

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la presencia de compuestos de valor añadido en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR: identificación, cuantificación y extracción.

Autor

Andrea Navarro Puyuelo

Director/es

M^a Isabel Fonts Amador
Luisa Lázaro Belanche (ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Febrero, 2015

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a Isabel, mi directora en este TFG, toda su ayuda en la realización de este trabajo, tanto cuando la cromatografía no hacía más que dar problemas como con toda la ayuda y correcciones a la hora de escribir estas páginas.

También agradecerle a Luisa, ponente del trabajo, sus correcciones en la redacción final de este trabajo.

Dar las gracias a Olga por toda su ayuda en el laboratorio, a Alberto Wisniewski por toda su ayuda con la cromatografía y las dudas resueltas durante estos meses. Asimismo dar las gracias a todos los componentes del Grupo de Procesos Termoquímicos por estos meses en los que he estado muy a gusto.

También quiero dar las gracias a mis amigas, por conseguir sacarme de casa de vez en cuando, y a todos los nuevos amigos hechos durante estos años.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia, en especial a mi padre y a mi hermana, por todo su apoyo y cariño, que no es poco, y a mis abuelos, que son los que más me han echado de menos cuando me he tenido que quedar en Zaragoza. También quiero darle las gracias a Borja, por apoyarme y aguantarme en mis momentos de agobio y estrés.

Muchas gracias a todos.



DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Andrea Navarro Puyuelo

con nº de DNI 18053931N 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 (Grado/Máster) Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Estudio de la presencia de compuestos de valor añadido en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR: identificación, cuantificación y extracción.

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

Zaragoza, 13 de Febrero de 2015

Fdo: Andrea Navarro Puyuelo

Estudio de la presencia de compuestos de valor añadido en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR: identificación, cuantificación y extracción.

RESUMEN

El líquido de pirólisis de lodos de EDAR puede destinarse a aplicaciones como combustible, pero su contenido en agua, nitrógeno, azufre y oxígeno, así como su heterogeneidad, ya que se separa en varias fases, hacen que tengan que mejorarse previamente sus propiedades. Por otro lado, una aplicación muy prometedora, debido a la gran variedad de compuestos presentes en el líquido, es la obtención de productos de valor añadido. Sin embargo, previamente se ha de conocer la composición del líquido, para luego estudiar los posibles productos que puedan obtenerse de él. Para ello es necesario el desarrollo de un método analítico que permita la separación, identificación y cuantificación de los compuestos presentes en cada una de las fases del líquido.

El método desarrollado en el presente trabajo se basa en el fraccionamiento de cada una de las fases que forman el líquido mediante la extracción con diferentes disolventes orgánicos e inorgánicos y la extracción en fase sólida, para la posterior identificación y cuantificación de los compuestos presentes en cada una de las fracciones obtenidas mediante cromatografía de gases. Además, a diferencia de los estudios hasta ahora realizados con líquidos de pirólisis de lodos de EDAR, para llevar a cabo la cuantificación de las muestras por cromatografía se han utilizado diferentes patrones de calibración. Las fracciones principales que se han separado de las muestras de líquido mediante este procedimiento son una fracción de compuestos solubles en heptano, la cual es rica en parafinas, olefinas y compuestos aromáticos, otra de compuestos solubles en diclorometano, en la que se pueden encontrar mayoritariamente fenoles y ácidos grasos, y por último, una fracción ácida en la que se extraen los compuestos nitrogenados básicos. Para completar la cuantificación, se ha determinado también el contenido en agua de las muestras y el porcentaje de compuestos insolubles que quedan tras aplicar el método de extracción aquí desarrollado.

Asimismo, se ha aplicado este método analítico a líquidos de pirólisis obtenidos en varios experimentos, llevados a cabo en un Proyecto Fin de Carrera realizado de manera paralela a este trabajo, para estudiar cómo afectan las diferentes condiciones de operación utilizadas en dichos experimentos a la composición del líquido. Además, se han identificado diferentes compuestos de valor añadido, como compuestos aromáticos, esteroides, compuestos fenólicos y ácidos grasos, entre otros, y se han observado las mejores condiciones de operación, de las que se han aplicado en dichos experimentos, para la obtención de cada uno de ellos.

ÍNDICE GENERAL

MEMORIA

1	Introducción y objetivos	1
2	Materiales y métodos	5
2.1	Materiales	5
2.2	Equipos	5
2.3	Procedimiento experimental	6
3	Resultados y discusión	8
3.1	Desarrollo del método de extracción y caracterización	8
3.1.1	Método de extracción.....	8
3.1.2	Método de identificación y cuantificación mediante cromatografía de gases	11
3.1.3	Planificación del análisis de las muestras problemas mediante el método experimental desarrollado	25
3.1.4	Análisis de la variabilidad del método	26
3.2	Caracterización de líquidos de pirólisis de lodos de EDAR	26
3.2.1	Compuestos solubles en heptano	27
3.2.2	Compuestos solubles en diclorometano	27
3.2.3	Compuestos solubles en fracción ácida neutralizada	29
3.2.4	Balance de la cuantificación total de las fases	30
3.3	Compuestos de valor añadido	32
4	Conclusiones y trabajo futuro	35
5	Nomenclatura	37
6	Bibliografía	38

III.1.2	Modificaciones realizadas al método experimental	71
III.1.3	Método de extracción desarrollado.....	73
III.2	Desarrollo del método de identificación y cuantificación mediante cromatografía de gases.....	78
III.2.1	Compuestos solubles en heptano.....	79
III.2.2	Compuestos solubles en diclorometano.....	94
III.2.3	Compuestos solubles en fracción ácida neutralizada	109
III.2.4	Compuestos insolubles en todos los disolventes.....	116
III.2.5	Contenido en agua de la muestra	117
III.3	Planificación del análisis de las muestras problema mediante el método experimental desarrollado.....	117
ANEXO IV.	Resultados	122
IV.1	Análisis de la variabilidad del método.....	122
IV.1.1	Cuantificación compuestos solubles en heptano.....	123
IV.1.2	Cuantificación compuestos solubles en diclorometano.....	123
IV.2	Resultados de la cuantificación de los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR	124
IV.2.1	Resultados de la cuantificación de compuestos solubles en heptano	125
IV.2.2	Resultados de la cuantificación de compuestos solubles en diclorometano	131
IV.2.3	Resultados de la cuantificación de compuestos solubles en la fracción ácida neutralizada	138
IV.3	Resultados de la cuantificación total de las fases	140
IV.4	Compuestos de valor añadido	143
IV.4.1	Compuesto de valor añadido extraídos en heptano.....	143
IV.4.2	Compuestos de valor añadido extraídos en diclorometano	145

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de lodo de EDAR.	5
Tabla 2. Datos referentes a la disolución madre de patrones de heptano.	15
Tabla 3. Disoluciones patrón de heptano con un volumen total de 10 ml	15
Tabla 4. Datos referentes a la disolución madre de patrones de diclorometano.	19
Tabla 5. Disoluciones patrón de diclorometano con un volumen total de 10 ml	20
Tabla 6. Datos disolución de estándar interno de catecol.	20
Tabla 7. Porcentajes de muestra soluble en fracción de heptano determinado mediante GC-FID en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimiento a solubles en heptano.	27
Tabla 8. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de diclorometano de la extracción doble determinado mediante GC-FID en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).	28
Tabla 9. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de diclorometano de la extracción de la fracción básica determinado mediante GC- FID en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).	28
Tabla 10. Rendimiento a compuestos solubles en diclorometano sobre lodo alimentado.	28
Tabla 11. Cuantificación por pesada de la fracción ácida neutralizada en fase orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimientos a compuestos extraídos en esta fracción.	30
Tabla 12. Rendimiento a líquido y porcentajes máxicos de las fracciones determinadas sobre lodo.	31
Tabla 13. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en heptano sobre lodo alimentado.	32
Tabla 14. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en diclorometano sobre lodo alimentado.	33
Tabla I-1. Condiciones de operación de los distintos tipos de pirólisis.	47
Tabla I-2. Disolventes utilizados en el fraccionamiento de líquido de pirólisis de madera blanda.	53

Tabla I-3. Sectores de la industria de la Química orgánica fina, según el tipo de producto y algunos ejemplos de compuestos.	59
Tabla I-4. Productos de la Química orgánica de gran volumen con su producción en Europa. ...	60
Tabla I-5. Ejemplos de polímeros, junto con sus materias primas y su producción en España. .	61
Tabla II-1. Análisis inmediato del lodo.....	62
Tabla II-2. Análisis elemental del lodo.	62
Tabla II-3. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de lodo de EDAR.....	63
Tabla II-4. Patrones utilizados en el trabajo	64
Tabla III-1. IR y tiempos de retención de los compuestos solubles en heptano.	81
Tabla III-1. IR y tiempos de retención de los compuestos solubles en heptano (continuación).	82
Tabla III-1. IR y tiempos de retención de los compuestos solubles en heptano (continuación).	83
Tabla III-2. Datos referentes a la disolución madre de patrones de heptano.....	87
Tabla III-3. Disoluciones patrón de heptano realizadas inicialmente.	88
Tabla III-4. Disoluciones patrón de heptano con un volumen total de 10 ml	89
Tabla III-5. Datos disolución de estándar interno de quinolina.	90
Tabla III-6. Patrones utilizados para la cuantificación de cada compuesto.	92
Tabla III-6. Patrones utilizados para la cuantificación de cada compuesto (continuación).	93
Tabla III-7. Rectas de calibrado para heptano.	94
Tabla III-8. Índices y tiempos de retención de compuestos solubles en diclorometano.	98
Tabla III-8. Índices y tiempos de retención de compuestos solubles en diclorometano (continuación).	99
Tabla III-9. Datos referentes a la disolución madre de patrones de diclorometano.....	103
Tabla III-10. Disoluciones patrón de diclorometano realizadas inicialmente.	104
Tabla III-11. Disoluciones patrón de diclorometano con un volumen total de 10 ml	104
Tabla III-12. Datos disolución de estándar interno de catecol.....	105
Tabla III-13. Patrones utilizados para la cuantificación de cada compuesto en diclorometano.	107
Tabla III-14. Rectas calibrado diclorometano.	108

Tabla III-15. Nº de análisis por cromatografía para calibrado y muestras.	118
Tabla III-16. División del método en tareas.	119
Tabla IV-1. Análisis de la variabilidad en la fracción de heptano en muestras de fase orgánica.	123
Tabla IV-2. Análisis de la variabilidad en la fracción de diclorometano en muestras de fase acuosa.	124
Tabla IV-3. Repetitividad en fracción de diclorometano en muestras de fase orgánica.	124
Tabla IV-4. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de heptano en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimiento a solubles en heptano sobre el lodo alimentado.	126
Tabla IV-5. Rendimiento a cada una de las fases del líquido de pirólisis sobre el lodo alimentado (% masa).	127
Tabla IV-6. Compuestos identificados en heptano en fases orgánicas pesadas.	129
Tabla IV-7. Compuestos identificados en heptano en fases orgánicas ligeras.	130
Tabla IV-8. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de diclorometano de la extracción doble en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).	134
Tabla IV-9. Resultados de porcentaje de muestra soluble en fracción de diclorometano de la extracción de la fracción básica en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).	134
Tabla IV-10. Rendimiento a compuestos solubles en diclorometano.	135
Tabla IV-11. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción doble en fases orgánicas pesadas.	136
Tabla IV-12. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción de fracción básica en fases orgánicas pesadas.	136
Tabla IV-13. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción doble en fases orgánicas ligeras.	137
Tabla IV-14. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción de la fracción básica en fases orgánicas ligeras.	137
Tabla IV-15. Compuestos identificados en la fracciones diclorometano de la extracción doble y extracción de fracción básica en fases acuosas.	137

Tabla IV-16. Cuantificación por pesada de la fracción ácida neutralizada en fase orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimientos a compuestos extraídos en esta fracción sobre el lodo alimentado.....	140
Tabla IV-17. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 1.	141
Tabla IV-18. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 2.	141
Tabla IV-19. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 3.	141
Tabla IV-20. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 4.	142
Tabla IV-21. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 5.	142
Tabla IV-22. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en heptano sobre el lodo alimentado.	144
Tabla IV-23. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en diclorometano sobre el lodo alimentado.	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Separación de las fracciones de heptano (arriba) y ácido (abajo) en el vial muestra. ...	8
Figura 2. Comparación de cromatogramas de la fracción de heptano sin extracción con KOH (a) y fracción de heptano con extracción con KOH (b).	9
Figura 3. Separación de las fracciones acuosa ácida y de diclorometano (izquierda) y separación de las fracciones de heptano y acuosa básica (derecha) en sus correspondientes viales.	9
Figura 4. Vial de 26 ml con las fracciones acuosa, arriba, y de diclorometano, abajo.	10
Figura 5. Viales “muestra” (izquierda) y “extracción doble” (derecha) con la separación de fracciones acuosa ácida, arriba, y de diclorometano, abajo.....	10
Figura 6. Esquema del método de extracción, apareciendo recuadradas en negro aquellas que van a ser estudiadas mediante cromatografía.	11
Figura 7. Comparación de los cromatogramas de una muestra de heptano sin evaporar (a) y evaporada (b).....	13
Figura 8. Comparación cromatograma de la fracción de diclorometano sin sililar (a) y sililada (b).	17
Figura 9. Comparación cromatograma de la fracción de diclorometano sililada sin evaporar (a) y evaporada (b).....	18
Figura 10. Montaje experimental para la extracción en fase sólida.	22
Figura 11. Compuestos insolubles en vial de acetonitrilo	23
Figura 12. Vial de acetonitrilo obtenido al aplicar el método de extracción en fase sólida.....	23
Figura 13. Coloración en el matraz durante el proceso de SPE.	23
Figura 14. Compuestos insolubles en los viales y las pipetas Pasteur.	25
Figura 15. Gráfico de los porcentajes máxicos de las fracciones determinadas sobre lodo.	31
Figura I-1. Esquema general de una estación depuradora de aguas residuales.	44
Figura I-2. Fracciones típicas encontradas en los líquidos de pirólisis derivados de la madera [12].	58
Figura II-1. Cartucho OASIS HLB 6cc de Waters.....	65
Figura II-2. GC-MS e inyector.....	67
Figura II-3. GC-FID	67

Figura II-4. Valorador volumétrico Karl-Fischer	69
Figura III-1. Comparación de cromatogramas de la fracción de heptano sin extracción con KOH (a) y fracción de heptano con extracción con KOH (b).	72
Figura III-2. Cromatograma de la fracción de CH ₂ Cl ₂ procedente de la limpieza de la fracción de heptano.....	73
Figura III-3. Separación fases de heptano y ácido en el vial.	73
Figura III-4. Separación de las fracciones acuosa y de diclorometano (izquierda) y de las fracciones de heptano y acuosa (derecha) en sus correspondientes viales.	74
Figura III-5. Punta de micropipeta con sulfato de magnesio anhidro.	75
Figura III-6. Vial con la fracción de heptano separada (izquierda) y vial de 26 ml con las fracciones acuosa y de diclorometano (derecha).	75
Figura III-7. Embudo con sulfato de magnesio anhidro.	75
Figura III-8. Vial CH ₂ Cl ₂ (izquierda) y vial fracción acuosa (derecha).....	76
Figura III-9. Viales “muestra” (izquierda) y “extracción doble” (derecha) con la separación de fracciones acuosa, arriba, y de diclorometano, abajo.	76
Figura III-10. Frasco fracción ácida neutralizada (izquierda) y vial CH ₂ Cl ₂ extracción doble (derecha).....	77
Figura III-11. Esquema del método de extracción, apareciendo recuadradas en negro aquellas que van a ser estudiadas mediante cromatografía	78
Figura III-12. Comparación de los cromatogramas de la muestra de heptano sin evaporar (a) y evaporada (b).....	84
Figura III.13. Comparación de los cromatogramas de la fracción de diclorometano sin sililar (a) y sililada (b).....	96
Figura III-14. Comparación de los cromatogramas de las fracciones de diclorometano sin sililar sin evaporar (a) y evaporada (b).	100
Figura III-15. Comparación de los cromatogramas de diclorometano sililado sin evaporar (a) y evaporado (b).....	101
Figura III-16. Montaje experimental para la extracción en fase sólida.....	110
Figura III-17. Viales con los compuestos disueltos en acetonitrilo, de mayor (izquierda) a menor (derecha) concentración.	111

Figura III-18. Compuestos insolubles en vial de acetonitrilo	111
Figura III-19. Compuestos insolubles en THF.....	111
Figura III-20. Vial de acetonitrilo obtenido al aplicar el método de extracción en fase sólida.	113
Figura III-21. Coloración en el matraz durante el proceso de SPE.	113
Figura III-22. Esquema del procedimiento de extracción en fase sólida.....	114
Figura III-23. Cromatograma de fracción ácida neutralizada extraída mediante SPE, evaporada, disuelta en CH ₂ Cl ₂ y acetilada.....	115
Figura III-24. Compuestos insolubles en los viales y las pipetas Pasteur.	116
Figura III-25. Diagrama Gantt del método experimental.....	120
Figura III-26. Plantilla para la toma de datos.	121
Figura IV-1. Viales fracción de heptano de fases orgánicas pesadas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha), siendo esta una única fase orgánica.	125
Figura IV-2. Viales fracción de heptano de fases orgánicas ligeras, del experimento 2 (izquierda) al 4 (derecha).	125
Figura IV-3. Viales fracción de heptano de fases acuosas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).....	125
Figura IV-4. Cromatograma de la fracción de heptano de fase orgánica pesada.	131
Figura IV-5. Cromatograma de la fracción de heptano de fase orgánica pesada.	131
Figura IV-6. Viales fracción de CH ₂ Cl ₂ de extracción doble de fases orgánicas pesadas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).	132
Figura IV-7. Viales fracción de CH ₂ Cl ₂ de extracción doble de fases orgánicas ligeras, del experimento 2 (izquierda) al 4 (derecha).	132
Figura IV-8. Viales fracción de CH ₂ Cl ₂ de extracción doble de fases acuosas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).	132
Figura IV-9. Viales fracción de CH ₂ Cl ₂ de extracción de fracción básica de fases orgánicas pesadas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).	133
Figura IV-10. Viales fracción de CH ₂ Cl ₂ de extracción fracción básica de fases orgánicas ligeras, del experimento 2 (izquierda) al 4 (derecha).	133
Figura IV-11. Viales fracción de CH ₂ Cl ₂ de extracción de la fracción básica de fases acuosas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).	133

Figura IV-12. Cromatograma de una fracción diclorometano de la extracción doble de una fase orgánica pesada.	138
Figura IV-13. Cromatograma de una fracción diclorometano de la extracción doble de una fase orgánica ligera.	138
Figura IV-14. Viales SPE de las fases orgánicas pesadas de los experimentos 1 (izquierda) a 4 y de la fase orgánica del experimento 5 (derecha).	139
Figura IV-15. Viales SPE de las fases orgánicas ligeras de los experimentos 2 (izquierda) a 4 (derecha).	139
Figura IV-16. Viales SPE de las fases acuosas de los experimentos 1 (izquierda) a 5 (derecha).	139

MEMORIA

1 Introducción y objetivos

El presente Trabajo Fin de Grado, titulado “Estudio de la presencia de compuestos de valor añadido en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR: identificación, cuantificación y extracción” ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Una de las líneas de investigación en las que trabaja este grupo, entre otras, es la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. El presente trabajo se enmarca en una línea de investigación sobre la valorización de fangos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) urbanas mediante el proceso de pirólisis.

En los últimos años, debido a la aplicación de la Directiva 91/271/CEE [1] la producción de lodos de EDAR se ha visto incrementada en España, y en Europa, llegándose a un valor de 1,2 millones de toneladas de lodo seco en el año 2006. La composición de estos lodos es muy heterogénea, dependiendo de su origen y del tratamiento de depuración al que se han sometido las aguas. Están compuestos por microorganismos, materia orgánica no digerida, compuestos inorgánicos y una cantidad de agua variable en función del grado de secado, pudiendo presentar además metales pesados, agentes patógenos y contaminantes orgánicos [2-4].

Estos lodos son un residuo, que como tal debe ser gestionado adecuadamente para alcanzar los objetivos fijados en el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015). En este plan se establece que para el año 2015 la principal vía de gestión para los lodos sea la aplicación en suelos agrícolas (67%), seguida por otros tipos de valorización (18%), el depósito en vertedero (12%) y por último la incineración sin recuperación de energía (3%). Respecto a otros tipos de valorización de este residuo se pueden distinguir dos tipos: uso para la reconstrucción de espacios o aprovechamiento energético, dentro del cual se encuentran procesos como la pirólisis, la gasificación, la oxidación húmeda y la combustión [5].

La pirólisis es un tratamiento de descomposición térmica de la materia, en atmósfera inerte y en el que se obtienen tres productos: un gas, un residuo sólido carbonoso o *char* y un producto líquido o *bio-oil*. La distribución de los productos en este proceso depende de la materia de partida y de las condiciones de operación, como pueden ser la temperatura, la velocidad de calentamiento, la presión y el tiempo de residencia del sólido y del gas. En función de estas condiciones de operación se distinguen diferentes tipos de pirólisis: pirólisis lenta o carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida para la obtención de gas y pirólisis rápida para la obtención de líquido [2, 6, 7]. El presente trabajo se centra en el estudio del líquido obtenido en este último tipo de pirólisis.

La pirólisis rápida se caracteriza por ser un proceso realizado a temperaturas moderadas (450 - 500°C), en ausencia de oxígeno, con elevadas velocidades de calentamiento y con unos tiempos de residencia para el sólido y el gas bajos [6]. El líquido obtenido en la pirólisis rápida de lodos de EDAR es heterogéneo, constituido por dos fases orgánicas y una acuosa, o por una fase orgánica y una acuosa, dependiendo de las condiciones de operación. En el caso del líquido proveniente de la pirólisis rápida no catalítica en el líquido se pueden distinguir tres fases: una orgánica ligera, rica en hidrocarburos, triglicéridos y esteroides, prácticamente libre de agua y con un alto poder calorífico; una orgánica pesada, constituida principalmente por ácidos grasos, triglicéridos, fenoles, compuestos nitrogenados y aminoazúcares y con un contenido en agua del 12%; y una fase acuosa mayoritaria, compuesta por un 34% de agua y rica en aminoazúcares, ácidos, fenoles, compuestos nitrogenados y levoglucosan [2, 4, 8]. Por otro lado, los líquidos de pirólisis catalítica de lodo se separan solamente en dos fases, una orgánica y otra acuosa. Esta fase orgánica tiene un poder calorífico superior casi similar al de la fase orgánica ligera, además su contenido en oxígeno es menor que el de la fase orgánica pesada, pero su contenido en nitrógeno aumenta con respecto a la fase orgánica ligera. Con el uso del catalizador, las propiedades de la fase acuosa, como la densidad, el contenido en agua y el pH, no varían [9].

Las fases orgánicas del líquido de pirólisis presentan un uso potencial como combustible, pero su contenido en agua, oxígeno, nitrógeno y azufre impide su uso directo como tal. Los compuestos oxigenados tienen una menor densidad de energía, y algunos de ellos son la causa del envejecimiento del líquido. Además el contenido en nitrógeno y azufre de las fases orgánicas supera al límite permitido para combustibles, por lo que para su aplicación como combustible en aplicaciones de transporte sería necesario reducir su contenido en agua, oxígeno, nitrógeno y azufre [2, 4, 9, 10].

Por otro lado, una aplicación muy prometedora, debido a la gran cantidad de compuestos identificados en el *bio-oil*, es la obtención de productos de valor añadido como fenoles, ácidos, azúcares, alcoholes, cetonas, aldehídos y furanos, que pueden destinarse a su utilización como resinas, fertilizantes, adhesivos o aislantes. De hecho, una de las pocas plantas de pirólisis a escala industrial que existen actualmente en el mundo, se dedica a la producción de bio-oil y a la extracción de hidroxiacetaldehído, el cual se utiliza como aditivo alimentario para conferir el sabor ahumado a los alimentos [2, 10].

En la literatura existen diversos estudios y trabajos acerca del fraccionamiento y extracción de compuestos del líquido de pirólisis con disolventes orgánicos, como tetrahidrofurano, diclorometano, dietil éter o hexano, e inorgánicos, como HCl o NaOH, y agua

[11-18], aunque la mayoría de ellos son para *bio-oil* procedente de biomasa lignocelulósica [11, 12, 19-24]. Como los líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica no contienen compuestos nitrogenados no se han encontrado estudios sobre su extracción, sin embargo para fracciones derivadas del petróleo sí que existen [25-27]. Además en un trabajo previo desarrollado en el GPT se estudió un método de extracción de compuestos nitrogenados del líquido de pirólisis de lodo de EDAR mediante una extracción con ácidos [4]. Otra forma de extraer compuestos del líquido de pirólisis de lodo de EDAR es la extracción en fase sólida (SPE), en inglés *solid phase extraction*, que permite separar compuestos o purificar la muestra [7, 28].

La cromatografía de gases se ha utilizado mayoritariamente para el análisis de la composición de los líquidos de pirólisis, tanto de todo el líquido como de fracciones del mismo, aunque en algunos casos es necesario llevar a cabo una reacción de derivatización para mejorar el comportamiento de la muestra [7]. Esta técnica permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo, aunque de acuerdo a la literatura para líquidos de pirólisis de lodo de EDAR hasta ahora solo se ha estudiado de manera cualitativa o semicuantitativa [8, 29, 30]. Algunos autores indican que la cromatografía de gases no es suficiente para caracterizar el 100% del *bio-oil* de biomasa lignocelulósica y es necesario que se acompañe de otras técnicas como la determinación de agua mediante el método Karl-Fisher o la cromatografía de líquidos de alta resolución [12].

En los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR pueden encontrarse compuestos de valor añadido con una posible aplicación en la industria química. Por ejemplo los esteroides se utilizan en el sector de la química orgánica fina [31], y el fenol, el tolueno, los xilenos, el naftaleno, el ácido benzoico, la anilina y la piridina, en el sector de la química de gran volumen de producción [32].

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo y puesta en marcha de un método analítico para caracterizar la composición de los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR que sea versátil, para que pueda ser aplicado tanto a las fases orgánicas como a la fase acuosa, y que mejore la identificación y cuantificación de los compuestos del líquido, así como que permita separar compuestos de valor añadido del resto de la matriz del líquido. Para ello se han seguido los siguientes pasos:

- Desarrollar un método de extracción de compuestos del líquido en diferentes fracciones mediante la extracción con disolventes y la extracción en fase sólida.
- Desarrollar un método de identificación y cuantificación de los compuestos presentes en cada fracción mediante cromatografía de gases.

- Estudiar la composición de diferentes muestras de líquido de pirólisis de lodo de EDAR aplicando el método desarrollado para la extracción y la identificación y cuantificación de compuestos de valor añadido.

El presente documento describe el trabajo de investigación llevado a cabo para conseguir el objetivo anteriormente expuesto y consta de dos partes:

- Memoria: comienza con la contextualización del ámbito del trabajo y se definen los objetivos que se desean conseguir. A continuación, se exponen los materiales y equipos utilizados en el desarrollo del trabajo. Después, se describen las distintas modificaciones que se llevaron a cabo para desarrollar el método de separación, identificación y cuantificación de compuestos, para a continuación mostrar el método definitivo. Por último, se presentan los resultados obtenidos para diferentes muestras y se presentan las conclusiones globales del estudio.
- Anexos: tras la memoria se incluyen una serie de anexos que presentan con más detalle los aspectos incluidos en la memoria: la revisión bibliográfica llevada a cabo, los materiales y equipos utilizados, el desarrollo del método experimental y los resultados obtenidos para cada muestra.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Los líquidos de pirólisis utilizados en este trabajo provienen de unos experimentos llevados a cabo en un Proyecto Fin de Carrera realizado de manera paralela en una planta de lecho fluidizado a escala de laboratorio. Las condiciones de operación de cada uno de estos experimentos se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de lodo de EDAR.

Experimento	Atmósfera	Pirólisis catalítica	Diámetro de partícula (μm)	Tª media (°C)
Experimento 1	N ₂	No	250-500	501
Experimento 2	Recirculación	No	150-250	531
Experimento 3	N ₂	No	250-500	528
Experimento 4	Recirculación	No	250-500	518
Experimento 5	Recirculación	Sí	250-500	517

En el desarrollo del método experimental se han utilizado una serie de disolventes y patrones cuyas características se encuentran descritas en el apartado II.1 de los anexos.

Para la derivatización, en este caso sililación, de algunas de las fracciones a analizar por cromatografía se ha utilizado el reactivo O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) de la marca Fluka (99% de pureza).

Las extracciones en fase sólida se han realizado mediante unos cartuchos OASIS HLB 6cc de la empresa Waters.

2.2 Equipos

Para la caracterización química de los líquidos de pirólisis se han utilizado los siguientes equipos:

- Un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas, GC-MS, modelo 7890A de Agilent para la identificación de compuestos presentes en cada fracción obtenida a partir del líquido de pirólisis.
- Un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, GC-FID, modelo 6890A de Agilent, para la cuantificación de cada uno de los compuestos de las fracciones.

- Balanza de precisión de cuatro decimales para la determinación del peso de las distintas fracciones obtenidas en el método de extracción y para la preparación de las disoluciones patrón.

Además, para completar la cuantificación de las muestras se ha utilizado un valorador volumétrico Karl-Fischer, modelo V20 KF de Mettler Toledo, para la determinación del contenido en agua de líquido de pirólisis.

Todos estos equipos se encuentran explicados en detalle en el anexo II.

2.3 Procedimiento experimental

El objetivo principal de este estudio es el desarrollo de un método analítico de separación, identificación y cuantificación de compuestos presentes en el líquido de pirólisis, siendo, por tanto, el propio procedimiento experimental un resultado del presente estudio.

El método experimental desarrollado se explica en el apartado de resultados del trabajo, apartado 3, mientras que a continuación se expondrán las ideas y suposiciones de las que se partió a partir de los antecedentes encontrados en la literatura.

En primer lugar, para separar los compuestos presentes en el líquido se decidió realizar una extracción con disolventes orgánicos e inorgánicos, como en muchos de los procedimientos encontrados para líquidos de pirólisis, aunque la gran mayoría de los estudios se centren en los procedentes de biomasa lignocelulósica [11-24].

Se busca un método que sea versátil, es decir, que se pueda aplicar a todas las fases del líquido de pirólisis, tanto a la apolar fase orgánica como a la fase acuosa. Por consiguiente, para conseguir la extracción de una amplia variedad de compuestos es necesario pensar en la utilización de disolventes de diferente polaridad, así como diferentes ácidos y bases.

Por otro lado, respecto a la identificación y cuantificación de compuestos se encontró que en alguno de los estudios realizados con líquidos de pirólisis de lodos de EDAR era necesaria la sililación de algunas muestras para mejorar el análisis cromatográfico de las mismas [2, 8]

Asimismo, también se pensó que si se utilizaban disoluciones ácidas o básicas en agua como disolvente, ante la imposibilidad de analizar muestras con agua en una columna capilar de polaridad media como la que se tiene en el equipo a utilizar, sería necesaria la extracción de los compuestos solubles en estas fracciones con otros disolventes más apropiados para la cromatografía. Una opción es la extracción líquido-líquido con otro disolvente, mientras que

otra es la extracción en fase sólida de los compuestos solubles, para posteriormente eluir los analitos en otro disolvente.

Respecto a la cuantificación de los compuestos solubles en cada una de las fracciones que se obtengan, una vez identificados estos compuestos se debería buscar una serie de patrones que permitan llevar a cabo la cuantificación de estos compuestos en las muestras.

3 Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo, como son el método experimental y el análisis de las diferentes muestras de líquido de pirólisis de lodo de EDAR.

3.1 Desarrollo del método de extracción y caracterización

A continuación se explica el método desarrollado, dividiéndose en dos partes, una correspondiente a la extracción, y otra, a la identificación y cuantificación.

3.1.1 Método de extracción

Este procedimiento se aplica a cada una de las fases que componen el líquido de pirólisis, que pueden ser cualquiera de las tres fases orgánicas obtenidas en las diferentes condiciones de operación, ligera, pesada u orgánica catalítica, y la fase acuosa.

En primer lugar, se pesan aproximadamente 100 mg de muestra de fase del líquido en un vial de vidrio, previamente pesado, que se denominará "vial muestra" y al que se le añaden 5 ml de heptano y se deja 5 minutos en el baño de ultrasonidos. A continuación, se añaden 5 ml de HCl (1M) y se vuelve a poner 5 minutos en el baño de ultrasonidos, de manera que se formen dos fracciones en el vial, una de heptano, arriba y otra ácida, abajo, como puede verse en la figura 1. El orden en la adición de los disolventes es importante, ya que al tener el heptano una menor densidad que el agua, con este orden se favorece el contacto del disolvente presente de menor densidad con la muestra. Con una pipeta Pasteur se separa la fracción de heptano, que se trasvasa a otro vial de 13,5 ml.



Figura 1. Separación de las fracciones de heptano (arriba) y ácido (abajo) en el vial muestra.

En los siguientes pasos, se realiza a la fracción de heptano una limpieza con KOH por un lado, mientras que, por otro lado, a la fracción ácida se le realiza una extracción doble con diclorometano. Este procedimiento de limpieza que se aplica al heptano se debe a que en los análisis cromatográficos iniciales se observó que esta fracción contenía, en pequeñas concentraciones, compuestos que eran mayoritarios en la fracción de diclorometano obtenida

en la extracción doble (como el fenol o el 4-metil-fenol) y que al realizar una limpieza con KOH (1M) se conseguían retirar de la fracción de heptano, como se puede ver en la figura 2.

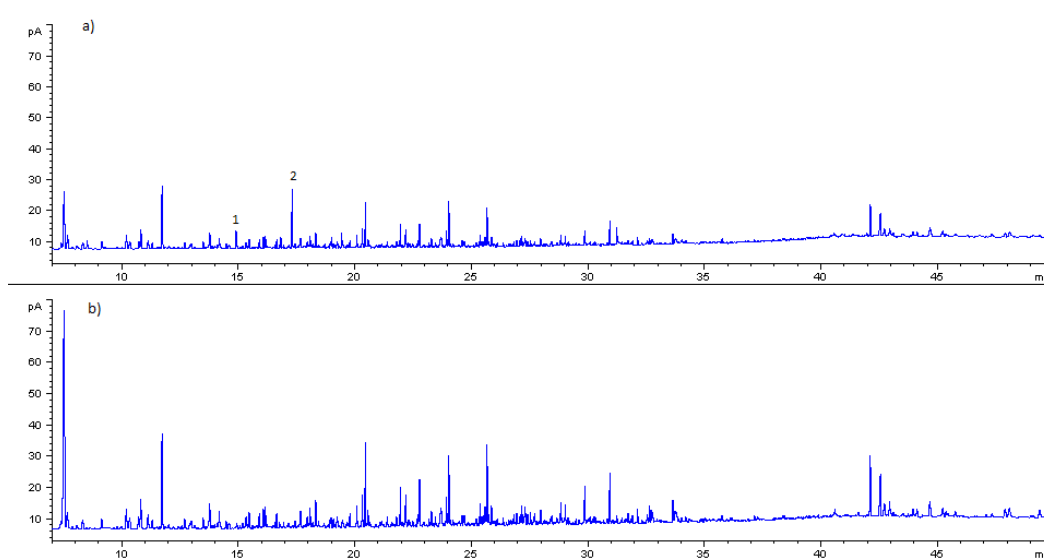


Figura 2. Comparación de cromatogramas de la fracción de heptano sin extracción con KOH (a) y fracción de heptano con extracción con KOH (b).

1, fenol; **2**, 4-metil-fenol.

Al vial que contiene la fracción de heptano se le añaden 5 ml de KOH (1M), y a la fracción ácida en el “vial muestra” se le añaden 5 ml de CH_2Cl_2 , dejando ambos viales 5 minutos en el baño de ultrasonidos. De esta forma, se formarán dos fracciones en cada uno de ellos, siendo en el “vial muestra” la de arriba, la ácida, y la de abajo, la de CH_2Cl_2 (ver figura 3 a la izquierda); y en el otro vial la de arriba, la de heptano, y la de abajo, la básica (ver figura 3 a la derecha).



Figura 3. Separación de las fracciones acuosa ácida y de diclorometano (izquierda) y separación de las fracciones de heptano y acuosa básica (derecha) en sus correspondientes viales.

A continuación, se trabaja con este último vial, separando la fracción de heptano, haciéndola pasar por una punta de micropipeta con sulfato de magnesio anhidro y depositándose en un vial, pesado anteriormente, denominado “vial heptano”. La fracción básica se traspa a un vial de 26 ml, se le añaden 10 ml de HCl (1M) y 5 ml de CH_2Cl_2 , y se deja 5

minutos en el baño de ultrasonidos, obteniéndose una fracción acuosa arriba y una fracción orgánica abajo, como se puede observar en la figura 4.



Figura 4. Vial de 26 ml con las fracciones acuosa, arriba, y de diclorometano, abajo.

Se separan ambas fracciones, depositando la fracción acuosa en un vial de 26 ml, previamente pesado y denominado “vial fracción acuosa”, y la fracción de CH_2Cl_2 en un vial de 13,5 ml, pesado y denominado “vial CH_2Cl_2 ”, haciéndola pasar antes por un embudo con algodón y sulfato de magnesio anhidro.

Se continúa con el “vial muestra” del que se separa la fracción acuosa (arriba) con una pipeta Pasteur, que antes se ha tenido que pesar, a un vial de 13,5 ml, previamente pesado y denominado “vial extracción doble”. A este vial se le añaden 5 ml de CH_2Cl_2 , mientras que al “vial muestra” se le añaden 5 ml de HCl (1M) y se dejan ambos viales 5 minutos en el baño de ultrasonidos. Como resultado se tiene en cada uno de los viales una fracción acuosa ácida, arriba, y una fracción orgánica, abajo. Esta separación de fracciones puede verse en la figura 5.

