de CO<sub>2</sub> durante todo el ciclo comentado anteriormente. La zona 1,3 y 5 son adsorciones mientras que la zona 2,4,6 y 7 son desorciones. El experimento que se muestra corresponde a la puesta en marcha del sistema con carbón activo y una concentración del 25% de CO<sub>2</sub>. Este proceso se repite para cada una de las concentraciones de la isoterma (0,5, 5, 10, 25, 40 y 80 % CO<sub>2</sub>).



**Figura 12. Evolución de la señal durante los ciclos de adsorción-desorción.**

Finalizado el experimento se procede a realizar los cálculos necesarios para conocer la capacidad de adsorción de los distintos char. La adsorción se va a medir mediante los picos de desorción ya que son más reproducibles debido a que el proceso de calentamiento es común a todos los experimentos.

El software proporciona el porcentaje de cada masa detectada y los tiempos a los que se ha tomado cada muestra. La masa 28 corresponde al N<sub>2</sub>, la masa 40 corresponde al Ar y la masa 44 corresponde al CO<sub>2</sub>. Además, el detector tiene una sensibilidad para cada compuesto. En este caso, tiene sensibilidad 1 para N<sub>2</sub>, 1,65 para Ar y 1,2 para CO<sub>2</sub>. El primer paso es normalizar los porcentajes de los gases para que sumen el 100% y comprobar que el porcentaje que proporciona el equipo es el mismo que se ha medido con el burbujímetro. En caso de que no coincidan es necesario realizar un ajuste de la sensibilidad de CO<sub>2</sub> y Ar, según se muestra en la Ec.8 y Ec.9, respectivamente.

$$\% \text{ CO}_2 \text{ calculado} = \frac{\text{Señal original CO}_2 \cdot \text{SCO}_2}{(\text{Señal N}_2 + \text{Señal original Ar} \cdot \text{SAr} + \text{Señal original CO}_2 \cdot \text{SCO}_2)} \quad [\text{Ec.8}]$$

$$\% \text{ Ar calculado} = \frac{\text{Señal original Ar} \cdot \text{SAr}}{(\text{Señal N}_2 + \text{Señal original Ar} \cdot \text{SAr} + \text{Señal original CO}_2 \cdot \text{SCO}_2)} \quad [\text{Ec.9}]$$

Siendo la señal original de cada gas el resultado de dividir el porcentaje normalizado por la sensibilidad a cada compuesto que tiene el detector. El tramo de señal que se utiliza para realizar este ajuste de sensibilidad es la señal constante de la zona de estabilización del caudal. Este sistema de ecuaciones se resuelve mediante la herramienta Solver de Excel siendo las incógnitas la nueva sensibilidad de CO<sub>2</sub> (SCO<sub>2</sub>) y de Ar (SAr). Con estas nuevas sensibilidades se calcula el porcentaje que hay realmente de cada compuesto con la ec.10.

$$\%X = \frac{\%X \text{ normalizado} \cdot S_X \text{ calculada}}{S_X \text{ detector}} \quad [\text{Ec.10}]$$

Siendo X uno de los dos compuestos, CO<sub>2</sub> o Ar, S<sub>X</sub> calculada la sensibilidad obtenida del sistema de ecuaciones anterior y S<sub>X</sub> detector la sensibilidad que tiene el equipo, 1,2 para CO<sub>2</sub> y 1,65 para Ar.

Se coge como referencia el porcentaje de N<sub>2</sub> y a partir de este se calcula el caudal (mg/min) de cada compuesto según la ec.11.

## ANEXO II: SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

$$Q_X \left( \frac{mg}{min} \right) = \frac{P(atm) * Q_{N_2} \left( \frac{ml}{min} \right) * \frac{\%X}{\%N_2} * P_{m_X} \left( \frac{g}{mol} \right)}{R \left( \frac{atm * L}{mol * K} \right) * (T^a_{ads} + 273)(K)} \quad [Ec.11]$$

