

Influencia de la temperatura y del tiempo de pirólisis en la hidrofobicidad de biocarbón obtenido a partir de purín porcino

(Recibido: 09/04/2015; Aceptado: 20/05/2015)

Fabián Moreno-Barriga, Vicente Díaz, José A. Acosta, Ángel Faz, Raúl Zornoza
Universidad Politécnica de Cartagena, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica, Grupo Gestión,
Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas
Paseo Alfonso XIII, nº48, 30203 Cartagena
Teléfono: 34968327073
Email: fabiambiente@gmail.com

Resumen. Para determinar y explicar la influencia de la temperatura y del tiempo de pirólisis en la hidrofobicidad de los biocarbones producidos a partir de purín porcino, se realizaron pirólisis del mismo a temperaturas de 300, 400, 500 y 700 °C con tiempos de 1h, 2h, 4h y 5h, obteniendo 16 tipos de biocarbones a los cuales se les determinó la hidrofobicidad, el contenido de carbono total y los grupos funcionales orgánicos. Los resultados mostraron que la hidrofobicidad en los biocarbones aumenta a bajas temperaturas y tiempos de pirólisis bajos, desapareciendo a partir de 4h a 400°C y cualquier tiempo a partir de 500°C, debido a la pérdida de compuestos alifáticos.

Palabras clave. biocarbón, hidrofobicidad, pirólisis.

Abstract. To identify and explain the influence of the temperature and time of pyrolysis on the hydrophobicity of biochars produced from pig manure, pyrolysis was performed at temperatures of 300, 400, 500 and 700°C with times of 1h, 2h, 4h and 5h, obtaining 16 kinds of biochars. We measured hydrophobicity, total carbon content and the organic functional groups. The results showed that hydrophobicity increased at low temperatures and low pyrolysis time, disappearing from 4h at 400°C and at any time from 500°C due to the loss of aliphatic compounds.

Keywords. biochar, hydrophobicity, pyrolysis.

1. Introducción

El biocarbón es un material sólido rico en carbono (C) producido por calentamiento de la biomasa en un entorno limitado de oxígeno. Este biocarbón puede ser añadido a los suelos donde, potencialmente, actúa como un medio para retener el carbono y para mantener o mejorar tanto las propiedades y características edáficas como las funciones agronómicas del suelo [9] y [4].

El biocarbón tiene ventajas potenciales más allá de la captura de carbono del suelo, incluyendo la mejora de la retención de nutrientes, la mejora de las propiedades hidrológicas del suelo, y el incremento en el rendimiento de los cultivos [15], [10] y [5].

Las propiedades del biocarbón dependen de la materia prima y de las condiciones de pirólisis (tiempo y temperatura). En este sentido, varios estudios han demostrado que la calidad y composición química del biocarbón depende de las materias primas empleadas y las condiciones de producción [6]. Por lo tanto, la selección de estas materias primas, la optimización de la tecnología de pirólisis y los ajustes para producir biocarbones son factores a ser considerados para obtener las características deseadas en los mismos.

La pirólisis de compuestos orgánicos suele estar asociada al incremento de su hidrofobicidad cuyas propiedades dependen en gran medida del incremento de la temperatura de pirólisis.

Como consecuencia, la adición de un biocarbón hidrófobo a un suelo puede incrementar la disponibilidad de agua en las zonas donde la escasez de la misma es un limitante.

La estructura del biocarbón y de los mecanismos de captación de agua han sido estudiados previamente mediante el análisis de infrarrojo (FTIR), evaluando los cambios de los grupos funcionales alifáticos, en relación con la temperatura de pirólisis [17] y [19], de este modo la espectroscopia infrarroja es una técnica de espectroscopia vibracional común utilizada para investigar la funcionalidad química y mineralogía del biocarbón [1]. Estos estudios, han demostrado que la afinidad del biocarbón hacia el agua se rige por tres factores principales: la superficie, el radio de los poros y los grupos funcionales alifáticos [7].

Mediante la comprensión y el control de estos factores es posible crear "biocarbones de diseño" de valor añadido para aplicaciones específicas, como el mejoramiento del suelo [11], la eliminación de metales pesados [14] y contaminantes orgánicos del agua [13], o necesidades específicas dependiendo de la utilización requerida.

Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue evaluar la influencia de la temperatura y del tiempo de pirólisis en la hidrofobicidad, el contenido de carbono total y los grupos funcionales orgánicos de los biocarbones obtenidos a partir de purín de cerdo.

