



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Memoria (1/2)

Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos.

Pig hair pyrolysis study. Characterization of the products obtained.

Autor/es

Nataly Orozco Galeano

Director/es

Gloria Gea Galindo

María África Navarro Gil

Grado en Ingeniería Química

Septiembre 2021

Escuela de Ingeniería y Arquitectura



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe remitirse a seceina@unizar.es dentro del plazo de depósito)

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^{ña}. Nataly Orozco Galeano

en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de Estudios de la titulación de Grado en Ingeniería Química (Título del Trabajo)

Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos.

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

Zaragoza, 18 de septiembre de 2021

OROZCO
GALEANO
NATALY -
77223859W

Firmado digitalmente
por OROZCO
GALEANO NATALY -
77223859W
Fecha: 2021.09.18
23:15:18 +02'00'

Fdo: Nataly Orozco Galeano

Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos.

Agradecimientos

A Gloria Gea, por su gran carisma, paciencia y disponibilidad, pero sobretodo por sus ganas de enseñarme, realmente he disfrutado y aprendido mucho de este proyecto y ha sido gracias a ella.

A África Navarro, por su predisposición para resolver todas mis dudas siempre, sin importar horarios y por sus consejos y enseñanzas, tengo la certeza de que llegará todo lo lejos que se proponga.

A mis amigas, por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de este trayecto, porque son la familia que escogí. Espero que estén tan orgullosas de mi como yo de ellas.

A mi tía Sor Jeider, por su apoyo incondicional, porque ni los 10.000 km que nos separan han hecho que la sienta lejos en ningún momento, es un pilar fundamental en mi vida. Al final, como me dijo siempre, los tiempos mejores han llegado.

Pero principalmente me gustaría agradecer a mis padres Arkimedes y Dione Yamile y a mi abuela Norelly, por haberme enseñado siempre a superarme y no rendirme, por tanto amor, porque mi progreso tanto personal como profesional es gracias a su éxito como padres, como familia.

Resumen

Actualmente la ganadería intensiva es la responsable de la generación de grandes cantidades de residuos orgánicos que pueden influir sobre el medio ambiente. En este trabajo de fin de grado se trata de buscar una alternativa a la gestión del residuo agroganadero de pelo de cerdo, un residuo rico en azufre compuesto principalmente por queratina, cuyo principal destino es el depósito en vertederos. La alternativa planteada es la pirólisis, un tratamiento termoquímico del cual se obtiene un producto gaseoso, líquido y sólido o char. Este último tiene múltiples usos, entre los cuales destaca su uso como adsorbente.

En este trabajo de fin de grado se ha realizado la caracterización del pelo de cerdo a partir de un análisis inmediato y elemental. Además, se han reconocido sus principales grupos funcionales a partir de un análisis de espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Por otro lado, se ha llevado a cabo la pirólisis del pelo de cerdo en un reactor de lecho fijo a distintas temperaturas (350, 550 y 750 °C), con el fin de comprobar el efecto de la temperatura en la distribución y composición de los productos, obteniendo como resultados que el producto líquido es el mayoritario y el producto gaseoso el minoritario, independientemente de la temperatura.

Con respecto a la caracterización de los productos, se han identificado y cuantificado los gases generados en el proceso de pirólisis mediante un cromatógrafo de gases, además de calcular su poder calorífico inferior (PCI). Se ha recuperado el líquido de pirólisis utilizando diclorometano como disolvente debido a que queda fuertemente adherido a las paredes del condensador, también se ha realizado un análisis Karl – Fischer con el fin de conocer su contenido en agua, sin embargo, los análisis no han sido satisfactorios, llegando a la conclusión a partir de un balance de materia de que la condensación no ha sido completa o han ocurrido errores instrumentales en el análisis.

Debido a que el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) en el que se ha desarrollado este proyecto, se centra en la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste para reducir el contenido de CO₂ y H₂S en biogases, se ha determinado la capacidad de adsorción de CO₂ de los charres obtenidos en la pirólisis. Para ello, se han realizado ensayos en un dispositivo de lecho fijo seguido de un espectrómetro de masas. Además, se ha determinado la superficie específica del char por medio del método BET con N₂ a 77 K y con CO₂ a 273 K utilizando la ecuación de Dubinin Radushkevich observándose así la posible presencia de microporos de muy pequeño tamaño.

Finalmente, se han ajustado las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente a los modelos de Freundlich y Langmuir, siendo aparentemente más preciso el modelo de Freundlich, sin embargo, debido al pequeño rango de presiones relativas de análisis no se puede afirmar con seguridad que los modelos se ajusten correctamente.

En este trabajo se ha concluido que, el producto mayoritario en la pirólisis de pelo de cerdo es el producto líquido, aumentando su rendimiento con la temperatura, con la que también aumenta el PCI de los gases generados, siendo este cambio mucho más apreciable en el rango de 350 a 550 °C que entre 550 y 750 °C. El char producido, debido a su estructura microporosa, con tamaño de poro muy pequeño, puede ser útil para adsorber únicamente moléculas de pequeño tamaño, como por ejemplo, CO₂. La máxima capacidad de adsorción se alcanza para el char obtenido a 550 °C, coincidiendo con su mayor superficie específica. Su capacidad de

Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos.

adsorción es semejante a la obtenida con chares procedentes de proteínas, pero superior a la de otros residuos ganaderos ricos en proteínas por su menor contenido en cenizas.

Índice Memoria

1	Introducción y objetivos.....	13
1.1	Definición de la problemática del pelo de cerdo	13
1.2	Características del pelo de cerdo. La queratina.....	13
1.3	Alternativas de valorización del pelo de cerdo	15
1.3.1	Extracción y aprovechamiento de la queratina	15
1.3.2	Depuración de aguas contaminadas	16
1.3.3	Transformación en aminoácidos.....	16
1.3.4	Alternativa de gestión analizada en este TFG: Pirólisis.....	17
1.4	Objetivos del proyecto	18
2	Metodología	19
2.1	Caracterización de la materia prima	19
2.2	Sistema experimental pirólisis	20
2.3	Sistema experimental de adsorción.....	22
2.3.1	Ajuste de las isotermas de adsorción.....	24
2.4	Caracterización de los productos obtenidos.....	25
2.4.1	Distribución de productos.....	25
2.4.2	Caracterización producto sólido	25
2.4.3	Caracterización del producto líquido	25
2.4.4	Caracterización del producto gaseoso	25
3	Caracterización materia prima	26
3.1	Análisis inmediato	26
3.2	Análisis elemental	26
3.3	Análisis FTIR.....	27
3.4	Análisis termogravimétrico	29
3.5	Distribución de tamaños	29
4	Productos de pirólisis	30
4.1	Rendimiento a cada producto.....	30
4.2	Caracterización producto gaseoso	31
4.2.1	Composición de los gases.....	31
4.2.2	Poder calorífico inferior (PCI)	32
4.3	Caracterización producto líquido	33
4.4	Caracterización del char	34
4.4.1	FTIR.....	34
4.4.2	Superficie específica S_{BET}	35
4.5	Ensayos de adsorción de CO_2	36

4.5.1	Ajustes de las Isotermas de adsorción de CO ₂	37
5	Conclusiones.....	39
6	Trabajos futuros	39
7	Acrónimos y nomenclatura	41
8	Bibliografía	41

Índice de tablas

Tabla 1. Resultados del análisis inmediato (en base húmeda)	26
Tabla 2. Resultados del análisis elemental (en base húmeda).....	26
Tabla 3. Relaciones molares de la materia prima	27
Tabla 4. Concentración volumétrica a la salida del reactor para cada gas identificado	32
Tabla 5. Rendimientos máxicos de cada compuesto gaseoso con respecto a la materia prima alimentada	32
Tabla 6. Poder calorífico (kJ/kg) inferior de los gases	32
Tabla 7. Resultados del análisis Karl – Fischer	33
Tabla 8. Balance de materia al agua.....	33
Tabla 9. Superficie específica, volumen y tamaño de poro a partir de método BET con N ₂	35
Tabla 10. Superficie específica, volumen y tamaño de poro a partir del método Dubinin con CO ₂	35
Tabla 11. Valores de adsorción de CO ₂ a 0 y 25 °C para una presión relativa de 0,001	37
Tabla 12. Parámetros obtenidos de las isotermas de Langmuir y Freundlich	37

Índice de gráficas

Gráfica 1. Ciclo de adsorción y desorción para char de pelo de cerdo preparado a 550 °C, utilizando una corriente gaseosa con 25% de CO ₂	24
Gráfica 2. Análisis FTIR del pelo de cerdo	28
Gráfica 3. Análisis TGA pelo de cerdo	29
Gráfica 4. Distribución de tamaños.....	29
Gráfica 5. Rendimiento a productos	30
Gráfica 6. Evolución del flujo volumétrico y la temperatura con respecto al tiempo para el experimento realizado a 750 °C.....	31
Gráfica 7. Grupos funcionales de los chares obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis ...	34
Gráfica 8. Isotherma de adsorción de chares de pelo de cerdo con espectrometría de masas (MS).	36
Gráfica 10. Isotherma de adsorción a 350 °C.....	38
Gráfica 11. Isotherma de adsorción a 550 °C.....	38
Gráfica 12. Isotherma de adsorción a 750 °C.....	38

Índice de figuras

Figura 1. Enlaces de la queratina [6]	14
Figura 2. Clasificación de la queratina [5]	14
Figura 3. Estructura de una molécula α -queratina [10]	15
Figura 4. Procedimiento de reducción de tamaño	19
Figura 5. Reactor de lecho fijo	20
Figura 6. Termopar del lecho	20
Figura 7. Condensador	21
Figura 8. Pieza metálica	21
Figura 9. Filtro de algodón	21
Figura 10. Sistema experimental de pirólisis	22
Figura 11. Sistema experimental de adsorción	23
Figura 12. Estructura aminoácido cisteína	27

1 Introducción y objetivos

Este Trabajo Fin de Grado (TFG), titulado “Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos” se ha desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y se engloba dentro del proyecto PID2019-107200RB-I00 “Mejoras en el aprovechamiento energético de residuos biomásicos en zonas de ganadería intensiva: hacia una economía circular” financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Actualmente, el GPT se centra en varias líneas de investigación, este trabajo en concreto se enmarca en la valorización de residuos orgánicos generados en zonas de ganadería intensiva mediante procesos termoquímicos para obtener sólidos adsorbentes de bajo coste para reducir el contenido de CO₂ y H₂S en biogases.

1.1 Definición de la problemática del pelo de cerdo

Según los datos publicados por el Ministerio de Agricultura y Pesca [1], en la Unión Europea, España es el segundo país productor de carne de cerdo, siendo necesaria la gestión sostenible de los residuos generados en dicho sector. Entre estos residuos se encuentra el pelo de cerdo, residuo orgánico cuyo principal destino es actualmente, el depósito en vertedero.

En España se matan al año más de 26 millones de cerdos para el consumo humano, siendo Cataluña (25%) y Aragón (18%) las comunidades con mayor producción.

Teniendo en cuenta que los mataderos de cerdos pueden producir hasta 1,30 kg de pelo/cerdo adulto al día [2], se calcula una producción anual de 33800 toneladas de pelo de cerdo.

Este residuo se produce mayoritariamente en las operaciones de depilado, chamuscado y flagelado, llevadas a cabo en los mataderos del país [3]. La operación de depilado se hace mediante una depiladora cuya función es arrancar los pelos de cerdo con unas uñas metálicas a medida que va entrando en contacto con su piel, posteriormente, con ayuda de una ducha a presión, los pelos quedan totalmente separados. Seguidamente, tiene lugar el chamuscado para quemar todos los pelos que pudieran quedar en zonas difícilmente accesibles, como cabeza y axilas. A continuación, tiene lugar el flagelado, que se efectúa mediante unos rodillos dotados de tiras elásticas que giran y golpean la piel del cerdo. Generalmente esta operación va acompañada de una ducha para eliminar la suciedad.

Así pues, se puede deducir, que los residuos de pelo de cerdo se obtienen con una mezcla de sangre, agua y suciedad que pueda tener el animal.

1.2 Características del pelo de cerdo. La queratina.

Los pelos son formaciones epidérmicas que recubren la piel de los mamíferos. Según su mayor o menor rigidez o flexibilidad reciben diferentes nombres: cerdas (cerdos), crines (caballos), lana (oveja, camello), pelo o vello. Están formados mayoritariamente por una sustancia llamada queratina, muy resistente a la acción de ácidos o álcalis.

El pelo se divide en tres capas: cutícula, córtex y médula [4].

- La cutícula es la parte más externa, envuelve al córtex y a la médula y protege de agresiones externas.
- El córtex está constituido por fibras de queratina y proporciona resistencia al pelo, además contiene los pigmentos que le aportan color.

- La médula es la capa interior y guarda una gran cantidad de aire que proporciona características de aislante.

La queratina es una proteína con un alto contenido en azufre y alta resistencia mecánica. Está formada por 20 aminoácidos que se unen mediante interacciones moleculares de tipo puentes de hidrógeno, fuerzas hidrofóbicas o enlaces salino (Figura 1) [5].