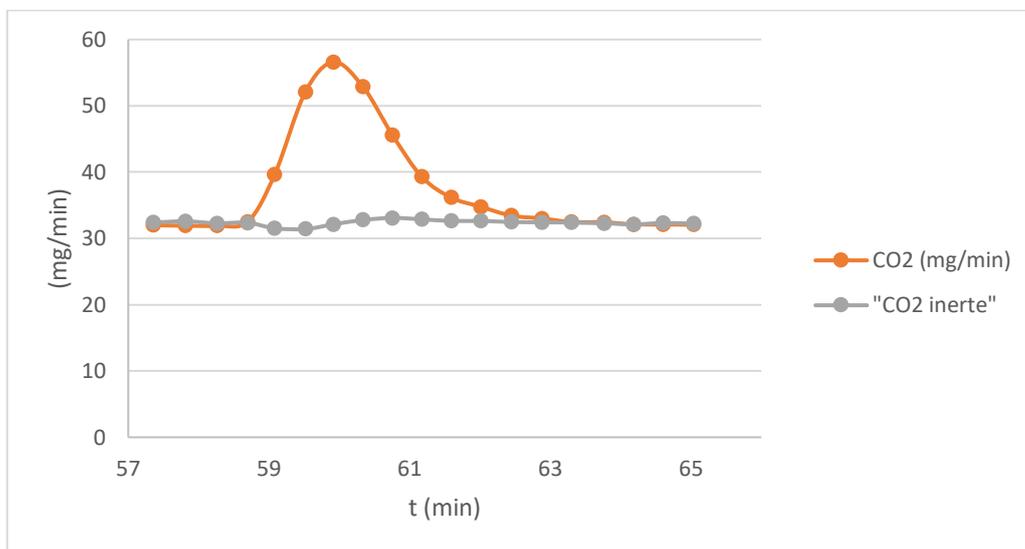
Siendo X cada uno de los gases (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y Ar), P la presión atmosférica (1 atm), Q<sub>N<sub>2</sub></sub> el caudal medido con el burbujímetro para cada concentración de la isoterma, %X el porcentaje normalizado de cada compuesto a cada tiempo, P<sub>m<sub>X</sub></sub> el peso molecular de cada compuesto, R la constante de los gases ideales (0,082 atmL/molK) y T<sup>a</sup> ads la temperatura a la que se realiza la adsorción (25 °C).

Para poder realizar la integral del área bajo la curva de cada pico de adsorción y desorción se representa la curva que experimenta el CO<sub>2</sub> junto con la que experimentaría si no se adsorbiese nada de CO<sub>2</sub> en el char (CO<sub>2</sub> inerte). Para calcular este caudal de "CO<sub>2</sub> inerte" se utiliza el caudal de Ar y CO<sub>2</sub> según la ec.12.

$$Q_{CO_2 \text{ inerte}} \left( \frac{mg}{min} \right) = \frac{Q_{CO_2 \text{ estable}} * Q_{Ar}}{Q_{Ar \text{ estable}}} \quad [Ec.12]$$

Siendo Q<sub>CO<sub>2</sub> estable</sub> y Q<sub>Ar estable</sub> los caudales que hay antes de empezar la adsorción y desorción o después de las mismas, es decir, el tramo en el que la señal se encuentra estable. Se elige un punto para cada ciclo de adsorción o desorción y estos valores quedan fijos en la ecuación, mientras que varía Q<sub>Ar</sub> (caudal de Ar que hay a cada tiempo del experimento).

La representación que resulta de realizar todos estos pasos se puede observar en la Figura 13, donde se muestra un pico de desorción de los realizados en la puesta en marcha del sistema con carbón activo.



**Figura 13. Ciclo de desorción con carbón activo.**

De esta forma, se puede calcular la cantidad (mg) desorbida restando el área bajo la curva de CO<sub>2</sub> inerte al área bajo la curva de CO<sub>2</sub>. Ambas áreas se calculan con el método de los trapecios, ya explicado en el apartado 1.2 de este Anexo.

Para calcular la capacidad de adsorción del char (mg/g) en cada ciclo, se divide la cantidad (mg) adsorbida/desorbida entre la cantidad (g) de char que se ha utilizado en el experimento.

Todo el procedimiento descrito está automatizado en una macro de Excel en la que se introducen los datos del porcentaje de cada compuesto y tiempo de muestra y los tiempos de cada ciclo, obteniéndose los resultados de la cantidad adsorbida por gramo de char.

Una vez calculadas las capacidades de adsorción del char para cada ciclo del experimento y para cada concentración de la isoterma, se realiza un promedio de la capacidad de adsorción (con los ciclos de desorción) a cada concentración y se representa frente a la concentración de CO<sub>2</sub> para obtener la isoterma.