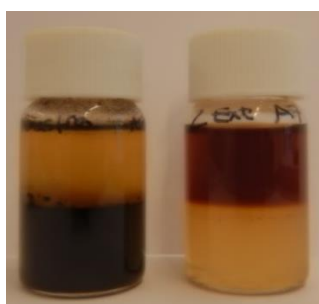


Figura 5. Viales “muestra” (izquierda) y “extracción doble” (derecha) con la separación de fracciones acuosa ácida, arriba, y de diclorometano, abajo.

Finalmente, con una pipeta Pasteur pesada se separan las dos fracciones acuosas y se depositan ambas en un frasco de vidrio pesado y denominado “frasco fracción ácida neutralizada”, al que se añadirán 15 ml de KOH (1M) neutralizando la fracción y dejando los compuestos en ella en su forma original. Por otro lado, las fracciones de CH_2Cl_2 se hacen pasar por un embudo con algodón y sulfato de magnesio anhidro antes de depositarse en un vial de 13,5 ml, previamente pesado y llamado “vial CH_2Cl_2 extracción doble”.

En la figura 6 se encuentra un esquema de este método con todos los pasos que se han explicado.

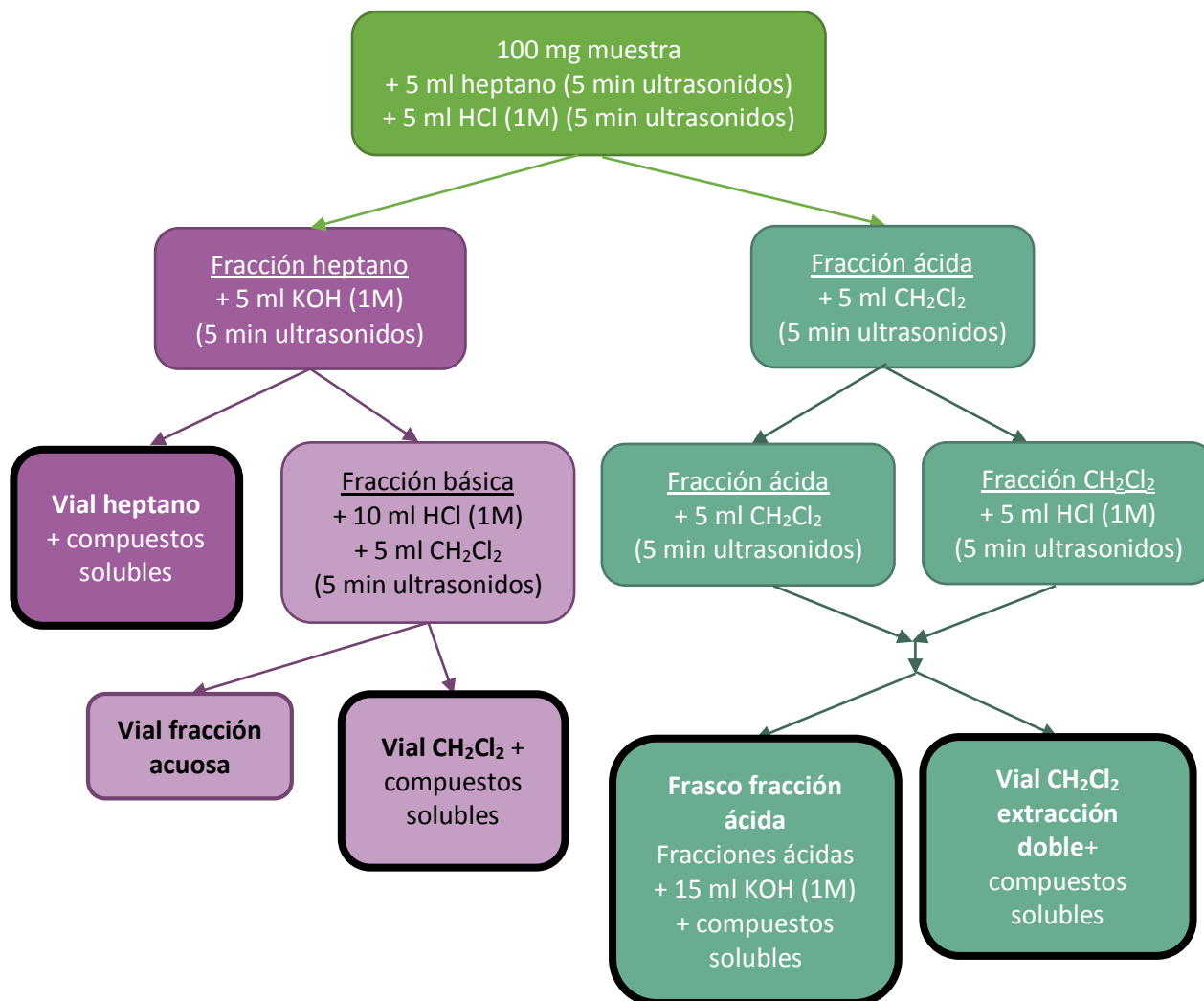


Figura 6. Esquema del método de extracción, apareciendo recuadradas en negro aquellas que van a ser estudiadas mediante cromatografía.

En resumen, los compuestos presentes en la muestra se extraen en varias fracciones: una de heptano; dos de diclorometano, una procedente de la limpieza de heptano y otra de la extracción doble, y una fracción ácida neutralizada, quedando una pequeña fracción de compuestos que no son extraídos por el CH_2Cl_2 en el vial “fracción acuosa”.

De cara a la posterior cuantificación por pesada, es importante pesar todos los materiales, es decir, viales y pipetas, que se han ido indicando a lo largo de la explicación.

3.1.2 Método de identificación y cuantificación mediante cromatografía de gases

Las fracciones que se van a identificar y cuantificar mediante cromatografía de gases son las de heptano, las de CH_2Cl_2 , tanto de la extracción doble como de la procedente de la

extracción de la fase básica utilizada para purificar la fracción soluble en heptano, y la ácida neutralizada. La fracción acuosa obtenida tras la extracción con CH_2Cl_2 de la fracción básica procedente de la limpieza de la fracción de heptano no se analizará pues su contenido en compuestos procedentes de la muestra se prevé bajo.

Además también se analizará el contenido en agua de las muestras originales mediante el método de valoración Karl-Fisher, y el porcentaje de compuestos insolubles en todos los disolventes utilizados por diferencia de pesada de los viales y pipetas Pasteur utilizadas en las que se depositan.

A continuación se explicará para cada una de las fracciones el procedimiento de identificación y cuantificación desarrollado.

a) Compuestos solubles en heptano

La identificación y cuantificación de los compuestos solubles en la fracción de heptano se ha realizado en dos equipos diferentes. La identificación se llevó a cabo en el GC-MS, utilizando tanto la librería automática como los datos encontrados en la literatura [33], mientras que para la cuantificación se utilizó el GC-FID. En el apartado II.2.1 de los anexos se encuentran descritos ambos equipos junto con los métodos utilizados para la cromatografía.

Respecto a la identificación, al realizarse en un equipo diferente al utilizado en la cuantificación se ha tenido que calcular el índice de retención (IR) de cada compuesto, que permite pasar los resultados de un equipo a otro cuando se trabaja en condiciones similares y con la misma columna cromatográfica. Cabe destacar que la columna cromatográfica utilizada (DB-17ms) es de polaridad media, mientras que la mayoría de los IR que se encuentran en las librerías de compuestos son obtenidos con columnas polares, por lo que resulta muy interesante el conocimiento de los IR calculados en este trabajo.

El índice de retención de un compuesto se calcula de la siguiente manera. Si dicho compuesto ha aparecido en el cromatograma a un tiempo de retención que se encuentra entre el de dos alcanos, aunque en el propio cromatograma no aparezcan dichos alcanos, se utilizará en la fórmula el tiempo de retención del compuesto, del alcano con menor tiempo que el compuesto o anterior al compuesto, y del alcano con mayor tiempo que el compuesto o siguiente al compuesto, además del número de carbonos del alcano anterior al compuesto hallado.

$$IR = \frac{t_{\text{retención compuesto}} - t_{\text{retención alcano anterior}}}{t_{\text{retención alcano siguiente}} - t_{\text{retención alcano anterior}}} \times 100$$

$$+ N^{\circ} \text{ de C del alcano anterior} \times 100$$

En la tabla III-1 de los anexos se pueden encontrar todos los compuestos identificados en las fracciones de heptano, independientemente de la muestra de la que provengan, junto con los tiempos e índices de retención de los dos equipos utilizados. En el caso del GC-FID, se tuvo que cambiar durante el desarrollo de este trabajo la columna utilizada por otra del mismo modelo debido a que la línea base de los cromatogramas era inestable, como se explica en el anexo II, por lo que en dicha tabla se presentan los valores obtenidos para cada una de las columnas.

La cuantificación de los compuestos solubles en las fracciones de heptano se ha realizado de dos maneras diferentes, una por pesada y otra por cromatografía.

Para la cuantificación por pesada se deja evaporar al aire el heptano utilizado como disolvente y se comparan los valores obtenidos por pesada del vial una vez evaporado el heptano y del vial vacío antes de su utilización en el experimento. Se estudió por cromatografía que durante la evaporación del disolvente se producía una pérdida de compuestos, comparando el cromatograma de una fracción de heptano sin evaporar (figura 7 a) y de la misma fracción evaporada y redisoluelta en 5 ml de heptano (figura 7 b).

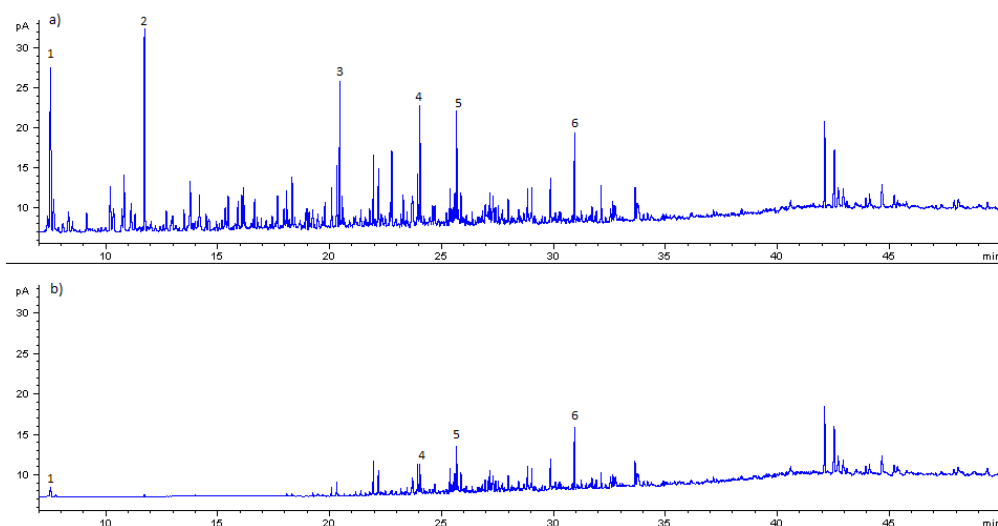


Figura 7. Comparación de los cromatogramas de una muestra de heptano sin evaporar (a) y evaporada (b).

1, Tolueno; 2, Benzo ciclobutano; 3, Cianuro de bencilo; 4, Indol; 5, 3-metil-1H-indol; 6, Hexadecanonitrilo

De esta manera se determinó que durante la evaporación del disolvente se produce la pérdida de buena parte de los compuestos de la fracción, ya que algunos compuestos como el

benzo ciclobutano o el cianuro de bencilo desaparecen por completo, mientras que otros como el tolueno, el indol, el 3-metil-1H-indol y el hexadecanonitrilo ven disminuida en gran medida la altura relativa de sus picos con respecto a los compuestos aparecidos en la parte final del cromatograma.

Por este motivo, antes de dejar a evaporar el disolvente para la cuantificación por pesada, se separa una alícuota de la fracción para su posterior análisis cromatográfico en un vial para GC, teniendo en cuenta esta cantidad separada en los cálculos de cuantificación por pesada, que se indican a continuación.

$$\begin{aligned} & \text{Masa muestra soluble en heptano tras evaporación (mg)} \\ & \quad = \text{Peso vial heptano evaporado} - \text{Peso vial vacío} \\ \\ & \% \text{ masa muestra soluble en heptano por pesada} \\ & \quad = \frac{\text{Masa soluble en heptano tras evaporación (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} \\ & \quad * \frac{\text{Peso vial antes separar GC} - \text{Peso vial vacío}}{\text{Peso vial después separar GC} - \text{Peso vial vacío}} * 100 \end{aligned}$$

Por otro lado, para el desarrollo del método de cuantificación por cromatografía se han realizado rectas de calibrado con diferentes patrones para determinar el procedimiento más adecuado. En primer lugar se utilizaron unos patrones de diésel comercial para calcular la concentración total de la muestra a partir de la suma total de áreas obtenidas en el cromatograma. Para completar esta cuantificación se realizaron unas nuevas rectas de calibrado con una serie de patrones, elegidos teniendo en cuenta los compuestos más abundantes presentes en las fracciones de heptano. De esta manera se realizó una disolución patrón madre, utilizando una aproximación de las concentraciones individuales de los compuestos para decidir la composición de dicha disolución, teniendo en cuenta que lo ideal sería que los valores de los puntos de la recta obtenida se encontraran un 50% por arriba y por debajo del valor de la concentración de la muestra. Estas aproximaciones se encuentran explicadas de forma más detallada en el apartado de cuantificación dentro del anexo III.2.1.

En la tabla 2 se muestran los compuestos que se eligieron para esta disolución madre, junto con su concentración, teniendo en cuenta que el volumen de la disolución era 25 ml utilizando heptano como disolvente.

Tabla 2. Datos referentes a la disolución madre de patrones de heptano.

Patrón	Concentración real (mg/ml)
Tolueno	17,27
Indol	6,45
para-Xileno	2,77
Cianuro de bencilo	8,02
3-fenilpropionitrilo	4,49
Propilbenceno	1,92
Indeno	2,44
Naftaleno	2,12
Bifenilo	2,14
Fenantreno	0,78

A partir de esta disolución madre, se realizaron unas disoluciones patrón para el calibrado, que posteriormente se modificaron para cumplir la condición de que la concentración del compuesto a cuantificar se encuentre un 50% por arriba y por debajo de la del patrón utilizado.

En la tabla 3 se indican los volúmenes de la disolución madre utilizados para cada patrón teniendo en cuenta que el volumen total de las mismas es de 10 ml. El disolvente utilizado es heptano.

Tabla 3. Disoluciones patrón de heptano con un volumen total de 10 ml

Disolución patrón	Vol. disolución madre (μl)	Disolución patrón	Vol. disolución madre (μl)
Patrón 1	20,3	Patrón 6	208
Patrón 2	38,6	Patrón 7	260
Patrón 3	57,9	Patrón 8	312
Patrón 4	78,1	Patrón 9	575
Patrón 5	130		

A su vez también se analizó por cromatografía una disolución blanco, compuesta exclusivamente por heptano, y se realizaron nuevas disoluciones patrón de diésel de concentraciones de 5, 4, 3, 2, 1 y 0,5 mg/ml.

Aprovechando la realización de estas nuevas disoluciones, se intentó buscar un compuesto que pudiera actuar como estándar interno, para eliminar la incertidumbre de la inyección. Se probaron como patrón interno diferentes compuestos, 2,2,4 trimetilpentano, 2,5 dimetilfurano, 2,3dihidrobenzofurano, etilbenceno y quinolina, pero el único cuyo tiempo de retención no coincidía con el de alguno de los compuestos identificados, la quinolina, no se pudo utilizar porque su mezcla con los patrones no era estable, además de que aparecía en algunas de las muestras problema (ver Anexo III.2.1).

En resumen, en la calibración se utilizan nueve disoluciones patrón de heptano, una disolución blanco y seis disoluciones patrón de diésel (de 0,5 a 5 mg/ml de concentración), que se analizan mediante GD-FID, previamente al análisis de las muestras problemas, en cada experimento. En la tabla III-6 de los anexos se indican las rectas de calibrado que se han utilizado para la cuantificación de cada uno de los compuestos identificados en las fracciones de heptano.

Hay que tener en cuenta que en el caso de la recta de diésel se relaciona la suma total de áreas con la concentración, por lo que se han de sumar las áreas de todos los compuestos antes de la utilización de esta recta, obteniendo como resultado una concentración global. Respecto a los compuestos no identificados de las muestras problema, para su cuantificación también se les aplica la recta de diésel, por lo que sus áreas se añadirán a las de los compuestos identificados de los que no se tiene patrón. Además, aquellos compuestos para los que sí se tiene patrón serán cuantificados mediante sus rectas de calibrado específicas.

Por tanto, a partir de las concentraciones obtenidas mediante la calibración con los diferentes patrones, se obtiene la concentración total de la fracción. El porcentaje en masa de muestra soluble en heptano se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Masa muestra soluble en heptano (mg)} = \text{Conc total muestra} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) * 5 \text{ ml disolvente}$$

$$\% \text{ Masa muestra soluble en heptano} = \frac{\text{Masa soluble en heptano (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} * 100$$

b) Compuestos solubles en diclorometano

En el método de extracción se obtienen dos fracciones de compuestos solubles en diclorometano, una procedente de la limpieza con KOH de la fracción de heptano, y otra

procedente de la extracción doble realizada a la fracción ácida. En ambas fracciones se tiene una composición muy parecida, por lo que la identificación y cuantificación de compuestos será similar en ambos.

En primer lugar se analizó una fracción de diclorometano evaporada y redisuelta en 10 ml de diclorometano y al no identificarse compuestos característicos de esta fracción, como son los ácidos grasos, se comparó con el análisis de esta misma fracción a la que se le había realizado una reacción de sililación (ver figura 8). De esta manera se determinó que era necesaria la sililación de estas fracciones para poder ver por cromatografía todos los compuestos presentes en ellas.

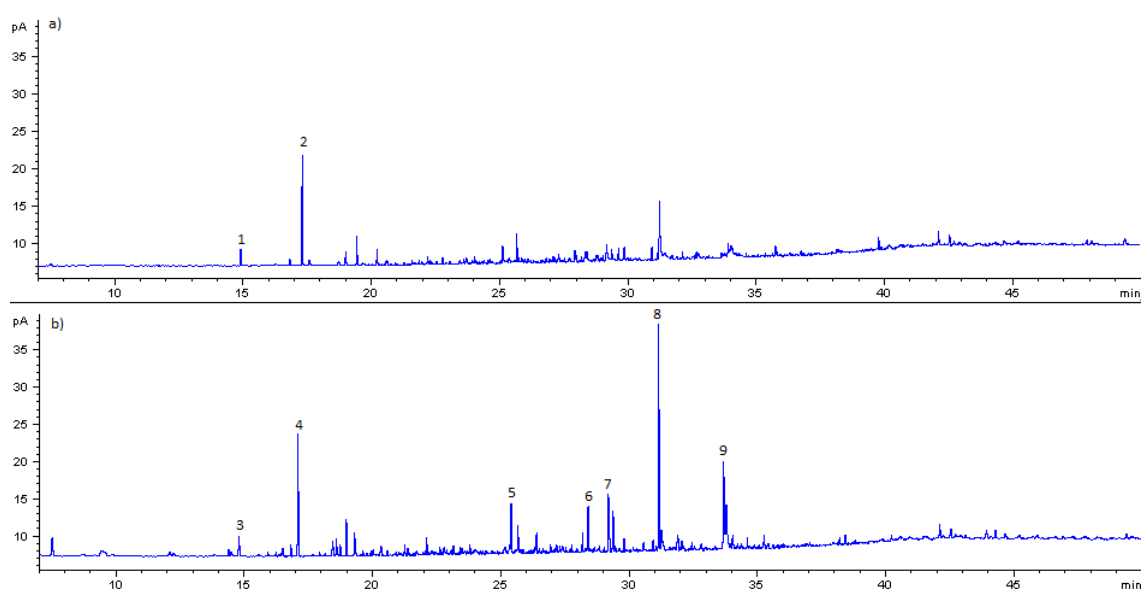


Figura 8. Comparación cromatograma de la fracción de diclorometano sin sililar (a) y sililada (b).

1, fenol; **2**, 4-metilfenol; **3**, fenol sililado; **4**, 4-metilfenol sililado; **5**, ác. docecanoico sililado; **6**, ác. tetradecanoico sililado; **7**, ác. pentadecanoico sililado; **8**, ác. hexadecanoico sililado; **9**, ác. octadecanoico sililado

A partir de muestras no evaporadas de fracciones de diclorometano procedentes de la extracción doble, cuyas concentraciones son mayores, y sometidas a reacciones de sililación se identificaron los compuestos solubles en este disolvente. En este caso, la identificación también se ha realizado en el GC-MS, mientras que la cuantificación en el GC-FID, por lo que se ha necesitado aplicar el cálculo de los índices de retención explicados anteriormente. Estos compuestos, junto con sus tiempos e índices de retención en los dos equipos utilizados para cromatografía, se encuentran en la tabla III-8 de los anexos.

Respecto a la cuantificación de estos compuestos, como en el caso del heptano, se ha realizado de dos maneras, por pesada y por cromatografía.

En cuanto a la cuantificación por pesada, en primer lugar se comprobó si se producía una pérdida de compuestos durante la evaporación del disolvente, comparando para una misma fracción su análisis cromatográfico, por un lado sin evaporar y sililada, y por otro lado evaporada, redisolta y sililada. En la figura 9 puede comprobarse que la altura relativa de los picos disminuye en gran medida de un cromatograma a otro, por lo que se produce una pérdida de compuestos durante la evaporación que no se ven reflejados en el resultado obtenido por pesada.

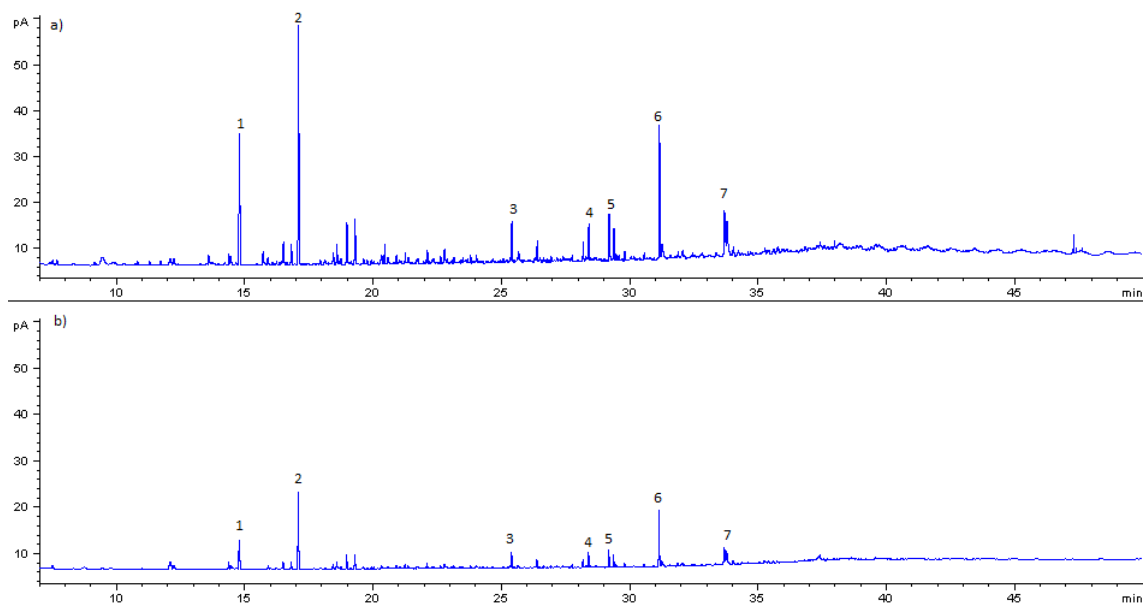


Figura 9. Comparación cromatograma de la fracción de diclorometano sililada sin evaporar (a) y evaporada (b)

1, fenol sililado; **2**, 4-metilfenol sililado; **3**, ác. docecanoico sililado; **4**, ác. tetradecanoico sililado; **5**, ác. pentadecanoico sililado; **6**, ác. hexadecanoico sililado; **7**, ác, octadecanoico sililado

A la hora de cuantificar por pesada el porcentaje en peso de la muestra que es soluble en diclorometano se ha de tener en cuenta la alícuota de la fracción que se tiene que separar para su sililación, por lo que se ha de pesar el vial correspondiente antes y después de la separación. Los cálculos a realizar para obtener ese porcentaje son los siguientes.

$$\begin{aligned} & \text{Masa muestra soluble en } CH_2Cl_2 \text{ tras evaporación (mg)} \\ & = \text{Peso vial } CH_2Cl_2 \text{ evaporado} - \text{Peso vial vacío} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \% \text{ Masa muestra soluble en } CH_2Cl_2 \text{ por pesada} \\ & = \frac{\text{Masa soluble en } CH_2Cl_2 \text{ tras evaporación (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} \\ & * \frac{\text{Peso vial antes separar GC} - \text{Peso vial vacío}}{\text{Peso vial después separar GC} - \text{Peso vial vacío}} * 100 \end{aligned}$$

Respecto a la cuantificación de la fracción por cromatografía, en primer lugar, y antes de conocer que con el análisis de la fracción sin sililar no se veían todos los compuestos presentes en ella, se realizó una disolución patrón con una mezcla de compuestos fenólicos. Pero estos patrones, aún siendo de la familia de los fenoles, no coincidían con los compuestos identificados en la fracción, a excepción del fenol, por lo que se desecharon las rectas de los otros patrones.

Una vez se sililaron las fracciones de diclorometano, se vieron nuevos compuestos, por lo que se buscaron los mejores patrones para su cuantificación y se calculó la concentración de la disolución patrón madre a partir de una serie de aproximaciones, que se encuentran explicadas en los anexos. En la tabla 4 se presentan los compuestos elegidos como patrones y su concentración en dicha disolución madre, teniendo en cuenta que el volumen total era de 25 ml de diclorometano.

Tabla 4. Datos referentes a la disolución madre de patrones de diclorometano.

Patrón	Concentración real (mg/ml)
Tolueno	1,88
Indol	1,06
Fenol	1,24
Cianuro de bencilo	2,06
3-fenilpropionitrilo	9,23
4-metilfenol	5,17
4-etilfenol	1,2
Ácido hexadecanoico	8,04

Asimismo, se realizaron disoluciones patrón de diferentes concentraciones, que posteriormente se tuvieron que modificar para cumplir la condición de que el compuesto analizado se encontrara un 50% por arriba y por debajo de los puntos correspondientes al patrón. En la tabla 5 se indica la composición de estas disoluciones teniendo en cuenta que el volumen total de las mismas es de 10 ml. Además también se preparó una disolución blanco para analizarla por cromatografía en el GC-FID.

Tabla 5. Disoluciones patrón de diclorometano con un volumen total de 10 ml

Disolución patrón	Vol. disolución madre (µl)
Patrón 1	4,4
Patrón 2	13,7
Patrón 3	22,9
Patrón 4	33,9
Patrón 5	73,2
Patrón 6	229
Patrón 7	687

En este caso, también se aprovechó la realización de estas disoluciones para buscar un compuesto que pudiera utilizarse como estándar o patrón interno. Se estudiaron dos compuestos, eligiendo el catecol aunque se encontrara presente en alguna de las fracciones, por lo que antes de su adición se ha de comprobar si la muestra a estudiar lo contiene, para en caso de que esté presente no añadirlo y cuantificar sin el método del estándar interno.

Se realizó una disolución de catecol, cuya concentración se encuentra en la tabla 6 junto con los volúmenes a añadir tanto a las disoluciones patrón como a la muestra de la fracción.

Tabla 6. Datos disolución de estándar interno de catecol.

Disolución estándar interno	
Conc. disolución catecol (mg/ml)	0,215
Volumen a añadir a disoluciones patrón de 10 ml (µl)	100
Volumen a añadir a 1,485 ml de muestra de fracción	15
CH₂Cl₂(µl)	
Conc catecol en patrones y muestras (mg/ml)	0,0019

Para realizar la sililación de las disoluciones patrón se traspasarán 1,5 ml de cada una de ellas a un vial de GC y se añadirán 0,2 ml de reactivo de sililación, mientras que de las muestras se traspasarán 1,485 ml de esta a un vial de GC al que se añadirán 15 µl de la disolución de catecol y 0,2 ml de reactivo de sililación habiendo pesado el vial que contiene esta fracción antes y después de la retirada de la misma para tenerlo en cuenta posteriormente en la cuantificación por pesada.

Los compuestos identificados presentes en las fracciones de CH_2Cl_2 se cuantificaron con un patrón o con la media entre las rectas de calibrado de varios patrones según su fórmula química y su estructura, según se indica en la tabla III-13 de los anexos.

A la hora de realizar los cálculos es importante considerar la adición del reactivo a la fracción, ya que no se debe tener en cuenta el área de su pico para la cuantificación, pero sí el volumen de reactivo añadido en los cálculos que se explicarán a continuación.

Respecto a los compuestos no identificados, en este caso se ha trabajado de dos maneras:

- En el caso de las fracciones procedentes de la extracción doble, se tienen dos posibilidades. Si sumando las áreas de todos los compuestos no identificados y aplicando la recta de diésel el valor de concentración obtenido se encuentra dentro de dicha recta, es decir, si es mayor de 0,5 mg/ml se aplica este valor. Pero si esta concentración está fuera de las de la recta de calibrado, se calcula la concentración de cada compuesto mediante el promedio con los dos patrones más cercanos en el cromatograma.
- Por otro lado, en el caso de las fracciones procedentes de la extracción de la fracción básica, dado que las concentraciones de cada compuesto son muy bajas en ellas se aplica el promedio con las rectas de los dos patrones más cercanos a cada compuesto.

A partir de la suma total de concentraciones se puede obtener el porcentaje en masa de muestra soluble en la fracción de diclorometano, como se indica a continuación, teniéndose que corregir la concentración total de la fracción teniendo en cuenta los volúmenes de muestra, reactivo de sililación y estándar interno (EI), si se diera el caso.

$$\begin{aligned} \text{Conc total de la fracción } \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right) \\ = \frac{\text{Suma conc calculadas} * (\text{Vol fracción} + \text{Vol reactivo} + \text{Vol EI})}{\text{Vol fracción}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa muestra soluble en } \text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ (mg)} \\ = \text{Conc total de la fracción } \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right) * \text{Vol disolvente ml} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Masa muestra soluble en } \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \frac{\text{Masa soluble en } \text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} * 100$$

c) Compuestos solubles en la fracción ácida neutralizada

La fracción ácida neutralizada obtenida en el método de extracción no puede analizarse directamente por cromatografía, debido a su contenido en agua y en sales, por lo que es necesario extraer en otro disolvente los compuestos solubles en ella, para su posterior análisis.

En primer lugar se probó una extracción con una mezcla de tolueno y butanol, pero los compuestos que se conseguían extraer no se podían ver por cromatografía, y la imposibilidad de sililar la fracción debido a la presencia de hidrógeno activo en el disolvente descartó este procedimiento.

Finalmente se decidió realizar una extracción en fase sólida, utilizando un montaje (ver figura 10) que consta principalmente de un matraz kitasato, un tapón adaptador de goma, un cartucho del material adsorbente y una bomba de vacío para poder comenzar el procedimiento.

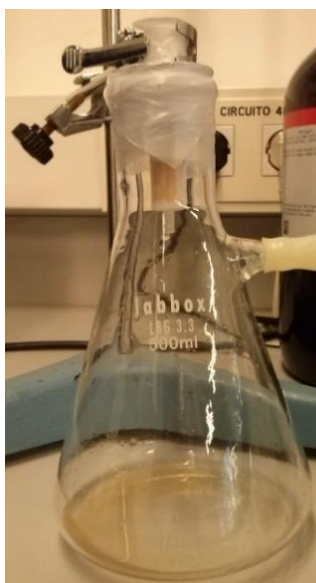


Figura 10. Montaje experimental para la extracción en fase sólida.

En primer lugar se aplicó un procedimiento, en el que se activaba el cartucho con acetonitrilo, a continuación se hacía pasar agua destilada y posteriormente toda la fracción, retirando los compuestos adsorbidos con acetonitrilo. Pero en la primera fracción obtenida en la extracción se observaron compuestos insolubles en acetonitrilo (figura 11). Tras la evaporación del disolvente se determinó un peso demasiado grande para la cantidad inicial de muestra tomada (100 mg), por lo que se llegó a la conclusión de que se trataba de sal (KCl) presente en la fracción que se había adsorbido en el sólido y desorbido al hacer pasar el disolvente.



Figura 11. Compuestos insolubles en vial de acetonitrilo

Por tanto, se desechó este procedimiento y en base a los métodos sugeridos en el catálogo de los cartuchos [34] se desarrolló el nuevo procedimiento a seguir.

Esta extracción se realiza con una alícuota de aproximadamente la mitad de la fracción. En primer lugar, se hacen pasar 6 ml de metanol y 6 ml de agua destilada por el cartucho activándolo, y a continuación, la alícuota de la muestra. Para eliminar la sal adsorbida se hacen pasar 50 ml de agua destilada y seguidamente se engancha un vial de 13,5 ml, pesado y denominado “vial SPE”, al cartucho. Por último, se retiran los compuestos retenidos por el sólido añadiendo 10 ml de acetonitrilo, teniendo de esta manera los compuestos que se encontraban en la fracción ácida neutralizada disueltos en acetonitrilo, ver figura 12.

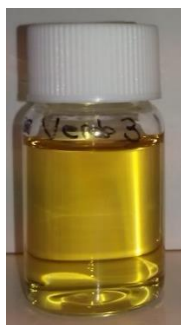


Figura 12. Vial de acetonitrilo obtenido al aplicar el método de extracción en fase sólida.

De cara a la cuantificación hay que tener en cuenta que una pequeña porción de la alícuota de la muestra utilizada no se adsorbe en el cartucho, teniendo la disolución del kitasato una ligera coloración amarilla, como se puede ver en la figura 13.

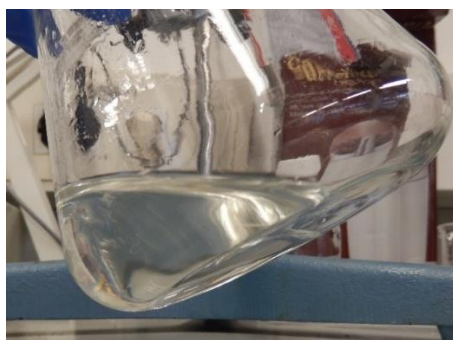


Figura 13. Coloración en el matraz durante el proceso de SPE.

Respecto a la cuantificación por pesada, se han de dejar evaporar los viales obtenidos en el proceso de SPE, es decir, los que se han recuperado del cartucho utilizando acetonitrilo. Una vez se haya evaporado el disolvente, se pesa el vial y por diferencia con el peso anotado previamente de este vial vacío y teniendo en cuenta la masa de la alícuota de la fracción que se ha sometido a la extracción con el cartucho se obtiene el porcentaje en masa de la muestra soluble en esta fracción de la siguiente manera:

Muestra soluble en fracción ácida neutralizada (% masa)

$$= \frac{(\text{peso vial evaporado} - \text{peso vial vacío}) * \text{masa f.ác. neutr.}}{\text{masa f.ác. neutr. extraída por SPE} * \text{masa muestra analizada}} * 100$$

Por otro lado, la cuantificación por cromatografía presenta un gran inconveniente, ya que el acetonitrilo no es un disolvente adecuado para el análisis por esta técnica, por lo que es necesaria la búsqueda de un nuevo disolvente en el que todos los compuestos sean solubles y que sea adecuado para trabajar por cromatografía.

En primer lugar se probó con THF, pero el propio disolvente presentaba compuestos que reaccionaban en la sililación, por lo que se descartó su utilización.

A continuación, se intentó con diclorometano, se redisolvió el contenido de un vial evaporado y se realizaron reacciones de sililación y de acetilación. En el caso de la acetilación el único pico que se detectó fue el del propio reactivo, anhídrido acético, mientras que para la fracción sililada sí que se observaron por cromatografía diferentes compuestos, incluso llegando a identificar alguno de ellos como compuestos nitrogenados, tal y como se esperaba de esta fracción, pero la cantidad de compuestos detectados era demasiado baja. Por tanto se determinó que este procedimiento no aportaba una identificación completa de la muestra.

Por último, se analizó en el GC-MS con la columna HP-FFAP el contenido de un vial evaporado redisolto en 5 ml de agua destilada, pudiendo identificar algún compuesto, como acetona, ácido acético y fenol, pero no se consiguió ver ningún compuesto nitrogenado.

En conclusión, con respecto a la fracción ácida neutralizada solo se ha podido cuantificar por pesada dado que por cromatografía no se ha podido identificar más que una pequeña porción de esta fracción.

d) Compuestos insolubles en todos los disolvente

Durante la realización del procedimiento de extracción se observa que una fracción de la muestra original permanece insoluble en todos los disolventes utilizados, depositándose en

los viales “muestra” y “extracción doble”, además de en las pipetas Pasteur utilizadas en las dos extracciones de la fracción ácida con diclorometano, como puede verse en la figura 14.

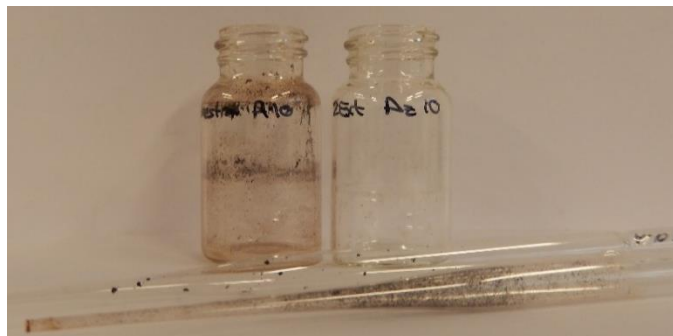


Figura 14. Compuestos insolubles en los viales y las pipetas Pasteur.

Con el objetivo de completar el método de cuantificación se ha determinado por pesada esta fracción insoluble, que de otro modo no se podrían tener en cuenta.