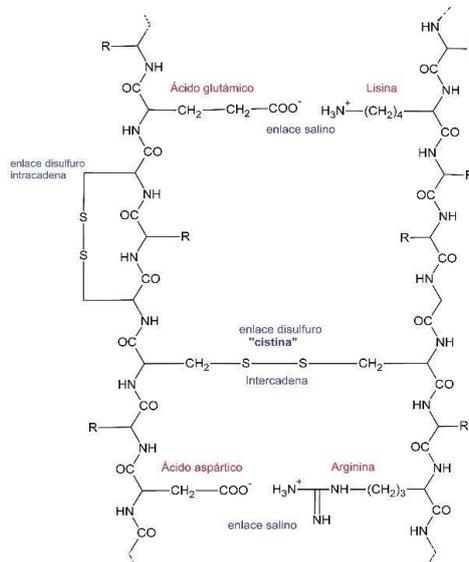


Figura 1. Enlaces de la queratina [6]

Pertenece al grupo de las proteínas insolubles, cuya clasificación está representada en la figura que se presenta a continuación (Figura 2):

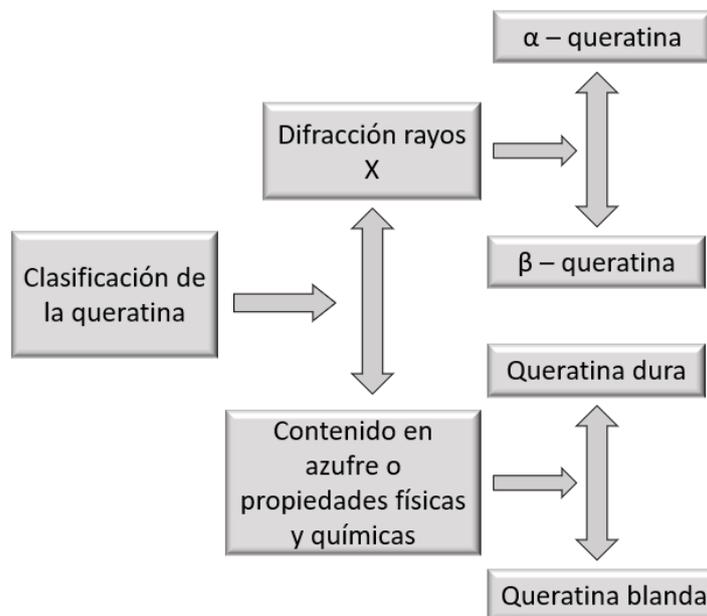


Figura 2. Clasificación de la queratina [5]

Basándose en el método de difracción de rayos X, se distinguen dos estructuras de queratina diferentes, α - queratina y β - queratina [7][8].

La queratina alfa está presente en el epitelio de todos los vertebrados y partes del cuerpo de los animales como cuernos, pezuñas, pelo, uñas y lana; es resistente a la degradación microbiana y, por lo tanto, esta característica hace que su gestión sea un problema medioambiental. Estas queratinas tienen una gran durabilidad, resiliencia e insolubilidad.

La queratina beta es una proteína funcional que se encuentra en uñas, garras, conchas y picos de aves y en la escamas de reptiles, tiene una intensa concentración de cisteína que forma enlaces de disulfuro proporcionando rigidez y resistencia a la oxidación [9].

El contenido de azufre es un factor fundamental que afecta a la dureza de las queratinas, podemos clasificar las queratinas en dos grupos, las queratinas blandas con menos de un tres por ciento en azufre y las queratinas duras con más de un tres por ciento en azufre, la queratina contenida en el pelo de cerdo pertenece al segundo grupo y además se caracteriza como una α -queratina.

A continuación, se presenta la estructura de una molécula de α - queratina (Figura 3)

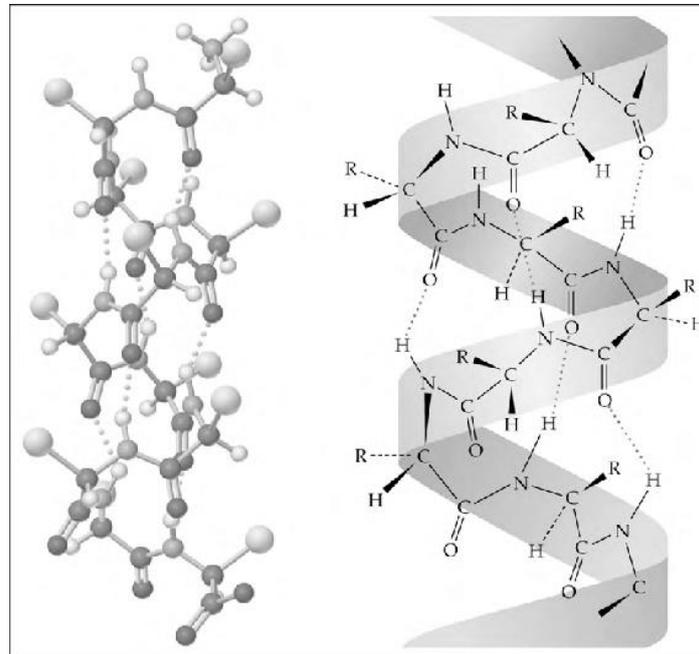


Figura 3. Estructura de una molécula α -queratina [10]

1.3 Alternativas de valorización del pelo de cerdo

En este apartado se muestran algunas alternativas de gestión propuestas o analizadas hasta el momento para el residuo de pelo de cerdo, son métodos que realizados a gran escala evitarían su eliminación por combustión o deshecho en el vertedero.

1.3.1 Extracción y aprovechamiento de la queratina

Entre todos los métodos de extracción posibles, destacan los siguientes por ser respetuosos con el medio ambiente [5]:

- Tratamiento enzimático y microbiano: Consiste en hidrolizar los péptidos de materiales ricos en queratina que puedan tener aplicaciones biotecnológicas o nutricionales.
- Disolución en líquidos iónicos: Los líquidos iónicos se consideran solventes ecológicos y seguros debido a sus características no volátiles, alta resistencia química y térmica, no inflamabilidad y alta capacidad de solvatación. Los materiales de queratina se agregan

en el líquido iónico formando fibras queratiníticas utilizando agua como baño de coagulación.

- Proceso de irradiación por microondas: En este proceso, todas las moléculas polares que se encuentran en el reactor absorben energía en el calentamiento asistido por microondas, lo que garantiza un aumento rápido y homogéneo de la temperatura, con menos tiempo de reacción y menos gasto de energía, como producto se obtiene una suspensión de color amarillento que se filtra a través de una malla para obtener un polvo compuesto de proteínas.

El principal inconveniente de estos tratamientos es su coste de aplicación, es por eso que actualmente se realizan a pequeña escala.

La importancia e interés de la queratina reside en sus múltiples aplicaciones en los sectores biotecnológico, de gestión de residuos, cosmético y médico. Según el tipo de aplicación, se extrae y se diseña de muchas formas como fibras, biomateriales, hidrogeles y esponjas.

Destacan las siguientes aplicaciones:

- Hidrogeles: Son polímeros con una alta capacidad de absorción de agua, tienen múltiples usos como lentes de contacto, matrices de encapsulación celular, medios de separación de proteínas y dispositivos para la liberación controlada de fármacos.
- Películas de queratina: Se usa una solución de queratina que se autoensambla para formar películas delgadas útiles en la administración de fármacos.
- Queratina en esponjas y andamios: La capacidad de la proteína para polimerizarse y autoensamblarse resultan sumamente útiles para la adhesión celular.
- Queratina como biosorbente para eliminar metales pesados de agua: Los grupos funcionales de la queratina (carbonilo, carboxilo, hidroxilo y sulfhidrilo) juegan un papel fundamental en la biosorción de contaminantes.

1.3.2 Depuración de aguas contaminadas

El hallazgo se enmarca dentro del proyecto COSMIC, una red europea en la que participa la Universidad de Córdoba (grupo de investigación FQM – 383) y que investiga el uso de fuentes de energías alternativas que mejoren la producción en reacciones químicas. Concretamente, el proyecto se centra en el empleo de técnicas de ultrasonidos y microondas, esta última utilizada en este caso concreto para calentar y descomponer el pelo del cerdo [11].

El pelo de cerdo se utiliza como fuente natural de azufre, necesario para diseñar un catalizador, al que se le acopla cloruro de cobre como precursor metálico del material fotoactivo. Como resultado se obtiene sulfuro de cobre, un material que puede utilizarse para eliminar contaminantes orgánicos del agua [12].

1.3.3 Transformación en aminoácidos

Debido al problema de gestión que tienen zonas con abundante explotación porcina, el Departamento de Ingeniería Química y Textil de la Universidad de Salamanca ha desarrollado un sistema para transformar el pelo de cerdo en aminoácidos aprovechables para alimentación o cosmética, aunque por el momento este estudio solo se ha realizado a escala de laboratorio [13].

1.3.4 Alternativa de gestión analizada en este TFG: Pirólisis

En este proyecto se estudiará la pirólisis de pelo de cerdo en un reactor de lecho fijo discontinuo para el sólido a tres temperaturas diferentes (350, 550, y 750 °C), trabajando a velocidades de calentamiento bajas y analizando posteriormente los productos obtenidos

La pirólisis es un tratamiento termoquímico que puede ser útil para la gestión y aprovechamiento de residuos orgánicos [14]. Suele definirse como la descomposición térmica de un material en una atmósfera inerte.

Dado el carácter orgánico del pelo de cerdo, en este Trabajo se propone evaluar la pirólisis como un posible método de valorización. Hasta el momento apenas existen trabajos anteriores que analicen la descomposición térmica de este tipo de residuo.

Los productos en un proceso de pirólisis son tres: un gas, un líquido condensable (bio – oil) y un residuo carbonoso sólido (char).

- El producto gaseoso está compuesto principalmente por gases no condensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), estos se pueden utilizar como combustible para autoabastecer el proceso.
- El producto sólido o char es un residuo carbonoso que puede ser utilizado para la producción de carbón activo, como enmienda orgánica o como combustible por su poder calorífico medio – bajo.
- El líquido de pirólisis está formado por agua y compuestos orgánicos, puede ser utilizado directamente como combustible de turbinas o motores, como combustible en aplicaciones de transporte tras ser sometido a tratamientos secundarios que mejoren sus propiedades o como materia prima para obtener otros productos químicos.

Si incidimos sobre los principales parámetros de la reacción (temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia de la biomasa, tiempo de residencia de vapores y presión) podemos modificar la distribución de productos, siendo la temperatura el parámetro más influyente. Se distinguen cuatro tipos de pirólisis en función de estas condiciones de operación: carbonización, convencional, rápida para obtención de líquido y rápida para obtención de gas.

En los residuos con alto contenido en N y S, como es el caso del pelo de cerdo, se dificulta la valorización energética de los productos de la pirólisis. Sin embargo, se favorece la obtención de un char rico en grupos funcionales nitrogenados que pueden ser apropiados para el uso del char como sólido adsorbente de gases ácidos. En este TFG, se pretende evaluar la capacidad de adsorción de CO_2 del char procedente de la pirólisis de pelo de cerdo.

1.3.4.1 El char como absorbente de CO_2

En los últimos años el interés hacia el producto carbonoso de la pirólisis de productos orgánicos ha aumentado notablemente, esto se debe a sus múltiples aplicaciones en áreas ambientales, entre las cuales destaca su capacidad para capturar CO_2 [15].

El CO_2 es el principal gas responsable del efecto invernadero directamente relacionado con el calentamiento global, un fenómeno que produce enormes impactos en el ecosistema, esto hace que actualmente sea fundamental desarrollar métodos para capturar y almacenar CO_2 . Uno de los métodos más eficientes para su captura es la adsorción, debido a su bajo consumo de energía, amplia gama de condiciones de trabajo de presión y temperatura y facilidad de regeneración del adsorbente sin producir subproductos desfavorables [16].

La capacidad de adsorción de CO₂ se define como la cantidad de CO₂ adsorbida por unidad de masa de char, esta propiedad depende principalmente de las propiedades físico – químicas del char, tales como el área superficial, tamaño y volumen de poco, basicidad y grupos funcionales en la superficie del char presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidrofobicidad, polaridad y aromaticidad [17].

Físicamente, la adsorción de CO₂ ocurre a través de fuerzas de Van der Waals entre moléculas de gas y el char lo que se ve favorecido por altas superficies específicas y volumen de poros, mientras que químicamente, la molécula de CO₂ al ser ligeramente ácida, la presencia de grupos funcionales básicos (como grupos amidas, piridínicos y pirolíticos) y la presencia de ciertos metales pueden proporcionar sitios básicos para la adsorción de CO₂. Otra característica importante propia de los adsorbentes es la selectividad (mayor o menor afinidad ante un adsorbato contenido en una mezcla de gases), y la regenerabilidad del sólido (manteniendo sus propiedades textuales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización) [18].