2. Materiales y métodos

Antes de llevar a cabo la pirólisis, el residuo fue secado a 60 °C durante 24h y triturado a < 4mm. Esta biomasa fue pirolizada bajo condiciones de oxígeno limitado en un horno-mufla. Las temperaturas de pirólisis empleadas fueron 300, 400, 500 y 700 °C a una tasa de incremento aproximado de 20

min⁻¹, hasta estabilizarse durante 1h, 2h, 4h y 5h. Después de cada ciclo de pirólisis el horno-mufla se dejó enfriar. En total, se obtuvieron 16 biocarbones en función del tiempo/temperatura aplicados, los cuales fueron molidos para los respectivos análisis de calidad. Se llevaron a cabo los siguientes análisis de laboratorio por triplicado:

Hidrofobicidad mediante el test de penetración de gota. Se utilizó la prueba del tiempo de penetración de gota de agua (WDPT) para medir la persistencia de la hidrofobicidad [16]. Tres gotas de agua desionizada (0,05 ~ ml) se colocaron en la superficie de cada muestra y el tiempo requerido para su penetración completa fue medido. Los tiempos de rotura se clasificaron en función de los intervalos definidos por Bisdom [2]: valores de WDPT ≤ 5 s indicarían biocarbones humectables y WDPT > 5 s condiciones hidrofóbicas.

Contenido de carbono total: se determinó con un analizador elemental ONU CNHS-O (EA-1108, Carlo Erba).

La calidad de los compuestos orgánicos del biocarbón se realizó mediante FTIR, con un espectrofotómetro Thermo Nicolet 5700.

3. Resultados

3.1. Hidrofobicidad

Se obtuvieron 16 tipos de biocarbones de purín de cerdo dependientes de tiempo/temperatura. La caracterización respecto a la hidrofobicidad se presenta en la Tabla 1, en ninguna de las propiedades estudiadas se observó influencia significativa por la variación de tiempo de pirólisis (datos no mostrados), excepto en la hidrofobicidad, que tendía a reducirse con el incremento del tiempo de pirólisis. Todos los biocarbones producidos a 300°C y 400°C fueron altamente hidrofóbicos. La hidrofobicidad desapareció totalmente en todos los biocarbones a partir de los 400°C a 4h y 5h y a 500°C en adelante a cualquier tiempo de pirólisis, lo cual fue probablemente debido a la disminución en los compuestos alifáticos lábiles y a una mayor estabilidad debido al aumento térmico.

Por lo tanto los resultados muestran que el biocarbón obtenido a alta temperatura de pirólisis (≥ 500°C) tiene más afinidad por el agua [7].

Tabla 1. Hidrofobicidad de las muestras de purines ensayadas.

Tiempo de Pirólisis (h)	Temperatura (°C)	Hidrofobicidad (s) (log)
1-5	300	3,5563
1	400	2,4786
2	400	1,4914
4-5	400	0,0000
1-5	500	0,0000
1-5	700	0,0000

3.2. Contenido de Carbono

El contenido de C disminuyó al aumentar la temperatura de pirólisis como se observa en la Fig. 1, los biocarbones elaborados a temperaturas de 300 y 400° C en sus distintos tiempos presentaron una media de producción de C de 43,5 % a diferencia de los producidos a partir de los 500°C en adelante que tuvieron una media de producción de 40,8 %.

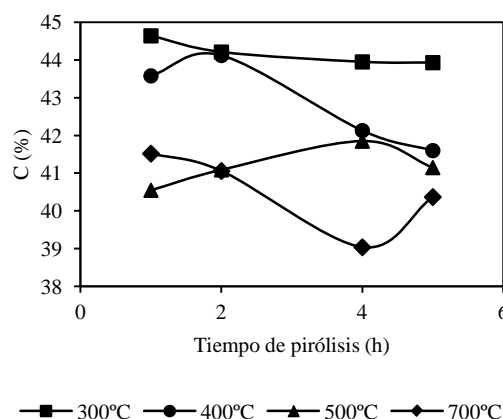


Fig. 1. Producción de carbono.

3.3. Grupos funcionales

Los grupos funcionales alifáticos presentes en los biocarbones tienen un efecto positivo en su capacidad de sorción [12]. El análisis FTIR como se observa en la Fig. 2 muestra la disminución de la hidrofobicidad en los biocarbones obtenidos a mayor temperatura, debido a la pérdida de los picos correspondientes a grupos alifáticos C-H a 2935 cm⁻¹ [8]. Por otro lado los picos correspondientes a compuestos aromáticos C=C, C=O, C-N, encontrados en una longitud de onda de 1600cm⁻¹, aumentan a 300 y 400°C debido a la formación de cetonas, quinonas y otros compuestos aromáticos, para disminuir progresivamente hasta prácticamente desaparecer a 700°C. El pico C-O (1030 cm⁻¹) se incrementa con la temperatura mostrando la formación de celulosa, hemicelulosa y lignina, identificando la funcionalidad de la superficie hidrófila. [8], [3] y [18].