### **2.3. Puesta en marcha del sistema**

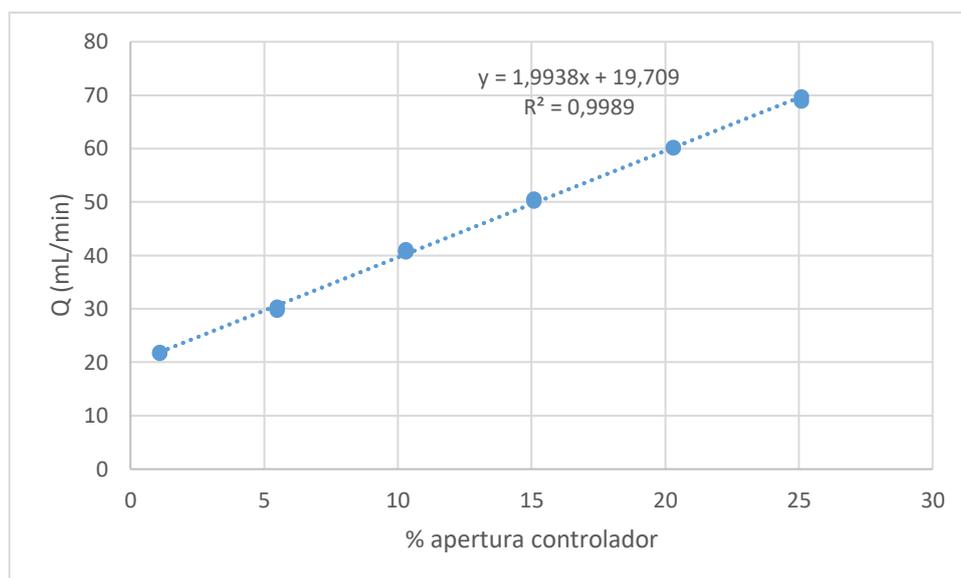
En la puesta en marcha del sistema se llevaron a cabo dos tareas principales, la primera de ellas realizar una recta de calibrado de los controladores de flujo y la segunda comprobar la reproducibilidad del sistema realizando experimentos de adsorción con carbón activo de gran superficie específica. Esta puesta en marcha se ha realizado en colaboración con la estudiante D<sup>a</sup> África Navarro Gil (Análisis de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín). A continuación, se detalla el procedimiento que se ha seguido.

#### **2.3.1. Calibrado de los controladores**

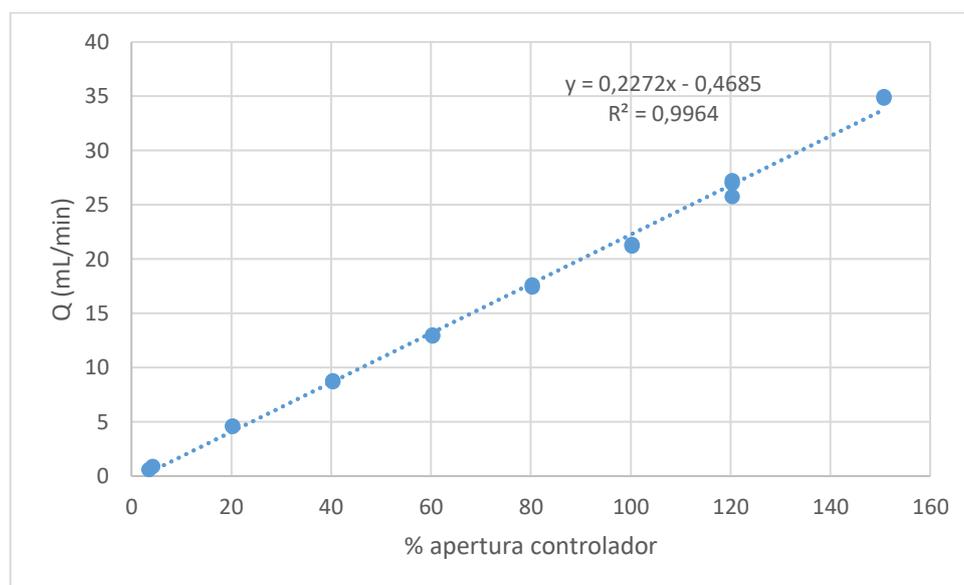
En primer lugar, se decide que en todos los experimentos se va a utilizar la misma cantidad de gas total, en concreto, 70 mL/min. Se determina que el caudal de Ar va a permanecer constante también durante todos los experimentos, con un punto de consigna en el controlador de 5,60 mL(STP)/min que en condiciones de presión y temperatura del laboratorio es un caudal promedio de 5,45 mL/min. Se fijan también los puntos (% de CO<sub>2</sub>) que se quieren realizar en la isoterma. En este caso, las concentraciones son: 0,5, 5, 10, 25, 40, 80 y 100 % de CO<sub>2</sub>.

Sabiendo el porcentaje de CO<sub>2</sub> de la corriente y el caudal total de gas que se utiliza, se calcula el caudal de CO<sub>2</sub> que hay que conseguir con el controlador. A partir de esto, el caudal de N<sub>2</sub> se calcula por diferencia, es decir, restando al caudal total de 70 mL/min el caudal de Ar y el de CO<sub>2</sub> en cada punto de la isoterma.

A cada gas utilizado en los experimentos de adsorción se le asocia un controlador de flujo y se calibran poniendo diferentes porcentajes de apertura en el controlador y midiendo el caudal que proporcionan con un burbujímetro. De esta manera, se obtienen las rectas de calibrado para N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que se muestran en la Figura 14 y Figura 15, respectivamente. En el caso del Ar, al utilizar el mismo caudal en todos los experimentos no es necesario realizar una recta de calibrado de su controlador, simplemente medir con el burbujímetro el caudal que proporciona en condiciones del laboratorio.