Actualmente, el principal adsorbente utilizado es el carbón activo, sin embargo, en los últimos años, ha aumentado el interés por el biochar debido a sus múltiples aplicaciones ambientales como la eliminación de contaminantes emergentes en el suelo y el agua [19], y a sus ventajas frente al carbón activo, como son un menor coste [20], mayor facilidad de regeneración y un menor consumo de energía en su producción [21]. Además, dado que el biochar generado en la pirólisis proviene de biomasa y desechos (residuos agroganaderos, urbanos, basura industrial...) beneficia tanto a la reducción de CO₂ como a una gestión sostenible. A modo de ejemplo, Xu et al. 2016 [22], estudiaron la capacidad de adsorción de diferentes residuos de biomasa obteniendo capacidades máximas de adsorción de 34,4 mg/g, 23 mg/g y 26 mg/g para chares de paja de trigo, purín de cerdo y lodos de depuradora a una temperatura de 25 °C.

Otros estudios también han analizado la importancia de los grupos nitrogenados presentes en la estructura del biochar, estos grupos aumentan la basicidad facilitando la adsorción global de CO₂ en la superficie del sólido. Además, se puede aumentar la concentración de estos grupos a partir de modificaciones en la estructura del char utilizando procesos de activación con aminas, proporcionando una estructura microporosa adicional, mayor volumen de poro y mayor área superficial, promoviendo la adsorción física del CO₂ [23], llegando alcanzar máximos de adsorción de 99 mg/g a 20 °C [24].

Con respecto al char de pelo de cerdo, indicar que apenas existen estudios en los que se hayan utilizado char de proteínas para la adsorción de CO₂, salvo los realizados en el Grupo de investigación en el que se enmarca este TFG. Trabajos anteriores del Grupo se han centrado en el análisis de la capacidad de adsorción de colágeno y proteína de soja, obteniéndose capacidades de adsorción en torno a 40 mg/g a pesar de la baja superficie específica de dichos chares [25][26].

1.4 Objetivos del proyecto

El objetivo global de este proyecto es valorar la pirólisis como un posible tratamiento que permita valorizar el pelo de cerdo. Se plantea como objetivo concreto evaluar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre la distribución y las principales características de los productos obtenidos en el proceso.

Los objetivos parciales se resumen en los siguientes:

- Análisis de la influencia de la temperatura de pirólisis sobre:
- Rendimientos a los diferentes productos
- Composición y poder calorífico del gas de pirólisis.
- Contenido en agua del producto líquido de pirólisis
- Composición y estructura porosa del producto sólido (char) de pirólisis
- Capacidad de adsorción de CO₂ del char obtenido.

2 Metodología

Previamente a la caracterización de la materia prima, se sometió el pelo de cerdo a un proceso de lavado y secado en estufa a 105 °C con el fin de quitar restos de sangre y otro tipo de desechos provenientes del sacrificio de los cerdos. Posteriormente, debido a las dimensiones del reactor utilizado, se tuvo que reducir el tamaño de las cerdas limpias con el fin de introducir una cantidad de materia prima suficiente que permitiese analizar los productos obtenidos en el proceso. Esta operación al principio se realizó con unas tijeras escolares, sin embargo, finalmente se utilizó una licuadora de cocina convencional por ser más eficiente. Los resultados de estas operaciones de reducción de tamaño se reflejan en la Figura 4.



Figura 4. Procedimiento de reducción de tamaño

2.1 Caracterización de la materia prima

Para la caracterización del pelo de cerdo se llevaron a cabo diversos análisis: análisis inmediato, análisis elemental, análisis de espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y tamizado de la materia prima para conocer la distribución de tamaños. A su vez, también se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de determinar el intervalo de temperatura al que ocurre la mayor pérdida de peso durante el proceso de pirólisis.

Para el análisis elemental se ha utilizado un analizador elemental de micromuestra LECO Serie 628 para medir las cantidades presentes de carbono, hidrógeno y nitrógeno, para el azufre se utilizó el módulo LECO Serie TruMac.

En el caso del análisis inmediato, las normas según las cuales se ha determinado el contenido en humedad, cenizas y materia volátil son: ISO-18134-1:2015, ISO-1171-1976 e ISO-5623-1974, respectivamente.

Además, se han identificado los grupos funcionales presentes en el pelo de cerdo y el char obtenido de la pirólisis utilizando el espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza modelo NETZSCH STA 449 F3 obteniéndose la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura y el tiempo,

permitiendo así identificar el intervalo de temperatura en el que ocurre la descomposición térmica de un material. Para el ensayo se utilizaron alrededor de 10 mg de materia prima, un caudal de N₂ de 100 mL (STP)/min y una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar los 900 °C.

2.2 Sistema experimental pirólisis

Los experimentos de pirólisis se realizaron en un reactor cilíndrico de lecho fijo, discontinuo para el sólido y continuo para el gas (Figura 5). La puesta en marcha del sistema experimental se detalla en el ANEXO I.

La capacidad del reactor varía entre 2 – 6 gramos dependiendo de la densidad del material. La cantidad de materia óptima a introducir se calcula teniendo en cuenta el diámetro y la longitud del reactor en la que se minimizan los perfiles de temperatura longitudinales, así como la densidad de las cerdas de pelo ya trituradas. La zona del reactor en la cual el perfil de temperatura se minimiza (10 cm) ha sido determinada previamente en trabajos previos realizados en el Grupo de Investigación [26][25]. Teniendo en cuenta la densidad del pelo (0,1159 g/cm³) y el volumen útil del reactor (31,42 cm³), la cantidad alimentada en cada experimento en este TFG ha sido aproximadamente de 3 g. Previamente a introducir la materia prima, se debe sellar la base del reactor con lana de vidrio, con el fin de evitar perder el producto sólido, además, el reactor irá sellado en ambos extremos con juntas para evitar fugas.

El reactor está situado dentro de un horno, el cual le aporta el calor necesario para alcanzar las diferentes temperaturas de pirólisis. Esta temperatura se controla introduciendo un termopar (Figura 6) en el lecho del reactor. Se establece una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El tiempo de experimento una vez alcanzada la temperatura de estudio es de 1 h.



Figura 5. Reactor de lecho fijo

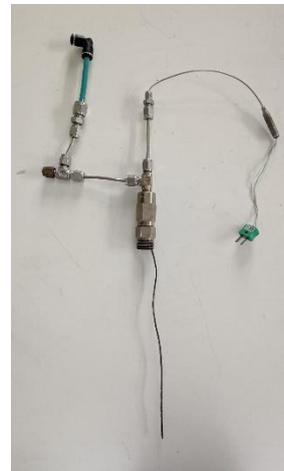


Figura 6. Termopar del lecho

El proceso de pirólisis ocurre en atmósfera inerte, con un caudal de 45 mL (STP)/min de N₂, regulado con un controlador de flujo másico por la parte superior del reactor. Los vapores generados en la pirólisis (gases condensables y no condensables) abandonan el reactor por la parte inferior dirigiéndose a un condensador. La salida del reactor se calienta a 300 °C con una resistencia eléctrica controlada con un termopar con el fin de evitar la condensación de los vapores antes de llegar a la zona del condensador, así como posibles obturaciones.

Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos.

El condensador (Figura 7) se une al reactor mediante una pieza metálica (Figura 8) de sujeción y se introduce en un baño refrigerante de etilenglicol con una temperatura de aproximadamente - 4 °C para facilitar la condensación de los vapores. Tanto la parte superior como inferior del reactor están cubiertas con una capa de lana de vidrio y papel de aluminio con el fin de evitar pérdidas energéticas.

Posteriormente, los gases no condensados atraviesan un filtro de algodón (Figura 9) para finalmente ser analizados en un cromatógrafo de gases (GC). Tras el análisis estos son expulsados a la atmósfera a través de una campana extractora. El cromatógrafo utilizado es capaz de identificar y cuantificar H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂S y COS.

A la salida del cromatógrafo, se instaló un sistema antirretorno con el fin de detectar posibles fallos o fugas en el sistema. Este consiste en dos frascos unidos en serie, el segundo lleno de agua parcialmente y en el que se genera un burbujeo constante. Los fallos producidos por fugas se aprecian cuando este burbujeo cesa, de igual forma sirve para detectar flujos a la inversa, este hecho se refleja cuando pasa agua al primer frasco.



Figura 7. Condensador



Figura 8. Pieza metálica



Figura 9. Filtro de algodón

La figura 10 representa un esquema experimental del sistema descrito en este apartado, cada experimento se ha realizado por duplicado.

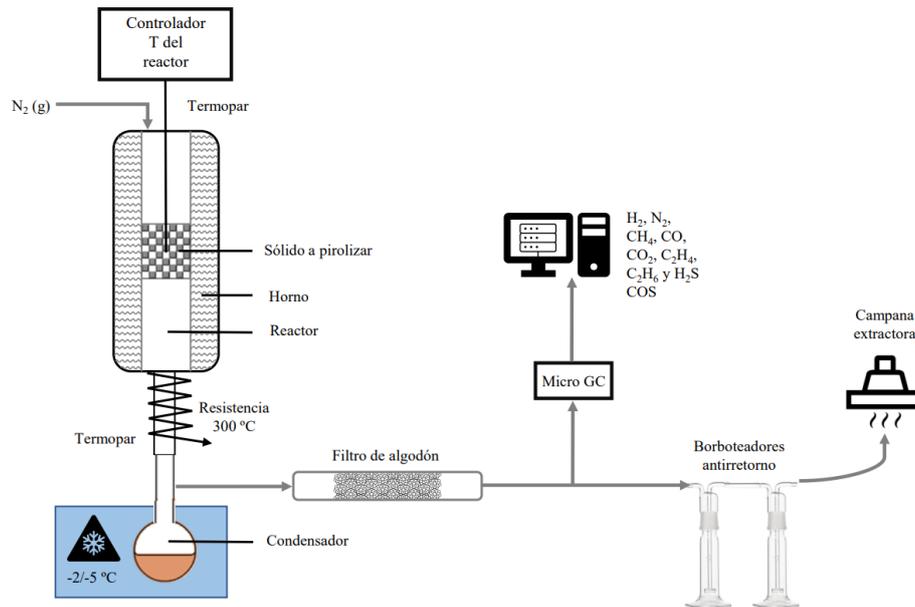


Figura 10. Sistema experimental de pirólisis

2.3 Sistema experimental de adsorción

La figura 11 representa un esquema del sistema experimental utilizado en los ensayos de adsorción realizados al char. El sistema se compone de un dispositivo de vidrio donde se introduce un lecho fijo de aproximadamente 1 g de material adsorbente soportado en lana de vidrio. Este dispositivo se encuentra dentro de un horno donde se controla la temperatura.

A través del lecho se hace pasar una mezcla de gases (Ar, N₂ y CO₂) a diferentes concentraciones siendo el CO₂ el gas cuya adsorción se pretende estudiar, el N₂ el diluyente y Ar el trazador. El flujo total del sistema se mantiene constante a 70 mL (STP)/min y la composición de los gases tras atravesar el lecho se analiza en continuo en un espectrómetro de masas. La evolución con el tiempo del caudal de CO₂ a la salida del sistema permite calcular la cantidad adsorbida.

En el espectrómetro se detectan 3 señales, correspondientes a las masas 28, 40 y 44 propias de los gases introducidos en el sistema. Esta señal es directamente proporcional a los moles de cada componente, obteniéndose la evolución con respecto al tiempo de la concentración volumétrica a la salida. A partir de esta evolución, usando como patrón interno el caudal N₂ se obtiene la evolución del caudal de CO₂ a la salida y mediante integración y aplicando un balance de materia se puede obtener la cantidad de CO₂ adsorbida para cada concentración de CO₂ en la fase gaseosa tal y como se detalla en el ANEXO II. La puesta en marcha de este equipo ha sido realizada por las estudiantes D^a Raquel Aznar Bailón[27] y D^a María África Navarro Gil[18].