El cálculo se realiza por diferencia de los pesos obtenidos antes y después de que se depositen los compuestos en cada material, y a partir de la suma de estos resultados se obtiene el porcentaje en masa de la muestra que ha sido insoluble en todo el proceso, como se ve a continuación.

$$\text{Muestra insoluble (\% masa)} = \frac{\text{suma masas depositadas en cada material}}{\text{masa muestra analizada}} * 100$$

e) Contenido en agua de la muestra

La determinación del contenido en agua de las muestras se ha realizado con el valorador volumétrico Karl-Fischer indicado en el apartado II.2.2, realizando varias valoraciones para cada muestra y calculando la media de todos los valores obtenidos.

Este valor y el porcentaje de insolubles se aplicarían al balance global de cuantificación, que será mejor cuanto más se aproxime al 100%. Si bien podrían ser necesarias otras técnicas instrumentales como la cromatografía de líquidos de alta resolución, como en el caso de los líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica [12].

3.1.3 Planificación del análisis de las muestras problemas mediante el método experimental desarrollado

En este apartado se va a exponer la planificación de la aplicación de este método analítico a tres muestras, que sería lo habitual tras un experimento ya que los líquidos de pirólisis obtenidos se componen normalmente de tres fases. Además se aproxima que cada análisis cromatográfico cuenta con una hora de duración, contando con los 52 minutos

correspondientes al método y un tiempo adicional para el acondicionamiento del equipo. Como en este trabajo no se ha podido aplicar el procedimiento de cuantificación con patrón interno, no se ha tenido en cuenta para esta planificación, y en las calibraciones de heptano y diclorometano se ha incluido el análisis de una disolución blanco en ambos casos.

A partir de todas estas consideraciones se ha dividido el método en una serie de tareas, a las que se les asignó un inicio y una duración, que se muestran en el apartado III.3 de los anexos, concluyendo que la duración total de la caracterización de las muestras obtenidas en un experimento sería de 33 horas. Si se considera que cada jornada son 8 horas, la aplicación del método experimental duraría algo más de 4 días.

Por otro lado, durante la realización de este trabajo se diseñó una plantilla para la toma de datos que se encuentra adjunta en los anexos, en la figura III-26.

3.1.4 Análisis de la variabilidad del método

Para estudiar la variabilidad del método de extracción y análisis, éste ha sido aplicado por duplicado a unas muestras de fase orgánica y fase acuosa de un líquido de pirólisis de purines digeridos obtenido a 550°C.

Los coeficientes de variabilidad obtenidos para las fracciones de heptano y de diclorometano, tanto de la extracción doble como de la extracción de la fase básica, (ver apartado IV.1 de los anexos) están entre el 1 y el 4%. Dada la repetitividad que se tiene en el resto de variables respuesta analizadas en un proceso de pirólisis, se concluyó que estos coeficientes de variabilidad son lo suficientemente bajos como para poder utilizar este método para la caracterización de muestras de líquido de pirólisis obtenidas en distintas condiciones y poder comparar el efecto de las condiciones de operación sobre dichas muestras.

3.2 Caracterización de líquidos de pirólisis de lodos de EDAR

En este apartado se van a presentar los resultados obtenidos en la cuantificación de las fracciones obtenidas para las diferentes muestras de fases de líquidos de pirólisis. Estos resultados se encuentran explicados de una manera más amplia en el anexo IV.

Debido a la cantidad de muestras de fases de líquidos de pirólisis a analizar, no se ha podido aplicar el método experimental desarrollado por duplicado a ellas.

3.2.1 Compuestos solubles en heptano

Estas fracciones están compuestas principalmente de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos, presentando también nitrilos y esteroides, como puede verse en las tablas mostradas en los anexos con los compuestos identificados para cada fase.

Todos los resultados correspondientes a la cuantificación por cromatografía de compuestos en heptano se muestran en la tabla 7, junto con los rendimientos a compuestos solubles en heptano, que se han calculado a partir de los rendimientos obtenidos para cada fase del líquido respecto del lodo inicial y que se muestran en el apartado IV.2.1 de los anexos.

Tabla 7. Porcentajes de muestra soluble en fracción de heptano determinado mediante GC-FID en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimiento a solubles en heptano.

Experimento	FOP (% masa)	FOL (% masa)	FA (% masa)	Rto. a solubles en heptano (% masa sobre lodo)
1(*)	21,6	-	0	2,4
2	17,2	82,3	0,2	3,87
3	20,6	63,7	0	3,17
4	16,7	64,8	0	3,78
5(*)	29,5	-	0	3,49

(*) El experimento presentaba una fase orgánica

Como puede observarse la fase orgánica ligera es la que mayor contenido de compuestos solubles en heptano presenta, siendo la acuosa la de menor contenido. En cuanto a la pirólisis catalítica, al obtenerse una única fase orgánica su porcentaje de compuestos solubles en heptano para esta fracción se encuentra entre los de la fase orgánica pesada y la ligera. Además, en la mayoría de los casos, también puede observarse que al aumentar la presencia de estos compuestos en el líquido, este incremento se refleja en todas las fases, debido al factor de reparto de estos compuestos en dichas fases.

En cuanto a la influencia de las condiciones de operación en estos resultados, se puede ver que cuando se lleva a cabo la pirólisis en una atmósfera de recirculación (experimentos 2, 4 y 5) aumenta el rendimiento a este tipo de compuestos, con respecto a una atmósfera de nitrógeno (1 y 3).

3.2.2 Compuestos solubles en diclorometano

Los compuestos que componen estas fracciones son principalmente ácidos grasos, siendo el ácido hexadecanoico el mayoritario, compuestos fenólicos, como fenol, 4-metil-fenol y 4-etil-fenol, y algún compuesto nitrogenado, como por ejemplo indol.

Los resultados obtenidos por cromatografía para las fracciones de diclorometano procedentes de la extracción doble y de la extracción de la fracción básica se presentan en las tablas 8 y 9, respectivamente. Además, como en el apartado anterior, se han calculado los rendimientos a los compuestos extraídos en diclorometano para cada experimento y se muestran en la tabla 10.

Tabla 8. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de diclorometano de la extracción doble determinado mediante GC-FID en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).

Experimento	FOP (% masa)	FOL (% masa)	FA (% masa)
1(*)	19,2	-	0,9
2	25,5	2,9	0,9
3	15,7	11,2	1,0
4	17,9	8,2	0,8
5(*)	13,9		0,5

(*) El experimento presentaba una fase orgánica

Tabla 9. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de diclorometano de la extracción de la fracción básica determinado mediante GC- FID en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).

Experimento	FOP (% masa)	FOL (% masa)	FA (% masa)
1(*)	2,2	-	0,4
2	1,5	1,3	0,7
3	0,6	0,3	0,3
4	0,7	0,7	0,4
5(*)	1,1		0,4

(*) El experimento presentaba una fase orgánica

Tabla 10. Rendimiento a compuestos solubles en diclorometano sobre lodo alimentado.

Experimento	Rto a compuestos solubles en CH ₂ Cl ₂ (%)
1	2,56
2	3,91
3	2,58
4	2,48
5	1,81

En primer lugar, comentar que, a pesar de la pérdida de compuestos durante la evaporación que se ha explicado anteriormente, los resultados por pesada son superiores o muy similares a los obtenidos por cromatografía, como puede observarse en los datos mostrados en el apartado IV.3 de los anexos. Esto puede deberse en el caso de la extracción doble a la presencia de compuestos pesados no eluibles por cromatografía, y en el caso de la extracción de KOH a las bajas concentraciones de los compuestos que dificultan su detección por cromatografía.

Puede verse que las fases orgánicas pesadas presentan un mayor contenido en estos compuestos, debido a que se trata de compuestos de polaridad media y esta fracción presenta un contenido en agua intermedio.

En cuanto al efecto de las diferentes condiciones de operación, puede observarse que en las condiciones de operación del experimento 2 la utilización de una atmósfera de recirculación aumenta el rendimiento a compuestos solubles en diclorometano, mientras que para la pirólisis catalítica este rendimiento disminuye debido a que en estas condiciones desaparecen casi por completo los ácidos grasos, unos de los compuestos mayoritarios de las fracciones solubles en CH_2Cl_2 .

3.2.3 Compuestos solubles en fracción ácida neutralizada

Como ya se ha comentado, no se ha conseguido identificar los compuestos presentes en estas fracciones por cromatografía, pero en base a la información encontrada en la literatura [2, 8] se piensa que estará formada principalmente por compuestos nitrogenados.

De acuerdo con el método de cuantificación desarrollado, los resultados obtenidos para la fracción ácida neutralizada son solamente por pesada, teniéndose que someter antes a una extracción en fase sólida, en la que una pequeña porción de la fracción se pierde al no adsorberse en el sólido.

En la tabla 11 se presentan todos los porcentajes de muestra soluble en la fracción ácida neutralizada para cada una de las fases analizadas, junto con el rendimiento a los compuestos extraídos en esta fracción en cada experimento.

Tabla 11. Cuantificación por pesada de la fracción ácida neutralizada en fase orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimientos a compuestos extraídos en esta fracción.

Experimento	FOP (% masa)	FOL (% masa)	FA (% masa)	Rto a compuestos extraídos (%)
1	12,9	-	2,8	2,10
2	11,66	0,95	1,3	1,85
3	13,15	2,65	2,48	2,42
4	10,31	1,37	1,1	1,43
5(*)	11,86	-	0,2	1,33

(*) El experimento solo presentaba una fase orgánica.

Se observa que la fase orgánica pesada y la fase orgánica proveniente de la pirólisis catalítica son las que presentan un mayor porcentaje de compuestos solubles en esta fracción.

Además, en la pirólisis con atmósfera de nitrógeno (experimentos 1 y 3) se obtienen unos rendimientos de extracción ligeramente superiores que en los realizados con atmósfera de recirculación y que en los de la pirólisis catalítica, que presentan resultados similares.

3.2.4 Balance de la cuantificación total de las fases

En el apartado IV-3 de los anexos se encuentran los resultados de la cuantificación total de las fases, en los que se incluyen los resultados comentados hasta ahora junto con los correspondientes a contenido en agua de la muestra, el porcentaje de compuestos insolubles en todos los disolventes y el porcentaje total de muestra cuantificada.

En cuanto al porcentaje total de muestra que se ha cuantificado con este método se obtienen valores de entre 72-81% para las fases acuosas, 58-78% para las orgánicas pesadas y 67-78% para las orgánicas ligeras.

Asimismo, comentar que para las fracciones de heptano se ha identificado por cromatografía entre 70-89% del área del cromatograma, mientras que en el caso de las fracciones de diclorometano este valor está ente 60-85%.

Como ya se ha comentado, en este método se determinan, además de las fracciones de heptano, de diclorometano y de la fracción ácida neutralizada, el contenido en agua de la muestra y la fracción de insolubles en todos los disolventes. Para poder comparar los resultados obtenidos en relación con el agua y la fracción insoluble, se han calculado los rendimientos a líquido y los porcentajes máscicos de cada una de las fracciones determinadas sobre el lodo alimentado, que se presentan en la tabla 12 y en el gráfico de la figura 15. También se incluye el porcentaje máscico de la muestra que ha sido caracterizada con este método.

Tabla 12. Rendimiento a líquido y porcentajes máxicos de las fracciones determinadas sobre lodo.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Rendimiento (% masa)	37,2	41,1	39,5	42,4	32,2
Heptano (% masa)	2,40	3,87	3,17	3,78	3,49
Diclorometano (% masa)	2,56	3,91	2,58	2,47	1,81
Ácida neutralizada (% masa)	2,10	1,85	2,42	1,68	1,33
Insolubles (% masa)	0,77	1,46	1,30	0,96	0,13
Agua (% masa)	18,7	20,1	20,9	20,1	16,2
Fracción no caracterizada (% masa)	10,7	9,95	9,13	13,4	9,30
Muestra caracterizada (% masa)	71,2	75,8	76,9	68,4	71,2

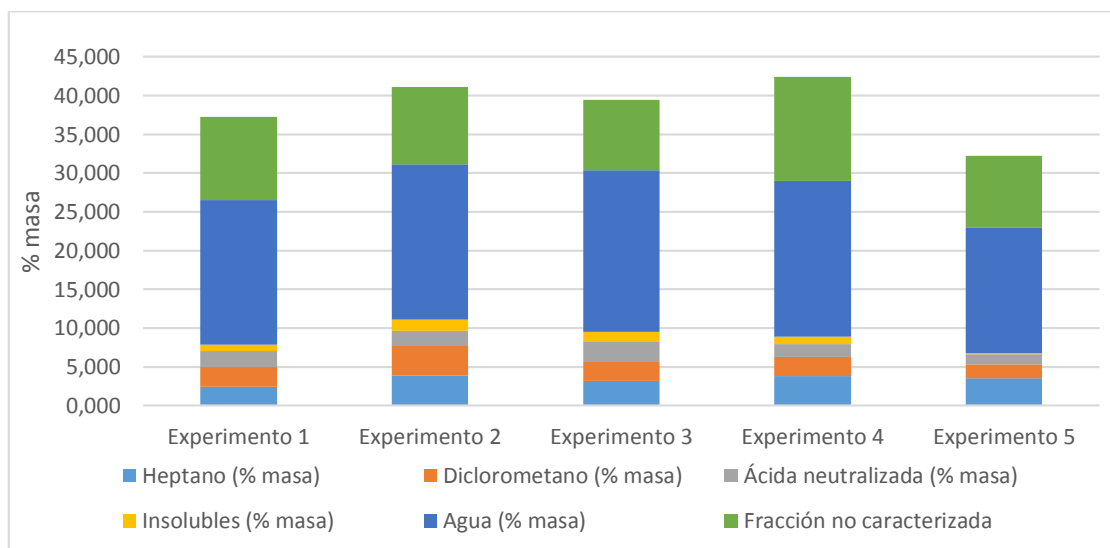


Figura 15. Gráfico de los porcentajes máxicos de las fracciones determinadas sobre lodo.

Como puede observarse, el agua es el compuesto mayoritario en todas las muestras, alcanzando valores de contenido en el líquido de alrededor del 50%. Si se comparan los rendimientos a agua, es significativamente menor el que se obtiene en el experimento catalítico, por lo que parece que estas condiciones de operación hacen disminuir el rendimiento a agua. Los insolubles, en todos los casos, representan menos de 1,5% sobre el lodo, llegándose a un valor mínimo de 0,13% en el experimento catalítico. Los compuestos insolubles se corresponderán normalmente con compuestos pesados y/o poliméricos. El bajo rendimiento a compuestos insolubles en el experimento de pirólisis catalítica indica que en este líquido hay

una menor proporción de dichos compuestos, probablemente debido al favorecimiento de su craqueo por la presencia del catalizador.

Respecto al porcentaje másico de muestra caracterizada por este método, puede verse que los valores obtenidos se encuentran entre el 68% y el 77% de la muestra (ver tabla 12), pudiéndose considerar elevados dada la dificultad en la caracterización de estas muestras [12].

3.3 Compuestos de valor añadido

Uno de los objetivos de este trabajo era el estudio de la presencia de compuestos de valor añadido en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR a partir de la aplicación del método de separación, identificación y cuantificación desarrollado.

Como ya se ha comentado, se ha conseguido identificar y cuantificar por cromatografía los compuestos que aparecen en las fracciones solubles en heptano y en diclorometano, y por tanto es en estas fracciones en las que se podrá estudiar la presencia de compuestos de valor añadido.

Para estudiar la influencia de las diferentes condiciones de operación en la obtención de estos compuestos, a partir del rendimiento a las fases orgánicas del líquido obtenidas en cada experimento se ha calculado el rendimiento a cada una de las diferentes clases de compuestos identificados como productos de valor añadido, y que se presentan a continuación en las tablas 13 y 14.

Tabla 13. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en heptano sobre lodo alimentado.

Experimento	Aromáticos (% en masa)	Esteroles (% en masa)	Indol (% en masa)	Cianuro de bencilo (% en masa)	Parafinas y olefinas (% en masa)
1	0,24	0,05	0,03	0,03	1,12
2	0,29	0,06	0,04	0,05	1,82
3	0,34	0,06	0,08	0,07	1,74
4	0,30	0,11	0,04	0,04	1,59
5	0,35	0,05	0,06	0,05	1,41

Tabla 14. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en diclorometano sobre lodo alimentado.

Experimento	Fenólicos (% en masa)	Ácidos grasos (% en masa)
1	0,32	0,33
2	0,36	0,46
3	0,26	0,19
4	0,27	0,31
5	0,29	0,05

Respecto a las fracciones de heptano, se han identificado cinco compuestos o clases de compuestos de valor añadido: compuestos aromáticos, esteroides, indol, cianuro de bencilo y parafinas y olefinas.

Entre los compuestos aromáticos que se han identificado en las fracciones de heptano se encuentran compuestos como tolueno, etilbenceno, para-xileno, meta-xileno y naftaleno, todos ellos ampliamente empleados en la industria de la Química orgánica de gran volumen de producción [32]. Además, se han encontrado compuestos derivados del benceno, como 1-etil-4-metil-benceno o 1,2,3-trimetil-benceno, entre otros. Los resultados obtenidos para los experimentos 3, atmósfera de nitrógeno, y 5, pirólisis catalítica, son muy similares, mientras que en el caso de la pirólisis en atmósfera de recirculación el rendimiento a este tipo de compuestos se ve reducido.

Por otro lado, también se encuentran presentes en esta fracción compuestos utilizados en la industria farmacéutica como son el indol, el cianuro de bencilo o los esteroides, como por ejemplo el 5- α -cholest-3-ene, [31]. Según los resultados que se han obtenido los esteroides ven aumentada en gran medida su producción en los líquidos de pirólisis al trabajar en las condiciones del experimento 4 (atmósfera de recirculación y diámetro de partícula grande), y obteniéndose en pirólisis catalítica los resultados más bajos. Por otro lado, en el caso del indol y del cianuro de bencilo se obtienen los mayores rendimientos trabajando en atmósfera de nitrógeno, y los menores para atmósfera de recirculación.

Por último, dado el alto contenido de estas fracciones en parafinas y olefinas resulta interesante comentar que esta clase de compuestos ven disminuida su producción al llevar a cabo una pirólisis catalítica, en comparación con los experimentos no catalíticos, y obteniéndose el mayor resultado para las condiciones del experimento 2.

En cuanto a los compuestos de valor añadido identificados en las fracciones de diclorometano se pueden diferenciar los compuestos fenólicos y los ácidos grasos, ambos componentes mayoritarios de estas fracciones.

El fenol es ampliamente utilizado en la industria Química orgánica de gran volumen de producción para la producción de bisfenol A, resinas fenólicas, caprolactam y alquilfenoles [32]. En las fracciones de diclorometano se ha identificado una variedad de fenólicos, entre los que se puede encontrar fenol, metil-fenol, etil-fenol o catecol. Puede verse en los resultados presentados que en las condiciones del experimento 2 se obtiene una mayor cantidad de esta clase de compuestos, pero es importante recalcar que aunque en la pirólisis catalítica se disminuya su producción, la fracción obtenida es más pura debido a la drástica reducción de la presencia de ácidos grasos.

Por otro lado, otros compuestos de valor añadido que se consiguen separar son los ácidos grasos, cuyo precio en el mercado puede rondar los 96.000-124.000 €/ton [35]. La presencia de estos compuestos en el líquido de pirólisis se ve aumentada al trabajar en una atmósfera con nitrógeno, mientras que en el caso de la pirólisis catalítica los ácidos grasos casi desaparecen del líquido.

4 Conclusiones y trabajo futuro

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha desarrollado un método analítico para la separación, identificación y cuantificación de los posibles compuestos de valor añadido presentes en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR, con el objetivo de mejorar los métodos de determinación de la composición de estos líquidos y evaluar la posibilidad de extraer esta clase de compuestos de él.

El método experimental desarrollado puede ser utilizado para caracterizar las muestras procedentes de las distintas fases que componen el líquido de pirólisis. Dicho método de extracción permite la separación en diferentes fracciones de la muestra: una de heptano, dos de diclorometano (procedente de la extracción doble y de la extracción de KOH) y una ácida neutralizada; presentando también compuestos insolubles en todos los disolventes. En cada una de estas fracciones se consiguen separar diferentes clases de compuestos. La fracción de heptano está compuesta principalmente de parafinas, olefinas y compuestos aromáticos, además de algunos nitrilos y esteroides. En las fracciones de diclorometano se consiguen separar compuestos fenólicos y ácidos grasos. La fracción ácida neutralizada no se ha conseguido caracterizar por cromatografía, pero teniendo en cuenta la información presente en la literatura se espera que esté compuesta principalmente por compuestos nitrogenados.

En la identificación y cuantificación de compuestos solubles tanto en heptano como en diclorometano se observó que al evaporarse el disolvente se producía una pérdida de compuestos, pero al realizarse la cuantificación no se observaba la diferencia que se esperaba entre los valores obtenidos por pesada y por cromatografía, debiéndose este hecho probablemente a la presencia en dichas fracciones de compuestos pesados no eluibles por cromatografía de gases.

Respecto a la composición de cada fase, se ha observado que, tal y como se había encontrado en la literatura, la fase orgánica ligera está compuesta principalmente por hidrocarburos, compuestos aromáticos y esteroides; la fase orgánica pesada, por compuestos fenólicos, ácidos grasos y compuestos nitrogenados; y la fase acuosa, por agua, además de por alguno de los compuestos presentes en otras fases.

Por otro lado, con este método se han conseguido cuantificar entre el 72 y el 81% para las fases acuosas, entre el 58 y el 78% para las orgánicas pesadas y entre el 67 y el 78% para las orgánicas ligeras

Por último, se han identificado varias clases de compuestos de valor añadido, como son aromáticos, esteroides, indol, cianuro de bencilo, parafinas y olefinas en las fracciones de heptano, y ácidos grasos y compuestos fenólicos en las fracciones de diclorometano.

Teniendo en cuenta los resultados y conclusiones obtenidas en este Trabajo Fin de Grado se puede plantear como trabajo futuro la mejora de la caracterización de las fracciones ácidas neutralizadas, así como la determinación de la concentración de amoníaco en dichas fracciones. Además, para completar la caracterización de los compuestos que no se han podido observar por cromatografía de gases será necesaria la aplicación de otras técnicas analíticas, como cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para los compuestos no volátiles, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar los principales grupos funcionales, o cromatografía de permeación en gel (GPC) para estudiar la distribución de pesos moleculares. Por último, sería interesante proponer y diseñar un proceso de separación de dichos compuestos de valor añadido que pueda ser llevado a cabo a mayor escala.

5 Nomenclatura

EDAR: Estaciones depuradoras de aguas residuales

EI: Estándar interno

GC: Cromatografía de gases

GC-FID: Cromatografía de gases con detector de ionización de llama

GC-MS: Cromatografía de gases con detector de espectrometría de masa

GPT: Grupo de Procesos Termoquímicos

IR: Índice de retención

MeOH: Metanol

SPE: Extracción en fase sólida

THF: Tetrahidrofurano

6 Bibliografía

1. CEE. *Directiva del consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.*(1991).
2. Fonts, I., *Estudio Experimental de la Pirólisis en Lecho Fluidizado de Lodos de EDAR. Obtención y Propiedades del Producto Líquido. Tesis doctoral* 2010.
3. Fonts, I., et al., *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2781-2805.
4. Rubio, I., *Estudio preliminar de la combinación de diferentes tratamientos para la mejora de las propiedades del líquido de pirólisis de lodos de EDAR. Proyecto Fin de Carrera* 2014.
5. *Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008-2015.*
6. Sebastián Nogués F., G.-G.D., Rezeau A. (coordinadores), *Energía de la biomasa. (vol I): Energías renovables.*2010.
7. Staš, M., et al., *Overview of Analytical Methods Used for Chemical Characterization of Pyrolysis Bio-oil.* Energy & Fuels, 2013. **28**(1): p. 385-402.
8. Fonts, I., E. Kuoppala, and A. Oasmaa, *Physicochemical Properties of Product Liquid from Pyrolysis of Sewage Sludge.* Energy & Fuels, 2009. **23**(8): p. 4121-4128.
9. Azuara, M., et al., *Catalytic post-treatment of the vapors from sewage sludge pyrolysis by means of γ -Al₂O₃: Effect on the liquid product properties.* Fuel Processing Technology, 2015. **130**(0): p. 252-262.
10. Venderbosch, R.H. and W. Prins, *Fast pyrolysis technology development.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2010. **4**(2): p. 178-208.
11. Fagernäs, L., *Chemical and physical characterisation of biomass-based pyrolysis oils. Literature review.*1995, Espoo: Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita-Medellanden-Research Notes 1706.
12. Mohan, D., C.U. Pittman, and P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review.* Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
13. Beaumont, O., *Flash pyrolysis products from beech wood.* . Wood Fiber Sci., 1985. **17**: p. 228-239.
14. Mourant, D., et al., *Anti-Fungal Properties of the Pyroligneous Liquors from the Pyrolysis of Softwood Bark.* Wood Fiber Sci., 2005. **37**(3): p. 542-548.

15. Piskorz, J. and D.S. Scott, *Waterloo fast pyrolysis process, Pyrolysis of Carex (Finland) peat, results of pilot plant pyrolysis test performed for the Technical Research Centre of Finland, Laboratory of Fuel Processing*. 1998.
16. Sipilä, K., et al., *Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils*. Biomass and Bioenergy, 1998. **14**(2): p. 103-113.
17. Chum, H., et al., *Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives*, in *Adhesives from Renewable Resources*, R.W. Hemingway, A.H. Conner, and S.J. Branham, Editors. 1989, American Chemical Society: Washington, DC. p. 135-151.
18. Oasmaa, A., E. Kuoppala, and Y. Solantausta, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid*. Energy & Fuels, 2003. **17**(2): p. 433-443.
19. Maggi, R. and B. Delmon, *Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass*. Fuel, 1994. **73**(5): p. 671-677.
20. Ba, T., et al., *Colloidal Properties of Bio-oils Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark. Characterization of Water-soluble and Water-insoluble Fractions*. Energy & Fuels, 2004. **18**(3): p. 704-712.
21. Murwanashyaka, J.N., H. Pakdel, and C. Roy, *Separation of syringol from vacuum pyrolysis oil*. Sep. Purif. Technol., 2001. **24**: p. 155-165.
22. Das, P. and A. Ganesh, *Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell—a near fuel*. Biomass and Bioenergy, 2003. **25**(1): p. 113-117.
23. Das, P., T. Sreelatha, and A. Ganesh, *Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties*. Biomass and Bioenergy, 2004. **27**(3): p. 265-275.
24. Amen Chen, C., H. Pakdel, and C. Roy, *Separation of phenols from Eucalyptus wood tar*. Biomass and Bioenergy, 1997. **13**(1-2): p. 25-37.
25. Qi, J., et al., *Extraction of Nitrogen Compounds from Catalytically Cracked Diesel Oil with a Volatile Carboxylic Acid Based on Reversible Chemical Complexation*. Energy & Fuels, 1998. **12**(4): p. 788-791.
26. Jin Kim, S. and Y. Jin Chun, *Separation of Nitrogen Heterocyclic Compounds from Model Coal Tar Fraction by Solvent Extraction*. Separation Science and Technology, 2005. **40**(10): p. 2095-2109.
27. Dorbon, M. and C. Bernasconi, *Nitrogen compounds in light cycle oils: identification and consequences of ageing*. Fuel, 1989. **68**(8): p. 1067-1074.
28. Mahinpey, N., et al., *Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor*. Energy & Fuels, 2009. **23**(5): p. 2736-2742.

29. Fonts, I., et al., *Gas Chromatography Study of Sewage Sludge Pyrolysis Liquids Obtained at Different Operational Conditions in a Fluidized Bed*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(12): p. 5907-5915.
30. Tsai, W.-T., et al., *Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis*. Bioresource Technology, 2009. **100**(9): p. 2650-2654.
31. *Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals*. European Commission, 2006.
32. *Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry*. European Commission, 2003.
33. Reilley, C.N. and F.W. McLafferty, *Advances in analytical chemistry and instrumentation*, ed. N.Y.J.W. Sons 1960-1966.
34. *Environmental & Agrochemical Applications. Water OASIS Sample Extraction Products*, 2002.
35. Bridgwater A.V., C.R., Smith P.W, *Identification and market analysis of most promising added-value products to be co-produced with the fuels*. 2010.
36. *Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas*.
37. *ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos*.
38. Shi, Q., et al., *Characterization of Heteroatoms in Residue Fluid Catalytic Cracking (RFCC) Diesel by Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. Energy & Fuels, 2009. **23**(12): p. 6062-6069.
39. *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea. Producción de Polímeros*. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino., 2009.

ANEXOS

ANEXO I. Antecedentes

I.1 Lodos de EDAR

Los lodos o fangos de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son los residuos semisólidos generados en los tratamientos físicos, químicos y biológicos de las aguas residuales, procedentes tanto de viviendas y comercios como de actividades industriales y de recogida que viertan sus aguas a un sistema de colectores públicos. La composición de estos lodos varía según la composición de las aguas residuales, los tratamientos de depuración de las aguas y los de los propios lodos [2, 4].

A su vez la composición de las aguas residuales urbanas depende de varios factores como el consumo de agua, la existencia de industrias que viertan al alcantarillado o el régimen alimentario de la población [2].

La Directiva 91/271/CEE de la Unión Europea regula la calidad del efluente vertido de las aguas residuales. Con el objetivo de cumplir los límites establecidos en la legislación, las depuradoras someten a las aguas residuales a una serie de tratamientos que pueden ser de naturaleza física, química o biológica [4].

El proceso de tratamiento de las aguas residuales en una EDAR suele constar de las siguientes etapas [4]:

- Pretratamiento: se eliminan sólidos gruesos, arena y grasas.
- Tratamiento primario o tratamiento físico-químico: se eliminan los sólidos en suspensión.
- Tratamiento secundario o tratamiento biológico: se elimina la materia orgánica biodegradable.
- Tratamiento terciario: se adecúa la calidad del agua para cumplir los límites establecidos en la legislación.

Estas etapas se pueden ver en el esquema general de una EDAR que se presenta en la figura I-1. En este esquema se observa que los lodos o fangos provienen de los decantadores primarios y secundarios, y a su vez se someten a un tratamiento antes de ser evacuados.

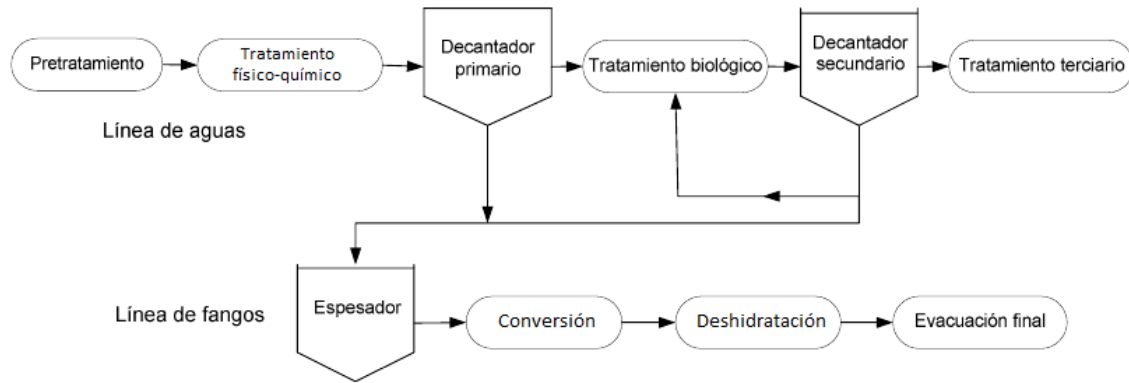


Figura I-1. Esquema general de una estación depuradora de aguas residuales.

Como ya se ha comentado, y se puede ver en la figura I-1, el fango también debe ser tratado en la planta. En primer lugar, para reducir su volumen y mejorar su manejabilidad, se le somete a una etapa de espesamiento o concentración, en la que se reduce su contenido en agua. En segundo lugar, se lleva a cabo una etapa de conversión, para reducir la materia orgánica y evitar la fermentación del lodo, es decir, para estabilizar el lodo. Se pueden encontrar diferentes procesos para realizar esta etapa, aunque los más destacados son la digestión aerobia (realizada en presencia de oxígeno) y la anaerobia (en ausencia de oxígeno). Por último, se encuentra la etapa de deshidratación, en la que se reduce el contenido en humedad del fango y se mejora su manipulación. Se puede realizar mediante distintos procedimientos, como la centrifugación o los filtros prensa. Adicionalmente, y sobre todo en las depuradoras de gran tamaño, los lodos suelen ser sometidos a un tratamiento de secado térmico que permite reducir su humedad hasta valores menores del 10% en masa [4].

Los lodos tienen un alto contenido en humedad, y están compuestos por microorganismos formados durante el tratamiento biológico, materia inorgánica acumulada y materia orgánica que no ha sido digerida. Además, pueden presentar metales pesados, agentes patógenos y contaminantes orgánicos [2].

La composición de estos lodos depende, como ya se ha visto, de muchos factores. Por ejemplo dependiendo del origen, del proceso de tratamiento de las aguas residuales, y del tratamiento de estabilización y acondicionamiento de los lodos, puede variar la descomposición de la materia orgánica, la presencia de ciertos compuestos, como pueden ser materiales inorgánicos derivados de polímeros sintéticos, y la proporción relativa de los constituyentes del lodo. Por lo tanto, incluso cuando se utilizan los mismos tratamientos, la composición de las muestras de lodos de EDAR puede variar significativamente [3].

Desde la aplicación de la Directiva 91/271/CEE [1], traspuesta a la legislación española en el Real Decreto Ley 11/1995 [36], la producción de lodos de EDAR ha aumentado considerablemente en España, y en Europa, Estos lodos son un residuo, identificado según la Lista Europea de Residuos (LER) con el código 190805 [37], que debe ser gestionado correctamente sin causar contaminación en el entorno, siguiendo el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015) [5], y, en el caso de Aragón, el Plan de Gestión Integral de Residuos de Aragón (2009-2015).

En primer lugar se debe minimizar la producción de lodos y reducir su peligrosidad, mediante la aplicación de mejoras al proceso en las EDAR. Los lodos se destinarán a un tipo de aplicación o a otro según sus características, que a su vez dependerán de los tratamientos a los que hayan sido sometidos dichos lodos [5].

Si los lodos obtenidos en el tratamiento cumplen los límites establecidos en el RD 1310/1990 y la Orden AAA/1072/2013 se pueden utilizar para su valorización en suelos agrícolas que, de acuerdo al PNIR, para 2015 debe suponer al menos un 67% del total de fangos. Por otro lado, si los fangos no cumplen con estas limitaciones se pueden gestionar mediante incineración, otros tipos de valorización o depósito en vertedero. A la incineración sin recuperación de energía se podrá destinar como máximo para el año 2015 el 3%, gestionándose de manera correcta el 100% de las cenizas generadas, y en vertedero se podrá depositar hasta un 12% de los lodos. Respecto a otros tipos de valorización en el PNIR se establece que se deberá destinar a este fin al menos el 18% de los lodos. Esta valorización puede ser de dos tipos: uso para la reconstrucción de espacios o aprovechamiento energético, encontrándose dentro de esta última opción procesos como la pirólisis, la gasificación, la oxidación húmeda y la combustión [5].

En este proyecto se trabajará con líquido obtenido en la pirólisis de lodos de EDAR, por lo que este proceso se explicará en el siguiente apartado.

I.2 Pirólisis

Los lodos de EDAR pueden someterse a distintos procesos termoquímicos para su aprovechamiento energético, como la pirólisis, la gasificación o la combustión. La pirólisis es un proceso fundamental dado que además es una de las etapas que atraviesa la biomasa tanto en la gasificación como en la combustión [6].

I.2.1 Definición de pirólisis

La pirólisis puede definirse como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o de cualquier otro agente gasificante. Se produce a través de una compleja serie de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor [6].

Se obtiene como productos un gas, un sólido carbonoso o *char* y un líquido de pirólisis. La distribución de los productos en estos tres grupos principales depende del material de partida y de las condiciones del proceso, principalmente de la temperatura y del tiempo de residencia, y se caracterizan por lo siguiente [6, 7]:

- Gas de pirólisis: este producto está compuesto principalmente por gases no condensables, como H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 o C_2H_6 . Se trata de un gas combustible que puede emplearse in situ para aportar calor al proceso, siempre que su poder calorífico sea de al menos $1.000 \text{ kcal/m}^3\text{N}$. Aunque en el caso de la pirólisis realizada en reactores de lecho fluidizado esta condición normalmente no se cumple debido a la alta proporción de agente fluidizante (N_2) en el gas.
- Producto sólido o *char*: es un sólido carbonoso que puede ser empleado como combustible, para la producción de carbón vegetal y carbón activo, y como reductor en la industria metalúrgica.
- Líquido de pirólisis o *bio-oil*: está formado por agua y por compuestos orgánicos muy diversos. Además, el producto líquido tiene un mayor contenido energético en comparación con la materia prima, razón por la cual puede utilizarse directamente como combustible en turbinas, motores y calderas o pueda destinarse a un uso como combustible para aplicaciones de transporte, previo tratamiento de mejora para reducir su contenido en oxígeno. En el caso de los líquidos provenientes de lodos de EDAR, también contienen nitrógeno y azufre, que deberían ser eliminados, al igual que el oxígeno, para su aplicación como combustible. Por último, dado el amplio espectro de compuestos que contiene, el líquido de pirólisis puede ser utilizado como materia prima para la obtención de productos químicos de interés como, resinas, adhesivos, fertilizantes o aislantes, entre otros [10].

I.2.2 Tipos de pirólisis

Según las condiciones de operación del proceso, se tienen distintas distribuciones y composiciones de los productos. Estos parámetros son la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia del sólido, el tiempo de residencia de los vapores y la presión, y en función de ellos existen distintos tipos de pirólisis. Por ejemplo, la producción de

bio-oil se ve favorecida a altas velocidades de calentamiento y tiempos cortos de residencia del gas y del sólido [2, 6].

Los principales tipos de procesos de pirólisis son: la carbonización o pirólisis lenta, la pirólisis convencional, la pirólisis rápida para la obtención de líquido y la pirólisis rápida para la obtención de gas. En la tabla I-1 se resumen las principales condiciones de operación y los productos obtenidos para estos procesos [2, 6].

Tabla I-1. Condiciones de operación de los distintos tipos de pirólisis.

