

Caracterización de la fase acuosa obtenida en la pirólisis de la fracción sólida digerida procedente de purines

Nadia Ruiz-Gómez¹, María Atienza-Martínez¹, Javier Ábrego¹, Frédéric Mariás²,
Gloria Gea¹

¹Grupo 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: nadiarui@unizar.es

²Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés
Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 Pau, France

Resumen

En el presente trabajo se analiza la composición de la fase acuosa obtenida en la pirólisis de fracción sólida digerida, llevada a cabo por etapas y a baja temperatura.

Introducción y objetivos

La gestión y valorización de materia orgánica residual, como el purín de origen animal, está cobrando interés debido a la cantidad de residuo que se genera, su generación localizada y los problemas medioambientales que pueden ocasionar. Dentro de la jerarquía de residuos establecida por la Directiva Marco de Residuos [1] se recoge la valorización energética de estos materiales. Normalmente, el purín es sometido, en primer lugar, a digestión anaerobia, con el objetivo de obtener biogás. En este proceso se genera un subproducto líquido, denominado digestato, que es sometido a deshidratación para obtener, por un lado, una fracción sólida digerida y, por otro lado, una fracción líquida digerida. La fracción sólida digerida puede ser valorizada mediante pirólisis. Generalmente, la pirólisis de purines ha sido estudiada con el objetivo de producir *biochar* que pueda emplearse como enmienda para suelos [2,3]. También existen en la bibliografía trabajos centrados en la obtención de líquido de pirólisis a partir de purines [4, 5]. Dependiendo del material y de las condiciones del proceso, el líquido de pirólisis puede separarse en diferentes fases, siendo lo habitual obtener una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica podría ser empleada como combustible. El elevado contenido en agua de la fase acuosa limita sus aplicaciones. Esta fase podría ser sometida a digestión anaerobia, empleada como fuente de compuestos de valor añadido o empleada como fertilizante [6]. El objetivo de este estudio es evaluar el efecto de la pirólisis por etapas y a

temperatura creciente sobre la composición de la fase acuosa de pirólisis de fracción sólida digerida.

Materiales y métodos

Materia prima

El material empleado en el presente estudio es la fracción sólida del digestato procedente de una mezcla de purín vacuno y diversos residuos orgánicos, que han sido previamente pasteurizados y digeridos anaeróbicamente. Las propiedades de este digestato (análisis inmediato, análisis elemental y poder calorífico superior) se recogen en la Tabla 1.

Procedimiento experimental

La pirólisis a baja temperatura de la fracción sólida del digestato se ha llevado a cabo por etapas en una termobalanza de gran capacidad. El procedimiento ha consistido en pirolizar una misma muestra de digestato a diferentes temperaturas crecientes, recogiendo el producto líquido después de cada etapa. En concreto, se ha recogido el líquido obtenido a 250 °C, 300 °C y 350 °C.

Caracterización de las fases acuosas

Las fases acuosas obtenidas en la pirólisis por etapas de digestato se han caracterizado mediante contenido en agua y cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS). La determinación del contenido en agua de las muestras se ha realizado mediante el método de valoración Karl-Fischer (método estándar ASTM D-1744). Para la identificación de compuestos orgánicos presentes en las fases acuosas mediante GC-MS se ha empleado un cromatógrafo Agilent (modelo 7890A) que tiene conectados en paralelo dos detectores: un espectrómetro de masas y un detector de ionización de llama.

Resultados y discusión

El rendimiento a fase acuosa tras la pirólisis del digestato a 250 °C es de 8,4%, tras la pirólisis a 300 °C es de 3,0% y tras la pirólisis del sólido resultante a 350 °C es de 4,7%. Por lo tanto, el rendimiento acumulado a fase acuosa es de 16,1%.

El contenido en agua de la fase acuosa obtenida de forma gradual a 250 °C, 300 °C y 350 °C es de 94%, 83% y 79%, respectivamente. Al pirolizar un mismo material a temperaturas crecientes el contenido en agua de la fase acuosa disminuye. Por lo tanto, a temperaturas bajas de pirólisis, además de secarse el material, tienen lugar las reacciones que dan lugar a la formación de agua.

Los compuestos orgánicos identificados mediante GC-MS han sido agrupados en familias de compuestos, y la proporción de éstas, en términos de porcentaje de área cromatográfica, aparece representada en la Figura 1. La fase acuosa obtenida a 250 °C es rica en compuestos aromáticos que contienen oxígeno y/o nitrógeno, fundamentalmente fenol y sus metil derivados, que se originan durante la descomposición de la lignina presente en el residuo. La posterior pirólisis del sólido a 300 °C da lugar a una fase acuosa compuesta principalmente por compuestos alifáticos oxigenados, como las cetonas, compuestos aromáticos que contienen oxígeno y/o nitrógeno (nuevamente, fenol y sus metil derivados), y compuestos aromáticos heterocíclicos que contienen oxígeno y/o nitrógeno, entre los que se encuentran los derivados del furano y la piridina, procedentes de la descomposición de polisacáridos y proteínas, respectivamente. En el caso de la fase acuosa que se obtiene tras la pirólisis a 350 °C del material sólido obtenido en la etapa anterior a 300 °C, esta fase es rica en compuestos alifáticos oxigenados entre los que destacan los ácidos carboxílicos, como el ácido acético y al ácido propanoico, y las cetonas. Ambos tipos de compuestos proceden de la descomposición térmica de polisacáridos.