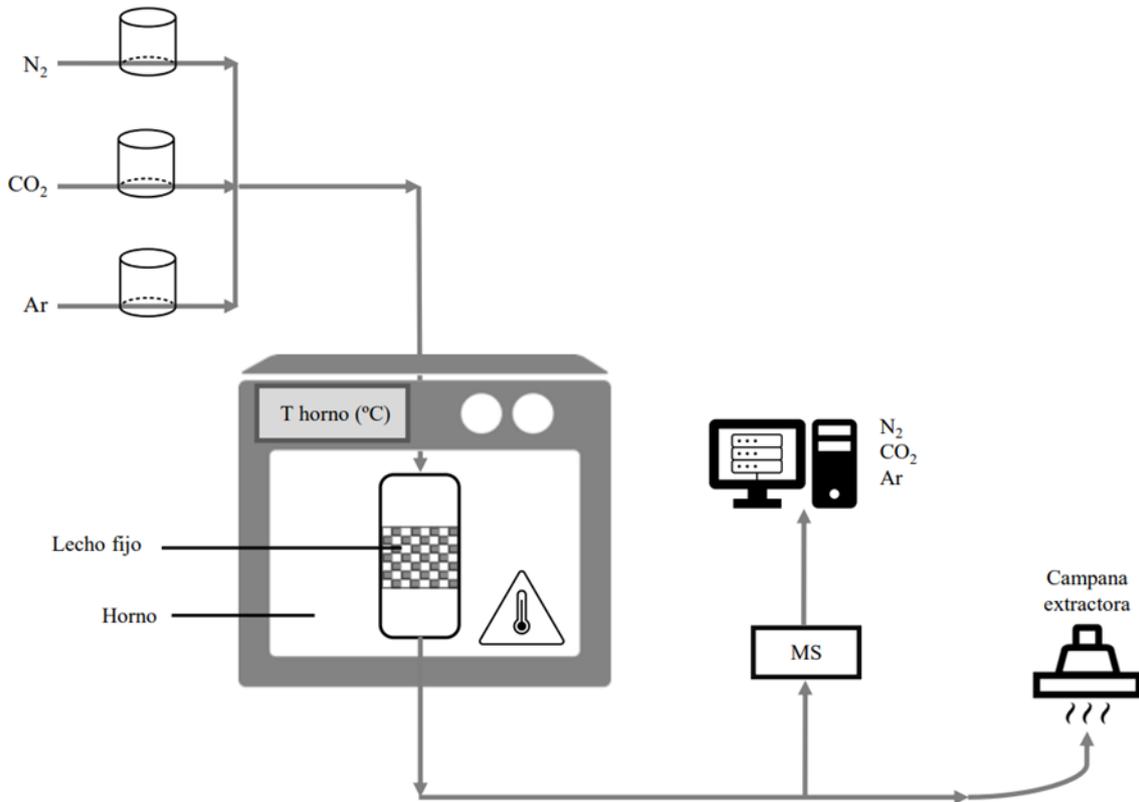


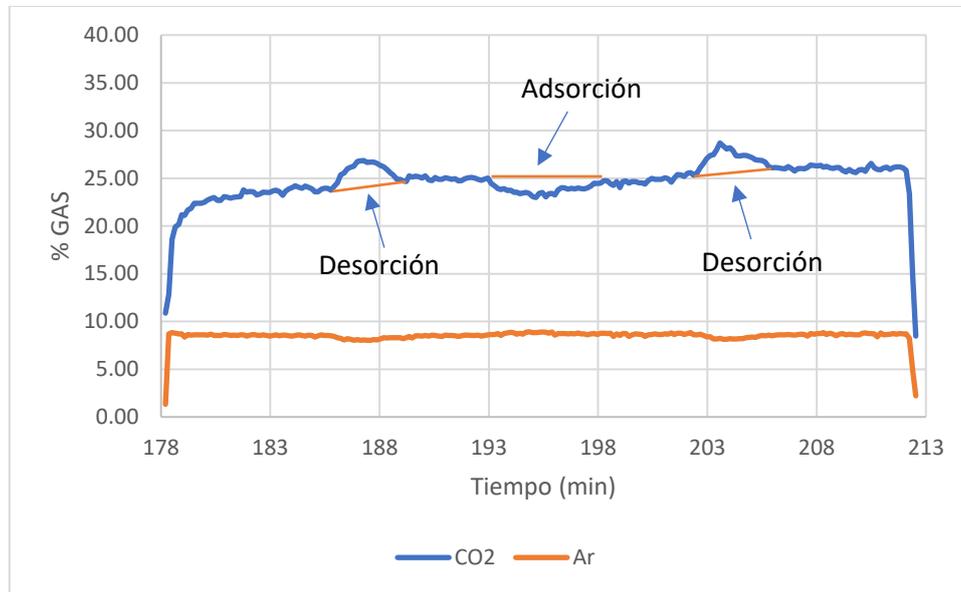
Figura 11. Sistema experimental de adsorción

Las etapas de los ciclos de adsorción y desorción para cada concentración de CO₂ en la fase gaseosa se describen a continuación [18]:

1. Desgasificación de la muestra con N₂ a 150 °C hasta que no se detecta CO₂ en los gases de salida.
2. Estabilización de la señal. Antes de introducir el gas en el sistema con la composición deseada, se analiza su composición en el espectrómetro hasta que se estabiliza la señal.
3. Primera adsorción de CO₂ a 25 °C. Una vez estabilizada la señal, el gas se hace pasar a través del material adsorbente. La adsorción comienza cuando aparece la señal de Ar en el espectrómetro y termina cuando la señal de CO₂ se mantiene constante, indicando la saturación del sólido correspondiente a esa concentración.
4. Primera desorción de CO₂ a 150 °C. Se aumenta la temperatura del horno hasta 150 °C sin modificar las condiciones ni composiciones de los gases a la entrada. Este incremento de temperatura conlleva a la desorción de CO₂, aumentando su caudal a la salida. La desorción finaliza cuando la señal de CO₂ permanece constante.
5. Segunda adsorción de CO₂ a 25 °C. El reactor se enfría abriendo la puerta del horno, por lo que la temperatura disminuye de manera no controlada. Debido al descenso de temperatura y dado que no se cambia la composición de los gases, se produce adsorción.
6. Segunda desorción de CO₂ a 150 °C. Análoga a la primera.
7. Última desorción de CO₂ a 150 °C con N₂. El ciclo acaba con una desorción a 150 °C e introduciendo un caudal constante de N₂.

Finalmente, para obtener la cantidad de CO₂ adsorbida para cada concentración de CO₂ en fase gas se calcula la media de los valores obtenidos en el proceso de desorción, ya que los obtenidos en las etapas de adsorción no son tan reproducibles.

La gráfica 1 representa un ciclo de adsorción y desorción de CO₂ utilizando un char preparado a 550 °C con una concentración volumétrica de CO₂ en el gas de 25% en volumen.



Gráfica 1. Ciclo de adsorción y desorción para char de pelo de cerdo preparado a 550 °C, utilizando una corriente gaseosa con 25% de CO₂

2.3.1 Ajuste de las isotermas de adsorción

Se utilizaron las isotermas de Langmuir (Ecuación 1) y Freundlich (Ecuación 2) para ajustar los datos obtenidos en los procesos de adsorción de CO₂ a 25 °C para cada uno de los chares obtenidos a las temperaturas de pirólisis.

$$\bar{C} = \frac{\bar{C}_m \cdot k_g \cdot P_g}{(1 + k_g \cdot P_g)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- \bar{C} , cantidad adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g)
- \bar{C}_m , concentración en el equilibrio de adsorción (mg/g)
- k_g , constante de equilibrio (1/bar)
- P_g , presión de adsorbato, en este caso CO₂ (bar)

$$\bar{C} = k_f \cdot [P_g]^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

- \bar{C} , cantidad adsorbida por unidad de adsorbente (mg/g)
- k_f , constante de equilibrio (mg/g barⁿ)
- P_g , presión de adsorbato, en este caso CO₂ (bar)
- n , constante de equilibrio de adsorción

2.4 Caracterización de los productos obtenidos

2.4.1 Distribución de productos

El rendimiento al char, líquido y gases obtenidos como productos del proceso de pirólisis respecto a la materia prima introducida se calculan con la siguiente ecuación (Ecuación 3):

$$\eta_{\text{producto (i)}} = \frac{\text{masa}_i}{\text{masa}_{\text{introducida}}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Siendo:

- $\eta_{\text{producto(i)}}$ el rendimiento correspondiente a cada producto obtenido de la pirólisis.
- $\text{Masa}_{(i)}$ masa recuperada durante el ensayo de pirólisis de los productos sólido, líquido o gas.
- $\text{Masa}_{\text{introducida}}$: cantidad de materia prima introducida inicialmente en el reactor.

El rendimiento a sólido y líquido se han obtenido por diferencia de pesada de los sistemas utilizados para recuperar estos productos antes y después del experimento. El rendimiento a gas se ha calculado a partir de la composición de los gases generados proporcionada por el cromatógrafo, utilizando N₂ como patrón interno. Los cálculos realizados para calcular el rendimiento a gas se indican en detalle en el ANEXO II.

2.4.2 Caracterización producto sólido

El producto sólido resultante se recoge una vez finalizado el experimento y se almacena en un frasco sellado para análisis posteriores.

Se han identificado sus principales grupos funcionales presentes mediante FTIR. Además, se ha determinado el área superficial a partir de un proceso de adsorción y desorción con N₂ líquido a 77 K usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este análisis se ha llevado a cabo en un equipo Quantachrome serie autosorb IQ capaz de determinar la superficie específica, tamaño y volumen de poros. Debido a la posibilidad de la presencia de microporos de tamaño muy pequeño, se repitió el ensayo utilizando CO₂ a 273 K y utilizando la ecuación de Dubinin Radushkevich para obtener una estimación de la superficie específica.

2.4.3 Caracterización del producto líquido

El producto líquido recogido en el condensador y en otros sistemas de la planta se recupera con un disolvente y se almacena para posteriores análisis. Como disolvente se estudiaron tres posibilidades, acetona, hexano y diclorometano siendo este último el que permitía una mejor recuperación del producto, esto indica que posiblemente el producto líquido obtenido de la pirólisis esté mayoritariamente formado por compuestos orgánicos polares.

Posteriormente se determinó de forma cuantitativa el contenido en agua del producto líquido a partir del método Karl – Fischer. El equipo disponible para este ensayo es un Valorador Coulométrico KF C20 Compacto de Mettler Toledo.

2.4.4 Caracterización del producto gaseoso

Para la caracterización de la fracción gaseosa se determinó la evolución de la concentración de cada uno de los componentes medidos por el cromatógrafo con respecto de la temperatura y del tiempo. Además, se ha calculado el poder calorífico inferior (PCI) del gas obtenido a partir del aporte energético individual de cada uno de los compuestos que forman el gas.

$$PCI = \sum_{i=1}^N x_i \cdot PCI_i \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Donde:

- PCI: Poder calorífico inferior del gas obtenido en el proceso de pirólisis (kJ/kg)
- X_i es la fracción másica de cada compuesto medido por el cromatógrafo (g/g)
- PCI_i poder calorífico inferior de cada uno de los compuestos medidos (kJ/kg).

3 Caracterización materia prima

En este apartado se presentarán y analizarán los resultados obtenidos con respecto a la caracterización de la materia prima a lo largo del desarrollo de este proyecto.

3.1 Análisis inmediato

Los resultados obtenidos al realizar el análisis inmediato se reflejan en la tabla 1 que se presenta a continuación:

Tabla 1. Resultados del análisis inmediato (en base húmeda)

Humedad (% peso)	Volátiles (% peso)	Cenizas (% peso)	Carbono fijo (% peso)
10,2 ± 0,6	80,1 ± 0,9	0,8 ± 0,2	9 ± 1

$$\% \text{Carbono fijo} = 100 - \% \text{cenizas} - \% \text{volátiles} - \% \text{humedad}$$

De este análisis destaca el alto contenido en volátiles de la materia prima que se refleja en el grado de descomposición durante los ensayos de pirólisis, esto está directamente relacionado con el rendimiento a sólido, el cual se puede intuir que será bajo. De igual forma, resalta el bajo porcentaje en cenizas debido a la baja concentración de materia inorgánica presente en el pelo de cerdo.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en estudios previos en el GPT, se observa como el contenido en materia volátil es similar al obtenido con proteínas (proteína de soja (80,8%) y colágeno (84,7%)), siendo superior al de otros componentes de residuos biomásicos, como la lignina (67,9 %), e inferior al de la celulosa (95 %). En comparación con otros residuos del sector, el porcentaje en volátiles es superior ((purín (49,7%) y harinas cárnicas (74,4%)). Con respecto al contenido en cenizas, el pelo de cerdo es el residuo agroganadero de los estudiados en el Grupo GPT con menor porcentaje de fracción inorgánica (purín (37,4%) y harinas cárnicas (16,5%)).

3.2 Análisis elemental

Los resultados obtenidos al realizar el análisis elemental se muestran en la tabla 2 que se presenta a continuación:

Tabla 2. Resultados del análisis elemental (en base húmeda)

N (% peso)	C (% peso)	H (% peso)	S (% peso)	O (% peso)
14,52 ± 0,01	47,12 ± 0,05	7,3 ± 0,3	3,8 ± 0,2	26,5 ± 0,3

$$\% O = 100 - C(\% \text{peso}) - H(\% \text{peso}) - N(\% \text{peso}) - S(\% \text{peso}) - \text{Cenizas}(\% \text{peso})$$

Para analizar los resultados de este análisis, vale la pena recordar que el pelo de cerdo principalmente está formado por moléculas de queratina, más concretamente α – queratina, proteína mayoritariamente formada por el aminoácido cisteína [28] cuya estructura se presenta en la figura 12

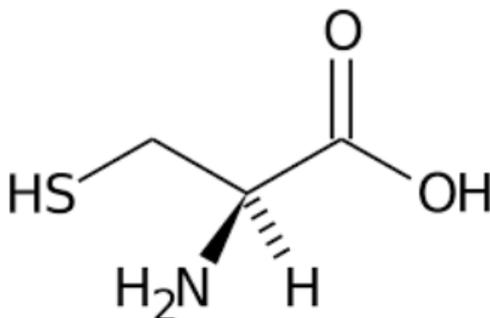


Figura 12. Estructura aminoácido cisteína

La presencia de este aminoácido explica el contenido de nitrógeno, azufre y oxígeno, pues está formada por moléculas de tiolato (HS^-), radicales hidroxilo y radicales amino. El azufre contenido en los enlaces tiol es capaz de producir enlaces covalentes (uno de los más fuertes), permitiendo la formación de puentes disulfuro intercadena. El hecho de que el contenido en azufre sea en un porcentaje mayor al tres por ciento confirma experimentalmente que la queratina presente en las cerdas de pelo forma parte de las queratinas conocidas como duras.

