

Análisis de la capacidad de adsorción de CO₂ del char de pirólisis obtenido a partir de los componentes mayoritarios del purín

África Navarro¹, Hans-Heinrich Carstensen^{1,2}, Joaquín Ruiz¹, Jesús Ceamanos¹, Noemí Gil¹, Isabel Fonts¹, Javier Ábrego¹, María Benita Murillo¹, Gloria Gea¹

^{1,2}Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)

¹Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A);

²Fundación Agencia Aragonesa para la Investigación y Desarrollo
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

e-mail: africa@unizar.es

Resumen

En este trabajo se analiza la capacidad de adsorción del CO₂ a 25 °C del producto sólido (char) de pirólisis producido a partir de los principales componentes del digestato de purín, como son la celulosa, la lignina, la proteína de soja y el CaCO₃ a tres temperaturas diferentes de pirólisis.

Introducción y objetivos

Actualmente, la ganadería intensiva es la responsable de la generación de grandes cantidades de residuos orgánicos, entre los que se encuentran los purines, que pueden influir sobre el medio ambiente si su gestión no se realiza de forma correcta [1-3]. Estos residuos pueden ser tratados por medio de una co-digestión anaerobia con otros materiales para obtener un biogás combustible que podría utilizarse como energía en la propia explotación. Sin embargo, dicho biogás presenta en su composición gases como H₂S y CO₂, cuya concentración debe reducirse para su uso como combustible, lo que supone un coste adicional para la planta. Durante esta co-digestión también se produce un digestato cuya principal valorización es su uso como fertilizante en suelos agrícolas generando una problemática ambiental grave en zonas saturadas de nutrientes. Por este motivo, intentando impulsar el concepto de economía circular, se propone la integración de una etapa de pirólisis junto al digestor anaerobio para la valorización de este digestato, donde la biomasa se calienta a alta temperatura en ausencia de O₂ para obtener un líquido, un gas combustible, y un sólido, llamado char. El char presenta propiedades estructurales adecuadas para su uso como adsorbente de bajo coste en la limpieza de H₂S y CO₂ del biogás. Las propiedades físico – químicas del char, como el área superficial, el volumen de poros, la presencia de grupos funcionales de carácter básico y la presencia de metales en su superficie [4] determinan su

capacidad de adsorción de CO₂. Debido a que la composición de los purines es muy variable dependiendo del tipo de explotación es necesario analizar el efecto de la composición del mismo en la preparación del char y en su capacidad para retener CO₂. Este estudio se puede abordar a través del análisis del comportamiento de los principales componentes estructurales del digestato de purín, como son la celulosa, lignina, proteínas e inorgánicos.

Materiales y métodos

Materia prima

Las materias primas empleadas durante los ensayos han sido purín co-digerido con restos agroalimentarios, y los componentes representativos de su estructura: celulosa, lignina, proteína de soja y carbonato de calcio.

Procedimiento experimental

Los chares de las materias primas para los ensayos de adsorción de CO₂ han sido obtenidos a partir de un proceso de pirólisis en atmósfera de N₂ en un reactor de lecho fijo discontinuo para el sólido, trabajando a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar tres temperaturas finales diferentes: 350 °C, 550 °C y 750 °C. Los chares obtenidos se han caracterizado mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en su superficie mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopia Fotelectrónica de rayos X (XPS), y el cálculo de la superficie específica por medio de un proceso de adsorción y desorción con N₂ a 77 K. Asimismo, se ha determinado la capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C de los chares de pirólisis utilizando diferentes concentraciones de CO₂ atravesando un lecho fijo del char y cuya evolución con el tiempo se mide a través de un espectrómetro de masas para obtener las isotermas correspondientes.

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra la capacidad de adsorción de CO₂ de los chares obtenidos, en presencia de una corriente gaseosa con un 80 % de CO₂. Para todos los compuestos orgánicos estudiados, la capacidad de adsorción del char aumenta con la temperatura de pirólisis, obteniéndose mayores capacidades de adsorción para el char de celulosa (78.3 mg/g), seguido del char de lignina (69.0 mg/g), del char de proteína de soja (40.0 mg/g) y finalmente del char de digestato de purín (30.1 mg/g) a 750 °C. La capacidad de adsorción del char procedente de los componentes orgánicos del digestato es superior a la obtenida para el char del propio digestato, indicando que su fracción inorgánica perjudica la capacidad de adsorción.

Los espectros obtenidos en el análisis XPS, resumidos en la Tabla 2, así como los espectros FTIR de los chares empleados, muestran que un incremento en la temperatura de pirólisis provoca la disminución de la concentración de N en la superficie del sólido. A pesar de una mayor concentración de grupos funcionales nitrogenados en los chares procedentes de la proteína de soja, no se observa una mayor capacidad de adsorción. Por lo tanto, estos resultados no muestran una correlación clara entre la presencia de grupos funcionales nitrogenados en la superficie del char y su capacidad de adsorción de CO₂.

