

# Análisis del efecto de interacción entre los componentes principales de residuos agroganaderos sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>

África Navarro-Gil, Noemí Gil-Lalaguna, Isabel Fonts, Jesús Ceamanos, Javier Ábrego, Gloria Gea

Afiliación: Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)  
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.  
Tel. +34-976762707, e-mail: [africa@unizar.es](mailto:africa@unizar.es)

## Resumen

El objetivo principal de este trabajo es el análisis del efecto de interacción entre los componentes principales de los residuos agroganaderos sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos obtenidos mediante pirólisis. Se ha seleccionado una mezcla representativa constituida por celulosa (CEL), lignina (LIG), proteína de soja (PS) y CaCO<sub>3</sub>.

## Introducción y objetivos

Actualmente, los residuos biomásicos generados en la agricultura y ganadería intensiva pueden tener un impacto negativo sobre el medio ambiente si su gestión no se realiza de forma correcta. Estos residuos pueden ser tratados por medio de una co-digestión anaerobia para obtener un biogás combustible que podría utilizarse in situ en la propia explotación. En general, el biogás es una mezcla de gases compuesta por 50-75 vol.% de CH<sub>4</sub>, 25-50 vol.% de CO<sub>2</sub> y otros gases (< 10 vol.%). Una reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> en el biogás mejoraría su poder calorífico y favorecería su transporte al presentar una mayor densidad energética.

Para impulsar la economía circular en las explotaciones y con el fin de reducir la concentración de CO<sub>2</sub> del biogás se propone el uso de sólidos carbonos (*char*) de bajo coste derivados del tratamiento termoquímico mediante pirólisis de los propios desechos agrícolas y ganaderos. Debido a que la composición de los residuos es muy variable, dependiendo del tipo y manejo de la explotación, es necesario analizar el efecto de su composición estructural en la preparación del *char* y en su capacidad de retener CO<sub>2</sub>. Este estudio se puede abordar a través del análisis del comportamiento de los principales componentes estructurales de los residuos compuestos mayoritariamente por celulosa, lignina, proteínas y compuestos inorgánicos.

## Materiales y métodos

### Materia prima

Se han seleccionado cuatro componentes representativos en la estructura bioquímica de residuos agroganaderos. Como muestra modelo de un residuo se ha preparado una mezcla constituida por 39 % (m/m) de CEL, 24 % (m/m) de LIG, 17 % (m/m) de PS y 20 % (m/m) CaCO<sub>3</sub>.

### Procedimiento experimental

La pirólisis de la mezcla se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de 10 g de capacidad en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (45 mL<sub>STP</sub>/min), a tres temperaturas finales de pirólisis (350, 550 y 750 °C), que se alcanzan con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se mantienen durante 1 h. Los charres obtenidos se han caracterizado mediante análisis elemental (contenido en C, H, N y S), pH, superficie específica y volumen de poros mediante la adsorción de N<sub>2</sub> a 77K y CO<sub>2</sub> a 273K con los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Dubinin Radushkevich (DR), respectivamente.

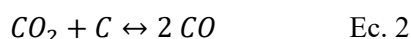
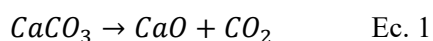
Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo a 25 °C y 1 atm mediante un análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza modelo NETZSCH STA 449 Jupiter. Alrededor de 60 mg de char se exponen a una corriente gaseosa de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con un caudal constante de 120 mL<sub>STP</sub>/min. Se ha determinado la capacidad de adsorción (mg CO<sub>2</sub>/g char) mediante la ganancia de peso de la muestra. Para construir las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C se ha trabajado a 11 concentraciones diferentes de CO<sub>2</sub> entre 2 vol.% y 83 vol.%

Para estudiar los posibles efectos de interacción (EI) entre los componentes de la mezcla sobre el rendimiento a char y sobre sus propiedades químicas

y texturales, se ha comparado los datos obtenidos experimentalmente con el *char* de la mezcla con los valores calculados teóricamente asumiendo ausencia del efecto de interacción. El rendimiento teórico a *char* se ha calculado como un promedio ponderado, considerando la composición de la mezcla y los rendimientos a *char* obtenidos para los diferentes componentes individuales pirolizados por separado. Los valores teóricos referentes a la caracterización química y física de los chares se han calculado teniendo en cuenta la contribución porcentual en el rendimiento a *char* de cada componente y el valor experimental de cada propiedad obtenida.