A partir del análisis elemental se calcularon los ratios molares H/C, N/C y O/C reflejados en la tabla 3. Destacan los valores altos de N/C y S/C, característico en las proteínas.

Tabla 3. Relaciones molares de la materia prima

N/C	H/C	O/C	S/C
0.26	1.86	0.42	0.03

3.3 Análisis FTIR

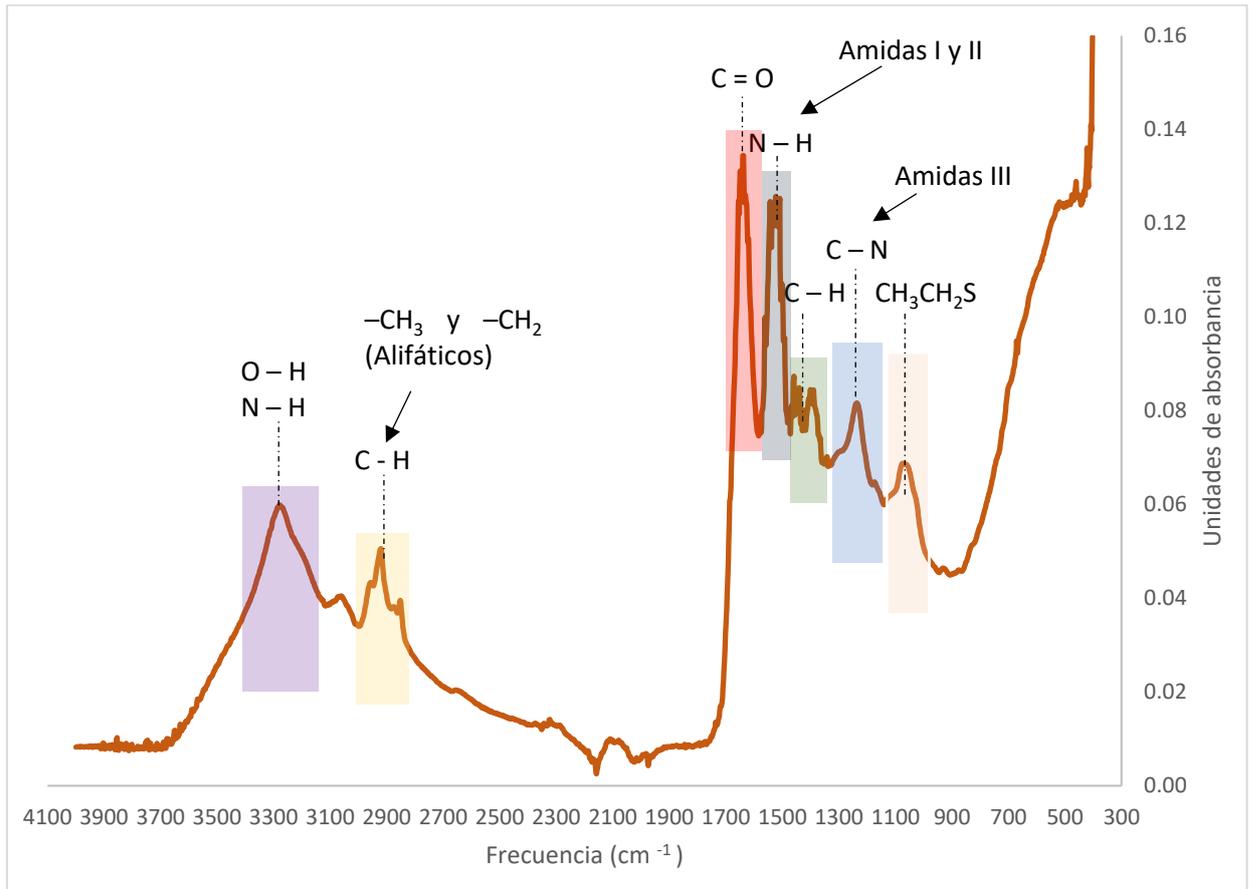
Con el fin de conocer el tipo de grupos funcionales en la superficie de las cerdas de pelo, se realizó un análisis de espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), esta técnica permite la identificación de grupos funcionales en función de la longitud de onda a la que se absorben. La mayoría de los componentes de un enlace químico tienen movimientos vibracionales con frecuencias dentro del infrarrojo medio ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) [29], moléculas tales como lípidos, proteínas y carbohidratos tienen un espectro específico.

En la gráfica 2 se observa el análisis FTIR de la materia prima utilizada, de esta gráfica podemos destacar siete enlaces significativos [30], el primero de ellos a una frecuencia de 1080 cm^{-1} aproximadamente característico del enlace $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ presente en la estructura del aminoácido cisteína, el siguiente enlace que se aprecia es el $\text{N}-\text{C}$ a una frecuencia de 1230 cm^{-1} característica de amidas terciarias presentes en la molécula de queratina. La banda de 1390 cm^{-1} se corresponde con el enlace $\text{C}-\text{H}$.

Estudio de la pirólisis de pelo de cerdo. Caracterización de los productos obtenidos.

El pico en 1510 cm^{-1} es característico de vibraciones de flexión N – H de las amidas primarias y secundarias asociadas a los grupos amido de los aminoácidos en proteínas. El pico en 1640 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de tensión del radical carbonilo C = O.

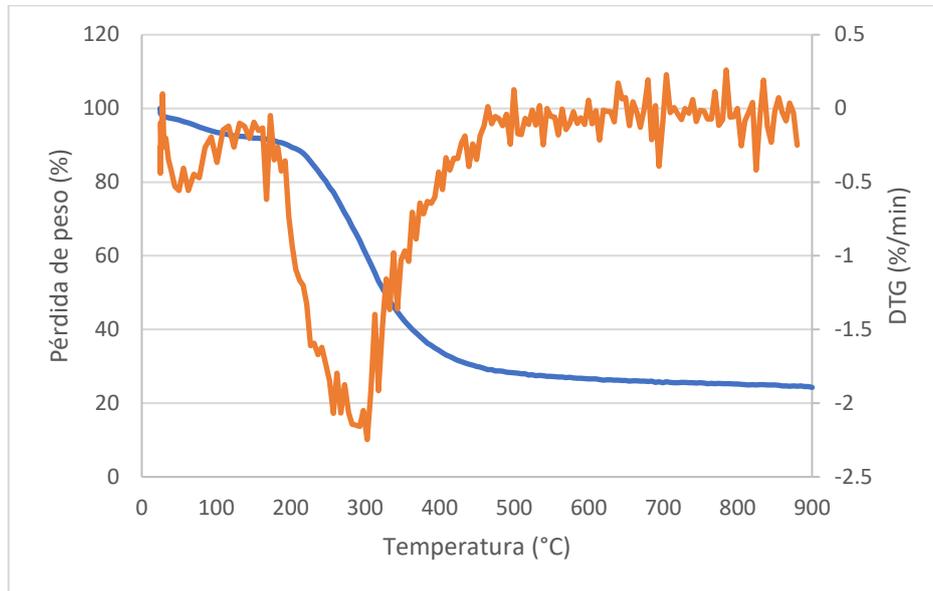
Finalmente, en las frecuencias de 2920 y 3366 cm^{-1} se detectan enlaces C – H y N – H correspondientes a enlaces de metilos –CH₃, metilenos –CH₂ y aminas respectivamente, además de enlaces hidroxilo O – H característicos de las proteínas. Comparando con los espectros obtenidos con proteínas típicas de residuos de origen agroganadero (proteína de soja y colágeno), se puede destacar que son muy similares, especialmente con la proteína de soja, corroborando la presencia de grupos funcionales semejantes [18][25].



Gráfica 2. Análisis FTIR del pelo de cerdo

3.4 Análisis termogravimétrico

La gráfica 3 describe la evolución de la pérdida de peso y la derivada del porcentaje en masa con respecto al tiempo (DTG) en función de la temperatura para el pelo de cerdo.

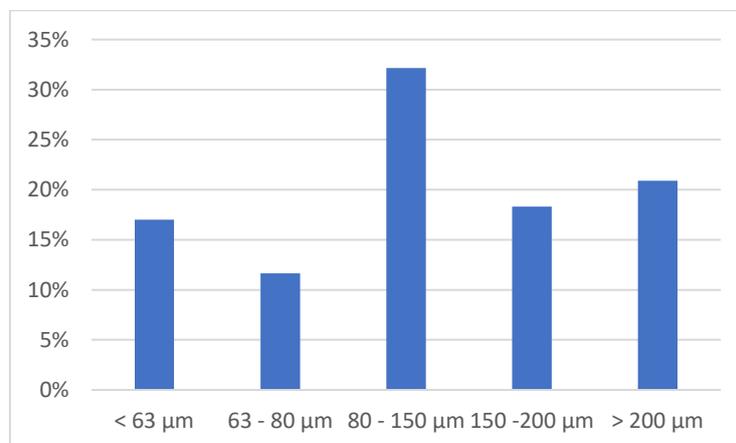


Gráfica 3. Análisis TGA pelo de cerdo

En la gráfica 3 se observa una primera zona con una pendiente moderada entre las temperaturas de 25 – 100 °C donde se produce una pequeña pérdida de peso que se atribuye al secado del pelo de cerdo. A partir de los 200 °C la pendiente aumenta de forma brusca, reflejándose así la mayor descomposición de la materia prima hasta los 500 °C aproximadamente. Finalmente, se observa como a partir de los 500 °C la descomposición cada vez es menor y el peso se mantiene relativamente constante. De nuevo el comportamiento es muy similar al observado con las dos proteínas estudiadas con antelación, obteniéndose un máximo de velocidad de descomposición a 300 °C [18][25].

3.5 Distribución de tamaños

Con el fin de determinar la distribución de tamaños de la muestra usada en los experimentos, se realizó un tamizado de la muestra por duplicado. En la gráfica 4 se aprecian los resultados del mismo.



Gráfica 4. Distribución de tamaños

4 Productos de pirólisis

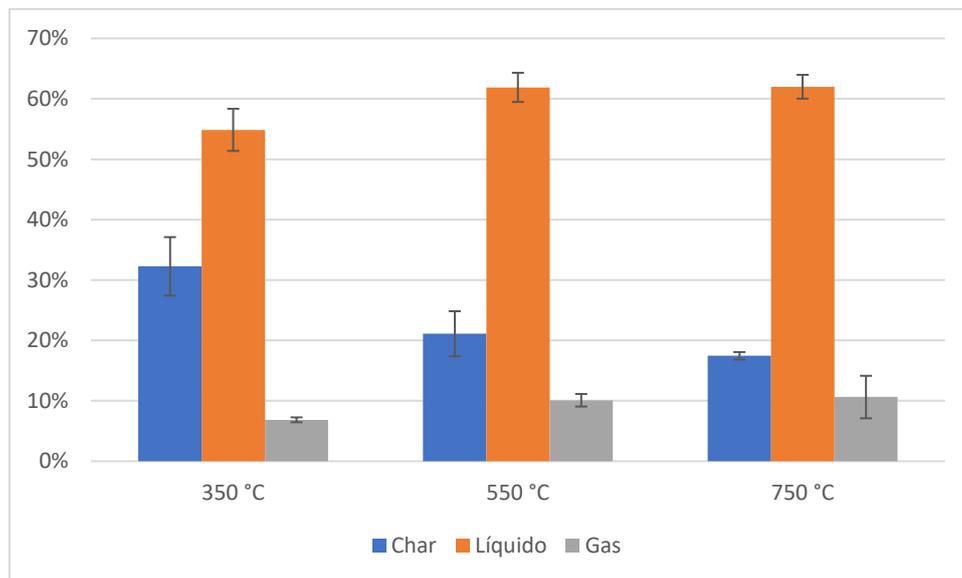
4.1 Rendimiento a cada producto

En la gráfica 5 se muestra la distribución de productos del proceso de pirólisis en función de la temperatura final de pirólisis.

Esta gráfica permite apreciar como independientemente de la temperatura, el producto con mayor rendimiento es el líquido superando en las tres temperaturas el 50% de rendimiento. Este rendimiento aumenta con la temperatura en el intervalo de 350 a 550 °C, pero no aumenta de 550 a 750 °C, lo que está de acuerdo con los resultados observados en el sistema termogravimétrico. El rendimiento al gas sigue una tendencia con la temperatura parecida a la del producto líquido.

Con respecto al rendimiento a char, se observa una tendencia inversa, disminuyendo cuando aumenta la temperatura debido a una mayor descomposición. Además, vale la pena destacar como el descenso producido en el rendimiento es mayor al aumentar la temperatura de experimento de 350 °C a 550 °C, que al aumentarla de 550°C a 750 °C. Estos resultados corroboran que la descomposición térmica del pelo de cerdo a bajas velocidades de calentamiento finaliza en torno a 500 °C.