**Figura 14. Recta de calibrado para el controlador de N<sub>2</sub>.**



**Figura 15. Recta de calibrado para el controlador de CO<sub>2</sub>.**

Esta calibración se repite tres días consecutivos y se observan pequeñas diferencias en alguno de los puntos. Por este motivo se decide que, antes de empezar cada experimento, se va a comprobar con el burbujímetro que los caudales necesarios para realizar los puntos de la isoterma son acordes a los del calibrado. De esta forma, si se encuentra alguna diferencia puede ser modificada en el momento hasta obtener el caudal que proporciona la concentración de CO<sub>2</sub> requerida.

### 2.3.2. Experimentos de adsorción con carbón activo

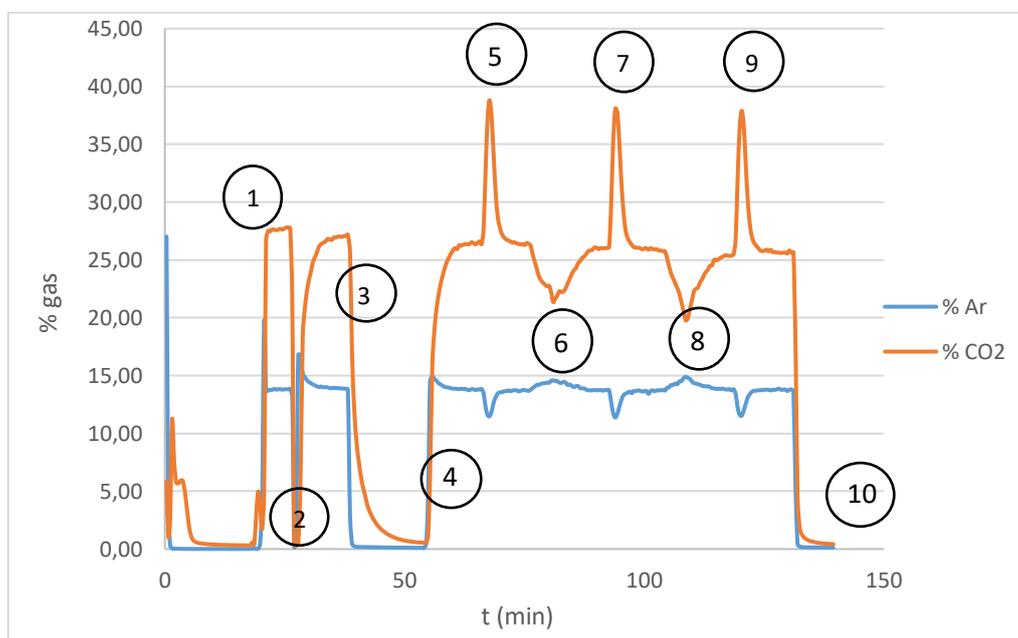
Para conocer la reproducibilidad del sistema experimental se realizan varios experimentos con un carbón activo con gran capacidad de adsorción.

En estos experimentos se utiliza 1,5 g de carbón activo y un 25,6 % de CO<sub>2</sub>. En la Figura 16 se muestra la evolución que experimenta la señal de CO<sub>2</sub> y Ar durante el experimento, con

## ANEXO II: SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

las zonas de adsorción y desorción diferenciadas. A continuación, se detallan los ciclos realizados:

- Zona 1: Estabilización de caudal. Se utiliza un caudal de 17,72 ml/min de CO<sub>2</sub>, 41,98 ml/min de N<sub>2</sub> y 9,60 ml/min de Ar, consiguiendo así que atraviese el lecho un 25,6 % de CO<sub>2</sub>.
- Zona 2: Adsorción a 25 °C. Este ciclo de adsorción permite ver la curva de ruptura que experimenta el material.
- Zona 3: Desorción con N<sub>2</sub> a 130 °C. Se desorbe el lecho con N<sub>2</sub> para poder realizar una adsorción como la anterior.
- Zona 4: Adsorción a 25 °C. Se realiza un ciclo igual al de la zona 2 para ver si es reproducible analizar la adsorción mediante la curva de ruptura.
- Zona 5: Desorción a 130 °C. Se desorbe el lecho únicamente aumentando la temperatura, es decir, no se modifica la composición del gas.
- Zona 6: Adsorción a 25 °C. Se baja la temperatura del horno y el CO<sub>2</sub> se va adsorbiendo hasta que se satura.
- Zona 7: Desorción a 130 °C.
- Zona 8: Adsorción a 25 °C.
- Zona 9: Desorción a 130 °C.
- Zona 10: Desorción con N<sub>2</sub> a 130 °C. Se realiza una última desorción solo con N<sub>2</sub> para comprobar si el lecho se había desorbido realmente en el último ciclo.