Pirólisis	Tiempo de residencia (sólido)	Temperatura máxima (°C)	Velocidad de calentamiento	Producto principal
Carbonización	Horas-días	400	Muy baja	Sólido
Convencional	5-30 min	600	Baja	Gas, líquido y sólido
Rápida (líquido)	<2 s	500	Alta	Líquido
Rápida (gas)	<2 s	>650	Alta	Gas

En este trabajo, se van a caracterizar muestras de líquido provenientes de pirólisis rápida y por ello, a continuación, se va a explicar este proceso en mayor profundidad.

I.2.3 Pirólisis rápida para la producción de líquido

La pirólisis rápida es un proceso llevado a cabo a temperaturas moderadas (en torno a 500°C), en ausencia de oxígeno, con una alta velocidad de calentamiento de la muestra, y con unos tiempos de residencia bajos para el sólido y el gas [6].

En este proceso, la biomasa, al someterse a un rápido calentamiento, se descompone para generar un sólido carbonoso y vapores condensables y no condensables. Estos vapores se someten a un enfriamiento rápido, para evitar el craqueo de los compuestos orgánicos que formarán parte del líquido y para favorecer la producción de líquido frente a la de gas [6].

I.2.4 Propiedades fisicoquímicas y composición química del líquido de pirólisis

Las propiedades fisicoquímicas de los líquidos de pirólisis dependen de la materia prima, de las condiciones de operación y del sistema de condensación del líquido [6].

Este líquido es heterogéneo, de color oscuro, presenta un olor desagradable y un pH ligeramente básico. Algunos líquidos de pirólisis se separan en dos fases: una fase orgánica y otra acuosa; o en tres fases: una fase acuosa, una fase orgánica ligera y otra fase orgánica pesada. La separación del líquido en las distintas fases se debe a las distintas polaridades y densidades de los compuestos y al contenido en agua. Para que se produzca esta separación de fases el líquido de pirólisis tiene que tener un contenido en agua mayor del 30%, que puede

deberse tanto a que provenga de una biomasa con un alto contenido en agua, como a la generación de agua en la reacción. Por otro lado también puede darse lugar a una separación de fases si la biomasa de partida tiene un alto contenido en extractivos, es decir, en compuestos apolares [2, 4]. Estas distintas fases de las que se compone el líquido tienen diferentes propiedades, como se va a ver a continuación.

En el caso de la pirólisis no catalítica se obtienen tres fases siendo la fase superior, la fase orgánica ligera; la intermedia, la orgánica pesada y la inferior, la acuosa. Esta última es la más abundante en el líquido, llegando a suponer el 50% en volumen de la muestra, y siendo la fase orgánica ligera la de menor proporción [2].

La fase orgánica ligera es fluida, no contiene agua, es rica en hidrocarburos, triglicéridos y esteroides, y tiene un alto poder calorífico, pero sus contenidos en nitrógeno (2,4%) y azufre (0,2%), a pesar de ser los más bajos de las tres fases, son demasiado altos para su aplicación como combustible. Por otro lado, la fase orgánica pesada es viscosa, rica en ácidos grasos, triglicéridos, fenoles, compuestos nitrogenados y aminoazúcares, y tiene un contenido en agua bajo, de un 12,4%, y unos contenidos en nitrógeno (8,8%) y azufre (1%) elevados. Por último, la fase acuosa tiene un alto contenido en agua (34,4%), un poder calorífico bajo, y, al igual que las otras fases, unos altos contenidos en nitrógeno (7%) y azufre (0,8%). Además es rica en aminoazúcares, ácidos, fenoles, compuestos nitrogenados y levoglucosan [2, 8].

Del mismo modo si se lleva a cabo un proceso de pirólisis catalítica de lodo, se obtienen solamente dos fases, una orgánica y otra acuosa. Esta fase orgánica tiene una densidad, un contenido en agua y una viscosidad menores que la fase orgánica pesada, y un poder calorífico superior similar al de la fase orgánica ligera. Además disminuye su contenido en oxígeno, tanto alifático como aromático, y en esteroides, pero aumenta su contenido en nitrógeno y en hidrocarburos aromáticos policíclicos con respecto a los valores de la fase orgánica ligera. Por otro lado, la densidad, el contenido en agua o el pH de la fase acuosa no varían significativamente con el uso de catalizador, mientras que el contenido en nitrógeno amoniacal sí que se ve incrementado [9].

La alta presencia de ácidos grasos en los líquidos de pirólisis de EDAR promueve la separación de fases en el líquido debido a su diferente polaridad en comparación con los hidrocarburos alifáticos, y también podría ser responsable de la alta viscosidad y el alto contenido en oxígeno. Además, los compuestos que contienen oxígeno tienen una menor densidad de energía y algunos de ellos se han identificado como la causa del envejecimiento del líquido. Por tanto, una reducción en el contenido en oxígeno, como la que se consigue con el

tratamiento catalítico, mejora las propiedades combustibles de los líquidos de pirólisis de EDAR, además una reducción del contenido en nitrógeno y azufre implicaría unas generaciones menores de NO_x y SO_2 [9].

Como ya se ha visto, los contenidos en nitrógeno y azufre del líquido, de todas sus fases, son excesivos para su utilización como combustible o como co-alimentación a una refinería. En un trabajo previo se estudió la reducción del contenido en nitrógeno del líquido mediante su lavado con diferentes ácidos. En este trabajo se consiguió una importante reducción en el contenido en nitrógeno, pero se perdía una cantidad significativa de orgánicos. Además, no se disponía de un método capaz de analizar los compuestos nitrogenados presentes en la fracción ácida una vez que se había llevado a cabo la extracción. [4]

Con el objetivo de reducir la cantidad de orgánicos perdida, además de poder analizar los compuestos extraídos en el ácido, y también de poder evaluar si se separa alguna otra fracción de interés, como pudiera ser una fracción fenólica, se ha decidido poner a punto el método desarrollado en este trabajo.

1.2.5 Aplicaciones del líquido de pirólisis

Aunque la mayoría de la bibliografía encontrada acerca de las aplicaciones de los líquidos de pirólisis se centra en los obtenidos a partir de biomasa lignocelulósicas, a continuación se van a explicar las aplicaciones más prometedoras de este producto de la pirólisis, ya que muchas de ellas pueden ser extrapolables al líquido de pirólisis obtenido de los lodos de EDAR.

Últimamente el interés en el uso de combustibles derivados de la biomasa ha aumentado, debido tanto a la escasez de combustibles fósiles como a las ventajas medioambientales derivadas de su uso [2].

El líquido de pirólisis, o, como se denomina habitualmente, *bio-oil*, ha sido utilizado para la producción de energía en sustitución de carbón o de gas natural. Además se está estudiando su utilización como sustituto de fueloil pesado en calefacciones de distritos. Aunque en general la producción de electricidad es más interesante que la producción de calor, debido a que el valor añadido de la electricidad es más alto, y a su facilidad de distribución y comercialización [2, 10].

Otra aplicación importante debido a la creciente demanda de biocombustibles, es la utilización del *bio-oil* como materia prima para la producción de combustibles para el transporte [10].

Debido a la presencia significativa de agua y, como ya se ha comentado, a su alto contenido en oxígeno, el poder calorífico del líquido de pirólisis es mucho más bajo que el de los combustibles fósiles. Además su contenido en nitrógeno y azufre impide su utilización directa como combustible para aplicaciones de transporte [2, 4].

Por otro lado, a pesar de que los motores diésel de baja y media velocidad pueden operar con combustibles de peor calidad, en diversos estudios se ha observado la necesidad de añadir algún aditivo para que se produjese la ignición y se tuviera una combustión estable [2].

Puesto que se han identificado una gran cantidad de compuestos en los líquidos de pirólisis, una aplicación muy prometedora, que se está estudiando actualmente, es la obtención de productos de valor añadido. Algunos de los compuestos presentes en el líquido y que pueden resultar interesantes desde un punto de vista industrial son: fenoles, ácidos, azúcares, alcoholes, cetonas, aldehídos y furanos [10].

Entre las principales aplicaciones de estos productos de valor añadido se pueden encontrar su utilización como resinas, fertilizantes, adhesivos o aislantes [2, 10].

Además, a partir de los fenoles y los ácidos carboxílicos presentes en el bio-oil se han desarrollado productos para la eliminación de dióxido de azufre durante la combustión de combustibles fósiles o para su utilización como catalizador durante la combustión de carbón [2, 10].

Por otro lado, también se podrían llegar a obtener productos químicos específicos, para lo cual habría que mejorar los métodos de separación de los mismos de la matriz del líquido de pirólisis [2].

1.3 Desarrollo del método de extracción

Una de las aplicaciones de los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR es su empleo como combustible, pero, como se acaba de comentar, sus altas concentraciones de compuestos nitrogenados y oxigenados son unas de sus mayores desventajas para dicho uso. Por ello, otra aplicación para estos líquidos es la obtención de productos químicos de interés, para lo cual es necesario conocer en un alto grado de profundidad su composición.

Dado el gran número de compuestos orgánicos de diferentes características presentes en las distintas fases del líquido de pirólisis, se necesita disponer de un método que pueda analizar la gran mayoría de ellos. Por ello, se plantea separar los diferentes compuestos que lo forman en varias fracciones, de acuerdo a su afinidad química, para facilitar, de este modo, el

posterior análisis de los compuestos presentes. A la vez se desea diseñar un método que sea versátil y que pueda ser utilizado tanto para analizar la apolar fase orgánica, como la fase acuosa.

Por otro lado, la aplicación previa de una técnica de extracción puede, incluso, separar alguna fracción que ya pueda tener una aplicación directa con los compuestos que queden solubles en ella, como podría ser la fracción de compuestos solubles en heptano, si bien en este caso el proceso de separación debería escalarse a nivel industrial.

En la bibliografía se pueden encontrar diferentes métodos y procedimientos de separación y caracterización de líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica o de fracciones derivadas del diésel, que pueden servir de partida para realizar el diseño del método que se pretende desarrollar en este trabajo.

La principal diferencia que afectará al diseño del procedimiento de extracción de los líquidos de pirólisis de lodo es que éstos tienen un carácter marcadamente básico, mientras que los de biomasa lignocelulósica son ácidos [9].

1.3.1 Métodos de extracción con disolventes

Este método consiste en la separación de los compuestos deseados mediante la adición del disolvente adecuado. De esta manera, se pueden encontrar diferentes procedimientos para la extracción de diferentes clases de compuestos.

La mayoría de los métodos de fraccionamiento de *bio-oil* mediante extracción con disolventes desarrollados en la década de los 90 se basaban en su separación en fracciones ácidas, básicas y neutras utilizando disolventes orgánicos e inorgánicos [11].

Por otra parte, en muchos estudios se ha separado la fracción soluble en agua de las muestras. Añadir más agua hasta un 60% en peso provoca una separación de fases, de esta manera se pueden dividir los líquidos de pirólisis en una fracción soluble en agua y otra insoluble [11].

A continuación se resumen algunos de los métodos encontrados en la bibliografía que utilizan tanto disolventes orgánicos e inorgánicos como separación de fracciones solubles en agua en muestras de líquido de pirólisis de biomasa lignocelulósicas. En algunos casos, además de extracciones con disolventes, se utilizan otros métodos como la adsorción, pero al ser la extracción con disolventes el más importante se han incluido en este apartado.

Shriner y cols. [12] estudiaron un procedimiento para extraer del líquido de pirólisis diferentes compuestos. En primer lugar lavaron con agua la muestra, para extraer la fracción

soluble en agua. En segundo lugar, realizaron una extracción con éter y con ácido clorhídrico. En la fracción ácida se obtuvieron los compuestos básicos y anfóteros. La fase de éter se volvió a extraer con hidróxido de sodio, teniéndose una fase de éter con los compuestos neutros, y otra acuosa de la cual, tras una última extracción con éter, se obtuvieron por un lado fenoles y ácidos débiles, y ,por otro, ácidos fuertes.

Maggi y Delmon [11, 19] utilizaron líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica en un procedimiento en el que en primer lugar se evaporan las muestras, para eliminar el agua y los compuestos más volátiles. Luego se diluye en tetrahidrofurano (THF), se filtran los compuestos insolubles y se evapora el disolvente, repitiendo el proceso con CH_2Cl_2 . Una vez evaporado el CH_2Cl_2 se redisuelve en el mismo disolvente y se lava con NaOH, agua, HCl y, por último otra vez más con agua. La fracción soluble en CH_2Cl_2 obtenida se deja evaporar, se diluye en ciclohexano y se lava con una mezcla de metanol (MeOH) y agua. De esta manera, se obtienen cuatro fracciones: fenoles y compuestos ácidos, bases, compuestos neutros polares e hidrocarburos, y compuestos neutros no polares.

Beaumont [11, 13] aplicó dos etapas de extracción con dietil éter, neutralizando el líquido de pirólisis con NaOH antes de la primera etapa y acidificando con HCl antes de la segunda. De esta manera obtuvo tres fracciones: una con los compuestos neutros, otra con los ácidos y una última con los orgánicos

Mourant y cols. [12, 14] estudiaron la separación de compuestos orgánicos de una muestra de líquido de pirólisis. La primera etapa consiste en una extracción con dietil éter, donde la fase insoluble se extrae posteriormente con acetato de etilo, y la fase soluble se extrae con NaOH, con HCl y con acetato de etilo. De esta manera se obtienen compuestos fenólicos y compuestos neutros.

Ba y cols. [12, 20] estudiaron el fraccionamiento del líquido de pirólisis obtenido de madera de coníferas, haciendo pasar la muestra por una columna de vidrio rellena con una malla de gel de sílice y añadiendo cinco disolventes distintos, obteniéndose, de esta manera, cinco fracciones. Tanto los disolventes utilizados, como los compuestos extraídos con cada uno de ellos, se pueden ver en la tabla I-2.

Tabla I-2. Disolventes utilizados en el fraccionamiento de líquido de pirólisis de madera blanda.

Disolvente	Índice de polaridad	Fracción extraída
Pentano	0.00	Compuestos no polares a poco polares (hidrocarburos y olefinas)
Benceno	3.0	Compuestos poco o moderadamente polares (fenoles y compuestos oxigenados)
Diclorometano	3.4	Compuestos poco a moderadamente polares (fenoles y compuestos oxigenados)
Acetato de etilo	4.3	Compuestos polares (cetonas y aldehídos)
Metanol	6.6	Compuestos fuertemente polares (azúcares y ácidos)

Murwanashyaka y cols. [12, 21] separaron y purificaron siringol del líquido de pirólisis procedente de madera de abedul. Para ello desarrollaron un método de fraccionamiento, en el que en primer lugar se extrae la muestra tres veces con pentano. En la fracción soluble en pentano se obtiene un 3,2% del siringol total conseguido en el proceso, mientras que la fracción insoluble en pentano se disuelve en tolueno y se extrae tres veces con agua. De esta manera, en la fase de tolueno se separa el 92,3% del siringol, mientras que en la fase acuosa, tras otras tres extracciones con acetato de etilo, se extrae el 4,5% restante del siringol total.

Piskorz y Scott [11, 15] separaron líquido de pirólisis en dos fracciones: una soluble en una mezcla de THF y MeOH y otra soluble en agua. La fracción insoluble en agua se extrajo una vez con hexano, y la fracción insoluble en este disolvente se extrajo con tolueno. La fracción soluble en tolueno contenía furanos, fenoles y compuestos aromáticos de bajo peso molecular, mientras que la fracción soluble en hexano presentaba compuestos carbonilos u olefínicos de cadena larga.

Por otro lado, se pueden encontrar métodos en los que distintas fracciones pueden estar extraídas con mezclas de los mismos disolventes pero con diferentes concentraciones. Este es el caso de un estudio realizado por Das y cols. [12, 22, 23] con líquido de pirólisis de cáscara de anacardo, en el que la fracción orgánica obtenida en la pirólisis se extrae 3 veces con hexano y acetato de etilo y otras dos veces con cloroformo y MeOH, en distintas proporciones.

Sipila y cols. [12, 16] desarrollaron un método de fraccionamiento para líquidos de pirólisis rápida, en el que primero se extrae con agua, y después con dietil éter.

Chum y cols. [12, 17] estudiaron el fraccionamiento del líquido de pirólisis realizando una extracción en primer lugar con acetato de etilo, teniéndose una fase orgánica, formada por los compuestos solubles en acetato, y otra acuosa, formada por la mayor parte del agua producida en la pirólisis. La fase orgánica se lava con agua y se extrae con bicarbonato sódico,

obteniéndose, por un lado, una fracción orgánica que contiene los compuestos fenólicos y neutros, y, por otro lado, una fracción acuosa en la que se encuentran los ácidos orgánicos.

Oasamaa y cols. [12, 18] desarrollaron un método en el que primero se extrae la muestra con agua. La fracción insoluble en agua, se filtra y la fracción insoluble en agua se extrae con diclorometano. Mientras que la fracción acuosa se extrae de forma sucesiva con dietiléter y diclorometano, obteniéndose una fase soluble en éter y en CH_2Cl_2 , que contiene aldehídos, cetonas y monómeros de lignina, y otra insoluble, con azúcares, oligómeros e hidroxiaácidos. En este método se cuantifica el porcentaje de compuestos solubles en cada disolvente por pesada tras la evaporación de dichos disolventes y del agua, excepto la fracción soluble en dietiléter y diclorometano que se determina por diferencia a 100 de la suma del resto de fracciones y el contenido en agua inicial.

También se han encontrado procedimientos de extracción de ciertos compuestos en particular, como el desarrollado para fenoles por Amen-Chen y cols. [12, 24] para líquidos de pirólisis procedentes de madera de eucalipto. La muestra se disuelve en acetato de etilo, y se extrae cinco veces con NaOH. A continuación, las fases acuosas obtenidas se extraen cuatro veces con acetato de etilo, extrayéndose en la fracción de acetato los fenoles.

Dado que los líquidos de pirólisis provenientes de biomasa lignocelulósica no contienen compuestos nitrogenados, no se han encontrado métodos para la extracción de este tipo de compuestos. Sin embargo, los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR sí que contienen nitrógeno, que proviene principalmente de la fracción proteica que tiene su origen en los microorganismos utilizados en los tratamientos de depuración [3]. Por este motivo se ha buscado en la literatura métodos de extracción de compuestos nitrogenados, y se han encontrado varios para el caso de las fracciones del petróleo utilizadas para producir diésel, debido a la importancia que tiene conseguir bajos contenidos en nitrógeno en este producto de cara a su procesamiento en las unidades de hidrosulfuración de las refinerías.

Qi y cols. [25] estudiaron la extracción de compuestos nitrogenados básicos y no básicos de diésel procedente del craqueo catalítico, utilizando una disolución de un ácido carboxílico volátil, el ácido acético. Estos compuestos forman complejos con el ácido, que pueden ser descompuestos térmicamente, obteniendo por un lado compuestos nitrogenados como: quinolinas, piridinas, índoles o pirroles; y por otro lado el ácido volátil.

Kim y cols. [26] estudiaron la separación de compuestos nitrogenados heterocíclicos de una muestra de compuestos modelo de alquitrán de carbón, mediante una extracción con

diferentes disolventes. Se encontró que el mejor disolvente era una solución acuosa de formamida, extrayéndose quinolinas, isoquinolinas, indoles y quinaldinas.

Dorbon y cols. [27] desarrollaron un método de extracción de compuestos nitrogenados, básicos y no básicos, para la caracterización de la fracción de compuestos que se obtiene en el craqueo de la refinería y que se destina a la producción de diésel. Para la extracción de los compuestos básicos se adsorbe la muestra en sílica gel, los compuestos no básicos se eluyen en CH_2Cl_2 y los compuestos básicos en MeOH. A esta fracción de MeOH se le añade una disolución acuosa de NaOH y se extrae con tolueno los compuestos nitrogenados básicos como anilinas, alquilanilinas y metilanilinas. Por otro lado, para la extracción de los compuestos no básicos se adsorbe la muestra en alúmina y se extrae una fracción con CH_2Cl_2 y se vuelve a repetir el proceso para eliminar los compuestos no deseados. De esta manera se consiguen extraer compuestos nitrogenados no básicos como indoles, alquilindoles, carbazoles y alquilcarbazoles.

En un trabajo previo se utilizaron extracciones líquido-líquido para reducir el contenido en nitrógeno del líquido de pirólisis de lodo de EDAR [4]. Por una parte se extrajo con HCl obteniéndose una fase orgánica tratada y una fase ácida. Por otro lado, basándose en el procedimiento desarrollado por Qi y cols. [27] se utilizó también una extracción con ácido acético, tras la cual se obtuvieron también una fase orgánica tratada y una fase ácida. Esta fase ácida se destiló para recuperar el ácido acético por un lado, y los compuestos extraídos por otro lado. Con el ácido acético se consiguen recuperar los compuestos aromáticos con oxígeno y/o nitrógeno y los compuestos aromáticos heterocíclicos oxigenados y/o nitrogenados, además de una pequeña cantidad de compuestos con azufre. Mientras que con el ácido clorhídrico se extraen compuestos aromáticos heterocíclicos oxigenados y/o nitrogenados y compuestos alifáticos con oxígeno y nitrógeno. En ninguno de estos casos se consigue extraer los compuestos alifáticos nitrogenados, que a diferencia de los compuestos alifáticos anteriores solo contienen nitrógeno, y no oxígeno y nitrógeno, y en especial los no básicos como los nitrilos, además, a pesar de la gran reducción del contenido en nitrógeno de la fase orgánica, el rendimiento másico a la esta fracción es bajo [4].

1.3.2 Extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida o SPE (solid phase extraction) es una técnica de separación basada en la adsorción que utiliza partículas sólidas en cartuchos o discos para la separación y preconcentración de los analitos seleccionados y para la purificación de la muestra [7].

Mediante este procedimiento se puede tanto retener un analito presente en la muestra y eluirlo posteriormente con un disolvente apropiado, como captar impurezas y obtener una muestra limpia [7].

Esta técnica ha sido mucho menos empleada para la caracterización de líquidos de pirólisis que el fraccionamiento con disolventes. El método desarrollado por Mahinpey y cols. [7, 28] se utilizó la extracción en fase sólida para la limpieza de la muestra de líquido de pirólisis de paja de trigo. En primer lugar se acondicionaron los tubos que contenían el adsorbente con 6 ml de acetato de etilo y 6 ml de MeOH. A continuación se hizo pasar 0.1 ml de la muestra por el tubo, y se añadió 1 ml de MeOH obteniendo la fracción F_0 donde no se vieron compuestos de interés. Después se obtuvieron las fracciones F_1 y F_2 añadiendo para cada una de ellas 1 ml de MeOH al tubo. En estas dos fracciones estaban presentes los compuestos identificados como fenoles, guaiacol, catecol, eugenol, vanillin y quinonas, siendo la primera fracción la que los tenía en mayor proporción. Por último se añadió 1 ml de acetona, obteniéndose la fracción F_3 que no contenía niveles detectables de los compuestos identificados.

1.3.3 Caracterización por cromatografía de gases

La cromatografía de gases, especialmente con un detector de espectrometría de masas (GC-MS) o con un detector de ionización de llama (GC-FID), se ha utilizado mayoritariamente para el análisis de la composición química de los líquidos de pirólisis, ya que proporciona información acerca de la estructura química de los compuestos presentes en dichos líquidos [7].

La caracterización por cromatografía de gases de los líquidos de pirólisis se aplica en numerosas ocasiones a todo el líquido, mientras que en otros trabajos se fracciona el líquido mediante técnicas instrumentales como las ya explicadas, para posteriormente analizar cada fracción por separado y así mejorar los resultados de los análisis cromatográficos.

Por otro lado, para mejorar el comportamiento de compuestos de los líquidos de pirólisis con propiedades pobres de elución, en ocasiones, se realiza una reacción de derivatización de la muestra, previa al análisis cromatográfico. La derivatización consiste en transformar un analito para que sea detectable en un equipo de cromatografía de gases [7].

Los compuestos que contienen grupos funcionales polares con hidrógeno activo son modificados, debido a la tendencia de estos compuestos a formar enlaces de hidrógeno intermoleculares. Estos enlaces afectan a la volatilidad de los compuestos, a su estabilidad térmica y a su tendencia a interactuar con la columna cromatográfica [7].

Para llevar a cabo la derivatización se pueden utilizar diferentes tipos de reactivos, dependiendo de los grupos de compuestos que se quieren transformar [7].

La cromatografía de gases permite realizar el análisis tanto cualitativo, como cuantitativo, de los líquidos de pirólisis, si bien en la mayoría de los trabajos presentes en la literatura la cuantificación se realiza simplemente teniendo en cuenta el porcentaje de áreas [7]. Además, los escasos trabajos en los que se han llevado a cabo análisis cromatográficos cuantitativos se han aplicado a muestras de líquidos de pirólisis provenientes de biomasa lignocelulósicas. En algunos de los análisis cromatográficos de los líquidos de pirólisis de lodo que se encuentran en la literatura se han aplicado técnicas de fraccionamiento y de derivatización. Pero en ningún caso se han llevado a cabo determinaciones cuantitativas de los compuestos presentes en las muestras, sino que simplemente se han llevado a cabo análisis cualitativos o semicuantitativos, en los que se tenía en cuenta el porcentaje de áreas [8, 29, 30].

Si bien, algunos autores indican que la cromatografía de gases puede no ser una técnica suficiente para analizar el 100% de los compuestos presentes en el líquido de pirólisis de biomasa lignocelulósica, es necesario que se acompañe de otras técnicas instrumentales como, por ejemplo, la determinación de agua mediante el método Karl-Fisher o la cromatografía de líquidos de alta resolución. De acuerdo a Mohan y cols. [12] las fracciones típicas que se pueden encontrar en los líquidos de pirólisis que pueden ser caracterizadas por las diferentes técnicas son las que se muestran en la figura I-2. Como se ha comentado anteriormente, desde el mejor conocimiento de la autora de este trabajo, no existen estudios en los que se hayan cuantificado los compuestos de los líquidos de pirólisis de lodo que pueden ser determinados y cuantificados mediante cromatografía de gases. Este trabajo pretende contribuir al avance del conocimiento en este aspecto y así poder determinar qué porcentaje másico de los líquidos se puede caracterizar mediante cromatografía de gases.

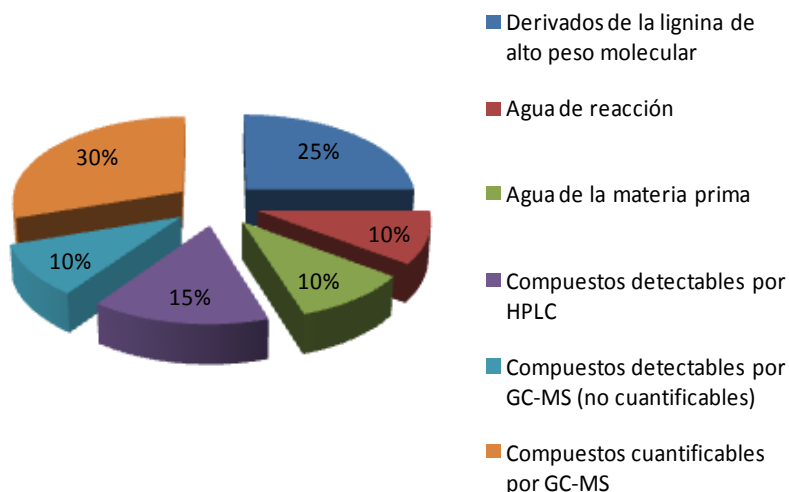


Figura I-2. Fracciones típicas encontradas en los líquidos de pirólisis derivados de la madera [12].

Shi y cols.[38] caracterizaron por cromatografía de gases y espectrometría de masas el residuo fluido del craqueo catalítico de diésel (RFCC), para lo cual era necesario una extracción previa de los compuestos deseados. Para el análisis de los compuestos fenólicos se extrae tres veces la muestra con una disolución de NaOH, se acidifica, se vuelve a extraer con CH_2Cl_2 , posteriormente se realiza una sililación de los extractos con bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). De esta manera se separan y caracterizan compuestos como naftoles y fenilfenoles, entre otros

Por otro lado, los compuestos básicos nitrogenados se extraen tres veces con HCl, se añade NaOH hasta pH básico, y se extrae con CH_2Cl_2 . Se retira el disolvente y se acetilan los compuestos extraídos añadiendo anhídrido acético. Aplicando este método se identifican compuestos como, por ejemplo, indoles, carbazoles y anilinas [38].

En estudios de caracterización de los líquidos de pirólisis realizados en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), se ha analizado cualitativamente y cuantitativamente en porcentaje en área los compuestos que aparecen en los líquidos de pirólisis de lodo de manera global [29].

En otros estudios realizados en el GPT se han analizado cromatográficamente por separado cada una de las fases del líquido de pirólisis de lodo, utilizando previamente el método de fraccionamiento con disolventes desarrollado por Oasmaa y cols [18] para los líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica, además de realizar la derivatización de las muestras en los casos necesarios [8].

I.4 Compuestos de valor añadido

Debido a la dificultad de reducir el contenido en oxígeno, nitrógeno o azufre de los líquidos de pirólisis sin reducir drásticamente el rendimiento a fase orgánica, se plantea la posibilidad de utilizar este líquido como fuente de compuestos de valor añadido, en lugar de como combustible. Por tanto se ha buscado en la literatura qué compuestos aparecen en estos líquidos que puedan tener aplicación en la industria química.

El líquido de pirólisis procedente de lodos de EDAR está compuesto por una o dos fases orgánicas y una fase acuosa, como se ha explicado anteriormente. En la fase orgánica, se han encontrado una amplia variedad de compuestos, entre los cuales se encuentran: alcanos, alquenos, cetonas, aldehídos, compuestos aromáticos, ácidos carboxílicos, ácidos grasos, fenoles, esteroides, triglicéridos, aminoazúcares y compuestos nitrogenados como nitrilos, aminas y amidas [3, 8].

Por otro lado, en la fase acuosa se han detectado: amoníaco, metanol, acetonitrilo, propanonitrilo, pirrol, piridina, acetamida, ácidos carboxílicos, levoglucosan, aminoazúcares y compuestos nitrogenados [3].

Una de las áreas de la industria donde se pueden buscar posibles aplicaciones para los compuestos encontrados es la de la Química orgánica fina, dentro de la cual existen diferentes productos. En la tabla I-3 se presenta un resumen de estos tipos de productos con algunos ejemplos de compuestos producidos [31].

Tabla I-3. Sectores de la industria de la Química orgánica fina, según el tipo de producto y algunos ejemplos de compuestos.

Producto	Compuestos
Colorantes y pigmentos orgánicos	Antraquinonas, sulfuros, índigos, trifenilmetanos y ftalocianinas
Principios activos farmacéuticos	Benzodiazepina, penicilinas, esteroides, indol alcaloides, barbitúricos, sulfonamidas, pirazolonas
Biocidas y fitofarmacéuticos	m-Bromoxinil, nitrofen, atrazin, diuron, sevin
Fragancias y aromas	Cumarina. Nerolidol, geraniol, vainillina
Abrillantadores ópticos	Difenil pirazolas, cumarinas, estilbenos
Retardantes de llama	Pentabromoclorociclohexano, hexabromo benceno
Plastificantes	Ésteres atípicos, ésteres ftálicos, ésteres trimelíticos
Explosivos	PETN, TATB, TNT, nitroglicerina

Otro sector al que se podrían destinar algunos compuestos es el de la Química orgánica de gran volumen de producción. En la tabla I-4 se encuentran algunos de los productos de esta industria, indicando el compuesto del que se trata, junto con su producción en Europa en kton/año [32].

Tabla I-4. Productos de la Química orgánica de gran volumen con su producción en Europa.

Tipo de compuesto	Producto	Producción Europea (kton /año)
Olefinas	Etileno	18.700
Olefinas	Acetileno	409
Aromáticos	Benceno	8.056
Aromáticos	Etilbenceno	4.881
Aromáticos	Estireno	4.155
Aromáticos	Xilenos	2.872
Aromáticos	Naftaleno	289
Oxigenados	Fenol	1.459
Oxigenados	Ácido benzoico	153
Nitrogenados	Nitrobenceno	1.218
Nitrogenados	Anilina	839
Nitrogenados	Piridina	-

Se puede observar que algunos de los compuestos que aparecen en la tabla I-4 pertenecen a alguno de los que se podían encontrar en el *bio-oil* como el fenol, el ácido benzoico o la anilina, entre otros, por lo que en dicho líquido podrían encontrarse compuestos con una aplicación industrial o que sirvan como materia prima para la obtención de otro compuesto que sí que la tenga.

En el grupo de productos orgánicos de gran volumen también se pueden encontrar los monómeros, precursores de los polímeros, por lo tanto resulta interesante el estudio de la producción de polímeros en este apartado del trabajo. En la tabla I-5 se presentan algunos de ejemplos de polímeros junto con el dato de su producción en España, también se indica las materias primas utilizadas en el proceso [39].

Tabla I-5. Ejemplos de polímeros, junto con sus materias primas y su producción en España.

Polímero	Materia prima	Producción en España (kton /año)
Polietileno de baja densidad	Etileno	390
Polipropileno	Propileno	680
Poliestireno	Estireno	240
PVC	Cloruro de vinilo	415
PET	Ácido tereftálico, etilenglicol	348
Policarbonato	Bisfenol A, fosgeno	-

En este apartado se ha desarrollado un pequeño resumen de los productos químicos de valor añadido que se están produciendo actualmente en Europa, con el objetivo de evaluar la posibilidad de obtener dichos compuestos, o precursores de ellos, a partir de los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR. Se ha podido ver que algunos de los tipos de compuestos que los componen pueden tener una aplicación directa en la industria, como es el caso del fenol, o podrían utilizarse para la fabricación de productos de valor añadido, como el bisfenol para la producción de policarbonato.

ANEXO II. Materiales y equipos

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado diversos materiales y equipos, por lo que este apartado va a centrarse en la descripción de ellos.

II.1 Materiales

Los materiales comprenden tanto la materia de partida del método, es decir, las diferentes muestras de líquido de pirólisis, como los disolventes, patrones, reactivos y elementos utilizados en procedimientos llevados a cabo.

II.1.1 Líquido de pirólisis de lodo de EDAR

Los líquidos de pirólisis utilizados en este trabajo se han obtenido en un Proyecto Fin de Carrera que se ha realizado de manera paralela, en una planta de lecho fluidizado a escala de laboratorio.

Como materia prima para los experimentos de pirólisis se ha empleado lodo de la planta depuradora de aguas residuales urbanas de Butarque (Madrid). El análisis inmediato y el análisis elemental de este lodo, se encuentra en las tablas II-1 y II-2 respectivamente. Su poder calorífico superior es 12,8 MJ/kg.

Tabla II-1. Análisis inmediato del lodo.

	% En peso
Humedad	6,45
Cenizas	39,04
Volátiles	50,1
Carbono fijo	4,4

Tabla II-2. Análisis elemental del lodo.

Elemento	% En peso
Carbono	29,5
Hidrógeno	4,7
Nitrógeno	5,3
Azufre	1,3
Oxígeno	20,2

En la tabla II-3 se encuentran las condiciones de operación de los experimentos de pirólisis llevados a cabo con este lodo.

Tabla II-3. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de lodo de EDAR.

Experimento	Atmósfera	Pirólisis catalítica	Diámetro de partícula	Tª media (°C)
Experimento 1	N ₂	No	250-500	501
Experimento 2	Recirculación	No	150-250	531
Experimento 3	N ₂	No	250-500	528
Experimento 4	Recirculación	No	250-500	518
Experimento 5	Recirculación	Sí	250-500	517

II.1.2 Disolventes

En el desarrollo de este trabajo se han utilizado disolventes, tanto orgánicos como inorgánicos, para las extracciones de compuestos de las muestras estudiadas. Asimismo, y como se explicará más adelante, para llevar a cabo la identificación y cuantificación de dichos compuestos las muestras han sido diluidas también en diferentes disolventes.

A continuación se describen los diferentes disolventes utilizados:

- Heptano de la empresa Sigma Aldrich con un 99% de pureza.
- Diclorometano estabilizado de la marca Panreac.
- Ácido clorhídrico 1 M de la marca Panreac.
- Hidróxido de potasio: en el laboratorio se realizó una disolución 1 M a partir de pellets de hidróxido de potasio de una pureza del 85%.
- Tetrahidrofurano: en el desarrollo del método de cuantificación por cromatografía se probó la utilización de este disolvente. En primer lugar se utilizó THF estabilizado con BHT, de la compañía Panreac, y posteriormente THF sin estabilizantes, de la marca Scharlau.
- Acetonitrilo de la marca Scharlau con un 99,98% de pureza.

II.1.3 Patrones

Para llevar a cabo la cuantificación de las fracciones obtenidas en este trabajo se utilizaron diferentes compuestos como patrones. A continuación en la tabla II-4 se enumeran dichos compuestos junto con la marca del fabricante y la pureza.

Tabla II-4. Patrones utilizados en el trabajo

Compuesto	Nombre comercial	Marca	Pureza (%)
Fenol	Phenol crystallized	Panreac	99,5
4-metilfenol	P-cresol	Sigma-Aldrich	99
Indol	Indole	Aldrich	99
Cianuro de bencilo	Benzyl cyanide	Sigma-Aldrich	98
3-fenilpropionitrilo	3-phenylpropionitrile	Sigma-Aldrich	99
Ácido hexadecanoico	Palmitic acid	Sigma-Aldrich	99
Tolueno	Toluene	Sigma-Aldrich	99,9
Propilbenceno	Propylbenzene	Sigma-Aldrich	98
Para-xileno	P-xylene	Sigma-Aldrich	99
Indeno	Indene	Acros	90
Naftaleno	Naphthalene	Fluka	99,7
Bifenilo	Biphenyl	Fluka	99,9
Fenantreno	Phenantrene	Sigma-Aldrich	98
4-etilfenol	4-ethylphenol	Sigma-Aldrich	97
Catecol	Catechol	-	99
Quinolina	Quinoline	Fluka	90
5-alfa-cholest-2-ene	5-alpha-cholest-2-ene	Sigma-Aldrich	-

Además se ha utilizado diésel comercial para la cuantificación, entre otros, de alcanos y alquenos en las fracciones de heptano. El diésel comercial está compuesto aproximadamente por un 75% de hidrocarburos saturados, y presentando también olefinas y aromáticos

II.1.4 Reactivo de sililación

Como ya se ha explicado, para la mejora del comportamiento de los compuestos que se quieren analizar por cromatografía se pueden realizar reacciones de derivatización, en las que los hidrógenos activos, es decir, los que están unidos a heteroátomos (O, N, S), se sustituyen por otros grupos [7].