Comparando con los resultados obtenidos en el Grupo de Investigación con otras fracciones contenidas en residuos biomásicos, se aprecia que el rendimiento a líquido obtenido en la pirólisis de proteínas (queratina, proteína de soja y colágeno) es muy similar entre sí, y además menor al obtenido en la pirólisis de celulosa (70 %) y mayor al obtenido en la pirólisis de lignina (50 %). Para el rendimiento a char la tendencia es justo la inversa [18][25][27].



Gráfica 5. Rendimiento a productos

A la vista de estos resultados, resulta importante buscar una aplicación para el producto líquido de la descomposición de pelo de cerdo si se plantea la pirólisis como una posible vía de valorización del residuo, ya que se trata del producto mayoritario.

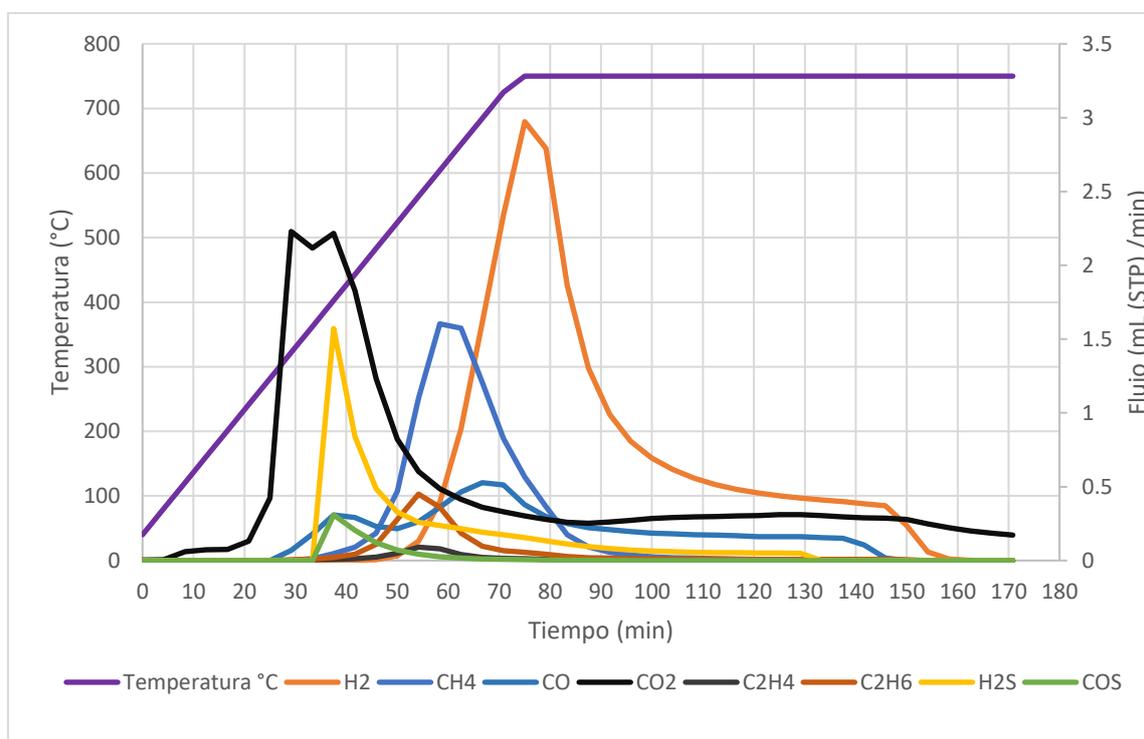
4.2 Caracterización producto gaseoso

Para explicar el comportamiento de los gases se representa, en la gráfica 6, la evolución del flujo en mL (STP)/min de cada compuesto gaseoso producido en la pirólisis y la evolución de la temperatura con respecto al tiempo.

Los gases son el producto minoritario de la pirólisis y en general, todos comienzan a producirse entre los 200 – 500 °C.

4.2.1 Composición de los gases.

Teniendo en cuenta que la evolución de los gases es cualitativamente muy parecida con independencia de la temperatura final de pirólisis, se van a mostrar a modo de ejemplo los resultados del experimento realizado a 750 °C ya que engloba las demás temperaturas estudiadas (Gráfica 6).



Gráfica 6. Evolución del flujo volumétrico y la temperatura con respecto al tiempo para el experimento realizado a 750 °C

El primer gas en aparecer es el CO₂ en un rango de temperaturas entre los 100 – 200 °C, posteriormente aparece el CO a una temperatura superior a 300 °C, seguido del H₂S, CH₄ y COS en un rango de temperaturas entre 350 – 400 °C, todos ellos alcanzan su máxima velocidad de producción en torno a 400 °C, excepto el CH₄ que la alcanza a 550 °C. Los compuestos C₂H₄ y C₂H₆ se generan cuando la temperatura supera los 450 °C y finalmente, se necesita alcanzar una temperatura superior a los 500 °C para la aparición de H₂ siendo el compuesto que más temperatura necesita para producirse, alcanzando su máxima velocidad de producción a 750 °C.

La tabla 4 reflejan el % volumétrico con respecto al caudal total para cada gas en base libre de nitrógeno a la salida.

Tabla 4. Concentración volumétrica a la salida del reactor para cada gas identificado

H₂	CH₄	CO	CO₂	C₂H₄	C₂H₆	H₂S	COS
33.7	12.9	10.3	30.1	0.6	2.9	8.2	1.3

Debido al alto contenido en azufre en el pelo de cerdo, el gas producto de la pirólisis cuenta con una alta concentración de H₂S y COS (8,2 y 1,3%), que dificulta el uso del gas como combustible debido a la generación de SO₂.

Teniendo en cuenta que el área bajo la curva de flujo de cada compuesto es proporcional al volumen de cada gas generado, destacan los gases CO₂, CO, H₂S y H₂. Esto se puede apreciar en la tabla 5 en la que se muestra el rendimiento másico a cada gas con respecto a la cantidad de materia alimentada al reactor para cada temperatura de trabajo. Destacando como gas mayoritario el CO₂

Tabla 5. Rendimientos másicos de cada compuesto gaseoso con respecto a la materia prima alimentada

Compuesto	Rto(%) 350 °C	Rto(%) 550 °C	Rto(%) 750 °C
H₂	0,0	0,1	0,4
CH₄	0,0	0,9	1,1
CO	0,3	0,8	1,7
CO₂	4,5	5,3	6,9
C₂H₄	0,0	0,1	0,1
C₂H₆	0,0	0,4	0,5
H₂S	1,8	2,1	1,4
COS	0,3	0,5	0,4
TOTAL	6,9	10,1	12,3

4.2.2 Poder calorífico inferior (PCI)

La tabla 6 muestra los valores promedio del poder calorífico inferior correspondiente a los gases producidos en los experimentos de pirólisis para las diferentes temperaturas estudiadas.

Tabla 6. Poder calorífico (kJ/kg) inferior de los gases

COMPUESTO	350	550	750
H₂	12	755	3402
CH₄	210	4254	4333
CO	450	757	1367
CO₂	0	0	0
C₂H₄	118	387	331
C₂H₆	324	1852	1732
H₂S	2914	3094	1772
COS	0	0	0
TOTAL (kJ/kg)	4028	11099	12937

Esta tabla refleja como a medida que se aumenta la temperatura, aumenta el poder calorífico del gas llegando incluso a duplicarse al aumentar de 350 °C a 550 °C. Esto se debe a que, a pesar de que cuando se aumenta la temperatura aumenta la cantidad de CO₂ también lo hacen los gases combustibles, como son el CH₄, CO, H₂, C₂H₄ y C₂H₆, siendo este último aumento mucho más notable, tal y como se aprecia en la tabla 5.

Comparando estos resultados con los obtenidos en estudios previos en el GPT, se observa como el poder calorífico del gas producido en la pirólisis de pelo de cerdo es semejante al de la proteína de soja y la lignina y ligeramente superior al poder calorífico del purín [18].

4.3 Caracterización producto líquido

Finalizado el experimento, el producto líquido de pirólisis queda fuertemente adherido a las paredes del condensador dificultando su extracción y recuperación.

Una vez recuperado el líquido, se procede a cuantificar su contenido en agua mediante un análisis Karl – Fischer, los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados del análisis Karl – Fischer

Temperatura °C	350	550	750
% H ₂ O	6,9 ± 0,2	7,7 ± 0,5	6,4 ± 0,2

Con el fin de contrastar los resultados, se realizó un balance de materia al agua en función de la humedad calculada con el análisis inmediato en la materia prima y el %H₂O obtenido con el análisis Karl – Fischer, los resultados de este balance se presentan en la tabla 8. En principio la humedad del pelo de cerdo debería recuperarse como agua en el producto líquido.

Tabla 8. Balance de materia al agua

Exp	Materia prima (g)	Líquido(g)	H ₂ O Materia prima (g)	H ₂ O líquido(g)	% H ₂ O perdido
350	2.48	1.46	0.25	0.10	59
350	2.58	1.37	0.26	0.09	64
550	2.64	1.58	0.27	0.13	52
550	2.68	1.73	0.27	0.13	53
750	2.54	1.52	0.26	0.10	63
750	2.59	1.65	0.26	0.11	59

Los resultados muestran cómo se pierde gran cantidad de agua en todos los experimentos, esto puede deberse a un fallo en el sistema experimental debido a una mala condensación o a errores en el análisis Karl – Fischer, posiblemente por suciedad en la disolución de hidróxido presente en el equipo.

4.4 Caracterización del char

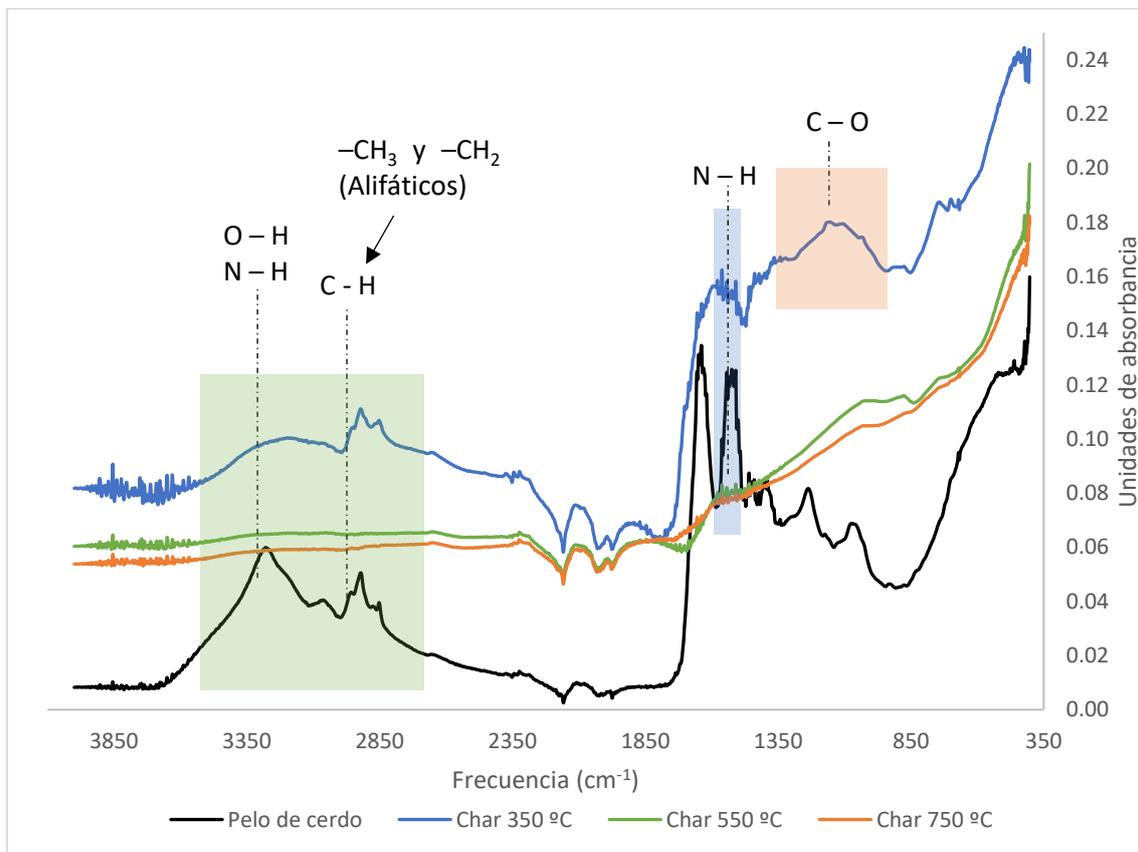
4.4.1 FTIR

El espectro de los distintos chares obtenidos en el proceso de pirólisis (gráfica 7) muestra la descomposición reflejada a través de la ruptura de enlaces conforme aumenta la temperatura, siendo el espectro del char obtenido a 350 °C el que más similitudes conserva con respecto a la materia prima y observando tendencias idénticas en los espectros de los chares obtenidos a 550 y 750 °C.