## Resultados

Como se puede observar en la Tabla 1, los rendimientos a *char* obtenidos experimentalmente y los calculados teóricamente son diferentes para las tres temperaturas de pirólisis, lo que podría revelar la interacción entre los componentes durante la pirólisis. El rendimiento a *char* obtenido a 350 °C y 550 °C fue superior al esperado, lo que sugiere un efecto sinérgico entre los componentes (+ 18 % y + 8 %, respectivamente); mientras que a 750 °C el efecto de interacción es negativo (- 14 %) obteniendo un rendimiento a *char* inferior al esperado. La adición de sustancias inorgánicas como puede ser el CaCO<sub>3</sub> podría catalizar algunas reacciones de polimerización de los productos de alquitrán favoreciendo la formación de *char* [1]. Sin embargo, el menor rendimiento a *char* obtenido experimentalmente a 750 °C frente al teórico podría deberse a la descomposición térmica del CaCO<sub>3</sub> (Ec. 1), que podría comenzar a temperaturas más bajas en presencia de componentes orgánicos [2]. Por otro lado, la presencia de CO<sub>2</sub> proveniente de esta descomposición térmica podría promover la reacción de Boudouard (Ec. 2) entre el CO<sub>2</sub> y el carbono presente en la muestra reduciendo el rendimiento a *char*. Durante la pirólisis a 750 °C también se observó un rendimiento de CO significativamente mayor en comparación con los obtenidos teóricamente (EI = 190 %). Además, durante la pirólisis de la mezcla se generaron altos rendimientos de CO<sub>2</sub> y CO en comparación con los obtenidos de la pirólisis de los componentes individuales a 750 °C.



Si se compara el pH de las muestras obtenidas experimentalmente con los valores teóricos calculados, se puede observar un efecto sinérgico importante (EI = 18 %) en el *char* obtenido a 750 °C.

El carácter básico significativamente mayor (12.5) en comparación con el teórico (10.6) puede corroborar la hipótesis de que durante la pirólisis se ve favorecida la descomposición térmica de CaCO<sub>3</sub> en presencia de los componentes orgánicos y el aumento de la concentración de CaO en el *char*, el cual tiene un carácter marcadamente básico.

Las propiedades texturales de los chares obtenidos experimental y teóricamente se recogen en la Tabla 2. La superficie específica obtenida a partir del método BET con N<sub>2</sub> muestran valores bajos (48 – 51 m<sup>2</sup>/g). Sin embargo, cuando se aplica el método DR con CO<sub>2</sub>, la superficie específica de los *char*es se incrementa significativamente (155 - 357 m<sup>2</sup>/g) debido a que las moléculas de CO<sub>2</sub> pueden difundir más fácilmente en poros pequeños. Se observa un efecto de interacción positivo (+ 3 a + 24 %) entre los componentes a las tres temperaturas de pirólisis, con un incremento en la superficie y volumen de microporos en el *char* obtenido experimentalmente y en mayor medida en el *char* a 750 °C.

Las isothermas de CO<sub>2</sub> a 25 °C de las muestras obtenidas experimentalmente se comparan con las isothermas teóricas (Figura 1). En ambos casos, la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura de pirólisis y fueron similares a los previstos teóricamente. Se ha obtenido una superficie específica y un volumen de microporos mayor en los *char*es experimentales, este efecto sinérgico se ha traducido en un incremento significativo en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

## Conclusiones

La mayor temperatura de pirólisis favorece la formación de un mayor número de sitios activos para la adsorción de CO<sub>2</sub>, aumentando la superficie específica y volumen de microporos y, por lo tanto, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en el *char*.