En este caso, se han llevado a cabo reacciones de sililación, en las que dichos hidrógenos se sustitúan por un grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Para ello se utiliza como reactivo N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) de la marca fluka (99% de pureza).

Se trata de una reacción exotérmica, por lo que al añadir el reactivo a la muestra a sililar en muchas ocasiones se notaba un aumento de la temperatura del vial. En cualquier caso, para favorecer la cinética de la reacción, una vez añadido el reactivo se dejaba durante 30 minutos en la estufa a 40°C.

II.1.5 Extracción en fase sólida

En el desarrollo de este trabajo también se han realizado extracciones en fase sólida para algunas de las fracciones obtenidas en el método que se describirá más adelante. Para ello se utilizaron cartuchos OASIS HLB 6cc de la empresa Waters (referencia 16000115), que contienen 500 mg de un adsorbente polimérico desarrollado para la extracción de compuestos ácidos, básicos y neutros [34]. En la figura II-1 puede verse uno de estos cartuchos.

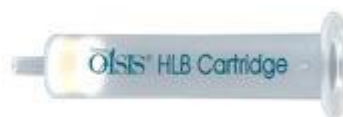


Figura II-1. Cartucho OASIS HLB 6cc de Waters.

II.2 Equipos

Para la identificación y cuantificación de los compuestos presentes en las muestras se han utilizado los siguientes equipos.

II.2.1 Cromatógrafos de gases

En el análisis cromatográfico de los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR se han utilizado dos cromatógrafos de gases.

En primer lugar, la identificación de compuestos se ha llevado a cabo mediante un cromatógrafo de la marca Agilent modelo 7890A que dispone de dos detectores, un espectrómetro de masas (MS) y un detector de ionización de llama (FID), conectados en paralelo con una sola columna cromatográfica, y al que se denominará a partir de aquí como GC-MS. Se ha realizado la identificación de los compuestos utilizando la librería de búsqueda automática de espectros de masas NIST05 y datos encontrados en la literatura [33].

Para llevar a cabo la inyección de las muestras el equipo dispone de un inyector automático de la marca Agilent modelo 7683, minimizándose de esta manera la incertidumbre de la inyección.

En los análisis cromatográficos realizados en este equipo se han utilizado dos columnas distintas, cada una con su correspondiente método. Por un lado, para la identificación en muestras solubles en heptano y diclorometano se ha dispuesto de una columna capilar de

polaridad media modelo DB-17ms de la marca Agilent. Con esta columna también se intentó la identificación de los compuestos solubles en la fracción ácida neutralizada, pero sin éxito. Los parámetros del método utilizado en este caso son los siguientes:

- Columna capilar DB-17ms de 60 m x 250 μm x 0,25 μm , con una temperatura máxima de 320 °C.
- Gas portador: He de 99,999 % de pureza (flujo 1 ml/min).
- Temperatura del inyector de 300°C.
- Cantidad de muestra inyectada de 1 μl .
- La rampa de temperatura utilizada parte de 80°C, que se mantiene durante 5 minutos, posteriormente se aumenta la temperatura hasta 320°C con una rampa de 5°C/min, manteniéndose la temperatura final durante 7 minutos.
- El detector de masas trabajó en modo de escaneo completo (SCAN) entre las relaciones de masa/carga (m/z) de 45 y 600
- El tiempo total de este método es de 60 minutos.

Por otro lado, las muestras solubles en fracción ácida neutralizada finalmente se han analizado en este equipo mediante la columna polar de la marca Agilent modelo HP-FFAP. Dado que las características de esta columna y de las muestras son diferentes a las de la anterior, se ha utilizado para ésta un método distinto, que se especifica a continuación:

- Columna capilar HP-FFAP de 50 m x 200 μm x 0,3 μm , con una temperatura máxima de 240 °C.
- Gas portador: He de 99,999% de pureza (flujo 1 ml/min).
- Temperatura del inyector de 245 °C.
- Cantidad de muestra inyectada de 1 μl .
- La rampa de temperatura utilizada parte de 50°C, que se mantiene durante 10 minutos, posteriormente se aumenta la temperatura hasta 240°C con una rampa de 20°C/min, manteniéndose la temperatura final durante 7 minutos.
- El detector de masas trabajó en modo de escaneo completo (SCAN) entre las relaciones de masa/carga (m/z) de 45 y 425.
- El tiempo total de este método es de 26,5 minutos.

En la figura II-2 puede verse tanto cromatógrafo modelo 7890A como el inyector descritos.



Figura II-2. GC-MS e inyector

Por otro lado, se ha utilizado un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de llama (GC-FID) de modelo Agilent 6890A para la cuantificación de las muestras mediante cromatografía. Este equipo se muestra en la figura II-3.



Figura II-3. GC-FID

En este caso la inyección se ha realizado de manera manual, utilizando una jeringa de la marca Agilent de 10 μl , aunque sólo se ha inyectado 1 μl . El análisis de los cromatogramas obtenidos por el equipo se ha efectuado mediante el programa Agilent 6890 GC Chemstation.

En primer lugar se ha utilizado una columna capilar de la marca Agilent modelo DB-17ms con el siguiente método:

- Columna capilar DB-17ms de 60 m x 250 μm x 0,25 μm , con una temperatura máxima de 320 °C.
- Gas portador: Helio 99,999% de pureza (flujo 2 ml/min)
- Temperatura del inyector de 280 °C.
- Cantidad de muestra inyectada de 1 μl .
- La rampa de temperatura utilizada parte de 50°C, que se mantiene durante 5 minutos, posteriormente se aumenta la temperatura hasta 280°C con una rampa de 7°C/min, manteniéndose la temperatura final durante 15 minutos.
- El tiempo total de este método es de 52,9 minutos.

Pero durante el desarrollo de este trabajo hubo que cambiar el septum del inyector, a partir de lo cual, a pesar de haber dejado acondicionando a la columna, la línea base de los cromatogramas era muy inestable, razón por la cual se tuvo que cambiar también esta columna por otra del mismo modelo. Al poner esta nueva columna en el equipo, los tiempos de retención de los compuestos se vieron modificados, teniendo en algunos casos picos que aparecían juntos. Por tanto, se ha tenido que utilizar un método distinto para esta nueva columna, cuyos parámetros se especifican a continuación:

- Columna capilar DB-17ms de 60 m x 250 μm x 0,25 μm , con una temperatura máxima de 320 °C.
- Gas portador: Helio 99,999% de pureza (flujo 1 ml/min)
- Temperatura del inyector de 280 °C.
- Cantidad de muestra inyectada de 1 μl .
- La rampa de temperatura utilizada parte de 50°C, que se mantiene durante 5 minutos, posteriormente se aumenta la temperatura hasta 280°C con una rampa de 7°C/min, manteniéndose la temperatura final durante 15 minutos.
- El tiempo total de este método es de 52,9 minutos.

Como puede observarse, la diferencia entre estos dos métodos se encuentra en el caudal de gas portador. A mayor caudal de gas, los picos obtenidos en el cromatograma tienen una mayor resolución, son más altos y estrechos, pero la separación entre ellos es menor. Disminuyendo el caudal, se consiguen separar los picos de los compuestos que aparecían juntos, a costa de tener una resolución menor de los mismos.

II.2.2 Determinación contenido en agua

Con el objetivo de completar la caracterización del *bio-oil* también se ha realizado la determinación del contenido en agua de las muestras. Este análisis se ha realizado mediante un valorador volumétrico Karl-Fischer de la marca Mettler Toledo modelo V20 KF (figura II-4) y los reactivos Hydranal-Composite 5K e Hydranal-Medium K de la marca Fluka.

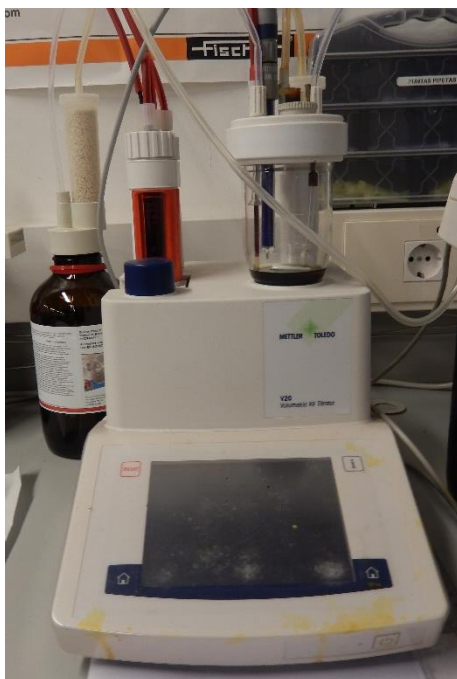


Figura II-4. Valorador volumétrico Karl-Fischer

ANEXO III. Desarrollo del procedimiento experimental y del método de cuantificación

En este apartado del trabajo se va a explicar en detalle el desarrollo del método experimental para la extracción de los compuestos que forman el líquido de pirólisis en distintas fracciones y del método para identificar y cuantificar dichos compuestos. El objetivo es el desarrollo de un método analítico para separar, identificar y cuantificar compuestos presentes en el *bio-oil*.

En general, con este método se busca un procedimiento que permita tanto mejorar la determinación de la composición del líquido de pirólisis, como evaluar la posibilidad de extraer compuestos de valor añadido de él, y que a su vez sea versátil para su aplicación tanto a distintas muestras de líquido, como a las distintas fases de estos.

Se va a organizar de la siguiente manera. En el primer sub-apartado se va a explicar el desarrollo del método experimental de extracción, mientras que el método de cuantificación e identificación de compuestos se va a describir en el segundo.

III.1 Desarrollo del procedimiento de extracción

Como ya se ha explicado, en este apartado se va a explicar cómo se desarrolló el método experimental de extracción de compuestos, exponiendo en primer lugar el método de partida y a continuación las modificaciones aplicadas a él.

III.1.1 Método experimental de partida

En este trabajo se propuso en primer lugar un método experimental que fue modificándose de acuerdo a los resultados obtenidos en los distintos experimentos. A continuación se va a desarrollar este procedimiento de partida.

En primer lugar, se coge un vial de 13.5 ml, previamente pesado, y se añaden aproximadamente 100 mg de la muestra a caracterizar, la cual puede proceder de cualquiera de las fases del líquido de pirólisis: fase orgánica ligera, fase orgánica pesada y fase acuosa. Se añaden en primer lugar 5 ml de heptano y se deja el vial 5 minutos en el baño de ultrasonidos. A continuación se añaden 5 ml de HCl (1M) y se vuelve a dejar 5 minutos en el baño de ultrasonidos. El orden en la adición de los disolventes es importante en este caso, ya que debido a que la densidad del heptano es menor que la del agua, si el orden fuera el inverso el heptano no entraría en contacto con la muestra de *bio-oil*.

El siguiente paso es la separación de las dos fracciones formadas en el vial, una orgánica correspondiente al heptano (arriba) y otra acuosa procedente del ácido (abajo). De esta manera se obtiene, por un lado, una fracción que contiene los compuestos solubles en heptano, que previamente a su análisis cromatográfico se ha de retener el agua que pueda contener haciéndola pasar por una punta de micropipeta con sulfato de magnesio anhidro antes de depositarla en otro vial.

Por otro lado, se tiene una fracción acuosa a la que se le realiza una extracción doble con diclorometano. Para ello se añade al vial que la contiene 5 ml de este disolvente y se deja 5 minutos en el baño de ultrasonidos. De esta manera se obtiene una fracción acuosa, arriba, y una fracción orgánica, correspondiente al CH_2Cl_2 , abajo, ya que este disolvente tiene una densidad mayor que el agua.

Se separan la fracción acuosa por un lado, a cuyo vial se le añaden 5 ml de CH_2Cl_2 , y la fracción orgánica por otro lado, añadiéndole a este vial 5 ml de HCl (1M), y se dejan ambos 5 minutos en el ultrasonidos. De esta manera se obtiene en cada uno de los viales una fracción acuosa, arriba, y una fracción orgánica, abajo.

Por último, se separan las fracciones acuosas y orgánicas de los dos viales, se juntan las dos fracciones procedentes del CH_2Cl_2 , haciéndose pasar antes por sulfato de magnesio anhidro, por un lado, y las dos fracciones acuosas por otro, ya que sus composiciones serán similares.

En resumen, con este método inicial se obtienen tres fracciones: una de compuestos solubles en heptano, una de compuestos solubles en diclorometano y otra de compuestos solubles en la fracción acuosa.

III.1.2 Modificaciones realizadas al método experimental

En este apartado se van a explicar las modificaciones y mejoras implementadas al procedimiento de extracción de partida según los resultados y las observaciones obtenidas por cromatografía, aunque los métodos de identificación y cuantificación por cromatografía se desarrollarán en el apartado III.2.

En primer lugar, al analizar por cromatografía la fracción de heptano se pudo ver que contenía compuestos que también estaban presentes en la de diclorometano, como, por ejemplo, fenol o 4-metil-fenol. Dado que con el desarrollo de este método no solo se busca mejorar la cuantificación de los compuestos del líquido de pirólisis sino que también se quiere evaluar la posibilidad de extraer compuestos de valor añadido de él, es interesante conseguir retirar estos compuestos de la fracción de heptano, ya que en esta fracción aparecen en

pequeña proporción, mientras que en la de diclorometano son unos de los compuestos mayoritarios.

Para ello a la fracción de heptano se le realizó una extracción con 5 ml de KOH (1M), consiguiendo retirar los compuestos mencionados de esta fracción, como puede verse en la figura III-1. En esta figura se comparan los cromatogramas de una fracción de heptano sin realizarle una extracción con KOH (figura III-1 a) y una fracción de heptano a la que sí se le ha realizado dicha extracción (figura III-1 b). Puede comprobarse que los picos correspondientes al fenol (1) y al 4-metil-fenol (2) solo se observan en el primer cromatograma por lo que al realizarle a la fracción de heptano una extracción con KOH se consigue retirar estos compuestos de ella.

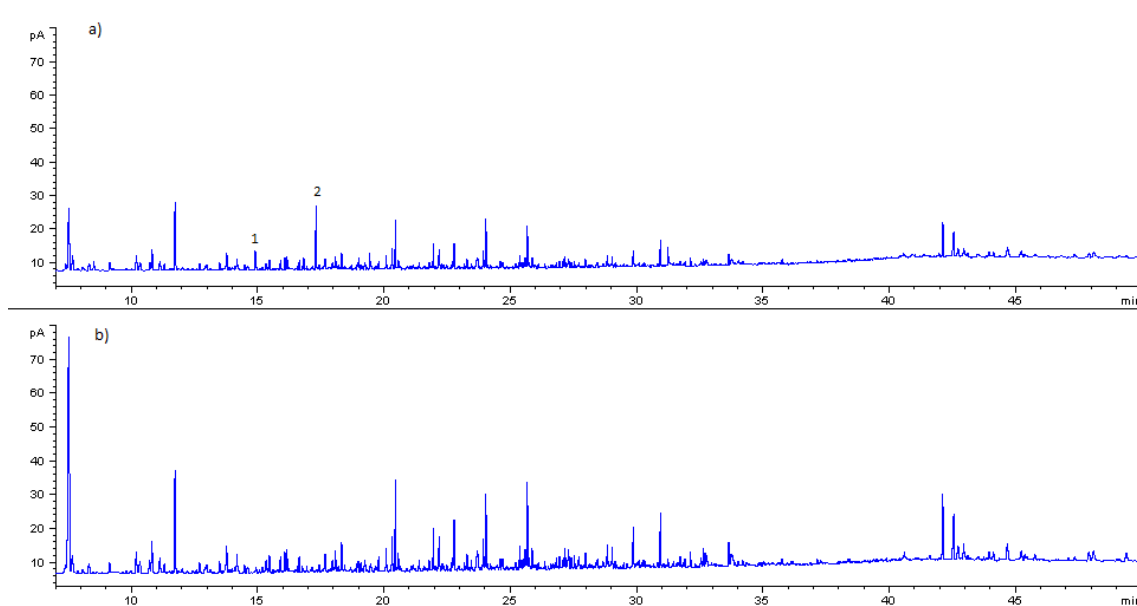


Figura III-1. Comparación de cromatogramas de la fracción de heptano sin extracción con KOH (a) y fracción de heptano con extracción con KOH (b).

1: fenol; 2: 4-metil-fenol

Al añadir este paso en el procedimiento se obtuvo una nueva fracción básica que deberá ser analizada posteriormente por cromatografía, pero que al tratarse de una fracción acuosa no se podrá analizar directamente, sino que se tendrá que proceder a extraer los compuestos solubles en ella en otro disolvente. Por tanto, a continuación se le añadieron 10 ml de HCl (1M), para neutralizar la fase, y 5 ml de CH_2Cl_2 , para extraer en este disolvente los compuestos presentes en dicha fracción. De esta manera, se pudieron ver por cromatografía, entre otros, los compuestos fenólicos, como el fenol, el 2-metil-fenol y el 4-metil-fenol, que anteriormente se hallaban en la fracción de heptano, pero que finalmente se encuentran presentes en esta nueva fracción de diclorometano, como se muestra en la figura III-2.

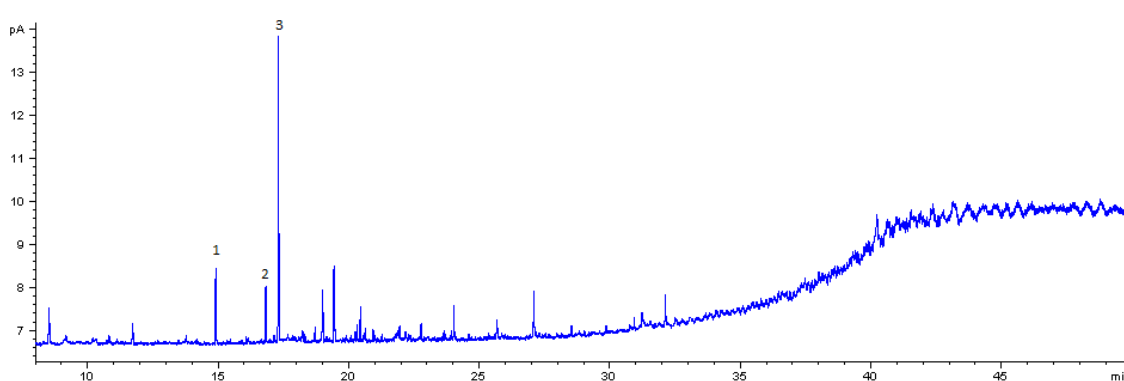


Figura III-2. Cromatograma de la fracción de CH_2Cl_2 procedente de la limpieza de la fracción de heptano.

1, fenol; 2, 2-metil-fenol; 3, 4-metil-fenol

III.1.3 Método de extracción desarrollado

A continuación se va a explicar el método final con mayor detalle, teniendo en cuenta todas las modificaciones comentadas anteriormente.

En primer lugar, se trabaja con muestra procedente de una de las fases que componen el líquido, es decir, de la fase orgánica ligera, de la fase orgánica pesada o de la fase acuosa. Se pesan 100 mg de muestra en un vial de vidrio de 13,5 ml, previamente pesado e identificado como “vial muestra”. A continuación, se añaden 5 ml de heptano al vial y se pone durante 5 minutos en el baño de ultrasonidos. Una vez haya acabado se añaden otros 5 ml de HCl (1M) y se vuelve a dejar otros 5 minutos en el baño de ultrasonidos.



Figura III-3. Separación fases de heptano y ácido en el vial.

Pasado este tiempo, como puede observarse en la figura III-3, se forman en el vial dos fracciones, una orgánica correspondiente al heptano, arriba, y otra acuosa procedente del ácido, abajo. En este punto parte de la muestra se habrá disuelto parcialmente en alguna o en ambas fracciones, pero aún puede quedar una parte que no se haya disuelto.

El siguiente paso es la separación de estas dos fracciones. Con una pipeta Pasteur se traspara la fracción de heptano a otro vial, no pesado previamente, de 13,5 ml, mientras que la fracción acuosa se deja en el “vial muestra”. Al vial de heptano se le añaden 5 ml de KOH (1M)

y al de la fracción acuosa 5 ml de CH_2Cl_2 , utilizando la pipeta Pasteur para arrastrar los restos que puedan haber quedado en la misma y habiendo dejado anteriormente la cantidad de disolvente necesaria en una probeta, y se dejan ambos viales 5 minutos en el baño de ultrasonidos. De esta manera en el primer vial, el procedente de la fracción orgánica, se forman dos fracciones: una orgánica de heptano, arriba, y otra acuosa, abajo (figura III-4, derecha). Mientras que en el otro vial, el denominado vial "muestra", se forman también dos fracciones: una acuosa, arriba, y otra orgánica, procedente del CH_2Cl_2 , abajo, dado que la densidad del diclorometano es mayor que la del agua (figura III-4, izquierda). En este momento se puede observar que la parte de la muestra que no se había disuelto anteriormente lo hará ahora en el CH_2Cl_2 , salvo una pequeña fracción de la muestra que permanecerá insoluble en todo el proceso.



Figura III-4. Separación de las fracciones acuosa y de diclorometano (izquierda) y de las fracciones de heptano y acuosa (derecha) en sus correspondientes viales.

Después se separa la fracción de heptano usando una pipeta Pasteur y haciéndose pasar por una punta de micropipeta con algodón y sulfato de magnesio anhidro, como la de la figura III-5, para retener el agua que pueda contener, y se deposita en un vial de 13,5 ml, pesado anteriormente y denominado "vial heptano", como puede verse en la figura III-6 a la izquierda. Por otro lado, la fracción acuosa, procedente del KOH, se somete a una última extracción. Para ello, utilizando la misma pipeta que para la separación, se traspasa a otro vial de 26 ml y se le añaden 10 ml de HCl y 5 ml de CH_2Cl_2 , y se deja 5 minutos en el baño de ultrasonidos, dando lugar a una fracción acuosa, arriba, y una fracción orgánica, de diclorometano, abajo (figura III-6, a la derecha).



Figura III-5. Punta de micropipeta con sulfato de magnesio anhidro.

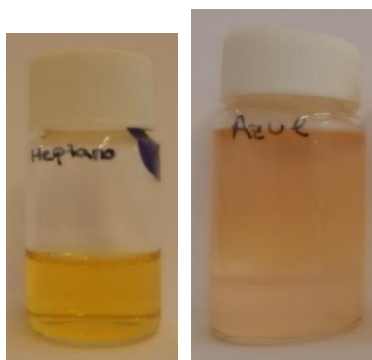


Figura III-6. Vial con la fracción de heptano separada (izquierda) y vial de 26 ml con las fracciones acuosa y de diclorometano (derecha).

Para poder separar la fracción de CH_2Cl_2 , se traspasa la fracción acuosa mediante una pipeta Pasteur y se deposita en otro vial de 26 ml pesado y denominado “vial fracción acuosa”. Se pesa otro vial de 13,5 ml, que se nombrará “vial CH_2Cl_2 ” y se hace pasar la fracción de diclorometano por un embudo con algodón y sulfato de magnesio anhidro, como el de la figura III-7, antes de trasvasarlo a dicho vial. En la figura III-8 pueden verse ambos viales.



Figura III-7. Embudo con sulfato de magnesio anhidro.

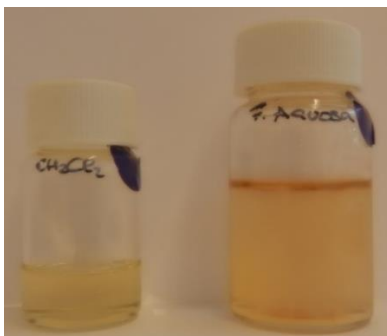


Figura III-8. Vial CH_2Cl_2 (izquierda) y vial fracción acuosa (derecha).

Se continúa con el “vial muestra”, al que ya se había añadido 5 ml de CH_2Cl_2 y se había dejado en el baño de ultrasonidos, y al que se le va a realizar una extracción doble. Se separa la fracción acuosa (arriba) con una pipeta Pasteur (previamente pesada) en un vial 13,5 ml, que se ha tenido que pesar y que se llamará “vial extracción doble”. Se añaden 5 ml de CH_2Cl_2 a la fracción acuosa que se tiene en el “vial extracción doble”, mientras que a la fracción orgánica del “vial muestra” se le añaden 5 ml de HCl (1M), utilizando en ambos casos la pipeta de la extracción para intentar arrastrar los compuestos insolubles que se quedan depositados en ella, y se dejan ambos viales 5 minutos en el baño de ultrasonidos.

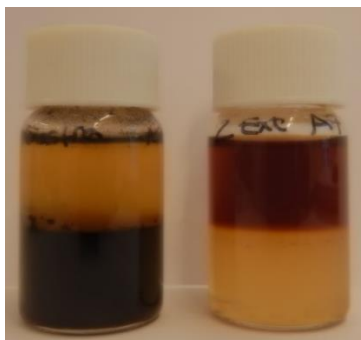


Figura III-9. Viales “muestra” (izquierda) y “extracción doble” (derecha) con la separación de fracciones acuosa, arriba, y de diclorometano, abajo.

En ambos viales se tiene una fracción acuosa arriba y una fracción de diclorometano abajo, estas fracciones pueden observarse en la figura III-9, siendo el “vial extracción doble” el de la derecha y el “vial muestra” el de la izquierda. Se separan las fracciones acuosas de ambos viales, usando otra pipeta Pasteur pesada, en un frasco de vidrio, que se habrá tenido que pesar anteriormente, y que se denominará “frasco fracción ácida neutralizada”. Dado que la fracción acuosa tendrá un pH ácido, y con la intención de tener los compuestos en la forma original, se añadirán 15 ml de KOH (1M) para neutralizarla en dicho frasco. Por otro lado, las fracciones de CH_2Cl_2 se hacen pasar por un embudo en el que se coloca algodón y una punta de espátula de sulfato de magnesio anhidro y se depositan en un vial de 13,5 ml pesado y llamado “vial CH_2Cl_2 ”

extracción doble". En la figura III-10 se pueden ver tanto el frasco de la fracción ácida neutralizada (izquierda) como el vial de CH_2Cl_2 extracción doble (derecha).



Figura III-10. Frasco fracción ácida neutralizada (izquierda) y vial CH_2Cl_2 extracción doble (derecha).

Para facilitar la cuantificación por pesada de las fases separadas y de los insolubles que hayan podido quedar depositados en algunos viales y pipetas, es importante pesar estos viales y pipetas antes de usarlos en los pasos que se han indicado.

A modo de resumen del método se ha realizado un esquema con todos los pasos que se han explicado, y que se pueden ver en la figura III-11.

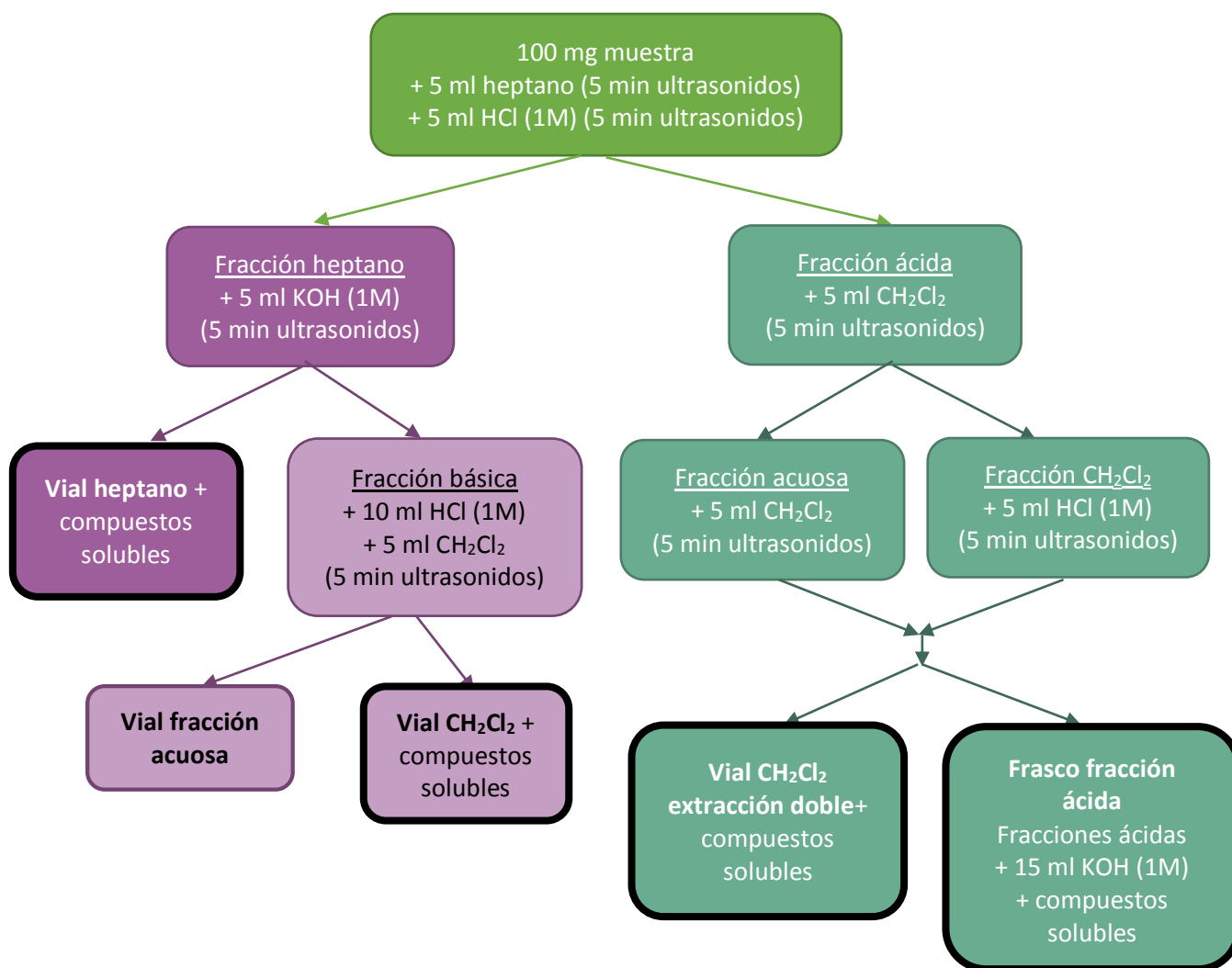


Figura III-11. Esquema del método de extracción, apareciendo recuadradas en negro aquellas que van a ser estudiadas mediante cromatografía

III.2 Desarrollo del método de identificación y cuantificación mediante cromatografía de gases

En este apartado se van a desarrollar los métodos llevados a cabo para identificar y cuantificar los compuestos presentes en las fracciones obtenidas mediante el procedimiento de extracción explicado en el apartado anterior. Estas fracciones son las de heptano, CH_2Cl_2 , tanto de la extracción doble como del precedente de la extracción de la fase básica utilizada para purificar la fracción soluble en heptano, y la ácida neutralizada. La fase acuosa obtenida en la limpieza de la fase básica no se analizará pues su contenido en compuestos procedentes de la muestra se prevé bajo.

En el procedimiento de cuantificación, se van a utilizar una serie de patrones para realizar un calibrado, que dependiendo de la fracción a estudiar, los patrones utilizados para caracterizar cuantitativamente por cromatografía la muestra serán unos u otros. La

cuantificación mediante cromatografía aporta un avance a los estudios encontrados en la literatura, puesto que en todos los estudios de caracterización de líquidos de pirólisis de lodo, y en la mayoría de los líquidos procedentes de biomasa lignocelulósica, se realizaba una cuantificación utilizando directamente los porcentajes de área obtenidos en el cromatograma, es decir, suponiendo factores de respuesta similares para todos los compuestos.

Por otro lado, para completar este método de cuantificación es necesario calcular tanto el contenido en agua de la muestra, como el porcentaje de compuestos insolubles en todos los disolventes utilizados en el proceso. El contenido en agua es determinado mediante el método de valoración Karl-Fisher, mientras que los insolubles se determinan por diferencia de pesada en los viales “muestra” y “extracción doble” y en las pipetas Pasteur utilizadas.

Dado que el procedimiento varía en función de la fracción a analizar cromatográficamente, se va a explicar en cada sub-apartado la identificación y cuantificación de los compuestos solubles en cada disolvente. En el siguiente anexo, se comentarán los resultados obtenidos mediante este método para la caracterización de muestras procedentes de diferentes condiciones de operación.

III.2.1 Compuestos solubles en heptano

La identificación y cuantificación de los compuestos solubles en la fracción de heptano se ha realizado en dos equipos diferentes. Como se ha comentado en el apartado II.2.1 de estos anexos, la identificación de compuestos se ha utilizado el equipo denominado GC-MS, modelo 7890A, y en la cuantificación se ha utilizado el GC-FID, modelo 6890A. La descripción de los métodos utilizados para la cromatografía puede encontrarse en el apartado II.2.1.

Por tanto, a continuación, se va a describir de manera separada como se ha llevado a cabo la identificación y la cuantificación y las modificaciones que se han tenido que realizar a lo largo de la realización de este trabajo.

a) Identificación

Como ya se ha comentado, esta parte del trabajo se ha realizado con el GC-MS utilizando tanto la librería automática que poseía el programa utilizado, como los datos encontrados en la literatura [33].

Pero dado que los resultados obtenidos en la identificación será necesario trasladarlos al cromatógrafo utilizado para la cuantificación (GC-FID), se ha tenido que buscar una forma de poder pasar los datos de un equipo a otro. Para ello se ha calculado el índice de retención (IR) de cada compuesto de la siguiente manera:

$$IR = \frac{t \text{ retención compuesto} - t \text{ retención alcano anterior}}{t \text{ retención alcano siguiente} - t \text{ retención alcano anterior}} \times 100 + N^{\circ} \text{ de C del alcano anterior} \times 100$$

Si un compuesto ha aparecido en el cromatograma a un tiempo que se encuentra entre el tiempo de retención de dos alcanos, aunque en el propio cromatograma no aparezcan dichos alcanos, se utilizará en la fórmula el tiempo de retención del compuesto, del alcano con menor tiempo que el compuesto o anterior al compuesto, y del alcano con mayor tiempo que el compuesto o siguiente al compuesto, además del número de carbonos del alcano anterior al compuesto hallado.

Por ejemplo, si un compuesto ha aparecido a un tiempo de retención que se encuentra entre el del decano y el del undecano su índice de retención se calculará así:

$$IR = \frac{t \text{ retención compuesto} - t \text{ retención decano}}{t \text{ retención undecano} - t \text{ retención decano}} \times 100 + 10 \times 100$$

Puesto que en las propias muestras no se podrán identificar todos los alcanos necesarios para calcular todos los índices, se ha de analizar por cromatografía una muestra de patrón de diésel para hallar los tiempos de retención de los alcanos de 9 a 24 carbonos.

De esta manera se pueden obtener para cada compuesto identificado en las muestras su IR y, una vez se estudien las muestras en el GC-FID, identificar cual es cada compuesto calculando el IR en ese equipo y viendo que se asemeja al resultado obtenido en el GC-MS. Esto se puede realizar ya que los índices de retención sirven para pasar de un equipo a otro cuando se trabaja en condiciones similares y con la misma columna cromatográfica. Cabe destacar que la columna cromatográfica que se ha utilizado (Agilent J&W DB-17ms) es una columna de polaridad media y que la mayoría de los IR que se encuentran en las librerías de compuestos son obtenidos con columnas apolares, por lo que resulta muy interesante el conocimiento de los IR que se han calculado en este trabajo.

Todos los compuestos identificados en las muestras de heptano, independientemente de la muestra de la que provengan, se encuentran en la tabla III-1 en la que se encuentran los tiempos e índices de retención de los dos equipos utilizados. Para las fracciones de heptano obtenidas y analizadas en este trabajo se ha obtenido un porcentaje de área identificada frente al área total del cromatograma de entre 70-89%.

Tabla III-1. IR y tiempos de retención de los compuestos solubles en heptano.

Compuesto	GC-MS		GC-FID 1ª columna		GC-FID 2ª columna	
	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR
Butanonitrilo, 2-metil-	6,768	-	7,381	-	9,625	-
Tolueno	6,952	-	7,510	-	9,889	-
Hexano, 2,4-dimetil-	7,111	-	7,654	-	10,058	-
n-Nonano	7,124	900	8,054	900	10,402	900
n-noneno	7,296	909	8,354	911	10,709	911
Butanonitrilo, 3-metil-	7,906	940	9,173	941	11,503	940
Etilbenceno	8,759	983	10,230	980	12,587	980
para-Xileno	8,880	990	10,382	986	12,703	984
n-Decano	9,083	1000	10,760	1000	13,133	1000
Pentanonitrilo, 4-metil-	9,122	1001	10,852	1003	13,216	1003
n-Deceno	9,344	1010	11,161	1014	13,437	1012
meta-Xileno	9,726	1024	11,338	1021	13,682	1021
Benzociclobutano	10,099	1038	11,763	1036	14,091	1037
Propilbenceno	11,036	1073	12,735	1071	15,029	1073
Benceno, 1-etil-4-metil-	11,345	1085	13,020	1082	15,315	1084
n-Undecano	11,741	1100	13,526	1100	15,737	1100
n-Undeceno	12,048	1110	13,806	1112	16,017	1112
Benceno, 1-etil-3-metil-	12,163	1114	14,014	1120	16,12	1116
Benceno, 1,2,3-trimetil-	12,474	1125	14,122	1125	16,303	1124
α-Metilestireno	12,672	1131	14,213	1129	16,478	1131
Benceno, 2-propenil-	13,015	1143	14,506	1141	16,769	1144
Benceno, 1-propenil-	13,225	1150	14,648	1147	16,927	1150
Fenol	13,600	1163	14,936	1159	17,137	1159
Butilbenceno	14,065	1178	15,362	1176	17,607	1179
Ciclopropilbenceno	14,256	1185	15,497	1182	17,755	1185
n-Dodecano	14,707	1200	15,936	1200	18,099	1200
n-Dodeceno	15,032	1211	16,113	1208	18,355	1212
Indeno	15,833	1238	16,676	1234	18,965	1240
Fenol, 2-metil	16,070	1246	16,855	1242	19,023	1243
Fenol, 4-metil	16,713	1268	17,341	1265	19,354	1258
n-Dodeceno	16,750	1269	17,463	1270	19,607	1270

Tabla III-1. IR y tiempos de retención de los compuestos solubles en heptano (continuación).