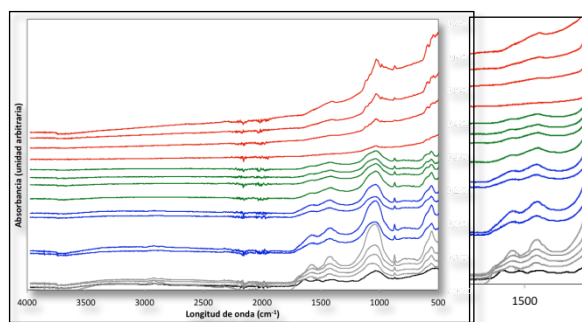


Fig. 2. Espectros de las muestras.

4. Conclusiones

Los resultados mostraron que se puede producir biocarbones con diferentes características en función de las necesidades requeridas, variando los tiempos de pirólisis y temperaturas empleadas. De este modo la hidrofobicidad en los biocarbones aumenta a bajas temperaturas y tiempos de pirólisis bajos, desapareciendo a partir de 4 h a 400°C y a cualquier tiempo a partir de 500°C. Asociado a esto, se ha demostrado que la presencia de compuestos alifáticos lábiles disminuye al incrementar la temperatura de pirólisis, mientras que los compuestos aromáticos aumentan a bajas temperaturas de pirólisis (300-400°C) y disminuyen cuando se superan estos valores, mientras que los grupos carboxilos aumentan con la temperatura.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Programa de Líderes Jóvenes en la Investigación de la Fundación Séneca (Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia, España).

Referencias

- [1] Ascough, P., Bird, M., Scott, A., Collinson, M., Cohen-Ofri, I., Snape, C., Manquais, K., *Archaeol. J. Sci.* 37 (2010) 1590–1599.
- [2] Bisdom, EBA, Dekker, LW, Schoute, JFT, *replencia* 1993. El agua de las fracciones de tamiz de suelos arenosos y las relaciones con la materia orgánica y la estructura del suelo. *Geoderma* 56, 105-118.
- [3] Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure resource on physico chemical characteristics of biochar *Bioresour Technol*, 107 (2012), pp. 419–428
- [4] Chan, K.Y., Zwieten, V., L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S. Agronomic values of green waste biochar as a soil amendment *Aust J Soil Res*, 45 (8) (2007), pp. 629–634.
- [5] Chan, K.Y., Zwieten, V., L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Aust J Soil Res*, 46 (5) (2008), pp. 437–444.
- [6] Demirbas, A., 2004. Effects of temperature and particle size on biochar yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, pp. 72, 243–248.
- [7] Gray, M., Johnson, M. G., Dragila, M.I., Kleber, M., Water up take in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity *Biomass Bioenergy*, 61 (2014), pp. 196–205.
- [8] Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean, M.R., Zygourakis, K., et al. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures *Biomass Bioenergy*, 41 (2012), pp. 34–43.
- [9] Lehmann, J., Joseph, S. *Biochar for Environmental Management. Science and Technology*, Earth scan, London (2009).
- [10] Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna soil. *Plant Soil*, 333 (102) (2010), pp. 117–128.
- [11] Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D.L., Ahmedna, M., Watts, D.W., Niandou, M.A.S. Impact of biochar amendment on fertility of a south eastern coast alluvial soil. *Soil Sci*, 174 (2) (2009), pp. 105–112.
- [12] Sun, K., Ro, K., Guo, M., Novak, J., Mashayekhi, H., Xing, B. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinylestradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars *Bioresour. Technol.*, 102 (2011), pp. 5757–5763.
- [13] Tsui, L., Roy, W.R. The potential applications of using compost chars for removing the hydrophobic herbicide atrazine from solution. *Bioresour Technol*, 99 (13) (2008), pp. 5673–5678.
- [14] Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E. Immobilization of Heavy metal ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J Agr Food Chem*, 58 (9) (2010), pp. 5538–5544.
- [15] Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., J. Rust, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of paper mill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil*, 327 (1–2) (2010), pp. 235–246.
- [16] Wessel, AT, 1988. Sobre el uso del ángulo de contacto efectivo y el tiempo de penetración de la gota de agua para la clasificación de la repelencia al agua en suelos de dunas. *Tierra Procesos de Superficie y formas geográficas*, 13 pp, 555-562.
- [17] Yip, K., Xu, M., Li, C.Z., Jiang, S.P., Wu, H., *Energy Fuels* 25 (2011), pp. 406–414.
- [18] Yuan, J.-H., Xu, R.-K., Zhang, H., The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures *Bioresour Technol*, 102 (3) (2011), pp. 3488–3497.
- [19] Wu, H., Yip, K., Tian, F., Xie, Z., Li, C.Z., *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(2009), pp.10431–10438.