La descomposición térmica del CaCO<sub>3</sub> parece verse favorecida por la presencia de compuestos ácidos que se generan durante la pirólisis de los principales componentes orgánicos de la biomasa. Esta descomposición provoca un incremento del volumen de microporos en el *char* obtenido a 750 °C, y en consecuencia se ve favorecida su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, se puede confirmar efectos de interacción entre los principales componentes de la mezcla sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los chares para la muestra obtenida a 750 °C.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Gobierno de Aragón (Ref. T22\_23R), cofinanciado por FEDER 2014-2020 "Construyendo Europa desde Aragón" y del MICINN (PID2019-107200RB-100), a quienes A. Navarro agradece la ayuda FPI recibida (PRE2020-093382). I. Fonts agradece al Fondo Social Europeo, la Agencia Estatal de Investigación y a la Universidad de Zaragoza por el contrato postdoctoral recibido (RYC2020-030593-I).

## REFERENCIAS

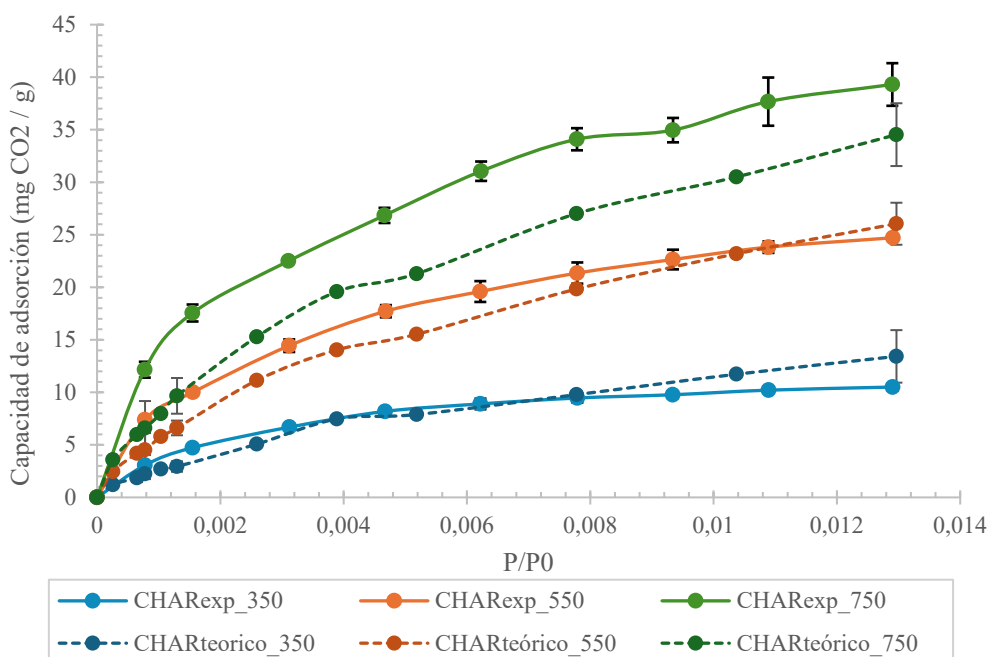
- [1]. MAMLEEV, V., BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., and YVON, J. The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019, 84(1), 1–17. Available from: doi: 10.1016/J.JAAP.2008.10.014
- [2]. LI, X. G., LV, Y., MA, B. G., WANG, W. Q., & JIAN, S. W. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, 10, S2534–S2538. Available from doi: 10.1016/J.ARABJC.2013.09.026

Tabla 1. Efecto de interacción en el rendimiento a char

T (°C)	RTO char (%)		EI (%)
	Experimental	Teórico	
350	57 ± 4	48 ± 4	+ 18 %
550	42 ± 1	39 ± 2	+ 8 %
750	32 ± 2	37 ± 4	- 14 %

Tabla 2. Superficie específica y volumen de microporos obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 273 K a partir de los métodos BET y DR, respectivamente

	N <sub>2</sub> 77 K	CO <sub>2</sub> 273 K	
	SS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	SS <sub>DR</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro,DR</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Char <sub>exp</sub> 350	No det	155	0.06
Char <sub>exp</sub> 550	48	259	0.10
Char <sub>exp</sub> 750	51	357	0.13
Char <sub>teórico</sub> 350	2	151	0.06
Char <sub>teórico</sub> 550	81	241	0.08
Char <sub>teórico</sub> 750	75	289	0.11



Gráfica 1. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C