Compuesto	GC-MS		GC-FID 1ª columna		GC-FID 2ª columna	
	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR
Pentilbenceno	17,131	1282	17,698	1281	19,910	1284
n-Tridecano	17,662	1300	18,113	1300	20,250	1300
n-Trideceno	17,984	1311	18,296	1309	20,490	1312
1H-indeno, 3-metil-	18,970	1347	19,112	1350	21,284	1352
Dodecano, 3-metil	19,291	1358	19,275	1358	21,395	1358
n-Trideceno	19,603	1369	19,511	1370	21,639	1370
Hexilbenceno	20,045	1385	19,818	1385	22,000	1388
n-Tetradecano	20,468	1400	20,118	1400	22,236	1400
n-Tetradeceno	20,770	1411	20,350	1412	22,467	1412
Cianuro de bencilo	20,987	1420	20,482	1419	22,718	1426
Naftaleno	21,177	1427	20,594	1425	22,886	1435
n-Tetradeceno	22,284	1469	21,424	1470	23,535	1470
Heptilbenceno	22,844	1490	21,819	1491	23,993	1495
n-Pentadecano	23,095	1500	21,985	1500	24,092	1500
n-Pentadeceno	23,245	1506	22,057	1504	24,226	1508
n-Pentadeceno	23,391	1512	22,210	1513	24,317	1513
Quinolina	-	-	22,542	1532	24,854	1544
Propionitrilo, 3-fenil-	24,238	1546	22,807	1547	25,033	1554
Naftaleno, 2-metil-	24,963	1576	23,316	1576	25,316	1570
n-Hexadecano	25,557	1600	23,740	1600	25,839	1600
n-Hexadeceno	25,847	1612	23,965	1614	26,059	1613
Indol	26,006	1619	24,066	1620	26,330	1630
Bifenil	26,794	1653	24,631	1654	26,875	1663
Tridecanonitrilo	26,935	1659	24,729	1659	26,933	1666
Pristano	27,347	1677	24,985	1675	27,21	1683
n-Heptadecano	27,882	1700	25,404	1700	27,492	1700
n-Heptadeceno	28,074	1709	25,554	1710	27,65	1710
n-Heptadeceno	28,163	1713	25,621	1714	27,708	1714
1H-indol, 3-metil-	28,290	1719	25,705	1719	27,814	1721
1H-indol, 5-metil-	28,392	1723	25,772	1723	27,87	1724
1-decanol, 2-hexil-	28,545	1730	25,894	1731	27,959	1730
Difenilmetano	29,257	1763	26,399	1763	28,447	1761
Fitano	29,754	1785	26,849	1792	28,858	1787

Tabla III-1. IR y tiempos de retención de los compuestos solubles en heptano (continuación).

Compuesto	GC-MS		GC-FID 1ª columna		GC-FID 2ª columna	
	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR
n-Octadecano	30,079	1800	26,980	1800	29,062	1800
Decilbenceno	30,287	1810	27,139	1811	29,2	1809
n-Octadeceno	30,358	1813	27,196	1814	29,277	1814
Benzonitrilo, 2,4,6-trimetil-	30,568	1823	27,335	1824	29,430	1825
Benceno, 1-pentilheptil-	30,886	1839	27,567	1839	29,676	1841
Tetradecanenitrilo	31,497	1868	28,005	1869	30,012	1864
2-heptadecanona	31,721	1879	28,168	1879	30,182	1875
n-Nonadecano	32,165	1900	28,476	1900	30,558	1900
n-Nonadeceno	32,449	1914	28,692	1915	30,764	1914
Pentadecanonitrilo	32,693	1927	28,868	1928	30,873	1922
n-Eicosano	34,157	2000	29,892	2000	31,983	2000
n-Eicoseno	34,464	2016	30,120	2017	32,186	2015
Dodecilbenceno	34,652	2026	30,276	2028	32,391	2030
Hexadecanonitrilo	35,619	2077	30,972	2079	33,088	2081
n-Heneicosano	36,058	2100	31,266	2100	33,346	2100
Heptadecanonitrilo	36,707	2136	31,757	2137	33,834	2137
n-Docosano	37,879	2200	32,578	2200	34,653	2200
Fenantreno	-	-	32,832	2220	35,166	2241
Octadecanonitrilo	39,379	2286	33,678	2288	35,789	2291
n-Tricosano	39,620	2300	33,832	2300	35,906	2300
n-Tetracosano	41,304	2400	35,047	2400	37,112	2400
9,10-dimetil-fenantreno	44,278	-	37,172	-	39,634	-
Cholest-3-ene, (5 α)-	51,047	-	43,445	-	47,602	-
Cholest-2-ene, (5 α)-	51,550	-	44,138	-	48,535	-
Cholest-4-ene	51,753	-	44,432	-	48,908	-
Cholest-2-ene	52,014	-	44,773	-	49,426	-

b) Cuantificación

A lo largo de este trabajo se ha ido modificando tanto los patrones como las concentraciones utilizados para cuantificar, de acuerdo a los resultados obtenidos. Por consiguiente se van a comentar por orden todos los procedimientos de cuantificación que se han probado y modificado.

Además de por cromatografía, también se han cuantificado las muestras por pesada después de dejar evaporar el heptano utilizado como disolvente, por lo que se ha estudiado por cromatografía si se produce una pérdida de compuestos durante la evaporación del disolvente.

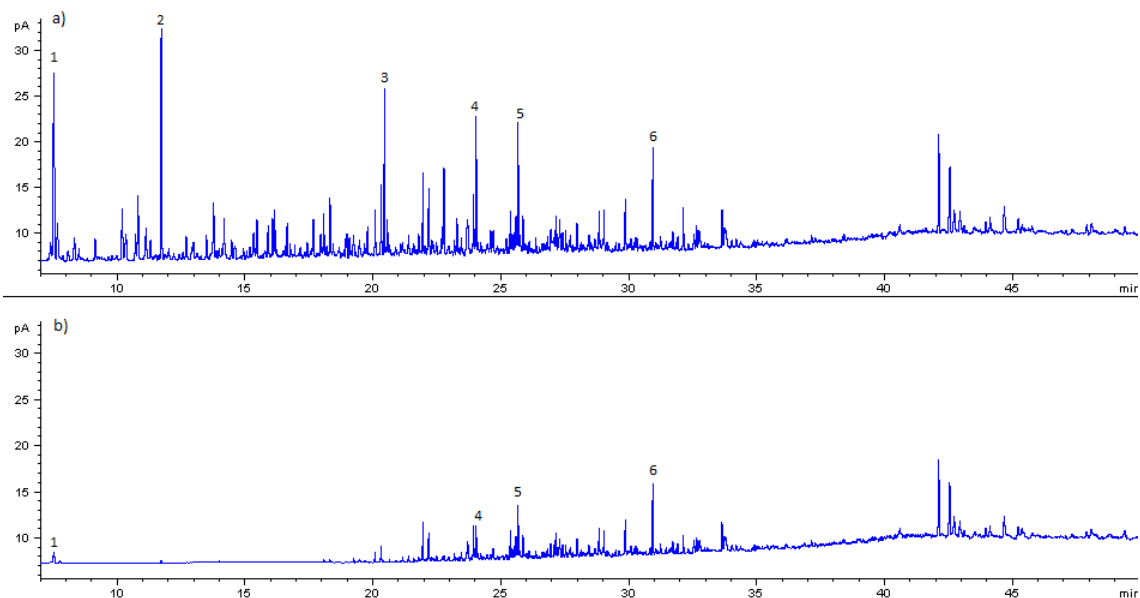


Figura III-12. Comparación de los cromatogramas de la muestra de heptano sin evaporar (a) y evaporada (b).

1, Tolueno; 2, Benzo ciclobutano; 3, Cianuro de benzilo; 4, Indol; 5, 3-metil-1H-indol; 6, hexadecanonitrilo

Como puede verse en la figura III-12 durante la evaporación del disolvente se produce la pérdida de buena parte de los compuestos de la fracción. Comparando el cromatograma de una fracción de heptano sin evaporar (figura III-12 a) y el de la misma fracción una vez evaporada y redisolta en 5 ml de heptano (figura III-12 b), se observa que algunos de los picos, como, por ejemplo, el benzo ciclobutano o el cianuro de benzilo, desaparecen por completo durante la evaporación. A su vez, otros compuestos no desaparecen por completo, pero sí que se ven disminuidas en gran medida la altura de sus picos, y, por tanto, sus concentraciones en la fracción. Este es el caso del tolueno, del indol, del 3-metil-1H-indol, y del hexadecanonitrilo, aunque en este último su disminución es menor que la de los mencionados anteriormente.

Debido a la pérdida de compuestos durante la evaporación del disolvente, para su análisis cromatográfico se separa una parte de esta fracción a un vial para GC, teniendo en cuenta esta cantidad de muestra retirada para los cálculos de cuantificación por pesada. Para ello, se pesa el vial de heptano antes y después de separar esa alícuota de la fracción en el vial

GC, y además se pesa el vial de heptano una vez se ha evaporado todo el disolvente y se compara con el peso de dicho vial vacío como se indica a continuación.

$$\begin{aligned} & \text{Masa muestra soluble en heptano tras evaporación (mg)} \\ & = \text{Peso vial heptano evaporado} - \text{Peso vial vacío} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \% \text{ masa muestra soluble en heptano por pesada} \\ & = \frac{\text{Masa soluble en heptano tras evaporación (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} \\ & * \frac{\text{Peso vial antes separar GC} - \text{Peso vial vacío}}{\text{Peso vial después separar GC} - \text{Peso vial vacío}} * 100 \end{aligned}$$

Por tanto, respecto a la cuantificación por pesada se puede concluir se produce una pérdida de una parte de la muestra durante la evaporación del disolvente, que no se está teniendo en cuenta en el resultado obtenido, indicando que posiblemente los valores obtenidos por este método deben ser menores que los obtenidos mediante cromatografía, a excepción de que exista una gran proporción de compuestos pesados que no sean eluibles por cromatografía de gases como ocurre en los líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica [12].

En lo que respecta a la cuantificación por cromatografía, se han realizado diferentes rectas de calibrado con diferentes patrones para establecer el procedimiento más adecuado para llevar a cabo esta tarea.

En primer lugar se utilizó unos patrones de diésel comercial con unas concentraciones de 20, 10, 5 y 1 mg/ml en heptano para calcular una recta de calibrado en la que se relacionó el área total del cromatograma con la concentración de la disolución, obteniendo un valor de ordenada en el origen y de pendiente. Con estos valores, se calculó la concentración total de la muestra a partir de la suma total de áreas obtenida por cromatografía y de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} & \text{Conc. total muestra} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) \\ & = \text{Suma áreas muestra} * \text{Pendiente diésel} \\ & + \text{Ordenada en el origen diésel} \end{aligned}$$

El siguiente paso fue conocer el porcentaje de la muestra que es extraído en la fracción de heptano, para lo cual se calculó la masa de la muestra soluble en esta fase, teniendo en cuenta que se utilizaron 5 ml de disolvente, y a partir de este valor y el de masa de muestra utilizada se obtiene dicho porcentaje.

$$\text{Masa muestra soluble en heptano (mg)} = \text{Conc total muestra} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) * 5 \text{ ml disolvente}$$

$$\% \text{ masa muestra soluble en heptano} = \frac{\text{Masa soluble en heptano (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} * 100$$

Con el objetivo de conocer si los resultados obtenidos con esta recta de calibrado pueden darse por válidos, se calculó el porcentaje de líquido de pirólisis soluble en heptano tanto para la muestra de la fracción sin evaporar como evaporada y se comparó con el resultado obtenido por pesada. De esta manera se vio, como ya se había supuesto, que el valor obtenido por pesada era inferior al valor obtenido por cromatografía de la misma fracción sin evaporar.

A partir de los resultados obtenidos, se decidió completar esta cuantificación mediante unas nuevas rectas de calibrado con otros patrones que mejorarían el método. Para ello, y teniendo en cuenta los compuestos más abundantes en la fracción de heptano, se eligieron una serie de compuestos para realizar una disolución patrón con la cual se podrían realizar dichas rectas.

La principal dificultad encontrada fue la de elegir las concentraciones de los patrones para la obtención de las rectas, ya que lo ideal es que los valores de los puntos de la recta se encuentren un 50% por arriba y por abajo del valor de la muestra. Por consiguiente, y puesto que al ser la recta de diésel calculada en función del área total, si se utilizara para obtener las concentraciones individuales de los analitos tenidos en cuenta los valores serían mucho mayores de los reales, se decidió realizar una aproximación de dichas concentraciones a partir de las siguientes suposiciones. La primera de ellas fue considerar que aproximadamente un 30% de la muestra inicial de líquido de pirólisis se extrae en la fracción de 5 ml de heptano, y teniendo, por tanto, una concentración total de 6 mg/ml en dicha fase. Lo siguiente fue calcular de manera semicuantitativa las concentraciones de cada compuesto, es decir, a partir de la concentración total supuesta se obtuvo una concentración asumiendo que el porcentaje de área en el cromatograma era igual al porcentaje en masa del compuesto en la disolución. Por ejemplo, si un compuesto presentaba un valor de porcentaje de área del 10%, se asumió una concentración de 0,6 mg/ml.

Dado que todos estos cálculos se realizaron basándose en suposiciones y aproximaciones, se realizó una disolución patrón madre con unas concentraciones muy superiores, a partir de la cual se obtuvieron por dilución las diferentes disoluciones patrón que corresponderían a los puntos de las nuevas rectas de calibrado, y para que en caso de que se tuvieran que recalcular dichos puntos se pudiera aprovechar esta misma disolución madre.

En la tabla III.2, que se encuentra a continuación, se muestran los compuestos que se eligieron para esta nueva calibración, junto con la concentración elegida para la disolución

madre y el peso necesario de cada uno de ellos, teniendo en cuenta que se realizó una disolución de 25 ml utilizando heptano como disolvente y la pureza de los reactivos utilizados que se indican en el apartado II.1.3 de este trabajo. Además también aparecen los valores reales pesados en el laboratorio al realizar esta disolución.

Tabla III-2. Datos referentes a la disolución madre de patrones de heptano.

Patrón	Conc. dis. madre (mg/ml)	Peso (g)	Peso real (g)	Conc. real (mg/ml)
Tolueno	15	0,375	0,4313	17,27
Indol	7,2	0,182	0,1597	6,45
para-Xileno	3,5	0,088	0,0685	2,77
Cianuro de bencilo	5,5	0,148	0,1966	8,02
3-fenilpropionitrilo	5,5	0,134	0,1111	4,49
Propilbenceno	2,3	0,051	0,0471	1,92
Indeno	1,2	0,033	0,0548	2,44
Naftaleno	2,3	0,058	0,0529	2,12
Bifenilo	2,3	0,063	0,0535	2,14
Fenantreno	0,5	0,013	0,0191	0,78
Cholest-2-ene, (5-α)-	3,5	-	-	-

Puede observarse que en dicha tabla aparece un patrón, el 5-alfa-cholest-2-ene, que no presenta valores ni de peso, ni de peso real, ni de concentración real. Esto se debe a que este reactivo, por no encontrarse disponible por el distribuidor en el momento en que se compraron todos los compuestos necesarios para esta disolución patrón, no se pudo utilizar en su elaboración, aunque inicialmente se había tenido en cuenta.

Finalmente, partiendo de esta disolución madre, se obtuvieron por dilución de la misma en viales para cromatografía de gases una serie de disoluciones patrón, cuyos volúmenes de disolución madre y de disolvente, siendo este heptano, utilizados se indican en la tabla III-3.

Tabla III-3. Disoluciones patrón de heptano realizadas inicialmente.

Disolución patrón	Vol. disolución madre (μ l)	Vol. disolvente (μ l)
Patrón 1	100	900
Patrón 2	40	960
Patrón 3	13	987
Patrón 4	4	996
Patrón 5	1	999

Además se realizaron unas nuevas disoluciones de patrón de diésel con unas concentraciones de 10; 7,5; 5; 4; 3; 2 y 1 mg/ml, utilizando como antes heptano como disolvente.

Debido a que todas las aproximaciones y suposiciones seguidas para calcular las concentraciones de los diferentes compuestos en la fracción de heptano, varían notablemente según la muestra sea de una fase orgánica ligera, orgánica pesada o acuosa, se intentó cubrir todas las diferentes posibilidad con los patrones elegidos, para a partir de los resultados obtenidos con estas rectas volver a mejorar el método de cuantificación. Aun así, al realizar las rectas de calibrado y compararlas con las muestras analizadas por cromatografía se pudo ver que con estos 5 patrones de la disolución de patrones de heptano, no se cubría por completo la necesidad de puntos de cada compuesto patrón para que se cumpla que el compuesto a cuantificar se encuentra un 50% por arriba y por debajo del patrón utilizado.

Con objeto de cumplir esta condición, y partiendo de la disolución madre realizada, se calcularon los nuevos patrones a preparar, teniendo en cuenta las concentraciones obtenidas para los compuestos que se cuantifican con cada compuesto patrón, y que se explicarán más adelante.

En la tabla III-4 se indican los volúmenes de la disolución madre utilizados para cada patrón teniendo en cuenta que el volumen total de las mismas es de 10 ml y que se seguirá utilizando heptano como disolvente.

Tabla III-4. Disoluciones patrón de heptano con un volumen total de 10 ml

Disolución patrón	Vol. disolución madre (μ l)
Patrón 1	20,3
Patrón 2	38,6
Patrón 3	57,9
Patrón 4	78,1
Patrón 5	130
Patrón 6	208
Patrón 7	260
Patrón 8	312
Patrón 9	575

Aprovechando la realización de estas nuevas disoluciones, se decidió buscar algún compuesto que pudiera utilizarse como estándar interno. Un estándar o patrón interno es un compuesto de naturaleza similar al analito a determinar que permite eliminar la incertidumbre de la inyección, pero que no puede estar presente en la muestra. Para ello se tiene que añadir tanto a las disoluciones patrón como a las fracciones a cuantificar la misma concentración de este compuesto, de esta manera se relaciona el área obtenida por cromatografía y la concentración de cada analito con los del estándar interno para poder obtener unas rectas de calibrado en función de este compuesto.

Como patrón interno se probaron varios compuestos tales como 2,2,4 trimetilpentano, 2,5 dimetilfurano, 2,3dihidrobencofurano, etilbenceno y quinolina. Puesto que este patrón tiene que tener un tiempo de retención que no coincida con ningún analito de la muestra y debe encontrarse en una zona intermedia del cromatograma, es decir, no puede estar muy alejado de los compuestos presentes en la muestra, ya sea al principio o al final del mismo. Los tiempos de retención de los cuatro primeros posibles patrones internos que se probaron coincidían con los de otros compuestos presentes en la muestra y, por lo tanto, no pudieron ser elegidos. Finalmente, y ante la dificultad de encontrar un compuesto que cumpliera todas las condiciones, se decidió elegir la quinolina como patrón interno, aunque se había encontrado en alguna de las fracciones analizadas, para que en caso de que no estuviera presente se pudiera completar el método de cuantificación con este procedimiento.

Por tanto se realizó una disolución de quinolina para utilizar como estándar interno y añadirla tanto a las disoluciones patrón como a las muestras de fracción de solubles en heptano.

La concentración de dicha disolución y los volúmenes de la misma añadidos a las disoluciones patrón, de un total de 10 ml de volumen, y a 1,47 ml de muestra de fracción de compuestos solubles en heptano se encuentran en la tabla III-5. Además se realizó un patrón adicional, compuesto solamente quinolina, añadiendo la cantidad indicada a continuación, y heptano, para de esta manera analizar por cromatografía una disolución blanco.

Tabla III-5. Datos disolución de estándar interno de quinolina.

Disolución estándar interno	
Conc. disolución quinolina (mg/ml)	0,79
Volumen a añadir a disoluciones patrón de 10 ml (μl)	200
Volumen a añadir a 1,47 ml de muestra de fracción heptano(μl)	30
Conc quinolina en patrones y muestras (mg/ml)	0,016

Asimismo, respecto a las disoluciones patrón de diésel, se decidió que ya no se utilizarían las de concentraciones de 10 y 7,5 mg/ml, puesto que eran demasiado grandes para las cantidades a analizar de las muestras, y se añadiría un nuevo punto con una concentración de 0,5 mg/ml.

En este momento del trabajo, en el que se estaban analizando por cromatografía los nuevos patrones y como se indica en el anexo de equipos, se tuvo que cambiar la columna utilizada en el cromatógrafo por otra del mismo modelo y marca. Una vez llevado a cabo este cambio y retomando el análisis de los patrones se observó que en el lugar donde tenían que aparecer los picos correspondientes al cianuro de bencilo y al naftaleno, por un lado, y a la quinolina y al 3-fenilpropionitrilo, por otro lado, solo podía verse un único pico en cada uno de estos dos casos.

En un principio se pensó que esto podía deberse a que, como al cambiar la columna los tiempos de retención habían cambiado, al utilizar la misma rampa de temperatura no se conseguía la separación de estos compuestos. Por consiguiente, se modificó el método empleado en el GC-FID, en el que al disminuir el flujo de gas portador de 2 a 1 ml/min el problema referente a la separación del cianuro de bencilo y el naftaleno se solucionó, mientras que el correspondiente a la quinolina el 3-fenilpropionitrilo no mostró ninguna diferencia. A continuación, se siguió modificando la rampa de temperatura realizando experimentos con unas rampas de 5, 3 y 1 °C/min, pero sin encontrarse ningún signo de mejora en la separación.

Por tanto el siguiente paso era estudiar si la causa de este problema se debía a un posible fallo de la columna o del equipo, o si por el contrario se debía que la mezcla de patrones era inestable con el tiempo. Se pincharon en el cromatógrafo diferentes muestras de estos dos analitos por separado y una nueva mezcla de los mismos, realizada justo antes de su análisis para que no pudiera presentar problemas de inestabilidad. En todos estos casos se pudieron observar los picos correspondientes tanto a la quinolina como al 3-fenilpropionitrilo, por tanto se determinó que no se trataba de ningún fallo de la columna o del equipo, sino que la mezcla, por alguna razón, no era estable al contener estos dos compuestos que interaccionarían haciendo imposible su separación por cromatografía.

En definitiva, a pesar de la búsqueda de un estándar interno no pudo llevarse a cabo este procedimiento analítico, ya que la interacción entre el compuesto elegido y la mezcla de patrones imposibilitaba su utilización. En consecuencia, se tuvieron que repetir las nueve disoluciones patrón y la disolución blanco sin añadirles en este caso el analito utilizado como estándar interno, es decir, la quinolina.

Finalmente, el método de cuantificación consiste en la calibración con las nueve disoluciones patrón, la disolución blanco y las disoluciones patrón de diésel (de 0,5 a 5 mg/ml de concentración).

Con cada compuesto patrón se realiza una recta de calibrado en la que se relaciona su concentración y su área, mientras que con las disoluciones patrón de diésel la recta relaciona la concentración total de la disolución y la suma de áreas total.

A continuación, en la tabla III-6 se indica para cada uno de los compuestos identificados en esta fracción la recta de calibrado de qué patrón o patrones se ha utilizado para el cálculo de su concentración. Para ello se tuvo en cuenta tanto la fórmula química como la estructura de cada compuesto.

Además, como ya se ha indicado, la recta de calibrado de diésel relaciona el área total con la concentración total, por lo que para cuantificar con este patrón los compuestos indicados, principalmente alcanos y alquenos, se ha de realizar la suma de áreas de todos ellos y aplicarla a esta recta.

También hay que tener en cuenta los compuestos no identificados en los cromatogramas, a ellos se les aplicará también la recta de diésel añadiendo la suma de áreas de estos compuestos a la de los que sí han sido identificados y que, de igual manera, se cuantifican con este patrón.

Tabla III-6. Patrones utilizados para la cuantificación de cada compuesto.

Compuesto	Patrón	Compuesto	Patrón
Butanonitrilo, 2-metil-	Cianuro de bencilo	Fenol, 4-metil	Promedio patrones entre los que se encuentre
Tolueno	Tolueno	Pentilbenceno	Propilbenceno
Hexano, 2,4-dimetil-	Diésel	n-Tridecano	Diésel
n-Nonano	Diésel	n-Trideceno	Diésel
n-Noneno	Diésel	1H-indeno, 3-metil-	Indeno
Butanonitrilo, 3-metil-	Cianuro de bencilo	Dodecano, 3-metil	Diésel
Etilbenceno	Cianuro de bencilo	Pentilbenceno	Propilbenceno
para-Xileno	Cianuro de bencilo	Hexilbenceno	Propilbenceno
n-Decano	Diésel	n-Tetradecano	Diésel
Pentanonitrilo, 4-metil-	Cianuro de bencilo	n-Tetradeceno	Diésel
n-Deceno	Diésel	Cianuro de bencilo	Cianuro de bencilo
meta-Xileno	Cianuro de bencilo	Naftaleno	Naftaleno
Benzociclobutano	indeno	Hexilbenceno	Propilbenceno
Propilbenceno	Propilbenceno	Heptilbenceno	Propilbenceno
Benceno, 1-etil-4-metil-	Propilbenceno	n-Pentadecano	Diésel
n-Undecano	Diésel	n-Pentadeceno	Diésel
n-Undeceno	Diésel	Quinolina	Indol
Benceno, 1-etil-3-metil-	Propilbenceno	Propionitrilo, 3-fenil-	Propionitrilo, 3-fenil
Benceno, 1,2,3-trimetil-	Propilbenceno	Naftaleno, 2-metil-	Naftaleno
α-Metilestireno	Propilbenceno	n-Hexadecano	Diésel
Benceno, 2-propenil-	Propilbenceno	n-Hexadeceno	Diésel
Benceno, 1-propenil-	Propilbenceno	Indol	Indol
Fenol	Promedio patrones entre los que se encuentre	Bifenil	Bifenil
Butilbenceno	Propilbenceno	Tridecanonitrilo	Cianuro de bencilo
Ciclopropilbenceno	Propilbenceno	Pristano	Diésel
n-Dodecano	Diésel	n-Heptadecano	Diésel
n-Dodeceno	Diésel	n-Heptadeceno	Diésel
Indeno	Indeno	1H-indol, 3-metil-	Indol
Fenol, 2-metil	Promedio patrones entre los que se encuentre	1H-indol, 5-metil-	Indol

Tabla III-6. Patrones utilizados para la cuantificación de cada compuesto (continuación).

Compuesto	Patrón	Compuesto	Patrón
	Promedio patrones		
1-decanol, 2-hexil-	entre los que se encuentre	Dodecilbenceno	Propilbenceno
Difenilmetano	Bifenil	Hexadecanonitrilo	Cianuro de bencilo
Fitano	Diésel	n-Heneicosano	Diésel
n-Octadecano	Diésel	Heptadecanonitrilo	Cianuro de bencilo
Decilbenceno	Propilbenceno	n-Docosano	Diésel
n-Octadeceno	Diésel	Fenantreno	Fenantreno
Benzonitrilo, 2,4,6-trimetil-	Propionitrilo, 3-fenil	Octadecanonitrilo	Cianuro de bencilo
Benceno, 1-pentilheptil-	Propilbenceno	n-Tricosano	Diésel
Tetradecanenitrilo	Cianuro de bencilo	n-Tetracosano	Fenantreno
2-heptadecanona	Diésel	Fenantreno, 9,10-dimetil-	Diésel
n-Nonadecano	Diésel	Cholest-3-ene, (5α)-	Fenantreno
n-Nonadeceno	Diésel	Cholest-2-ene, (5α)-	Fenantreno
Pentadecanonitrilo	Cianuro de bencilo	Cholest-4-ene	Fenantreno
n-Eicosano	Diésel	Cholest-2-ene	Fenantreno
n-Eicoseno	Diésel		

Antes de analizar cromatográficamente cada muestra, se inyectaron todas las disoluciones patrón y se representaron las correspondientes rectas de calibrado. Las ecuaciones de las rectas de cada compuesto que aparecen a continuación en la tabla III-7 se obtuvieron previamente al análisis de unas de las muestras analizadas en este trabajo.

Tabla III-7. Rectas de calibrado para heptano.

Patrón	Ordenada en el origen	Pendiente	Regresión (R ²)
Tolueno	0,0118	0,0013	0,998
Indol	0,021	0,0021	0,992
para-Xileno	0,0033	0,0014	0,998
Cianuro de bencilo	0,0199	0,002	0,996
3-fenilpropionitrilo	0,0179	0,0019	0,982
Propilbenceno	0,003	0,0015	0,997
Indeno	0,0039	0,0017	0,998
Naftaleno	0,0014	0,0012	0,998
Bifenilo	0,0037	0,0013	0,997
Fenantreno	0,0019	0,0023	0,993
Diésel	0,711	0,0037	0,987

En resumen, a partir de estos patrones se obtiene la concentración de cada compuesto, en algunos casos, o la concentración de una suma de compuestos, en el caso de los cuantificados con diésel.

A partir de la suma total de concentraciones se puede obtener el porcentaje en masa de muestra soluble en la fracción de heptano, teniendo en cuenta que su volumen es de 5 ml.

$$\text{Masa muestra soluble en heptano (mg)} = \text{Conc total muestra} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) * 5 \text{ ml disolvente}$$

$$\% \text{ Masa muestra soluble en heptano} = \frac{\text{Masa soluble en heptano (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} * 100$$

III.2.2 Compuestos solubles en diclorometano

El orden a seguir en el desarrollo de la identificación y cuantificación de los compuestos solubles en diclorometano va a ser similar al del caso de la fracción soluble en heptano. Como en el caso anterior, la identificación se llevó a cabo en el equipo denominado GC-MS, mientras que la cuantificación se realizó en el GC-FID. Debido a, como ya se ha comentado anteriormente, una serie de problemas en este último equipo se tuvo que cambiar la columna utilizada por otra del mismo modelo, teniéndose que modificar a su vez el método instalado en el equipo. En el apartado II.2.1 se puede encontrar una explicación en más detalle de estos hechos.

En el método de extracción desarrollado en este trabajo, como se puede ver en el apartado III.1, se obtienen dos fracciones de compuestos solubles en diclorometano: una procedente de la limpieza con KOH de la fracción de heptano, y otra procedente de la extracción doble realizada a la fracción ácida. En ambas fracciones se tiene una composición muy parecida, por lo que la identificación y cuantificación de compuestos será similar en ambos. Pero dado que en la fracción obtenida en la extracción doble se tiene un mayor número de compuestos, y sus concentraciones son más altas, se ha utilizado esta fracción en el proceso de identificación.

A continuación se va a desarrollar, en primer lugar, el método para la identificación de compuestos y, después, el método para la cuantificación de los mismos.

a) Identificación

Puesto que en este caso, como en el anterior, la identificación ha sido llevada a cabo en un equipo diferente al que se utiliza en la cuantificación, ha sido necesario el cálculo de los índices de retención explicados en el apartado III.2.1. En primer lugar se analizó por cromatografía una muestra de fracción de diclorometano procedente de la extracción doble, que se había dejado evaporar y se había redisolto en 10 ml de diclorometano. De esta manera se pudieron identificar en el cromatograma obtenido (ver figura III-13 a) compuestos como fenol o 4-metilfenol, pero no se pudo ver ningún ácido graso a pesar de que se esperaba encontrar este tipo de compuestos en esta fase.

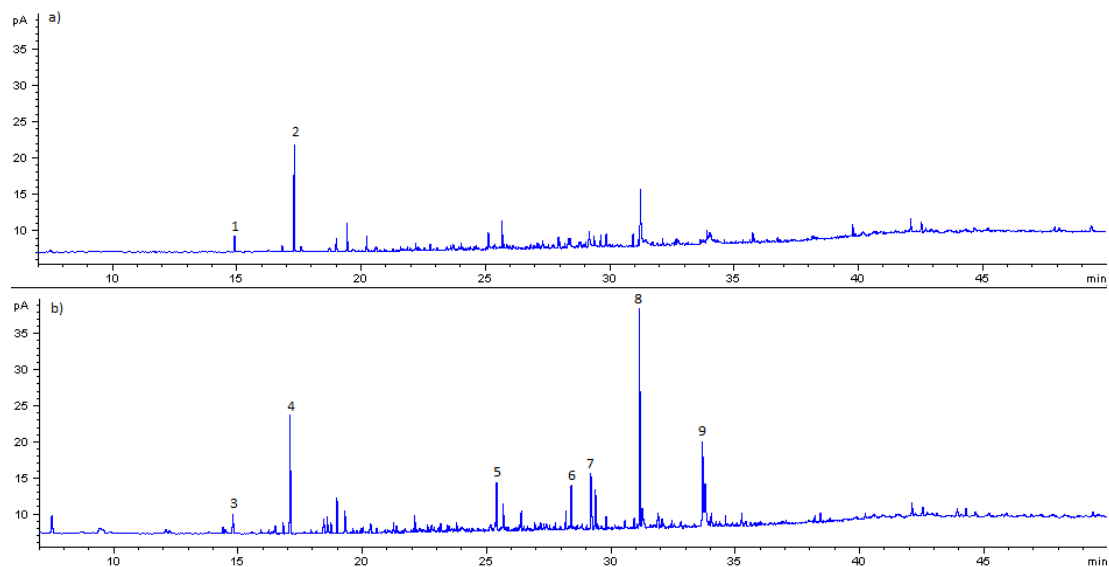


Figura III.13. Comparación de los cromatogramas de la fracción de diclorometano sin sililar (a) y sililada (b).

1, fenol; **2**, 4-metilfenol; **3**, fenol sililado; **4**, 4-metilfenol sililado; **5**, ácido dodecanoico sililado; **6**, ácido tetradecanoico sililado; **7**, ácido pentadecanoico sililado; **8**, ácido hexadecanoico sililado; **9**, ácido octadecanoico sililado

Por tanto, se probó a sililar esta misma muestra, para lo cual se le añadieron a 1,5 ml de muestra, en un vial para GC, 0,2 ml de reactivo de sililación (ver apartado II.1.4). De esta manera se tiene que dar una reacción en la que los hidrógenos activos que presenta cada compuesto se sustituyen por el grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Para asegurarse de que la reacción se ha producido, todas las muestras que sean sililadas en este trabajo se han puesto 30 min en la estufa a 40°C , aunque en muchas ocasiones al añadir el reactivo de la sililación a la muestra, el vial se calentaba, señal de que la reacción estaba teniendo lugar.

Hay que tener en cuenta que al sustituir un hidrógeno activo por el grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, la interacción de los compuestos con la columna varía y por tanto también lo hacen los tiempos de retención de cada uno de ellos. Además, al identificar cada compuesto con la librería automática el resultado que se obtiene es el del compuesto sililado, por lo que para saber cuáles son los que se tienen realmente en la muestra se debe quitar a cada uno de ellos el grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y añadirle un hidrógeno en su lugar.

De esta manera, al estudiar la muestra sililada de diclorometano, se pudieron identificar todos los compuestos que no se podían ver anteriormente (ver figura III.13 b), como los ácidos dodecanoico, tetradecanoico, pentadecanoico, hexadecanoico y octadecanoico, siendo además de los más importantes en cuanto a área en el cromatograma.

Finalmente, a partir de muestras, no evaporadas, de fracciones de diclorometano procedente de la extracción doble y que se había sometido a una reacción de sililación se identificaron todos los compuestos solubles en este disolvente. Mediante el cálculo de los índices de retención, previamente explicados, se pudieron trasladar los resultados obtenidos en el GC-MS al GC-FID para su cuantificación. En la tabla III-8 se encuentran todos estos compuestos, indicando si se presenta en forma sililada mediante la abreviatura sil., junto con los tiempos e índices de retención correspondientes a los dos equipos utilizados (GC-MS o GC-FID) y teniendo en cuenta el cambio de columna en el GC-FID.

Para las fracciones de diclorometano obtenidas y analizadas en este trabajo se ha obtenido un porcentaje de área identificada frente al área total del cromatograma de entre 60-85%.

Tabla III-8. Índices y tiempos de retención de compuestos solubles en diclorometano.

Compuesto	GC-MS		GC-FID 1ª columna		GC-FID 2ª columna	
	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR
Tolueno	6,952	-	7,510	-	9,899	-
BSTFA	7,839	936	9,186	942	11,75	949
Ácido butanoico, 2-metil- (sil)	8,25	957	9,487	953	12,143	964
Ácido butanoico, 3-metil- (sil)	8,517	971	10,230	980	12,575	980
2-Tiazolidinona, 3-(1- metiletil)-4-metil	9,945	1032	11,763	1036	14,086	1037
Ácido hexanoico (sil)	12,474	1125	14,259	1130	16,405	1128
Azetidina, 1-acetil-2- metil-	12,837	1137	14,410	1137	16,667	1139
Fenol (sil)	13,295	1152	14,824	1154	17,017	1154
2-ciclopenten-1-ona, 3- metil-	14,586	1196	15,752	1192	-	-
Acetamida, N,N-dietil	14,701	1200	15,937	1200	18,029	1197
Fenol, 2-metil- (sil)	15,528	1228	16,531	1227	18,723	1229
Fenol, 3-metil- (sil)	15,915	1241	16,847	1242	19,006	1242
Fenol, 4-metil- (sil)	16,296	1254	17,124	1255	19,292	1255
Ácido octanoico (sil)	18,131	1317	18,483	1318	20,576	1316
Fenol, 2,6-dimetil- (sil)	18,362	1325	18,622	1325	20,777	1327
Fenol, 4-etil- (sil)	18,891	1344	19,007	1345	21,149	1345
Ácido benzoico (sil)	20,236	1392	19,958	1392	21,949	1386
Catecol (sil)	20,344	1396	20,006	1394	22,172	1397
Ácido nonanoico (sil)	20,781	1412	20,364	1413	22,360	1407

Tabla III-8. Índices y tiempos de retención de compuestos solubles en diclorometano (continuación).