**Figura 16. Experimento con carbón activo para la puesta en marcha del sistema.**

El procedimiento experimental y la forma de calcular la capacidad de adsorción en cada ciclo es la misma que la descrita en el apartado 2.2 de este Anexo.

En primer lugar, se observa que en la zona 1 el porcentaje de CO<sub>2</sub> ya estabilizado supera el 25,6 % calculado a partir de las medidas realizadas con el burbujímetro. Por este motivo se decide realizar el ajuste de las sensibilidades del equipo, descrito en el apartado 2.2 del Anexo, antes de realizar los cálculos de las capacidades de adsorción.

## ANEXO II: SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En cada columna de la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados en distintos días. Como se puede comprobar, los resultados de las adsorciones con curva de ruptura son muy dispares entre sí, por lo que dicha curva de ruptura no se va a analizar. Respecto a los resultados obtenidos en los ciclos de adsorción y desorción intermedios, se observa mayor similitud entre los datos de las desorciones que entre los datos de las adsorciones. Esto puede ser debido a que el proceso de calentamiento del horno está controlado, por lo tanto es el mismo en cada experimento, mientras que el enfriamiento no. Por ello, se decide medir la capacidad de adsorción a partir del análisis de los ciclos de desorción. Por otro lado, el coeficiente de variabilidad (CV) de cada experimento es muy inferior al 10%, es decir, los resultados son similares y el error es suficientemente pequeño como para considerar que el método es reproducible. En estos experimentos se fija, a partir del primero de ellos, el porcentaje de apertura del controlador y los caudales reales con el burbujímetro no se comprueban en cada uno de ellos. Este puede ser uno de los motivos por los que se observa cierta variabilidad entre las capacidades de adsorción medias obtenidas en cada experimento. Aun así, la variabilidad entre ciclos de desorción realizados en distintos días es inferior al 10%.

**Tabla 1. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del carbón activo obtenida para cada ciclo.**

	mg CO <sub>2</sub> /g char			
<b>Adsorción con curva de ruptura</b>	31,48	32,49	34,12	32,74
<b>Desorción con N<sub>2</sub></b>	23,44	25,51	25,41	23,04
<b>Adsorción con curva de ruptura</b>	28,26	24,58	30,98	28,32
<b>Desorción</b>	26,93	31,42	33,07	29,98
<b>Adsorción</b>	35,68	33,78	33,94	29,39
<b>Desorción</b>	26,1	31,52	32,94	30,12
<b>Adsorción</b>	31,04	32,07	35,82	33,48
<b>Desorción</b>	27,3	31,68	33,01	29,44
<b>Desorción con N<sub>2</sub></b>	-	3,26	2,32	1,36
<b>Media desorción</b>	26,8	31,5	33,01	29,8
<b>Desviación estándar</b>	0,6	0,1	0,07	0,4
<b>CV (%)</b>	2	0,4	0,2	1



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Estudio de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas  
Anexo III: Resultados experimentales

Autora

**Raquel Aznar Bailón**

Director

Joaquín Ruiz Palacín

Jesús Ceamanos Lavilla

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2021

## 1. Pirólisis

### 1.1. Pirólisis en lecho fijo

#### 1.1.1. Rendimiento a productos

En la Tabla 1 aparecen los valores de rendimientos a cada producto de pirólisis que se han obtenido con los materiales estudiados. Los resultados se muestran como media  $\pm$  intervalos LSD, a excepción de las harinas pirolizadas a 550 °C que se muestra como media  $\pm$  intervalo al 95% de confianza.

El cálculo del intervalo LSD se realiza con la desviación estándar agrupada obtenida en el análisis de varianza (ANOVA), según se muestra en la Ec. 1.

$$\text{Intervalo LSD} = \frac{t*s}{\sqrt{n}} \text{ [Ec.1]}$$

Siendo t el estadístico que sigue una distribución t-Student con los grados de libertad del error del ANOVA, s la desviación estándar agrupada obtenida en el ANOVA y n el número de experimentos.