En la Figura 1 puede observarse como, tras las sucesivas etapas de pirólisis, la fase acuosa se enriquece en compuestos alifáticos oxigenados, mientras que la proporción de compuestos aromáticos que contienen oxígeno y/o nitrógeno se ve reducida. Desde el punto de vista de la posible aplicación de la fase acuosa como fertilizante, puede resultar interesante realizar la pirólisis por etapas, ya que a temperaturas bajas se estarían retirando compuestos como el fenol y sus derivados, que pueden presentar efecto fitotóxico. Este tipo de

compuestos pueden ser responsables de efectos desfavorables en el crecimiento de algunas plantas.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en el presente estudio, la composición de la fase acuosa obtenida a partir de la fracción sólida digerida procedente de purines (mezclados con otros residuos orgánicos) varía tras las sucesivas etapas de pirólisis a temperatura creciente a las que es sometido el material.

Dado que una de las posibles aplicaciones de la fase acuosa obtenida es su uso como fertilizante, parece interesante realizar la pirólisis por etapas, con el fin de retirar a temperaturas bajas compuestos con carácter fitotóxico.

REFERENCIAS

- [1]. UNIÓN EUROPEA, PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. Diario Oficial de la Unión Europea, 22 de noviembre de 2008, núm. 312, pp. 3-30.
- [2]. MENG, J., WANG, L., LIU, X., WU, J., and BROOKES, P.C., XU, J. Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresource Technology*. 2013, 142, 641-646. Available from: doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.086
- [3]. SUBEDI, R., TAUPE, N., PELISSETTI, S., PETRUZZELLI, L., BERTORA, C., LEAHY, J.J., and GRIGNANI, C. Greenhouse gas emissions and soil properties following amendment with manure-derived biochars: Influence of pyrolysis temperature and feedstock type. *Journal of Environmental Management*. 2016, 166, 73-83. Available from: doi: 10.1016/j.jenvman.2015.10.007
- [4]. CAO, J.-P., XIAO, X.-B., ZHANG, S.-Y., ZHAO, X.-Y., SATO, K., OGAWA, Y., WEI, X.-Y., and TAKARADA, T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. *Bioresource Technology*. 2011, 102, 2009-2015. Available from: doi: 10.1016/j.biortech.2010.09.057
- [5]. JEONG, Y.W., CHOI, S.K., CHOI, Y.S., and KIM, S.J. Production of biocrude-oil from swine manure by fast pyrolysis and analysis of its characteristics. *Renewable Energy*. 2015, 79, 14-19. Available from: doi: 10.1016/j.renene.2014.08.041
- [6]. CZERNIK, S. and BRIDGWATER, A.V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*. 2004, 18, 590-598. Available from: doi: 10.1021/ef034067u

Tabla 1. Propiedades de la fracción sólida digerida.

Propiedad	Unidades	Valor
Humedad	% en masa	13
Cenizas	% en masa	20
Volátiles	% en masa	54
Carbono fijo	% en masa	13
Carbono	% en masa	31,7
Hidrógeno	% en masa	4,2
Nitrógeno	% en masa	1,9
Azufre	% en masa	0,5
Oxígeno	% en masa	50,7
PCS	MJ·kg ⁻¹	13,9

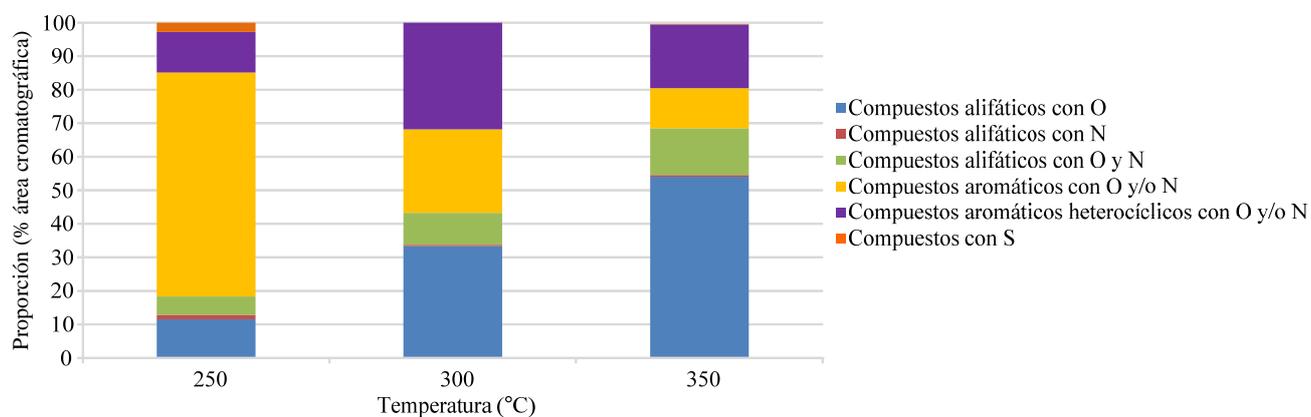


Figura 1. Proporción de las familias de compuestos presentes en la fase acuosa obtenida en la pirólisis por etapas de fracción sólida digerida.