Las bandas correspondientes a enlaces $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$, $\text{C}-\text{N}$ y $-\text{CH}_2-$ entre 1050 y 1400 cm^{-1} desaparecen prácticamente a 350 °C , la banda correspondiente al enlace $\text{N}-\text{H}$ característico de amidas primarias y secundarias se suaviza notablemente, desapareciendo por completo a 550 y 750 °C . De igual forma, las bandas entre 2900 y 3200 cm^{-1} características de enlaces débiles $\text{O}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{H}$ de grupos alquilo se atenúan ligeramente a 350 °C llegando a desaparecer por completo para los espectros a 550 y 750 °C .

Vale la pena destacar la aparición de un pico a una frecuencia de 1100 cm^{-1} para la temperatura de 350 °C que puede ser debida a la vibración de enlaces $\text{C}-\text{O}$ [29], nuevamente, al aumentar la temperatura el pico va menguando hasta desaparecer por completo a 750 °C .

Si se comparan estos resultados con los obtenidos previamente en el GPT al estudiar residuos agroganaderos similares y proteínas, se aprecia gran similitud con la proteína de soja y las harinas cárnicas, las cuales presentan una tendencia similar en cuanto a la desaparición de enlaces y bandas y por lo tanto la descomposición de grupos funcionales [18][26][25].



Gráfica 7. Grupos funcionales de los chares obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis

4.4.2 Superficie específica S_{BET}

Para determinar la superficie específica de los chares de pelo de cerdo se realizaron dos ensayos de adsorción, el primero de ellos con N_2 a 77 K utilizando la ecuación BET y el segundo con CO_2 a 273 K con la ecuación Dubinin Radushkevich.

El método BET se basa en la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido producida por las fuerzas relativamente débiles entre las moléculas del gas y la superficie del sólido (fuerzas de Van der Waals). El parámetros que se determina es la cantidad de gas necesaria para cubrir la superficie del sólido tanto interna como externa con una monocapa completa de adsorbato [31].

Los resultados obtenidos por el método BET utilizando N_2 se recogen en la tabla 9, la cual refleja cómo al aumentar la temperatura de pirólisis aumenta la superficie específica medida, esto se atribuye a la descomposición de la fracción orgánica. En general, los resultados parecen indicar que el char de pelo de cerdo es un sólido no poroso, con una baja superficie específica lo que dificultaría su uso como adsorbente.

Sin embargo, en base a estudios previos con proteínas [18][26][25] realizados en el GPT, se sabe que a pesar de esta baja superficie específica el char de proteínas adsorbe CO_2 , por lo que se decidió realizar un ensayo de adsorción con CO_2 a 273 K y aplicar la ecuación de Dubinin Radushkevich para estimar la superficie específica. En el caso de que un sólido sea "ultramicroporoso" (tamaño de poro en torno a 0,7 nm o inferior) la determinación del volumen de poro con N_2 puede llevar a error, ya que difunde muy lentamente. En esta situación el uso de CO_2 a 273K puede permitir determinar el volumen de microporos.

Tabla 9. Superficie específica, volumen y tamaño de poro a partir de método BET con N_2

CHAR	S_{BET}	Volumen total poros	Diámetro poro
	m^2/g	cm^3/g	nm
PeloCerdo350	4	6E-03	5
PeloCerdo550	6	3E-03	5
PeloCerdo750	6	9E-03	5

Los resultados de superficie específica y tamaño de poros con CO_2 se muestran en la tabla 10. Se aprecian tendencias distintas a las obtenidas con N_2 y el método BET, en este ensayo se observa un máximo a 550 °C en la superficie del char de pelo de cerdo. No obstante, vale la pena destacar cómo los valores de superficie específica son muy superiores a los obtenidos anteriormente, esto puede indicar la presencia de poros muy pequeños donde la difusión de N_2 es lenta e impedida por la pared del poro, a diferencia del CO_2 el cual a trabajar a una mayor temperatura tiene un movimiento más rápido y alcanza antes el equilibrio de adsorción.

Tabla 10. Superficie específica, volumen y tamaño de poro a partir del método Dubinin con CO_2

CHAR	S_{CO_2}	Volumen microporo	Diámetro poro
	m^2/g	cm^3/g	nm
PeloCerdo350	132	0.05	0.9
PeloCerdo550	319	0.1	0.8
PeloCerdo750	238	0.09	0.7

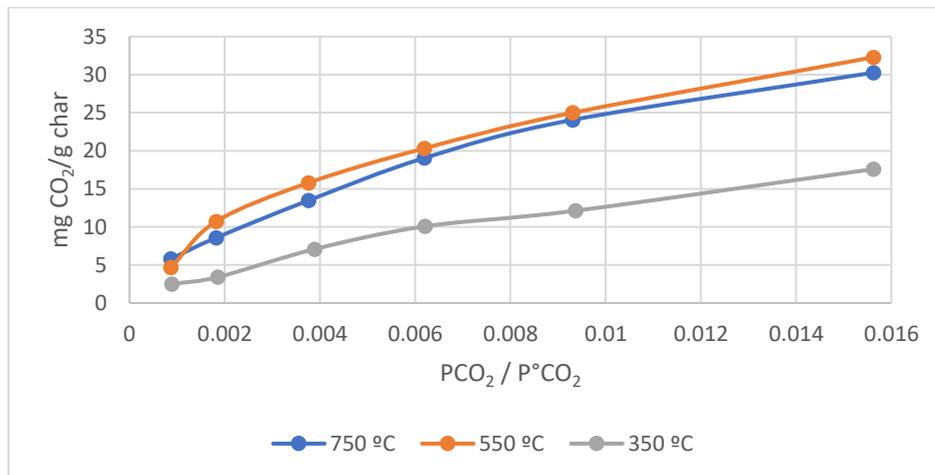
Si se comparan estos resultados con los obtenidos en estudios previos en el GPT, se observa como otros residuos como las harinas cárnicas y el purín presentan una mayor superficie específica por el método BET (30 m²/g para las harinas a 550 y 750 °C y 5, 28 y 130 m²/g para el purín a temperaturas de pirólisis 350, 550 y 750 °C respectivamente) [18][26].

4.5 Ensayos de adsorción de CO₂

Dado la presencia de N en el char de pelo de cerdo, así como la existencia de microporos, se plantea analizar la posibilidad de utilizarlo como material adsorbente para la retención de CO₂.

En la gráfica 8 se muestra para el sistema experimental empleado (MS) las isotermas individuales de adsorción de CO₂ de los chares obtenidos en la pirólisis de pelo de cerdo a 25 °C. En ella se aprecia como la capacidad de adsorción aumenta notablemente al aumentar la temperatura de pirólisis de 350 a 550 °C, obteniéndose el máximo de adsorción para el char preparado a 550 °C. Sin embargo, las diferencias obtenidas entre los chares preparados a 550 °C y 750 °C son muy pequeñas.

La adsorción de CO₂ sobre char, en general, se trata de un proceso físico en el que se establecen fuerzas intermoleculares de atracción entre el CO₂, molécula apolar, y la superficie carbonosa del char, por lo que un aumento de la superficie específica favorece la adsorción [20]. Tal y como se observa en el apartado anterior, la máxima capacidad de adsorción sigue la misma tendencia con la temperatura de pirólisis que la superficie específica medida con CO₂. Sin embargo, debe destacarse que con la presencia de "ultramicroporos" la adsorción ocurre en mayor medida por el llenado de poros que por adsorción en superficie, por lo que la capacidad de adsorción puede estar más relacionado con el volumen de poros. Sin embargo, la presencia de grupos funcionales nitrogenados parece afectar en menor medida a la capacidad de adsorción, ya que como se ha observado en el FTIR, estos grupos funcionales disminuyen con la temperatura de pirólisis.



Gráfica 8. Isoterma de adsorción de chares de pelo de cerdo con espectrometría de masas (MS).

La máxima capacidad de adsorción es del orden de magnitud de otras proteínas (40 mg/g), inferior al de otros componentes de residuos biomásicos como celulosa y lignina (80-70 mg/g) [18]. Sin embargo, es ligeramente superior al de otros residuos agroganaderos como purines y harinas (20 mg/g) [18][25][26] debido al menor contenido en cenizas. En cuanto al efecto de la temperatura de pirólisis, en las proteínas y en los residuos ricos en proteínas como las harinas y el pelo de cerdo, se observa un máximo de adsorción a 550 °C. Sin embargo, en los residuos con mayor contenido en celulosa o lignina a medida que aumenta la temperatura de pirólisis aumenta la capacidad de adsorción del char.

La Tabla 11 muestra para la misma presión relativa (0,001) la capacidad de adsorción a 0 °C y 25 °C para los diferentes chares estudiados. Los resultados reflejan que la cantidad de CO₂ adsorbida es mayor cuando la adsorción se produce a 0 °C que a 25 °C para los chares producidos a 550 y 750 °C, sin embargo, esta cantidad es similar para el char producido a 350 °C. Estas tendencias confirman que la adsorción es un proceso exotérmico desfavorecido por un aumento en la temperatura.

Tabla 11. Valores de adsorción de CO₂ a 0 y 25 °C para una presión relativa de 0,001

	Adsorción 0 °C	Adsorción 25 °C
Char 350 mg CO₂/g char	2.82	2.50
Char 550 mg CO₂/g char	12.10	4.66
Char 750 mg CO₂/g char	12.11	5.80

4.5.1 Ajustes de las Isotermas de adsorción de CO₂

En la tabla 12 se recogen los parámetros obtenidos por el ajuste por mínimos cuadrados de las isotermas experimentales obtenidas a los modelos de Langmuir y Freundlich descritos en el apartado 2.3.1 de metodología.

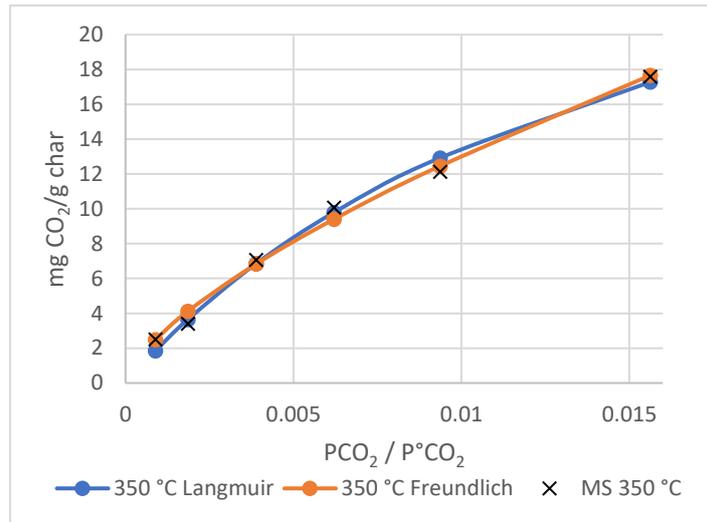
Tabla 12. Parámetros obtenidos de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Temperatura pirólisis (°C)	Parámetros Langmuir			Parámetros Freundlich		
	C _m (mg/g)	k _g (1/bar)	R ²	n	k _f (mg/g bar ⁿ)	R ²
350	35 ± 4	1 ± 0,2	0,97	1.5 ± 0,08	17,7 ± 0,5	0.99
550	46 ± 3	2 ± 0,3	0,91	1.8 ± 0,1	32,9 ± 1	0.97
750	46 ± 3	1,8 ± 0,3	0,92	1.8 ± 0,08	31,0 ± 0,07	0.97

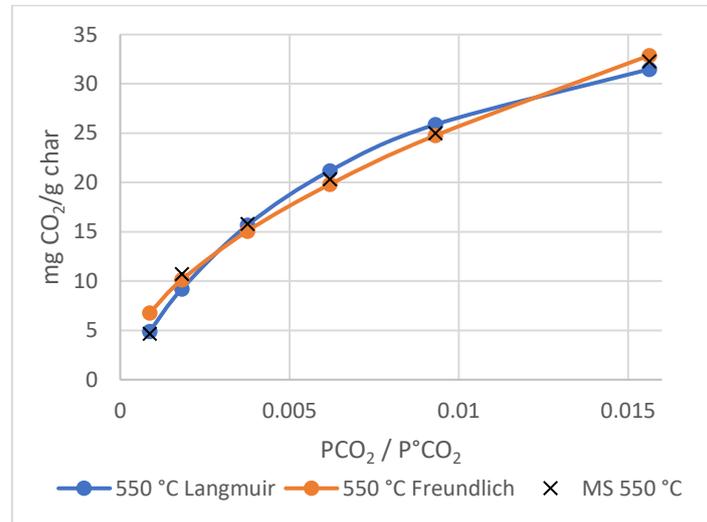
Esta tabla refleja como la concentración de adsorción en el equilibrio (C_m) aumenta con la temperatura de pirólisis en el intervalo de 350 a 550 °C, pero permanece constante entre 550 y 750 °C, la constante de equilibrio (k_g) alcanza su valor máximo para 550 °C. Con respecto a los parámetros de Freundlich, la capacidad de adsorción del adsorbente (k_f) alcanza su máximo valor para 550 °C, el parámetro n, se mantiene constante al alcanzar los 550 °C en un valor de aproximadamente 2, esto indica que se trata de una adsorción física [32].