Compuesto	GC-MS		GC-FID 1ª columna		GC-FID 2ª columna	
	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR	t ret (min)	IR
Cianuro de bencilo	20,99	1420	20,482	1419	22,700	1425
Ácido oxo-fenilacético (sil)	22,093	1462	21,274	1462	23,496	1468
Ácido decanoico (sil)	23,284	1508	22,141	1509	24,090	1500
Ácido acético, 4-hidroxifenil- (sil)	23,994	1537	22,648	1538	24,739	1537
3-fenilpropionitrilo	24,258	1547	22,827	1548	25,020	1553
Indol	26,007	1619	24,066	1620	26,318	1629
Ácido dodecanoico (sil)	27,894	1701	25,429	1702	27,490	1700
Indolizina, 3-metil-	28,296	1719	25,705	1719	27,713	1714
1H-indol, 3-metil- (sil)	29,196	1760	26,356	1760	-	-
Bencenoacetoneitrilo, α -hidroxi- (sil)	29,284	1764	26,419	1764	28,553	1768
Ácido n-tetradecanoico (sil)	31,178	1853	27,784	1854	29,856	1853
Bencenometanol, α -metil- (sil)	31,777	1881	28,204	1882	30,349	1886
Ácido tetradecanoico (sil)	32,075	1896	28,429	1897	30,481	1895
Ácido pentadecanoico (sil)	33,175	1951	29,220	1953	31,271	1950
Ácido n-pentadecanoico (sil)	33,433	1964	29,400	1965	31,458	1963
Ácido n-pentadecanoico (sil)	34,028	1994	29,827	1995	31,888	1993
Ácido n-hexadecanoico (sil)	35,078	2048	30,584	2050	32,628	2047
Ácido hexadecanoico (sil)	35,993	2097	31,181	2094	33,235	2092
Ácido palmítico (sil)	36,042	2099	31,283	2101	33,343	2100
Ácido octadecanoico (sil)	39,425	2289	33,715	2291	35,753	2288
Ácido oleico (sil)	39,558	2296	33,812	2298	35,863	2297
Ácido nonadecanoico (sil)	39,907	2317	34,062	2319	-	-

b) Cuantificación

La cuantificación de los compuestos solubles en diclorometano se ha realizado de dos maneras diferentes, por pesada tras evaporar el disolvente de esta fracción, y por cromatografía de gases mediante la utilización de diferentes rectas de calibrado.

En primer lugar, como en el caso del heptano, se estudió si en la evaporación del disolvente se producía una pérdida de los compuestos presentes en la muestra. Para ello se analizó por cromatografía una muestra de fracción de CH_2Cl_2 sin evaporar y se comparó con lo obtenido al redisolver dicha muestra en 10 ml de CH_2Cl_2 , ambas sin sililar, puesto que aún no se había añadido al método el procedimiento de sililación de la muestra. En la figura III.14 puede verse esta comparación y como en la muestra evaporada y redisuelta se observa una pérdida de los compuestos fenólicos en el proceso de evaporación.

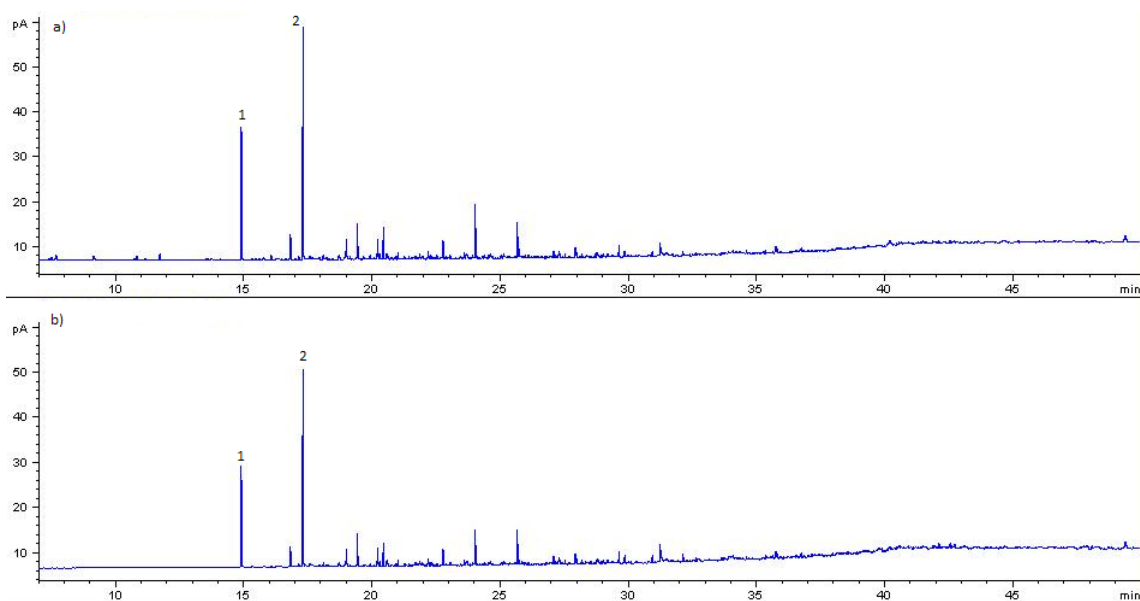


Figura III-14. Comparación de los cromatogramas de las fracciones de diclorometano sin sililar sin evaporar (a) y evaporada (b).

1, fenol; **2**, 4-metilfenol

Como se ha comentado con respecto a la identificación de compuestos en estas fracciones, y también se verá más adelante en la cuantificación con patrones, el análisis cromatográfico directo de la muestra no es suficiente para ver todos los analitos que la componen, por lo que se somete a una alícuota de la misma a una reacción de sililación. De esta manera se repitió la comparación por cromatografía de una fracción de CH_2Cl_2 sin evaporar y evaporada y redisuelta, sometiéndola a una reacción de sililación en ambos casos. En la figura III-15 puede observarse que en el caso de las muestras sililadas también se produce una pérdida importante de la muestra soluble en diclorometano.

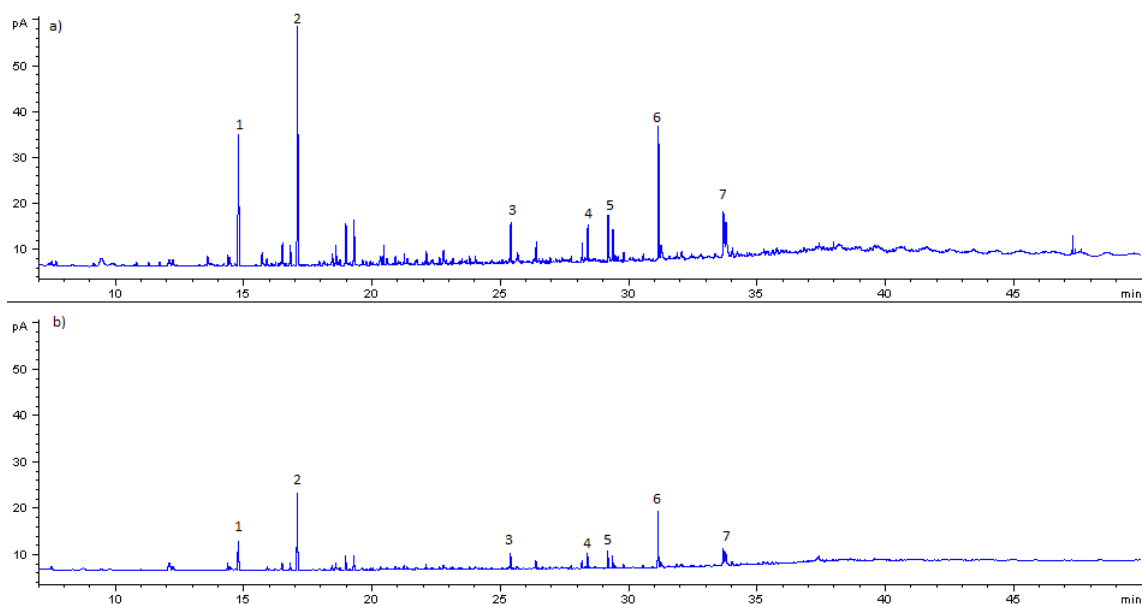


Figura III-15. Comparación de los cromatogramas de diclorometano sililado sin evaporar (a) y evaporado (b)

1, fenol sililado; 2, 4-metilfenol sililado; 3, ác. docecanoico sililado; 4, ác. tetradecanoico sililado; 5, ác. pentadecanoico sililado; 6, ác. hexadecanoico sililado; 7, ác. octadecanoico sililado

Por tanto, al producirse en todos los casos una pérdida de compuestos durante la evaporación del disolvente, el resultado obtenido por pesada siempre debería ser menor que el obtenido por cromatografía, a no ser que haya presentes en esta fracción una gran cantidad de compuestos pesados no analizables mediante cromatografía.

A la hora de cuantificar por pesada el porcentaje en peso de la muestra que es soluble en diclorometano se ha de tener en cuenta la alícuota de la fracción que se tiene que separar para su sililación, por lo que se ha de pesar el vial correspondiente antes y después de la separación. Los cálculos a realizar para obtener ese porcentaje son los siguientes.

$$\begin{aligned} & \text{Masa muestra soluble en } CH_2Cl_2 \text{ tras evaporación (mg)} \\ & = \text{Peso vial } CH_2Cl_2 \text{ evaporado} - \text{Peso vial vacío} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \% \text{ Masa muestra soluble en } CH_2Cl_2 \text{ por pesada} \\ & = \frac{\text{Masa soluble en } CH_2Cl_2 \text{ tras evaporación (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} \\ & * \frac{\text{Peso vial antes separar GC} - \text{Peso vial vacío}}{\text{Peso vial después separar GC} - \text{Peso vial vacío}} * 100 \end{aligned}$$

Respecto a la cuantificación por cromatografía de gases, mediante el cromatógrafo GC-FID, inicialmente se trabajó con fracciones de diclorometano sin sililar, ya que posteriormente,

como ya se ha visto, se observó que no se conseguía analizar la totalidad de los compuestos presentes.

Para estas muestras sin sililar y visto que el compuesto mayoritario era el fenol, se realizaron rectas de calibrado de compuestos fenólicos a partir de disoluciones en tolueno: metanol (7:3) de una mezcla de patrones de fenol, guaiacol, catecol, 4-etilguaiacol, 2,6-dimetoxifenol, pirogalol y 1-alil-2,6 dimetoxifenol. Se trabajó con un total de 8 disoluciones, en cada una de las cuales todos los compuestos tenían aproximadamente la misma concentración, siendo estas concentraciones de 15; 7,5; 5; 1,5; 0,75; 0,15; 0,075 y 0,045 mg/ml. Sin embargo, se observó que los compuestos fenólicos extraídos en las fracciones de diclorometano no se parecían demasiado a los patrones elegidos, exceptuando el fenol que sí que se encontraba en la muestra. Por tanto se desecharon las rectas de calibrado de todos estos compuestos, y se trabajó exclusivamente con la recta del fenol.

A continuación, se intentaron diferentes maneras de utilizar el patrón de fenol para la cuantificación de los compuestos solubles en diclorometano. En primer lugar, se calculó una recta de calibrado en la que se relacionaba el área del pico de fenol con su concentración. De esta manera se obtenía la concentración de fenol en la fracción estudiada, y este resultado se relacionaba con el porcentaje en área del patrón y de otro compuesto de la muestra, para calcular la concentración de este último. El resultado de concentración total en la muestra por cromatografía obtenido de este modo era inferior al resultado por pesada, por lo que se determinó que el fenol no era suficiente para cuantificar los compuestos solubles en CH_2Cl_2 , además de que era un procedimiento que asemejaba el factor de respuesta del compuesto que se quería cuantificar al del fenol, que era el único que se conocía experimentalmente.

Una vez se conoció la necesidad de sililar las fracciones de CH_2Cl_2 para conseguir la identificación y cuantificación de todos los compuestos presentes, se observó que el mayor pico no correspondía ya al fenol, sino que se trataba del ácido hexadecanoico. Por consiguiente, una vez identificados los compuestos mayoritarios en estas fracciones, se buscaron los mejores patrones para su cuantificación. El mayor problema era el desconocimiento de las concentraciones de cada analito en las muestras, por lo que se siguió un procedimiento similar al del caso del heptano, en el que a partir de una serie de suposiciones se diseñó una disolución madre que contuviera todos los patrones.

En este caso se supuso que aproximadamente el 30% en peso de la muestra se extraería en la fracción de CH_2Cl_2 procedente de la extracción doble, teniéndose por tanto una concentración total de 3 mg/ml, mientras que en la fracción obtenida en la limpieza del heptano

este porcentaje sería de un 10%, con una concentración de 0,2 mg/ml. Asimismo, se aproximó para cada compuesto que el porcentaje de área era igual al porcentaje en masa. Como resultado se obtuvo unas concentraciones aproximadas, a partir de las cuales se diseñó una disolución patrón madre, con unas concentraciones bastante superiores para poder realizar por dilución las diferentes disoluciones patrón, y para poder disponer de un margen para recalcular los puntos si fuera necesario.

En la tabla III-9 se presentan todos los compuestos utilizados en la calibración, junto con las concentraciones y los pesos tanto calculados como los que realmente se añadieron en la disolución madre patrón. El disolvente utilizado fue diclorometano, y su volumen total fue de 25 ml.

Tabla III-9. Datos referentes a la disolución madre de patrones de diclorometano.

Patrón	Conc. dis. madre (mg/ml)	Peso (g)	Peso real (g)	Conc. real (mg/ml)
Tolueno	1	0,025	0,047	1,88
Indol	1	0,025	0,0263	1,06
Fenol	1	0,025	0,0308	1,24
Cianuro de bencilo	1	0,026	0,0504	2,06
3-fenilpropionitrilo	1	0,025	0,2285	9,23
4-metilfenol	5,6	0,141	0,1279	5,17
4-etilfenol	1	0,026	0,029	1,2
Ácido hexadecanoico	8	0,202	0,1989	8,04

Por otro lado, en la tabla III-10 se pueden ver las diferentes disoluciones patrón, obtenidas a partir de la disolución madre, junto con los volúmenes utilizados de cada componente, es decir de disolución, disolvente (diclorometano) y de reactivo de sililación.

Tabla III-10. Disoluciones patrón de diclorometano realizadas inicialmente.

Disolución patrón	Vol. disolución madre (μ l)	Vol. disolvente (μ l)	Vol. reactivo sililación (μ l)
Patrón 1	100	900	200
Patrón 2	75	925	200
Patrón 3	25	975	200
Patrón 4	6	994	100
Patrón 5	1	999	100

Puesto que las concentraciones se han calculado basándose en aproximaciones y suposiciones, además de que según la muestra sea de una fase orgánica ligera, orgánica pesada o acuosa las concentraciones de los analitos extraídos en las fracciones de diclorometano varían notablemente, se vio que con estas disoluciones patrón no se cubría la condición de que el compuesto a analizar se encontrara un 50% por arriba y por debajo de los puntos correspondientes al patrón. Teniendo como objetivo el cumplimiento de esta condición, se calcularon los nuevos puntos de las rectas patrón, a partir de diferentes diluciones de la disolución madre y utilizando los resultados de concentración obtenidos mediante los últimos patrones realizados.

En la tabla III-11 se indican los volúmenes de la disolución madre utilizados para cada patrón teniendo en cuenta que el volumen total de las mismas es de 10 ml. Además también se preparó una disolución blanco para analizarla por cromatografía.

Tabla III-11. Disoluciones patrón de diclorometano con un volumen total de 10 ml

Disolución patrón	Vol. disolución madre (μ l)
Patrón 1	4,4
Patrón 2	13,7
Patrón 3	22,9
Patrón 4	33,9
Patrón 5	73,2
Patrón 6	229
Patrón 7	687

De igual manera y aprovechando la realización de estas nuevas disoluciones, se decidió buscar algún compuesto que pudiera utilizarse como estándar interno, que como se ha explicado anteriormente permite eliminar la incertidumbre de la inyección.

Los compuestos que se estudiaron para este fin fueron el guaiacol y el catecol, eligiéndose el catecol, aunque en alguna de las fracciones analizadas hasta ese momento había aparecido, por lo que su uso se limitará a las fracciones en las que previamente no se halla observado por cromatografía este compuesto.

El siguiente paso fue la realización de una disolución de catecol para su adición como estándar interno tanto a las disoluciones patrón como a las fracciones de solubles en CH_2Cl_2 en las que no se encuentre presente. La concentración de dicha disolución y los volúmenes de la misma añadidos a las disoluciones patrón y a la disolución blanco, de un total de 10 ml de volumen, y a 1,485 ml de muestra de fracción de compuestos solubles en CH_2Cl_2 se encuentran en la tabla III-12. Además, dado que se han de sililar las muestras y los patrones de CH_2Cl_2 se tendrá que tener en cuenta la adición de reactivo para saber la concentración del estándar interno. En el caso de las disoluciones patrón y la disolución blanco, que ya contienen catecol, se traspasarán 1,5 ml de la misma a un vial de GC y se añadirán 0,2 ml del reactivo de sililación. Por otro lado, en el caso de las muestras se traspasarán 1,485 ml de esta, pesando el vial que contiene esta fracción antes y después de la retirada de la misma para tenerlo en cuenta posteriormente en la cuantificación, a un vial de GC al que se añadirán 15 μl de la disolución de catecol y 0,2 ml de reactivo.

Tabla III-12. Datos disolución de estándar interno de catecol.

Disolución estándar interno	
Conc. disolución catecol (mg/ml)	0,22
Volumen a añadir a disoluciones patrón de 10 ml (μl)	100
Volumen a añadir a 1,485 ml de muestra de fracción	15
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\mu\text{l})$	
Conc catecol en patrones y muestras (mg/ml)	0,002

En este punto del trabajo se produjo el cambio de la columna del cromatógrafo, por otra de igual modelo y marca, como se ha explicado anteriormente y se puede ver en el apartado II.2.1.

Aunque en este caso la mezcla de patrones y estándar interno era estable, no se pudo aplicar en la cuantificación este procedimiento debido a que con los problemas ocurridos con el GC-FID sólo se tuvo tiempo de analizar cada fracción de diclorometano una vez, por lo que al desconocer si contenían catecol o no, no se añadió el patrón interno a las mismas.

Los compuestos identificados presentes en las fracciones de CH_2Cl_2 se cuantificaron con un patrón o patrones según su fórmula química y su estructura, según se indica en la tabla III-13.

Tabla III-13. Patrones utilizados para la cuantificación de cada compuesto en diclorometano.

Compuesto	Patrón	Compuesto	Patrón
Tolueno	Tolueno	Ácido decanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Ácido butanoico, 2-metil- (sil)	Ác Hexadecanoico	Ácido acético, 4-hidroxifenil- (sil)	Promedio de fenol y ác. hexadecanoico
Ácido butanoico, 3-metil- (sil)	Ác Hexadecanoico	3-fenilpropionitrilo	Benzylpropanenitrile
2-Tiazolidinona, 3-(1-metiletil)-4-metil	Promedio patrones entre los que se encuentre	Indol	Indol
Ácido hexanoico (sil)	Ác Hexadecanoico	Ácido dodecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Azetidina, 1-acetil-2-metil- Fenol (sil)	Promedio patrones entre los que se encuentre Fenol	Indolizina, 3-metil- 1H-indol, 3-metil- (sil)	Indol
2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-	Promedio patrones entre los que se encuentre	Bencenoacetoneitrilo, α-hidroxi- (sil)	Promedio patrones entre los que se encuentre
Acetamida, N,N-dietil	Promedio patrones entre los que se encuentre	Ácido n-tetradecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Fenol, 2-metil- (sil)	Fenol, 4-metil-	Bencenometanol, α-metil- (sil)	Fenol, 4-etil-
Fenol, 3-metil- (sil)	Fenol, 4-metil-	Ácido tetradecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Fenol, 4-metil- (sil)	Fenol, 4-metil-	Ácido pentadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Ácido octanoico (sil)	Ác Hexadecanoico	Ácido n-pentadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Fenol, 2,6-dimetil- (sil)	Fenol, 4-etil-	Ácido n-pentadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Fenol, 4-etil- (sil)	Fenol, 4-etil-	Ácido n-hexadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Ácido benzoico (sil)	Promedio de tolueno y ác. hexadecanoico	Ácido hexadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Catecol (sil)	Fenol	Ácido palmítico (sil)	Ác Hexadecanoico
Ácido nonanoico (sil)	Ác Hexadecanoico	Ácido octadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico
Cianuro de bencilo	Cianuro de bencilo	Ácido oleico (sil)	Ác Hexadecanoico
Ácido oxo-fenilacético (sil)	Promedio de tolueno y ác. hexadecanoico	Ácido nonadecanoico (sil)	Ác Hexadecanoico

Es importante no olvidar que se ha añadido a la fracción el reactivo de sililación, por lo que no se ha de cuantificar el pico correspondiente a este compuesto y se ha de tener en cuenta el volumen de reactivo añadido en los cálculos que se explicarán a continuación.

Además antes de analizar cromatográficamente cada muestra, se inyectaron todas las disoluciones de patrón para obtener las correspondientes rectas de calibrado. En la tabla III-14 se presentan las ecuaciones de las rectas de calibrado de cada patrón que se obtuvieron previamente al análisis de unas de las fracciones analizadas en este trabajo

Tabla III-14. Rectas calibrado diclorometano.

Patrón	Ordenada en el origen	Pendiente	Regresión (R ²)
Tolueno	0,001	0,0012	0,998
Indol	0,0004	0,0039	0,997
Fenol	0,0001	0,0011	0,995
Cianuro de bencilo	0,0015	0,0027	0,998
3-fenilpropionitrilo	0,0053	0,0018	0,996
4-metilfenol	0,001	0,0012	0,995
4-etilfenol	0,0002	0,0013	0,993
Ácido hexadecanoico	0,0083	0,0015	0,998

Respecto a los compuestos no identificados, en este caso se ha trabajado de dos maneras:

- En el caso de las fracciones procedentes de la extracción doble, se tienen dos posibilidades. Si sumando las áreas de todos los compuestos no identificados y aplicando la recta de diésel el valor de concentración obtenido se encuentra dentro de dicha recta, es decir, si es mayor de 0,5 mg/ml se aplica este valor. Pero si esta concentración está fuera de la recta, se calcula la concentración de cada compuesto mediante el promedio con los dos patrones más cercanos en el cromatograma.
- Por otro lado, en el caso de las fracciones procedentes de la extracción de la fracción básica, dado que las concentraciones de cada compuesto son muy bajas en ellas se aplica el promedio con las rectas de los dos patrones más cercanos a cada compuesto.

En resumen, a partir de estos patrones se obtiene la concentración de cada compuesto, en algunos casos, o la concentración de una suma de compuestos, en el caso de los cuantificados con diésel.

A partir de la suma total de concentraciones se puede obtener el porcentaje en masa de muestra soluble en la fracción de diclorometano. Se ha de tener en cuenta que según de donde provenga la fracción su volumen será de 10 ml, en el caso de las de la extracción doble, o 5 ml, en el de las de limpieza de la fracción básica. Además se ha de corregir la concentración total de la fracción teniendo en cuenta los volúmenes de muestra, reactivo de sililación y estándar interno (EI), si se diera el caso.

$$\begin{aligned} \text{Conc total de la fracción } \left(\frac{mg}{ml}\right) \\ = \frac{\text{Suma conc calculadas} * (\text{Vol fracción} + \text{Vol reactivo} + \text{Vol EI})}{\text{Vol fracción}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa muestra soluble en } CH_2Cl_2 \text{ (mg)} \\ = \text{Conc total de la fracción } \left(\frac{mg}{ml}\right) * \text{Vol disolvente ml} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Masa muestra soluble en } CH_2Cl_2 = \frac{\text{Masa soluble en } CH_2Cl_2 \text{ (mg)}}{\text{Masa muestra analizada (mg)}} * 100$$

III.2.3 Compuestos solubles en fracción ácida neutralizada

La fracción ácida neutralizada obtenida en el método de extracción no puede analizarse directamente por cromatografía, por lo que en primer lugar es necesario extraer en otro disolvente los compuestos solubles en ella para su análisis.

La primera opción que se probó fue la de realizar esta extracción con una mezcla de tolueno y butanol, de esta manera se consiguieron extraer muchos compuestos de esta fracción, pero no se conseguían ver por cromatografía y debido a la presencia de un hidrógeno activo en el disolvente tampoco podía realizarse una derivatización, por lo que se desechó este procedimiento.

Finalmente, se decidió realizar una extracción en fase sólida de esta fracción, aplicando distintos métodos de extracción para la separación de los compuestos disueltos, utilizando en todos los casos el mismo montaje experimental.

Este montaje consta, como se puede ver en la figura III-16, de un matraz kitasato o de filtración y un tapón o adaptador de goma, a través del cual se inserta el cartucho del material adsorbente que se utilizará en la extracción. Como el cartucho no se sujeta con el tapón de goma, ya que es demasiado grande, se pone parafilm alrededor del cartucho y del tapón para sujetarlo y cerrar el matraz, para que posteriormente se haga vacío. Además para garantizar que

el cartucho no se mueva al hacer vacío en el matraz, se sujeta mediante una pinza a un pie. Por último se conectará a la bomba de vacío para poder comenzar el procedimiento.



Figura III-16. Montaje experimental para la extracción en fase sólida.

Antes de llevar a cabo la retirada de los compuestos adsorbidos, como también se comentará más adelante, se procederá a retirar el cartucho del montaje para engancharle en la parte inferior un vial pesado, sujetado mediante celo o cinta adhesiva, pero sin cerrar por completo el vial, para que se pueda conseguir el vacío en su interior, y se volverá a sujetar el cartucho con parafilm y la pinza.

En primer lugar se aplicó el siguiente método. Se hicieron pasar 2-3 ml de acetonitrilo para activar el cartucho, 2-3 ml de agua destilada y se hizo pasar toda la fracción. El siguiente paso era disolver en acetonitrilo los compuestos adsorbidos en el sólido. Para ello, se enganchó al final del cartucho un vial, previamente pesado, para que se depositara en él los 5 ml de acetonitrilo que se hicieron pasar. Dado que no se conocía la cantidad de disolvente que era necesaria se repitió la adición del mismo, poniendo cada vez un nuevo vial pesado, otras dos veces más, hasta que se vio, debido a su coloración, que la mayoría de los compuestos adsorbidos se habían retirado ya. Por consiguiente al final del proceso se tenían tres viales con 5 ml de acetonitrilo en cada uno de ellos.

En la figura III-17 pueden observarse estos tres viales obtenidos y como en la tercera repetición no se aprecia apenas color de los compuestos disueltos, por lo tanto ya no sería necesario utilizar más disolvente.

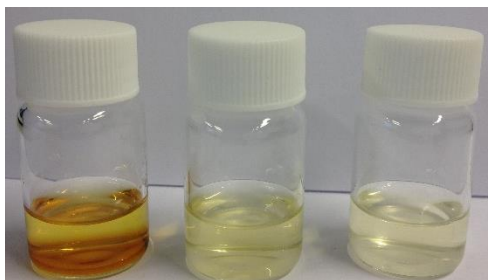


Figura III-17. Viales con los compuestos disueltos en acetonitrilo, de mayor (izquierda) a menor (derecha) concentración.

Por otro lado, en el primer vial obtenido se detectó que una pequeña fracción de compuestos, de mayor coloración, no se disolvió bien en el acetonitrilo y quedaban al fondo del recipiente, como puede verse en la figura III-18. Esto pudo deberse a que las sales que contenía la fracción ácida neutralizaran se desorbieran del sólido al pasar el disolvente.

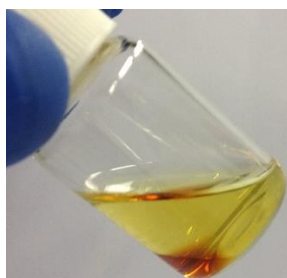


Figura III-18. Compuestos insolubles en vial de acetonitrilo

Estos viales se dejaron evaporar, y se redisolieron en un total de 5 ml de tetrahidrofurano (THF) que se pasaron a un único vial. Ahí se observó que una fracción de compuestos, de mayor coloración, no se redisolvió en el THF (ver figura III-19). Estos compuestos insolubles se corresponden a las sales que también eran insolubles en el acetonitrilo.



Figura III-19. Compuestos insolubles en THF

Además, al realizar una cuantificación por pesada en los porcentajes de masa determinados por pesada en estas fracciones salían valores muy grandes, esto se explica al saber que estaban presentes sales que no correspondían a la muestra.

Por tanto, este primer procedimiento de extracción en fase sólida se desechó para evitar la aparición de esta fracción insoluble. Teniendo en cuenta los métodos sugeridos en el catálogo de los cartuchos usados [34] se probó el siguiente procedimiento.

En primer lugar se hicieron pasar 6 ml de metanol, para acondicionar el cartucho, 6 ml de agua destilada, y, a continuación, la fracción ácida neutralizada. Después de dicha fracción, se hicieron pasar 50 ml de agua destilada, para eliminar las sales que hubieran quedado adsorbidas. Por último, como en el caso anterior, se puso un vial previamente pesado enganchado al cartucho y se hicieron pasar 5 ml de acetonitrilo y se repitió otras dos veces.

En este caso no aparecieron compuestos que no se disolvieran en acetonitrilo, por lo que se habían eliminado las sales correctamente, y los valores que se obtuvieron en la cuantificación por pesada eran más concordantes con lo esperado que los anteriores, por lo que el procedimiento pudo darse por bueno. Pero como al añadir, poco a poco, la muestra al cartucho se veía que aparecía una ligera coloración amarilla en el matraz, se decidió que en vez de toda la fracción solo se haría pasar la mitad. De esta manera, si la cantidad de muestra era menor, la cantidad de disolvente necesaria también sería más pequeña. Por tanto, en el procedimiento final se añadirían 10 ml de acetonitrilo, que se depositarían en un único vial, en vez de los 15 ml añadidos de 5 ml en 5 ml hasta entonces en 3 viales.

El método final de extracción en fase sólida es el siguiente. La extracción se realiza con una alícuota de aproximadamente la mitad de la fracción ácida neutralizada. En primer lugar se hacen pasar por el cartucho 6 ml de MeOH, 6 ml de agua destilada y la alícuota de la muestra. Una vez se ha hecho pasar la fracción a extraer por el cartucho se hacen pasar 50 ml de agua destilada para eliminar todas las sales que se puedan encontrar retenidas en él y se engancha un vial de 13,5 ml, previamente pesado y que denominaremos "vial SPE", al cartucho. El último paso consiste en la retirada de los compuestos adsorbidos en el sólido mediante la adición de 10 ml de acetonitrilo, consiguiendo de este modo que los compuestos que se encontraban en la fracción ácida neutralizada pasen a estar en la fracción de acetonitrilo del "vial SPE", como la que puede verse en la figura III-20 y que no presenta ninguna fracción insoluble.



Figura III-20. Vial de acetoneitrilo obtenido al aplicar el método de extracción en fase sólida.

De cara a la posterior cuantificación hay que tener en cuenta que a pesar de utilizar una alícuota de la fracción, una pequeña porción de esta fracción no se adsorbe en el cartucho. Esto no se debe a que el sólido pueda estar saturado puesto que se puede observar una coloración amarilla en el matraz desde la primera adición de la muestra, siendo mayor en las fases orgánicas pesadas (ver figura III.21), por lo que la causa podría ser que estos compuestos no queden retenidos por el material adsorbente. Por tanto, hay que tener en cuenta que en la cuantificación por pesada y por cromatografía de gases no se está teniendo en cuenta una pequeña porción de los compuestos presentes en la fracción ácida neutralizada.

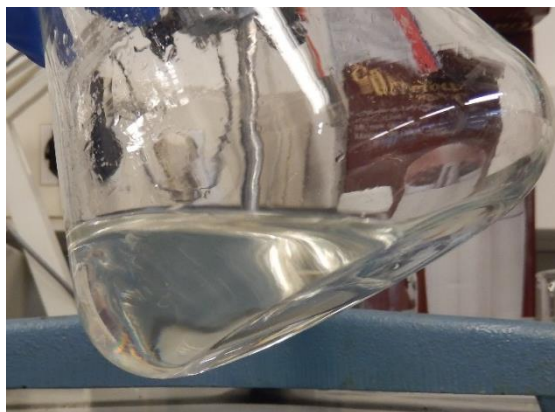


Figura III-21. Coloración en el matraz durante el proceso de SPE.

En la figura III-22 se presenta un esquema del método de extracción en fase sólida obtenido al aplicar todas las modificaciones que se han ido comentando.

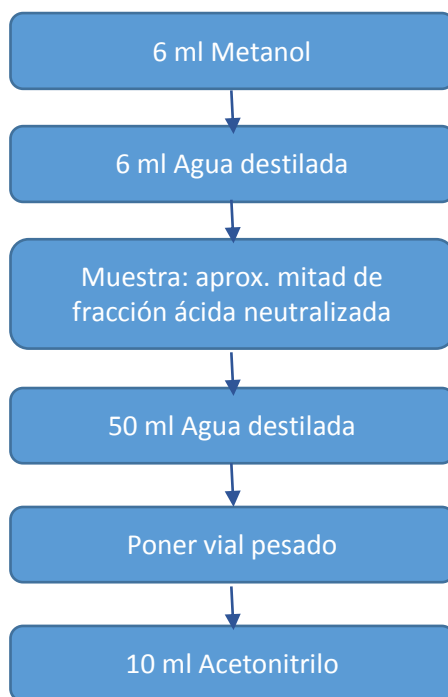


Figura III-22. Esquema del procedimiento de extracción en fase sólida.

Respecto a la cuantificación por pesada, se han de dejar evaporar los viales obtenidos en el proceso de SPE, es decir, los que se han recuperado del cartucho utilizando acetonitrilo. Una vez se haya evaporado el disolvente, se pesa el vial y por diferencia con el peso anotado previamente de este vial vacío y teniendo en cuenta la masa de la alícuota de la fracción que se ha sometido a la extracción con el cartucho se obtiene el porcentaje en masa de la muestra soluble en esta fracción de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 & \text{Muestra soluble en fracción ácida neutralizada (\% masa)} \\
 & = \frac{(\text{peso vial evaporado} - \text{peso vial vacío}) * \text{masa f.ác. neutr.}}{\text{masa f.ác. neutr. extraída por SPE} * \text{masa muestra analizada}} * 100
 \end{aligned}$$

Por otro lado, el principal problema que presenta esta fracción para su identificación y cuantificación por cromatografía de gases es que el disolvente con el que se han extraído los compuestos solubles en la fracción ácida neutralizada no es adecuado para la cromatografía de gases, por lo que se deberá buscar un disolvente en el que todos los compuestos sean solubles y con el que se pueda trabajar por cromatografía.

Para ello se utilizó tanto el GC-FID (antes del cambio de la columna) como el GC-MS, en este último con dos columnas diferentes una del modelo DB-17ms, en primer lugar, y otra del HP-FFAP, posteriormente.

El primer disolvente con el que se probó fué THF estabilizado, para lo cual se redisolvió en 5 ml de este disolvente el contenido del vial evaporado, de los cuales se pasaron 1,5 ml a un

vial de GC, se le añadieron 0,2 ml de reactivo de sililación y se dejó el vial en la estufa para asegurar la reacción de sililación. Al observar el cromatograma obtenido se vio que prácticamente solo constaba de un gran pico y no presentaba restos del reactivo. Para comprobar que no habían quedado compuestos sin sililar por falta de reactivo se repitió el proceso pero con 0,8 ml de la fracción soluble en THF y 0,2 ml de reactivo. El resultado fue un cromatograma con un pico aún mayor del presentado antes y sin restos de reactivo, por lo que se pensó que este compuesto podría estar presente, no en la muestra, sino en el disolvente, alterando por tanto los resultados. Este compuesto, el butil hidroxitolueno (BHT), que presenta un hidrógeno activo, reaccionando con el reactivo durante la sililación.

A continuación se comprobó si se podría utilizar THF sin estabilizante. Para ello se llevo a cabo la sililación de 1,5 ml de disolvente con 0,2 ml de reactivo y se analizó por cromatografía. De esta manera se observó que el THF sin estabilizantes también presentaba compuestos con hidrógenos activos que reaccionaban con el reactivo durante la sililación.

El siguiente disolvente en el que se pensó que el diclorometano, por lo que se disolvió en 5 ml del mismo el contenido de un vial evaporado de la muestra, pero en este caso se realizó una reacción de sililación, por un lado, y una de acetilación, por otro lado. En el caso de la sililación se procedió como en las ocasiones anteriores, mientras que para llevar a cabo la acetilación se separaron 0,5 ml de la muestra en un vial GC, al que se le añadieron 0,15 ml de anhídrido acético y se dejó durante 30 min a 70°C en la estufa. Por cromatografía, en el caso de la muestra sometida a una acetilación el único pico que se detectó fue el correspondiente al anhídrido acético, como puede verse en la figura III-23

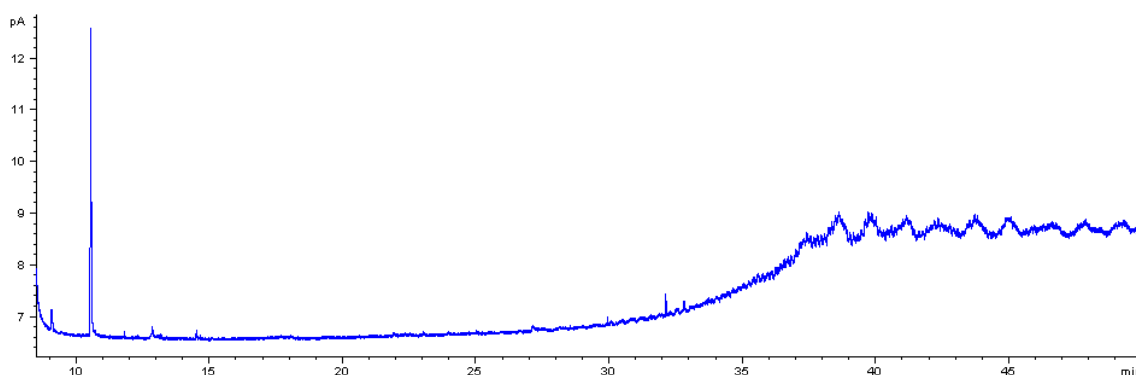


Figura III-23. Cromatograma de fracción ácida neutralizada extraída mediante SPE, evaporada, disuelta en CH_2Cl_2 y acetilada.