Los ensayos de adsorción con N₂ permiten calcular la superficie BET de los chares (Tabla 3). Se observa que el CaCO₃ es un sólido no poroso incapaz de adsorber CO₂, mientras que el char de proteína de soja tampoco presenta superficie BET pero sí que es capaz de adsorber CO₂. Por otro lado, se obtienen mayores valores de superficie BET en los chares procedentes de la celulosa y lignina, coincidiendo con sus mayores capacidades de adsorción. Sin embargo, el char de lignina obtenido a 550 °C presenta mayor superficie BET que la obtenida para el char producido a 750 °C. Por lo tanto, tampoco se aprecia una clara correlación entre la superficie BET y la capacidad de adsorción en los chares.

A modo de ejemplo, la Gráfica 1 muestra la isoterma de adsorción a 25 °C obtenida para el char de purín preparado a 750 °C. Las isotermas experimentales se han obtenido en el rango de presiones relativas bajas, observándose únicamente la parte inicial de la isoterma completa. En el rango estudiado, los datos

experimentales se pueden ajustar a los modelos de Langmuir y Freundlich, sin embargo, esto no implica que el mecanismo por el que transcurre la adsorción sea descrito por dichos modelos.

Conclusiones

Las mayores temperaturas de pirólisis favorecen la capacidad de adsorción de CO₂ de los chares producidos a partir de materia orgánica. Los resultados obtenidos muestran que los chares procedentes de los componentes orgánicos del digestato de purín presentan mayor capacidad de adsorción que el char del propio digestato, indicando que su fracción inorgánica perjudica las propiedades adsorbentes del char.

Los chares de celulosa y lignina presentaron mayor capacidad de adsorción y superficie BET que los procedentes de la proteína de soja. Por lo tanto, para la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste interesa realizar una co – pirólisis con residuos ricos en celulosa y lignina para incrementar la capacidad del char para retener CO₂.

Finalmente, los resultados no muestran una relación directa entre la capacidad de adsorción de CO₂ y el contenido en grupos funcionales básicos en la superficie del sólido, ni tampoco con la superficie BET. El volumen de microporos parece influir de forma más notable en la adsorción de CO₂.

REFERENCIAS

- [1] D. TU, H. DONG, AND B. SHANG. Pyrolysis Behavior of Selected Manures Using TG-FTIR Techniques. En: *Conference: Livestock Environment VIII*, 2008
- [2] CAO, H., XIN, Y., WANG, D., & YUAN, Q. Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model. En: *Bioresource Technology*. 2014, no. 172, pp. 219 – 225.
- [3] RUIZ-GÓMEZ, N., QUISPE, V., ÁBREGO, J., ATIENZA-MARTÍNEZ, M., MURILLO, M. B., & GEA, G. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. En: *Waste Management*. 2017, no. 59, pp. 211–221
- [4] DISSANAYAKE, P. D. ET AL. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: a critical review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020, no. 119, pp. 109582

Tabla 1. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C de los chares obtenidos de las materias orgánicas (concentración de CO₂ en la corriente gaseosa de un 80 % en volumen)

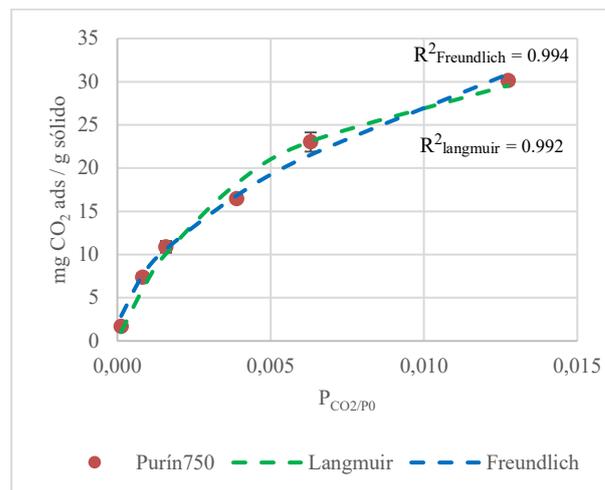
T _{pirólisis} (°C)	Capacidad de adsorción de CO ₂ (mg CO ₂ /g char)		
	350	550	750
Celulosa	46.6 ± 0.5	66.4 ± 0.1	78.3 ± 0.7
Lignina	20.3 ± 0.5	50 ± 2	69 ± 3
Proteína	18 ± 3	32.4 ± 0.4	40 ± 1
Digestato de purín	7.3 ± 0.2	24.6 ± 0.4	30.1 ± 0.5

Tabla 2. Análisis XPS: % atómico de O y N en los chares utilizados

T _{pirólisis} (°C)	% N atómico		
	350	550	750
Celulosa	0.6	0	0
Lignina	1.3	1.4	1.4
Proteína	10.7	10.8	9.4
Digestato de purín	2.9	2.2	1.7

Tabla 3. Superficie BET de los chares obtenidos

T _{pirólisis} (°C)	Superficie BET (m ² /g)		
	350	550	750
Celulosa	6	328	384
Lignina	2	127	61
Proteína	0	0	0
CaCO₃	-	-	3
Digestato de purín	5	29	130



Gráfica 1. Isotermas ajustada de Langmuir ($R^2 = 0.992$) y Freundlich ($R^2 = 0.994$) de adsorción de CO₂ a 25 °C del char de digestato de purín