En las gráficas 10, 11 y 12 se muestran las isotermas individuales de adsorción de CO₂ a 25 °C de los chares obtenidos en la pirólisis de pelo de cerdo a diferentes temperaturas junto a las isotermas obtenidas con los ajustes. Ambos modelos parecen ajustar correctamente las isotermas de adsorción experimentales, sin embargo, el modelo de Freundlich presenta errores más bajos con coeficientes de regresión R² algo mayores.

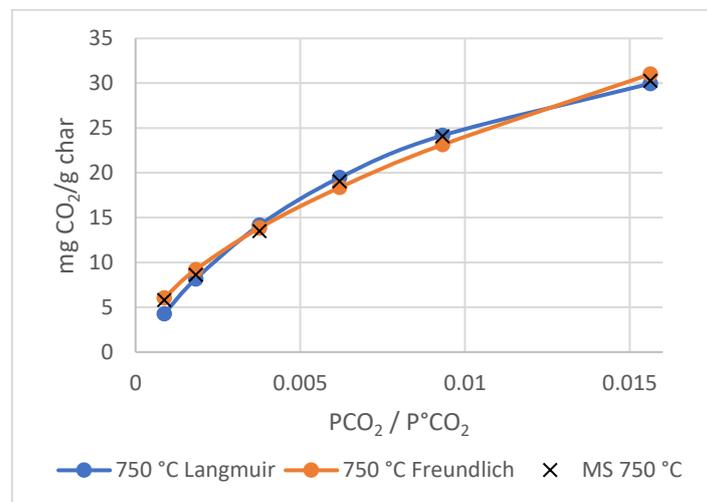
No obstante, si se parte de que la presión de vapor del CO₂ (P°CO₂) a 25 °C es 64 bar, en este ensayo de adsorción se trabaja en un intervalo de presiones relativas (PCO₂/P°CO₂) muy bajo ($7.8 \cdot 10^{-4}$ – 0,015), de modo que no se puede asegurar que el mecanismo por el que ocurre la adsorción sea descrito por los modelos de Langmuir y Freundlich, se necesitarían llevar a cabo más experimentos en distintas condiciones, por ejemplo, a presiones mayores que la atmosférica.



Gráfica 9. Isotherma de adsorción a 350 °C



Gráfica 10. Isotherma de adsorción a 550 °C



Gráfica 11. Isotherma de adsorción a 750 °C

5 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este TFG han permitido avanzar en el conocimiento sobre el comportamiento del pelo de cerdo durante su procesado mediante pirólisis, tratamiento térmico cuya aplicación en este residuo no había sido previamente analizada. Se ha determinado el efecto de la temperatura de pirólisis sobre la distribución de productos de este proceso pirolítico, así como la capacidad de adsorción de CO₂ y superficie específica del char de pelo de cerdo.

En términos generales, se puede afirmar que el pelo de cerdo, con alto contenido en volátiles y bajo en cenizas, se descompone en un rango de temperaturas entre los 200 – 500 °C.

En cuanto a los rendimientos a productos, el producto mayoritario de la pirólisis es el líquido, siendo el minoritario el producto gaseoso. Por lo tanto, la aplicación de la pirólisis como tratamiento de este residuo requiere profundizar en posibles usos del producto líquido. En cuanto al producto gaseoso, aunque su poder calorífico es suficiente para su uso como combustible, su contenido en H₂S y COS dificulta su aprovechamiento energético.

En cuanto a las propiedades del char hay que remarcar la pérdida de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, resultados ya observados con otras proteínas y residuos.

En cuanto a la estructura porosa del char de pelo de cerdo, cabe destacar la posible presencia de microporos, reflejado en el aumento de superficie específica al realizar el análisis con CO₂ a partir del método de Dubinin Radushevich en comparación con los valores obtenidos con N₂ y la ecuación BET. Además, la superficie específica aumenta con la temperatura de pirólisis, hasta los 550 °C, donde presenta el máximo valor. Esto se refleja en la capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C, que también aumenta con la temperatura de pirólisis y presenta el máximo valor a los 550 °C. El tamaño de los microporos provoca que el char de pelo de cerdo pueda ser un material útil para la adsorción únicamente de moléculas pequeñas como el CO₂, pero no para moléculas de mayor tamaño por problemas estéricos.

Comparando la capacidad de adsorción obtenidas en este proyecto con los obtenidos previamente con otros materiales, se puede concluir que, en general, diferentes proteínas presentan un comportamiento termoquímico muy similar, y las propiedades de sus productos son también muy semejantes. Comparando con otros componentes biomásicos como la celulosa y lignina se observa diferencias más marcadas, diferente distribución a productos y chares con mayores capacidades de adsorción de CO₂ que los obtenidos con proteínas. Sin embargo, al comparar el pelo de cerdo, con otros residuos agroganaderos, como las harinas cárnicas y los purines, el char obtenido presenta mayor capacidad de adsorción de CO₂ debido, probablemente, a su menor contenido en cenizas.

Se puede concluir que para la preparación de sólidos adsorbentes útiles para la retención de CO₂, parece más apropiado utilizar residuos ricos en celulosa y lignina que en proteínas, y especialmente con bajo contenido en cenizas.

6 Trabajos futuros

Este Trabajo Fin de Grado titulado se ha desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, cuyo objetivo es la valorización de residuos orgánicos generados en zonas de ganadería mediante procesos termoquímicos para obtener sólidos adsorbentes que reduzcan el contenido en CO₂ y

H₂S en biogases. El trabajo aquí mostrado se ha centrado en estudiar el proceso de pirólisis del pelo de cerdo y, además, en caracterizar los productos obtenidos y analizar la capacidad de adsorción del char.

Dado que el producto de pirólisis mayoritario es el líquido, sería conveniente buscar una aplicación valorizable, para esto se debe profundizar más en su composición, aspecto que ha quedado sin abordar en ese TFG.

Por otro lado, podría resultar de interés analizar la capacidad de adsorción de H₂S, otro de los componentes del biogás, por parte del char de pelo de cerdo.

Finalmente, dado que este residuo se genera en presencia de otros residuos agropecuarios, se podría analizar la co – pirólisis de varios residuos diferentes analizando posibles interacciones.

7 Acrónimos y nomenclatura

TFG	Trabajo de Fin de Grado
GPT	Grupo de Procesos Termoquímicos
I3A	Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
TGA	Análisis gravimétrico térmico
PCI	Poder Calorífico Inferior
MS	Espectrómetro de masas
GC	Cromatografía de gases
BET	Teoría de Brunauer – Emmett – Teller

8 Bibliografía

- [1] AnimaNaturalis Internacional, «LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE CERDOS: UNA VIDA DE SUFRIMIENTO». <https://www.animanaturalis.org/p/1428/la-produccion-industrial-de-cerdos-una-vida-de-sufrimiento> (accedido mar. 03, 2020).
- [2] Junta de Andalucía, «Capítulo III: Sector de mataderos e industrias cárnicas.» http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/consolidado/publicacionesdigitales/60-123_INCIDENCIAS_AMBIENTALES_Y_MEDIDAS_CORRECTORAS_EN_SECTORES_AGROALIMENTARIOS/60-123/4_CAPITULO_III_SECTOR_DE_MATADEROS_E_INDUSTRIAS_CARNICAS.PDF (accedido mar. 03, 2020).
- [3] Razasporcinas.com, «Pasos básicos en transporte, sacrificio y despiece de los cerdos». <https://razasporcinas.com/pasos-basicos-en-transporte-sacrificio-y-despiece-de-los-cerdos/> (accedido mar. 03, 2020).
- [4] M. J. I. Pergolani, «El pelo de los mamíferos: generalidades sobre su estudio y reconocimiento», p. 56, 1935.
- [5] C. Chaitanya Reddy *et al.*, «Valorization of keratin waste biomass and its potential applications», *J. Water Process Eng.*, vol. 40, n.º September 2020, p. 101707, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101707.
- [6] Wikipedia, «Queratina», 2021. .
- [7] M. Ghosh, B. P. Prajapati, N. Kango, y K. K. Dey, «A comprehensive and comparative study of the internal structure and dynamics of natural β -keratin and regenerated β -keratin by solid state NMR spectroscopy», *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 101, n.º April, pp. 1-11, 2019, doi: 10.1016/j.ssnmr.2019.04.007.
- [8] S. Kumar Kumawat, Tarun; Sharma, Anima; Sharma Vishnu; Chandra, «Keratin Waste: The Biodegradable Polymers», 2018, [En línea]. Disponible en: 10.5772/intechopen.79502.
- [9] R. Greenwold, Matthew; Bao, Weier; Jarvis, Erich; Hu, Haofu; Li, Cai; Gilbert, M.Thomas;

- Zhangs, Guojie; Sawyer, «Dynamic evolution of the alpha (α) and beta (β) keratins has accompanied integument diversification and the adaptation of birds into novel lifestyles», *BMC Ecol. Evol.*, 2014, [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1186/s12862-014-0249-1>.
- [10] P. Morganti, «Innovation in Cosmetic and Medical Science. The role of Chitin Nanofibrils Composites». 2015, [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/282148893_Innovation_in_Cosmetic_and_Medical_Science_The_role_of_Chitin_Nanofibrils_Composites.
- [11] UCC+i, «COSMIC | SINTETIZAN UN NUEVO CATALIZADOR PARA DESCONTAMINAR AGUAS A PARTIR DEL PELO DEL CERDO», 2019, [En línea]. Disponible en: <http://www.uco.es/investigacion/ucci/es/noticias-gen/item/2714-sintetizan-un-nuevo-catalizador-para-descontaminar-aguas-a-partir-del-pelo-del-cerdo>.
- [12] Canal Sur Radio y Televisión, «Del cerdo, hasta el pelo», 14 enero 2020. <https://www.canalsur.es/noticias/andalucía/cordoba/del-cerdo-hasta-el-pelo/1532327.html> (accedido mar. 03, 2021).
- [13] Agencia iberoamericana para la difusión de la ciencia y la tecnología, «El pelo de cerdo se puede transformar en aminoácidos útiles para la industria». <https://www.dicyt.com/noticias/el-pelo-de-cerdo-se-puede-transformar-en-aminoacidos-utiles-para-la-industria> (accedido mar. 01, 2020).
- [14] Fernando Sebastián Nogués, Daniel García Galindo, Adeline Rezeau, *Energía de la biomasa (Volumen I)*. 2010.
- [15] Y. Zhou, B. Gao, A. R. Zimmerman, J. Fang, Y. Sun, y X. Cao, «Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects», *Chem. Eng. J.*, vol. 231, pp. 512-518, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.07.036.
- [16] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, y A. Shamiri, «A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, n.º 2, pp. 143-151, 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.07.006.
- [17] P. D. Dissanayake *et al.*, «Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 119, n.º November 2019, p. 109582, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109582.
- [18] Á. Navarro Gil, «Análisis de la capacidad de adsorción del CO₂ del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín.», 2021.
- [19] M. Ahmad *et al.*, «Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review», *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19-33, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.
- [20] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, y Y. Li, «Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 338, pp. 102-123, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.013.
- [21] W. J. Liu, H. Jiang, y H. Q. Yu, «Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material», *Chem. Rev.*, vol. 115, n.º 22, pp. 12251-12285, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00195.
- [22] U. K. and S. J. Park, «Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO₂ capture: A review.», *J. Clean. Prod.*, vol. 290, 2021.

- [23] M. V. Nguyen y B. K. Lee, «A novel removal of CO₂ using nitrogen doped biochar beads as a green adsorbent», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 104, pp. 490-498, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.04.007.
- [24] Z. Xiong, Z. Shihong, Y. Haiping, S. Tao, C. Yingquan, y C. Hanping, «Influence of NH₃/CO₂ Modification on the Characteristic of Biochar and the CO₂ Capture», *Bioenergy Res.*, vol. 6, n.º 4, pp. 1147-1153, 2013, doi: 10.1007/s12155-013-9304-9.
- [25] M. P. Sancho Munarriz, «Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes a partir de subproductos de origen animal y de la proteína de colágeno.», Universidad de Zaragoza, 2020.
- [26] I. Pérez López, «Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste a partir de purines y proteína de soja.», 2021.
- [27] R. Aznar, «Estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas.», Universidad de Zaragoza, 2021.
- [28] A. Robert Estelrich, «La queratina». <https://oushia.com/la-queratina/> (accedido jul. 15, 2021).
- [29] G. Barraza-Garza, L. A. De La Rosa, A. Martínez-Martínez, H. Castillo-Michel, M. Cotte, y E. Alvarez-Parrilla, «La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos», *Rev. Latinoam. Quim.*, vol. 41, n.º 3, pp. 125-148, 2013.
- [30] B. Fernandez, A. Eceiza, y C. Peña, «Extracción de queratina de la lana de oveja “latxa”», n.º April, 2016.
- [31] M. García Jordán, «Recuperación de fósforo y producción de sólidos adsorbentes a partir de purín mediante la combinación de tratamiento con ácido y pirólisis.», Universidad de Zaragoza, 2015.
- [32] M. Jarquín Pascua y M. Lacayo Romero, «Remoción de plomo en solución acuosa usando criogeles basados en polyacrylamide como adsorbente: Estudio de equilibrio en modo batch», *Rev. Torreón Univ.*, vol. 9, n.º 25, pp. 77-93, 2020, doi: 10.5377/torreon.v9i25.9855.