**Tabla 1. Rendimiento a productos de los materiales pirolizados en lecho fijo.**

Celulosa	Rto char (%)	Rto liq (%)	Rto gas (%)
<b>350 °C</b>	25 $\pm$ 3	72 $\pm$ 7	10 $\pm$ 2
<b>550 °C</b>	19 $\pm$ 2	72 $\pm$ 5	15 $\pm$ 1
<b>750 °C</b>	15 $\pm$ 2	69 $\pm$ 6	17 $\pm$ 1
Hidroxiapatita			
<b>350 °C</b>	93 $\pm$ 4	10 $\pm$ 6	0,4 $\pm$ 0,2
<b>550 °C</b>	93 $\pm$ 4	9 $\pm$ 6	0,4 $\pm$ 0,2
<b>750 °C</b>	91 $\pm$ 4	7 $\pm$ 6	0,9 $\pm$ 0,2
Colágeno			
<b>350 °C</b>	36 $\pm$ 3	56 $\pm$ 5	6 $\pm$ 1
<b>550 °C</b>	25 $\pm$ 2	65 $\pm$ 4	9,0 $\pm$ 0,9
<b>750 °C</b>	19 $\pm$ 2	63 $\pm$ 3	10,9 $\pm$ 0,8
Harinas cárnicas			
<b>350 °C</b>	44 $\pm$ 3	49 $\pm$ 7	5,7 $\pm$ 0,6
<b>550 °C</b>	30 $\pm$ 4	59 $\pm$ 14	8,5 $\pm$ 0,7
<b>750 °C</b>	29 $\pm$ 3	52,6 $\pm$ 0,2	10,7 $\pm$ 0,6

#### 1.1.2. Caracterización del gas

A continuación, se muestran las cantidades de cada gas generado durante la pirólisis de cada compuesto. En la Tabla 2 se encuentran los resultados obtenidos con celulosa, en la Tabla 3 los obtenidos con hidroxiapatita, en la Tabla 4 los obtenidos con colágeno y en la Tabla 5 los obtenidos con harinas cárnicas. Los resultados se muestran como media  $\pm$  desviación estándar.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 2. Cantidad de gases generados durante la pirólisis de celulosa a 350 °C, 550 °C y 750 °C.

	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub>	mg CH <sub>4</sub>	mg CO	mg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> S
350 °C	223 ± 3	0,05 ± 0,02	1,15 ± 0,04	70 ± 7	0,71 ± 0,04	0,49 ± 0,04	-	-
550 °C	251 ± 11	1,2 ± 0,2	19,0 ± 0,7	134 ± 3	3,2 ± 0,4	5 ± 2	-	-
750 °C	263 ± 12	7 ± 3	28 ± 2	193 ± 48	2,7 ± 0,1	4,3 ± 0,7	-	-

Tabla 3. Cantidad de gases generados durante la pirólisis de hidroxiapatita a 350 °C, 550 °C y 750 °C.

	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub>	mg CH <sub>4</sub>	mg CO	mg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> S
350 °C	7 ± 2	0,005 ± 0,008	-	-	-	-	-	-
550 °C	9 ± 2	0,11 ± 0,01	-	-	0,02	0,03	-	-
750 °C	21 ± 3	0,7 ± 0,2	-	-	0,02	-	-	-

Tabla 4. Cantidad de gases generados durante la pirólisis de colágeno a 350 °C, 550 °C y 750 °C.

	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub>	mg CH <sub>4</sub>	mg CO	mg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> S
350 °C	142 ± 28	0,008 ± 0,001	0,6 ± 0,2	4,6 ± 0,7	0,15 ± 0,01	0,50 ± 0,02	-	-
550 °C	166 ± 6	3,3 ± 0,1	15,1 ± 0,9	14 ± 5	1,9 ± 0,3	8,1 ± 0,1	-	-
750 °C	167 ± 8	8 ± 1	26 ± 5	50 ± 6	1,8 ± 0,2	10 ± 1	-	-

Tabla 5. Cantidad de gases generados durante la pirólisis de harinas cárnicas a 350 °C, 550 °C y 750 °C.

	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub>	mg CH <sub>4</sub>	mg CO	mg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> S
350 °C	175 ± 2	0,006 ± 0,001	1,2 ± 0,2	7 ± 1	0,35 ± 0,02	0,9 ± 0,1	-	0,6 ± 0,4
550 °C	193 ± 15	3,4 ± 0,1	23,4 ± 0,6	21 ± 2	2,1 ± 0,1	11,6 ± 0,3	-	4 ± 1
750 °C	213 ± 28	13 ± 1	27,2 ± 0,9	68 ± 3	2,4 ± 0,3	11,9 ± 0,6	-	4 ± 1

A partir de los datos mostrados anteriormente y la cantidad de materia prima introducida al reactor se calcula el rendimiento individual a cada gas. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos.

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 6. Rendimientos individuales a cada gas producido en la pirólisis respecto a la cantidad de muestra introducida al reactor.

Celulosa	% CO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub>	% CH <sub>4</sub>	% CO	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> S
350 °C	7,7 ± 0,3	0,002 ± 0,001	0,039 ± 0,001	2,4 ± 0,2	0,024 ± 0,001	0,017 ± 0,002	-	-
550 °C	8,5 ± 0,5	0,04 ± 0,01	0,64 ± 0,02	4,6 ± 0,2	0,11 ± 0,01	0,17 ± 0,06	-	-
750 °C	8,9 ± 0,4	0,24 ± 0,09	0,94 ± 0,06	6,5 ± 0,6	0,092 ± 0,005	0,15 ± 0,02	-	-
Hidroxiapatita								
350 °C	0,3 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	-
550 °C	0,49 ± 0,09	0,0055 ± 0,0006	-	-	-	-	-	-
750 °C	1,0 ± 0,1	0,035 ± 0,009	-	-	-	-	-	-
Colágeno								
350 °C	6 ± 1	0,00031 ± 0,00005	0,024 ± 0,007	0,19 ± 0,03	0,0064 ± 0,0003	0,021 ± 0,001	-	-
550 °C	6,8 ± 0,2	0,137 ± 0,004	0,6 ± 0,4	0,6 ± 0,2	0,08 ± 0,01	0,333 ± 0,004	-	-
750 °C	6,9 ± 0,4	0,33 ± 0,08	1,1 ± 0,2	2,1 ± 0,3	0,075 ± 0,006	0,40 ± 0,04	-	-
Harinas cárnicas								
350 °C	5,6 ± 0,05	0,00019 ± 0,00003	0,037 ± 0,008	0,23 ± 0,03	0,0112 ± 0,0007	0,030 ± 0,003	-	0,02 ± 0,01
550 °C	6,1 ± 0,5	0,107 ± 0,002	0,74 ± 0,02	0,67 ± 0,06	0,065 ± 0,003	0,370 ± 0,009	-	0,13 ± 0,04
750 °C	6,8 ± 0,9	0,41 ± 0,04	0,87 ± 0,03	2,19 ± 0,09	0,08 ± 0,01	0,38 ± 0,02	-	0,13 ± 0,04

## 2. Adsorción

### 2.1. Adsorción en lecho fijo

A continuación, se muestran las capacidades de adsorción obtenidas en cada punto de la isoterma con los char de cada material estudiado. Todos los resultados se exponen como media de la desorción ± desviación estándar. En la Tabla 7 se encuentran los resultados obtenidos con los char de celulosa, en la Tabla 8 los resultados obtenidos con los char de hidroxiapatita, en la Tabla 9 los resultados obtenidos con los char de colágeno y en la Tabla 10 los resultados obtenidos con harinas cárnicas.

Tabla 7. Adsorción en lecho fijo con los char de celulosa.

350 °C	% CO <sub>2</sub>	0,8	5	10	24	40	83	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	1,0 ± 0,7	4,9 ± 0,2	7 ± 1	20 ± 3	25 ± 7	46,6 ± 0,5	75,7 ± 0,2
550 °C	% CO <sub>2</sub>	0,5	5	10	24	40	83	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	-	8,2 ± 0,2	14,7 ± 0,5	29 ± 2	38 ± 3	66,4 ± 0,1	84 ± 3
750 °C	% CO <sub>2</sub>	0,5	5	10	25	40	83	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	2,1 ± 0,6	14,7 ± 0,7	24,8 ± 0,9	46 ± 2	54 ± 4	78,3 ± 0,7	97,5 ± 0,5

Tabla 8. Adsorción en lecho fijo con los sólidos de pirólisis de hidroxiapatita.

350 °C	% CO <sub>2</sub>	0,5	5	10	25	40	80
	mg CO <sub>2</sub> /g char	1,4 ± 0,3	2,7 ± 0,1	3,3 ± 0,2	5,3 ± 0,4	6,29 ± 0,08	10,4 ± 0,2
550 °C	% CO <sub>2</sub>	0,5	5	10	25	40	80
	mg CO <sub>2</sub> /g char	1,11 ± 0,04	2,27 ± 0,01	3,2 ± 0,2	5,7 ± 0,3	6,29 ± 0,08	36 ± 1
750 °C	% CO <sub>2</sub>	0,5	5	10	25	40	80
	mg CO <sub>2</sub> /g char	0,4 ± 0,1	1,11 ± 0,06	1,52 ± 0,02	3,1 ± 0,1	3,54 ± 0,02	5,4

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 9. Adsorción en lecho fijo con los char de colágeno.

350 °C	% CO <sub>2</sub>	0,6	5	9	22	36	80	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	0,94 ± 0,05	1,9 ± 0,2	3,5 ± 0,4	7,6 ± 0,1	14 ± 1	15 ± 3	37 ± 3
550 °C	% CO <sub>2</sub>	0,9	5	10	24	39	80	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	2,0 ± 0,2	5,4 ± 0,4	8,9 ± 0,3	19,8 ± 0,1	38 ± 3	21 ± 4	47 ± 5
750 °C	% CO <sub>2</sub>	0,8	4	9	21	36	82	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	1,01 ± 0,01	3,2 ± 0,5	8,6 ± 0,4	16,67 ± 0,04	29 ± 2	30 ± 6	59 ± 1

Tabla 10. Adsorción en lecho fijo con los char de harinas cárnicas.

350 °C	% CO <sub>2</sub>	0,9	5	11	24	41	80	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,5	2,9 ± 0,3	10,0 ± 0,3	13,5 ± 0,6	14,0 ± 0,4	27,2 ± 0,9
550 °C	% CO <sub>2</sub>	0,9	5	10	25	40	80	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	1,1 ± 0,1	3,6 ± 0,2	6,0 ± 0,2	11,2 ± 0,1	13,9 ± 0,4	16,4 ± 0,4	32,5 ± 0,6
750 °C	% CO <sub>2</sub>	0,8	5	10	25	40	80	100
	mg CO <sub>2</sub> /g char	0,4 ± 0,1	1,57 ± 0,06	2,7 ± 0,1	4,9 ± 0,2	8,3 ± 0,3	8,3 ± 0,5	20 ± 0,4

## 2.2. Adsorción en TGA

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en termobalanza (TGA) para los distintos char de los materiales estudiados. En la Tabla 11 están recogidos los resultados de la adsorción en termobalanza con los char de celulosa, en la

Tabla 12 los obtenidos con char de hidroxapatita, en la Tabla 13 los obtenidos con char de colágeno y en la

Tabla 14 los obtenidos con harinas cárnicas. Cabe mencionar que en la adsorción con char de harinas pirolizado a 350 °C y 750 °C hubo un problema con la fase de enfriamiento de algunos puntos de la isoterma y por eso no consta valor de adsorción en ellos.

Tabla 11. Adsorción en termobalanza con char de celulosa.

P CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> adsorbidos/g char		
	350 °C	550 °C	750 °C
0	0	0	0
0,02	2,23	2,99	4,33
0,03	4,43	6,27	9,70
0,04	3,79	6,69	10,17
0,05	5,45	8,43	13,19
0,07	5,61	9,67	13,74
0,08	7,44	12,04	18,83
0,08	6,86	11,51	16,65
0,2	11,72	20,06	27,91
0,3	17,40	27,02	38,67
0,3	17,93	31,75	43,52
0,5	24,24	42,23	58,49
0,7	26,66	48,10	63,50
0,8	32,95	56,42	76,99
0,8	31,89	54,89	74,15
0,8	29,65	56,58	71,16

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 12. Adsorción en termobalanza con los char de hidroxiapatita.

P CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> adsorbidos/g char		
	350 °C	550 °C	750 °C
0	0	0	0
0,02	1,58	0,94	0,48
0,03	2,53	1,69	0,66
0,04	2,43	1,66	0,73
0,05	3,83	3,12	1,81
0,07	2,49	2,01	0,97
0,08	3,92	2,39	1,20
0,08	3,39	2,81	1,61
0,2	5,44	4,32	2,32
0,3	5,69	4,09	1,72
0,3	5,24	3,94	2,30
0,5	7,55	4,98	2,47
0,7	7,36	5,24	2,74
0,8	8,28	6,05	2,26
0,8	8,88	6,29	2,75
0,8	8,44	6,50	2,83

Tabla 13. Adsorción en termobalanza con los char de colágeno.

P CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> adsorbidos/g char		
	350 °C	550 °C	750 °C
0	0	0	0
0,02	0,86	4,40	4,44
0,03	1,69	7,39	8,68
0,04	1,68	8,63	9,25
0,05	1,98	9,10	12,31
0,07	2,45	10,58	12,66
0,08	3,08	12,16	16,64
0,08	2,02	10,62	13,14
0,2	3,87	16,72	20,72
0,3	5,15	20,21	24,23
0,3	5,91	22,49	27,85
0,5	7,95	27,08	34,58
0,7	9,21	29,55	35,39
0,8	10,77	32,78	41,00
0,8	10,10	31,35	38,74
0,8	9,62	31,89	39,23

ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 14. Adsorción en termobalanza con los char de harinas cárnicas.

P CO <sub>2</sub>	mg CO <sub>2</sub> adsorbidos/g char		
	350 °C	550 °C	750 °C
0			
0,02	-	3,62	-
0,03	-	5,96	-
0,04	0,83	6,35	3,80
0,05	1,04	6,64	4,31
0,07	1,48	8,54	5,73
0,08	1,50	8,74	6,17
0,08	1,35	8,35	5,08
0,2	2,47	12,42	8,31
0,3	-	15,09	-
0,3	3,64	17,19	11,04
0,5	4,53	19,41	13,50
0,7	5,62	23,42	15,41
0,8	6,39	24,21	17,88
0,8	-	23,53	-
0,8	5,91	23,69	16,56