Al analizar por cromatografía la fracción sililada sí que se pudieron observar en el cromatograma diferentes compuesto, incluso se pudo llegar a identificar alguno de ellos como compuestos nitrogenados, tal y como se esperaba de esta fracción. Pero la cantidad de

compuestos observados era demasiado baja, por lo que se determinó que este procedimiento no aportaba una identificación completa de la muestra.

Por último, y coincidiendo con que en el equipo GC-MS se cambiara la columna DB-17ms por la HP-FFAP, en la cual no se pueden poner muestras sililadas, se analizó un vial evaporado redisolto en 5 ml de agua destilada. De esta manera se pudieron identificar en esta fracción acetono, ácido acético y fenol, pero no se consiguió ver ningún compuesto nitrogenado.

En conclusión, con respecto a la fracción ácida neutralizada solo se ha podido cuantificar por pesada dado por cromatografía no se ha podido identificar más que una pequeña porción de esta fracción.

III.2.4 Compuestos insolubles en todos los disolventes

Durante la realización del proceso de extracción se depositan una serie de compuestos insolubles, en todos los disolventes utilizados, en los viales "muestra" y "extracción doble", además de en las pipetas Pasteur utilizadas en las dos extracciones de la fracción ácida con diclorometano, como puede verse en la figura III-24.

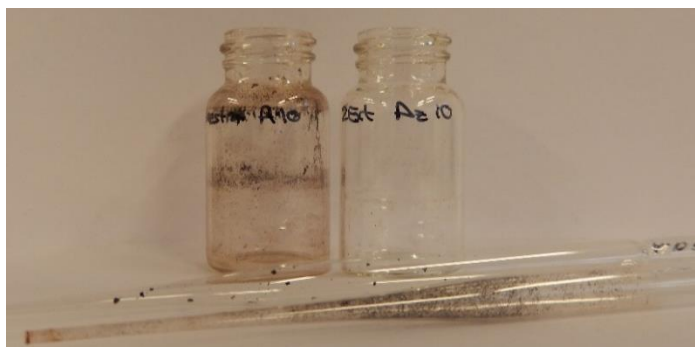


Figura III-24. Compuestos insolubles en los viales y las pipetas Pasteur.

Por consiguiente, para completar el método de cuantificación se han tenido en cuenta estos compuestos que al no disolverse en ninguna de las fracciones obtenidas no se podrían tener en cuenta por cromatografía.

Esta cuantificación se realiza solamente por pesada y, debido a la dificultad de retirar por completo estos insolubles de los viales y pipetas, es realmente importante pesar antes de su uso los materiales que se han citado.

Se realiza de la siguiente manera, por diferencia de los pesos obtenidos antes y después de que se depositen los compuestos se obtiene la masa de insolubles en cada material, y a partir de la suma de estos resultados se obtiene el porcentaje en masa de la muestra que ha sido insoluble en todo el proceso, como se ve a continuación.

$$\text{Muestra insoluble (\% masa)} = \frac{\text{suma masas depositadas en cada material}}{\text{masa muestra analizada}} * 100$$

Además, y para intentar conocer los compuestos que permanecían insolubles, se disolvió en 5 ml de acetona los compuestos depositados en los viales y pipetas, si bien no se consiguió por completo la retirada de los mismos, y se analizó por cromatografía en el GC-MS (con la columna DB-17ms), pero estos compuestos eran demasiado pesados como para poder analizados.

III.2.5 Contenido en agua de la muestra

El contenido en agua de las muestras se ha llevado a cabo utilizando el valorador volumétrico Karl-Fischer indicado en el apartado II.2.2, realizando varias valoraciones para cada muestra y calculando la media de todos los valores obtenidos.

El contenido en agua y el porcentaje de insolubles vendrían al balance obtenido del procedimiento global de cuantificación, el cual será mejor cuanto más se acerque al 100%. Si bien podrían ser necesarias otras técnicas instrumentales como la cromatografía de líquidos de alta resolución, como en el caso de los líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica [12].

III.3 Planificación del análisis de las muestras problema mediante el método experimental desarrollado

En este apartado se va a explicar la planificación de la realización del método experimental desarrollado en este trabajo, para reflejar el tiempo necesario para su aplicación. Además al se presentará la plantilla realizada y utilizada en los experimentos llevados a cabo en el desarrollo de este trabajo.

La planificación que se presenta a continuación supone la realización del procedimiento de extracción y cuantificación para tres muestras, por ejemplo para cada una de las fases presentes en el líquido de pirólisis. Además, se aproxima que cada análisis por cromatografía cuenta con una hora de duración, teniendo así en cuenta los 52 minutos correspondientes al método y un tiempo adicional para el acondicionamiento del equipo para el siguiente análisis.

Puesto que no se ha podido aplicar en los experimentos realizados el procedimiento de estándar interno por falta de tiempo, no se ha incluido la repetición de los análisis de las fracciones de diclorometano, que no contuvieran catecol, que se tendría que llevar a cabo si se aplicara dicho procedimiento.

Además en las calibraciones de heptano y diclorometano se ha tenido en cuenta el análisis que habría que realizar de una disolución blanco para ambos patrones.

En la tabla III-15 se presentan el número de análisis por cromatografía a realizar para el calibrado y las fracciones extraídas en cada disolvente.

Tabla III-15. N° de análisis por cromatografía para calibrado y muestras.

	N° de análisis
Calibrado diésel	6
Calibrado heptano	10
Muestras fracciones de heptano	3
Calibrado de diclorometano	8
Muestras fracciones de diclorometano	6

El método a aplicar se ha dividido en una serie de tareas que se presentan en la tabla III-16 junto con el inicio y duración de cada una de ellas.

Tabla III-16. División del método en tareas.

Tarea	Tarea a realizar	Inicio (h)	Duración (h)
Tarea 1	Preparación viales y pipetas, pesarlos y nombrarlos	0,00	0,25
Tarea 2	En las 3 muestras: pesar muestra, añadir heptano (+ US) y HCl (+US), separar las 2 fases y añadir KOH y CH ₂ Cl ₂ en la fase que corresponda	0,25	2,50
Tarea 3	En las 3 muestras: separar heptano y KOH, extracción CH ₂ Cl ₂ de fase básica + HCl y separación CH ₂ Cl ₂ y fase ácida	2,75	2,50
Tarea 4	En las 3 muestras: extracción doble de la fase de HCl del comienzo, separar CH ₂ Cl ₂ ext. doble y f. ácida neutralizada	5,25	2,83
Tarea 5	En las 3 muestras: sililar las muestras de CH ₂ Cl ₂ tanto de limpieza de heptano como de extracción doble	8,08	0,50
Tarea 6	En las tres muestras: extracción SPE y dejar evaporar acetonitrilo	8,08	2,00
Tarea 7	Recta calibrado diesel GC-FID	0,00	6,00
Tarea 8	Recta calibrado heptano GC-FID	6,00	10,00
Tarea 9	Muestras heptano GC-FID	16,00	3,00
Tarea 10	Recta calibrado CH ₂ Cl ₂ GC-FID	19,00	8,00
Tarea 11	Muestras CH ₂ Cl ₂ GC-FID	27,00	6,00

En la figura III-25 se representa mediante un diagrama Gantt las tareas en las que se ha dividido el procedimiento de extracción y cuantificación.

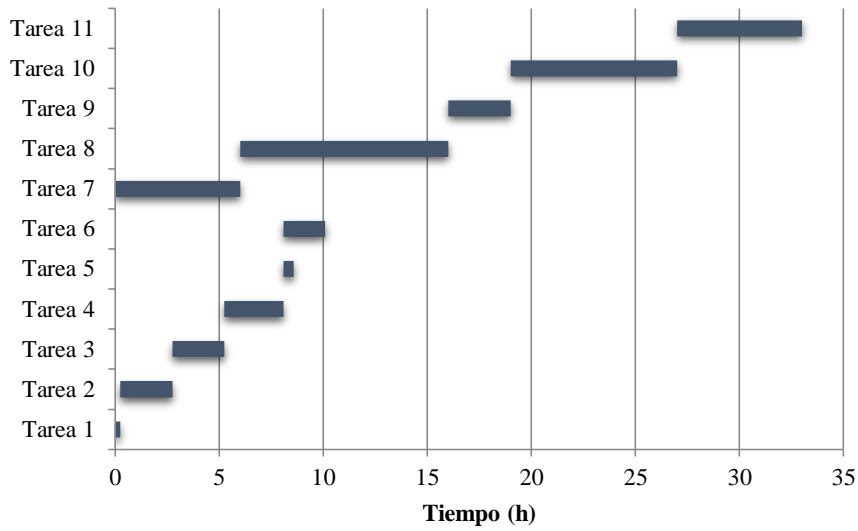


Figura III-25. Diagrama Gantt del método experimental.

La duración total del experimento sería de 33 horas, si se considera que cada jornada son 8 horas, el desarrollo del procedimiento experimental duraría algo más de 4 días.

Como ya se ha comentado, durante el desarrollo de este trabajo se ha realizado una plantilla para la toma de datos y que se ha utilizado en los experimentos llevados a cabo. En la figura III-26 se presenta dicha plantilla.

Experimento: _____

Muestra: _____

Fecha: _____

Vial muestra (13,5 mL)		
vial		g
vial+ muestra		g
vacio + insolubles		g
Muestra analizada		g

Vial heptano (13,5 mL)		
vial		g
vial+tape		g
vial+heptano + tape		g
vial+ muestra soluble en heptano (evaporado)		g
Heptano (antes evaporar)		g
Heptano (evaporado)		g
Vial+heptano+tape (antes de separar en vial GCMS)		g
Vial+heptano+tape (después de separar)		g

Vial CH ₂ Cl ₂ (13,5 mL)		
vial		g
vial+ tape		g
vial+CH ₂ Cl ₂ + tape		g
vial+ muestra soluble en CH ₂ Cl ₂ (evaporado)		g
CH ₂ Cl ₂ (sin evaporar)		g
CH ₂ Cl ₂ (evaporado)		g
Vial+tape+soluble antes vial sililacion		g
Vial+tape+soluble despues vial sililacion		g

Vial 2 Extracción (13,5 mL)		
vial		g
vacio + insolubles		g
Pipeta 1 inicial		g
Pipeta 1 + insolubles		g
Pipeta 2 inicial		g
Pipeta 2 + insolubles		g
Insolubles		g

Vial CH ₂ Cl ₂ 2EXT (13,5 mL)		
vial		g
vial+tape		g
vial+CH ₂ Cl ₂ + tape		g
vial + muestra soluble en CH ₂ Cl ₂ (Evaporado)		g
CH ₂ Cl ₂ (sin evaporar)		g
CH ₂ Cl ₂ (evaporado)		g
Vial+tape+soluble antes vial sililacion		g
Vial+tape+soluble despues vial sililacion		g

Frasco fracc. Ác. Neutralizada		
Frasco		g
frasco+fases ácidas + KOH		g
Masa fase ácida neutralizada		g

Vial fase acousa (heptano) (26 mL)		
vial		g
vial+ fase ácida		g

Extacción fase sólida (SPE)		
Frasco f. a. neutralizada antes extracción		g
Frasco f.a. neutralizada despues extracción		g
Vial extracción vacio		g
Vial extracción evaporado		g
Masa f. neutraliz. Sometida a extracción		g
Muestra soluble en f. neutralizada extraída		g

Resultados				
% muestra por pesada		% muestra por cromatografía		
Heptano (evaporado)		% en peso		% en peso
Insolubles		% en peso		% en peso
CH ₂ Cl ₂ 2EXT (evaporado)		% en peso		% en peso
CH ₂ Cl ₂ (hept) (evaporado)		% en peso		% en peso
Agua		% en peso		% en peso
Extraídos en SPE		% en peso		% en peso
TOTAL		% en peso		% en peso

Figura III-26. Plantilla para la toma de datos.

ANEXO IV. Resultados

En este anexo se presentarán los resultados obtenidos de la aplicación del método experimental explicado en el apartado anterior a las muestras de las diferentes fases de los líquidos de pirólisis obtenidos con las condiciones de operación que se han indicado en anexo II.

Los resultados obtenidos en cada fracción de compuestos extraídos de cada fase del líquido, es decir, las fracciones de heptano, de diclorometano procedentes de la extracción doble y de la extracción de fracción básica y la fracción ácida neutralizada, se compararán con los obtenidos para las fases de los demás experimentos.

Hay que tener en cuenta que no en todos los experimentos se obtuvieron el mismo número de fases en el líquido. En el experimento 5, el correspondiente a la pirólisis catalítica, como era de esperar se obtuvo una única fase orgánica, que se comparará con las fases orgánicas pesadas y ligeras de los demás. Por otro lado, en el experimento 1 a pesar de que se observaban 3 fases en el líquido fue imposible la obtención de muestra de la fase orgánica ligera, pudiéndose estudiar solamente la fase orgánica pesada y la acuosa.

Antes de comenzar con la exposición de los resultados obtenidos para los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR, se presentará una comprobación de la repetitividad del método desarrollado aplicándolo a la fase orgánica y la fase acuosa de un líquido de pirólisis de purines obtenido a 550°C. Esto se ha realizado, ya que al trabajar con tanta cantidad de muestras, no se ha podido aplicar el método más de una vez a cada una de ellas. Dado que la cuantificación más compleja, y que por lo tanto se ha de comprobar, es la realizada por cromatografía de gases, el análisis de las muestras se ha centrado en este aspecto.

IV.1 Análisis de la variabilidad del método

Como se ha comentado, a continuación se presentarán los resultados obtenidos en el análisis por cromatografía de las fracciones de heptano y de diclorometano procedentes de la extracción doble al aplicar por el método experimental de extracción a dos alícuotas de una muestra de fase orgánica y a otras dos alícuotas de fase acuosa procedentes de un líquido de pirólisis obtenido a partir de purines digeridos a 550°C. Debido a la falta de muestras recientes de líquidos de pirólisis de lodo de EDAR, ya que los experimentos realizados en otro proyecto se llevaban a cabo de manera paralela a este trabajo, para la puesta en marcha y el análisis de la variabilidad del método se utilizó el líquido de pirólisis de purines digeridos, que presenta unas características similares al obtenido a partir de lodo de EDAR digeridos. Con motivo de que se

está comenzando una línea de investigación con ellos en el GPT, resulta de utilidad comprobar si el método desarrollado en este trabajo también se puede aplicar a estos líquidos.

IV.1.1 Cuantificación compuestos solubles en heptano

En el caso de la fase acuosa no se observó por cromatografía ningún compuesto en la fracción de heptano en ninguna de las repeticiones. Este hecho coincide con lo que se pudo observar a simple vista, ya se las fracciones obtenidas en las dos repeticiones eran completamente transparentes lo que bien podía reflejar que o los compuestos que pudieran contener diferían de los que contenían las fracciones procedentes de la fase orgánica, que presentaban una fuerte coloración amarilla, o que las concentraciones de los compuestos eran muy bajas o incluso inexistentes.

La fase orgánica presentaba en esta fracción, en ambas repeticiones, compuestos parafínicos, olefínicos y aromáticos, además de algún compuesto nitrogenado. En general la composición era similar a la que se mostrará después para los líquidos de pirólisis de EDAR, identificando el 83% en área de los compuestos de la mezcla. Su cuantificación se presenta en la tabla IV-1, junto con los valores de media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad.

Tabla IV-1. Análisis de la variabilidad en la fracción de heptano en muestras de fase orgánica.

Repetición	Conc. total (mg/ml)	Muestra soluble en heptano (% peso)
1	3,65	16,7
2	3,21	17,1
Media \pm desviación estándar		16,9 \pm 0,2
Coeficiente de variabilidad (%)		1

Teniendo en cuenta el grado de variabilidad y la repetitividad que se tiene en las variables respuesta que se analizan tras realizar un experimento de pirólisis, se puede decir que el coeficiente de variabilidad obtenido es suficientemente bajo como para que este método pueda considerarse adecuado para caracterizar esta fracción de las muestras.

IV.1.2 Cuantificación compuestos solubles en diclorometano

En el caso de las fracciones de compuestos solubles en diclorometano solamente se analizaron las procedentes de la extracción doble, al ser estas las que mayores concentraciones presentaban.

Al analizar por cromatografía la fracción de diclorometano obtenida para la fase acuosa, en ambas repeticiones se obtuvo un porcentaje bajo de muestra extraída en esta fracción,

presentando muy pocos compuestos y siendo el mayoritario el fenol. En la tabla IV-2 se presentan los resultados obtenidos, junto con los valores de media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad.

Tabla IV-2. Análisis de la variabilidad en la fracción de diclorometano en muestras de fase acuosa.

Repetición	Conc. total (mg/ml)	Muestra soluble en CH ₂ Cl ₂ (% peso)
1	0,03	0,28
2	0,03	0,26
Media ± desviación estándar		0,27 ± 0,01
Coefficiente de variabilidad (%)		4

Respecto a la cuantificación de la fase orgánica, en las dos repeticiones se obtuvieron valores muy similares de porcentaje de la fase soluble en esta fracción, como puede verse en los resultados presentados en la tabla IV-3. Además ambas fracciones estaban compuestas principalmente por compuestos fenólicos, presentando también algunos ácidos grasos.

Tabla IV-3. Repetitividad en fracción de diclorometano en muestras de fase orgánica.

Repetición	Conc. total (mg/ml)	Muestra soluble en CH ₂ Cl ₂ (% peso)
1	1,29	13,7
2	1,58	14,5
Media ± desviación estándar		14,1 ± 0,6
Coefficiente de variabilidad (%)		4

Al igual que en el caso de la determinación de la fracción soluble en heptano, los coeficientes de variabilidad obtenidos en las determinaciones de las dos fracciones solubles en diclorometano son suficientemente bajos para poder utilizar este método para la caracterización de muestras de pirólisis obtenidas en distintas condiciones y poder comparar el efecto de las condiciones de operación sobre dichas fracciones.

IV.2 Resultados de la cuantificación de los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR

En este apartado, se van a comparar en primer lugar los resultados obtenidos en las fracciones de heptano, de diclorometano y en la fracción ácida neutralizada, y para posteriormente mostrar la cuantificación total obtenida para cada fase de los líquidos de pirólisis.

IV.2.1 Resultados de la cuantificación de compuestos solubles en heptano

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos en la cuantificación de la fracción de compuestos solubles en heptano, por cromatografía y por pesada, para las fases orgánicas pesadas, ligeras y acuosas de los líquidos de pirólisis.

Estas fracciones están compuestas principalmente por hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos, y presentando también nitrilos y esteroides.

En primer lugar, se va a hacer un análisis cualitativo de las fracciones de heptano a partir de las observaciones realizadas en el laboratorio, en cada una de las fases, y que también se pueden apreciar en las figuras IV-1, IV-2 y IV-3.



Figura IV-1. Viales fracción de heptano de fases orgánicas pesadas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha), siendo esta una única fase orgánica.

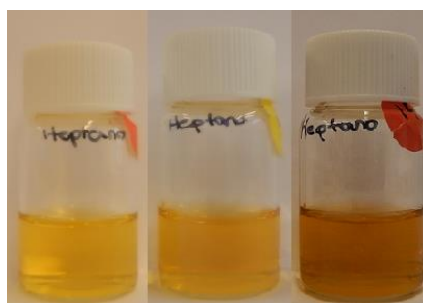


Figura IV-2. Viales fracción de heptano de fases orgánicas ligeras, del experimento 2 (izquierda) al 4 (derecha).



Figura IV-3. Viales fracción de heptano de fases acuosas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).

Las fases orgánicas, tanto pesadas como ligeras, presentan una coloración amarilla muy similar, lo que podría significar que en ellas se encuentran presentes los mismos compuestos y en una concentración relativamente similar. Aunque sí que se puede observar que algunas de ellas tienen una coloración un poco más oscura, lo cual puede estar relacionado con la concentración y el tipo de compuestos solubles en ella.

En cuanto a las fases acuosas, en todos los casos se obtienen fracciones incoloras de lo que se podría suponer que o las fases acuosas no presentan compuestos extraíbles con heptano o su concentración es muy baja, o bien que presentan compuestos diferentes a los correspondientes a las fracciones orgánicas que no aportarían coloración al disolvente, aunque esta última opción se descartó durante la cuantificación, como se comentará ahora.

Los resultados obtenidos en la cuantificación de las fracciones de compuestos solubles en heptano para las muestras de las diferentes fases de líquido de pirólisis se encuentran en la tabla IV-4, junto con los rendimientos a compuestos solubles en heptano para cada experimento, cuyo cálculo se explicará a continuación.

Tabla IV-4. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de heptano en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimiento a solubles en heptano sobre el lodo alimentado.

Experimento	FOP		FOL		FA		Rto a solubles en heptano (% masa sobre lodo)
	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	
1(*)	15,8	21,6	-	-	0,5	0	2,40
2	10,6	17,2	66,0	82,3	1,3	0,2	3,87
3	13,2	20,6	58,4	63,7	0,1	0	3,17
4	16,7	16,7	67,1	64,8	2,4	0	3,78
5(*)	31,4	29,5	-	-	1,4	0	3,49

(*) El experimento presentaba una única fase orgánica

En el desarrollo del método de cuantificación se mostró que durante la evaporación del disolvente se produce una pérdida de compuestos solubles en esta fracción, por lo que se podría pensar que el resultado obtenido por cromatografía será mayor que el correspondiente a por pesada. En la tabla IV-4 se puede observar que para las fases orgánicas o bien en algunos casos la diferencia entre los resultados por pesada y por cromatografía no es tan grande como se esperaba tras la comparación de cromatogramas de fracciones evaporadas y sin evaporar, o en otros casos los valores obtenidos por pesada son superiores a los de por cromatografía. Esto podría deberse a que en la fracción de heptano de las fases orgánicas están presentes

compuestos pesados que no pueden analizarse por cromatografía de gases. En cuanto a las fases acuosas, también se presentan diferencias entre los valores obtenidos por pesada y por cromatografía. En este caso se debe a que las bajas concentraciones de los compuestos presentes en ellas dificultan su detección en el análisis cromatográfico.

En estos resultados se refleja que la fase que presenta un mayor porcentaje de compuestos solubles en heptano es la orgánica ligera, tal como se esperaba, ya que de acuerdo con la bibliografía se trata de una fase rica en hidrocarburos, que se extraerían en un disolvente apolar como el heptano [8]. La fase acuosa es la que presenta un menor contenido en estos compuestos, ya que está formada mayoritariamente por agua [2, 8] y los compuestos extraídos en heptano serán principalmente compuestos apolares.

Para poder estudiar el efecto de las diferentes condiciones de operación en la presencia en el líquido de pirólisis de los compuestos extraídos en esta fracción se ha calculado el rendimiento a estos compuestos a partir de los rendimientos a cada una de las fases del líquido para cada experimento. Estos rendimientos se muestran en la tabla IV-5.

Tabla IV-5. Rendimiento a cada una de las fases del líquido de pirólisis sobre el lodo alimentado (% masa).

Experimento	FOP	FOL	FA
1	10,47	0	26,76
2	12,72	1,63	26,78
3	13,53	0,54	25,41
4	10,44	2,05	29,92
5	10,83	-	21,39

De esta manera puede observarse que para pirólisis en atmósfera de recirculación, experimentos 2 y 4, se obtiene un mayor porcentaje de muestra soluble en heptano en comparación con las demás condiciones de operación.

Respecto a la pirólisis catalítica, comparando la fase orgánica obtenida con las fases orgánicas pesadas y ligeras se observa que presenta un contenido en compuestos solubles en heptano promedio entre el de estas dos fases orgánicas, ya que podría considerarse la fase orgánica como una mezcla de las fases pesadas y ligeras de los demás experimentos.

Otro hecho que se detecta en estos resultados es que al aumentar el contenido en compuestos solubles en heptano en el líquido de pirólisis, lo hace en todas las fases del mismo. Esto se debe a que no se tiene una separación total de compuestos presentes en el líquido en

diferentes fases, por lo que si se ha obtenido un mayor porcentaje de compuestos apolares, su concentración se verá aumentada en las fases orgánicas, pero también en la acuosa, debido al coeficiente de reparto de los mismos.

Por otro lado, se van a diferenciar los compuestos identificados en cada una de las fases del líquido, aunque las composiciones de las fracciones de heptano de las fases orgánicas pesadas y ligeras son muy similares. En la tabla IV-6 se enumeran los compuestos identificados en las fases orgánicas pesadas, mientras que los de las orgánicas ligeras se encuentran en la tabla IV-7. Además se pueden ver en las figuras IV-4 y IV-5 un ejemplo de un cromatograma obtenido para una fase orgánica pesada y otra ligera, respectivamente.

En cuanto a los compuestos identificados en las fases acuosas, comentar que por cromatografía no se ha conseguido detectar ningún compuesto, a excepción del experimento 2 en el que se identificó tolueno y 3-fenil-propionitrilo.

Tabla IV-6. Compuestos identificados en heptano en fases orgánicas pesadas.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Butanonitrilo, 2-metil-	Pentilbenceno	Difenilmetano
Tolueno	n-Tridecano	Fitano
Hexano, 2,4-dimetil-	n-Trideceno	n-Octadecano
n-Nonano	1H-indeno, 3-metil-	n-Octadeceno
n-noneno	Dodecano, 3-metil	Benzonitrilo, 2,4,6-trimetil-
Butanonitrilo, 3-metil-	Hexilbenceno	Benceno, 1-pentilheptil-
Etilbenceno	n-Tetradecano	Tetradecanonitrilo
para-Xileno	n-Tetradeceno	2-heptadecanona
n-Decano	Cianuro de bencilo	n-Nonadecano
Pentanonitrilo, 4-metil-	Naftaleno	n-Nonadeceno
n-Deceno	Heptilbenceno	Pentadecanonitrilo
meta-Xileno	n-Pentadecano	n-Eicosano
Benzociclobutano	n-Pentadeceno	n-Eicoseno
Propilbenceno	Quinolina	Dodecilbenceno
Benceno, 1-etil-4-metil-	Propionitrilo, 3-fenil-	Hexadecanonitrilo
n-Undecano	Naftaleno, 2-metil-	n-Heneicosano
n-Undeceno	n-Hexadecano	Heptadecanonitrilo
Benceno, 1-etil-3-metil-	n-Hexadeceno	n-Docosano
Benceno, 1,2,3-trimetil-	Indol	Octadecanonitrilo
α -Metilestireno	Bifenil	n-Tricosano
Benceno, 2-propenil-	Tridecanonitrilo	n-Tetracosano
Benceno, 1-propenil-	Pristano	9,10-dimetil-fenantreno
Butilbenceno	n-Heptadecano	Cholest-3-ene, (5 α)-
Ciclopropilbenceno	n-Heptadeceno	Cholest-2-ene, (5 α)-
n-Dodecano	1H-indol, 3-metil-	Cholest-4-ene
n-Dodeceno	1H-indol, 5-metil-	Cholest-2-ene
Indeno	1-decanol, 2-hexil-	

Tabla IV-7. Compuestos identificados en heptano en fases orgánicas ligeras.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Butanonitrilo, 2-metil-	n-Tridecano	n-Octadecano
Tolueno	n-Trideceno	Decilbenceno
Hexano, 2,4-dimetil-	1H-indeno, 3-metil-	n-Octadeceno
n-Nonano	Dodecano, 3-metil	Benzonitrilo, 2,4,6-trimetil-
n-noneno	Hexilbenceno	Benceno, 1-pentilheptil-
Butanonitrilo, 3-metil-	n-Tetradecano	Tetradecanenitrile
Etilbenceno	n-Tetradeceno	2-heptadecanona
para-Xileno	Cianuro de bencilo	n-Nonadecano
n-Decano	Naftaleno	n-Nonadeceno
Pentanonitrilo, 4-metil-	Heptilbenceno	Pentadecanonitrilo
n-Deceno	n-Pentadecano	n-Eicosano
meta-Xileno	n-Pentadeceno	n-Eicoseno
Benzociclobutano	Quinolina	Dodecilbenceno
Propilbenceno	Propionitrilo, 3-fenil-	Hexadecanonitrilo
Benceno, 1-etil-4-metil-	Naftaleno, 2-metil-	n-Heneicosano
n-Undecano	n-Hexadecano	Heptadecanonitrilo
n-Undeceno	n-Hexadeceno	n-Docosano
Benceno, 1-etil-3-metil-	Indol	Fenantreno
Benceno, 1,2,3-trimetil-	Bifenil	Octadecanonitrilo
α -Metilestireno	Tridecanonitrilo	n-Tricosano
Benceno, 2-propenil-	Pristano	n-Tetracosano
Benceno, 1-propenil-	n-Heptadecano	9,10-dimetil-fenantreno
Butilbenceno	n-Heptadeceno	Cholest-3-ene, (5 α)-
Ciclopropilbenceno	1H-indol, 3-metil-	Cholest-2-ene, (5 α)-
n-Dodecano	1H-indol, 5-metil-	Cholest-4-ene
n-Dodeceno	1-decanol, 2-hexil-	Cholest-2-ene
Indeno	Difenilmetano	
Pentilbenceno	Fitano	

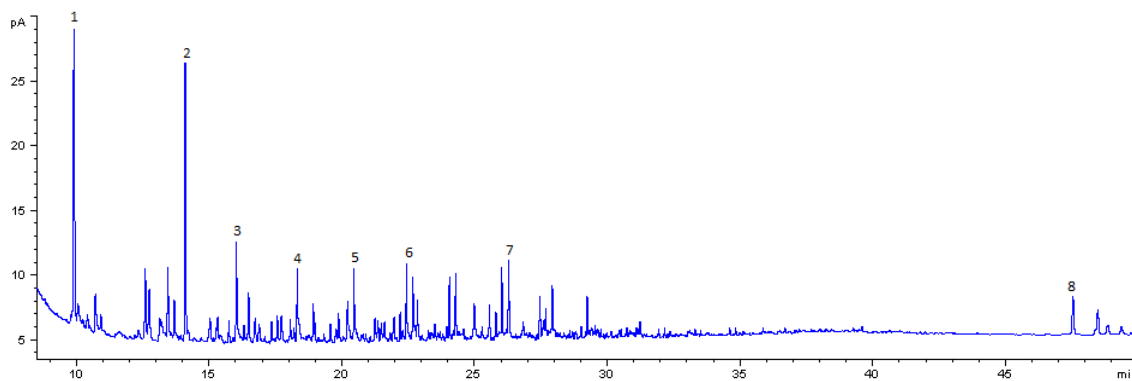


Figura IV-4. Cromatograma de la fracción de heptano de fase orgánica pesada.

1, Tolueno; **2**, Benzociclobutano; **3**, n-Undeceno; **4**, n-Dodeceno; **5**, n-Trideceno; **6**, n-Tetradeceno; **7**, n-Hexadeceno; **8**, Cholest-3-ene, (5 α)-

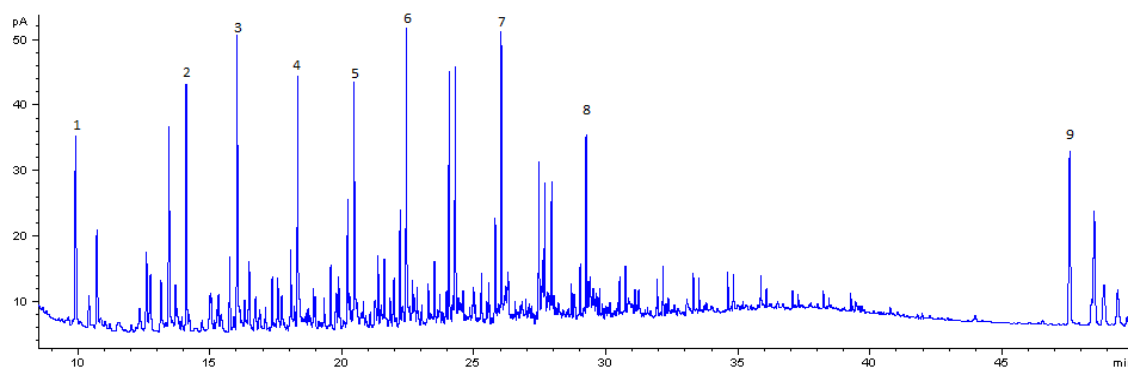


Figura IV-5. Cromatograma de la fracción de heptano de fase orgánica pesada.

1, Tolueno; **2**, Benzociclobutano; **3**, n-Undeceno; **4**, n-Dodeceno; **5**, n-Trideceno; **6**, n-Tetradeceno; **7**, n-Hexadeceno; **8**, n-Octadeceno; **9**, Cholest-3-ene, (5 α)-

IV.2.2 Resultados de la cuantificación de compuestos solubles en diclorometano

En este apartado se van a exponer los resultados obtenidos en la cuantificación de las fracciones de compuestos solubles en diclorometano, procedentes de la extracción doble y de la extracción de la fase básica, por cromatografía y por pesada, para las fases orgánicas pesadas, ligeras y acuosas de los líquidos de pirólisis.

En estas fracciones pueden encontrarse compuestos como ácidos grasos, siendo el ácido hexadecanoico el mayoritario, compuestos fenólicos, como fenol, 4-metil-fenol y 4-etil-fenol, y algún compuesto nitrogenado, como por ejemplo indol.

En primer lugar, se van a analizar cualitativamente las fracciones obtenidas para las diferentes fases de líquido.

En las figuras IV-6, IV-7 y IV-8 se muestran, respectivamente, las fracciones de diclorometano obtenidas en la extracción doble para las fases orgánicas pesadas (incluyendo la fase orgánica de la pirólisis catalítica), orgánicas ligeras y acuosas.

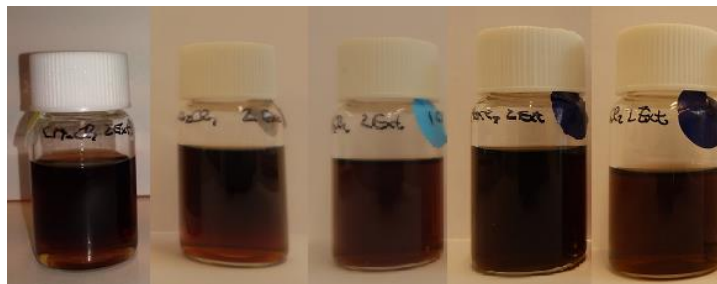


Figura IV-6. Viales fracción de CH_2Cl_2 de extracción doble de fases orgánicas pesadas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).

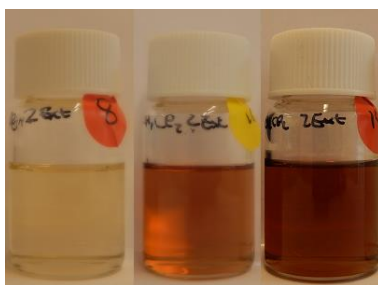


Figura IV-7. Viales fracción de CH_2Cl_2 de extracción doble de fases orgánicas ligeras, del experimento 2 (izquierda) al 4 (derecha).



Figura IV-8. Viales fracción de CH_2Cl_2 de extracción doble de fases acuosas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).

Las fracciones obtenidas de las fases orgánicas pesadas presentan una coloración mucho más oscura que las procedentes de las orgánicas ligeras, por lo que podría suponerse que presentan una mayor concentración de compuestos o que los compuestos obtenidos para las fases pesadas son diferentes de los de las ligeras. En las fracciones de las fases orgánicas ligeras se observa una variación en la intensidad de la coloración con las diferentes condiciones de operación, que podrían deberse a un aumento en la concentración de compuestos extraídos. Por otro lado, en los viales procedentes de las fases acuosas no se presenta apenas coloración,

debido a la baja presencia de compuestos solubles en diclorometano, que serán compuestos de polaridad media, en una fase completamente polar.

Por otro lado, en las figuras IV-9, IV-10 y IV-11 se muestran las fracciones de diclorometano procedentes de la extracción de la fracción básica, utilizada en la limpieza del heptano.

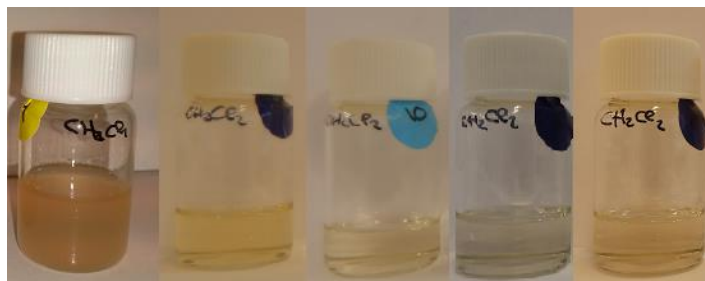


Figura IV-9. Viales fracción de CH₂Cl₂ de extracción de fracción básica de fases orgánicas pesadas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).

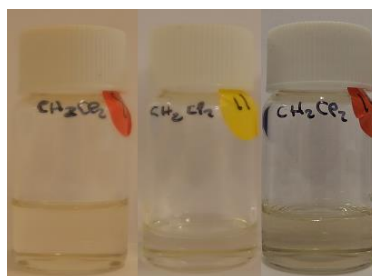


Figura IV-10. Viales fracción de CH₂Cl₂ de extracción fracción básica de fases orgánicas ligeras, del experimento 2 (izquierda) al 4 (derecha).



Figura IV-11. Viales fracción de CH₂Cl₂ de extracción de la fracción básica de fases acuosas, del experimento 1 (izquierda) al 5 (derecha).

Las fracciones obtenidas en la extracción de la fracción básica, procedente de la limpieza de la fracción de heptano, presentan muy poca coloración, ligeramente amarilla, ya que solamente contienen unos pocos compuestos que se encontraban anteriormente en la fracción de heptano. En el caso de la correspondiente a la fase orgánica pesada del experimento 1, sí que se observa una coloración mucho mayor, que teniendo en cuenta que los valores, que se

presentarán ahora de la cuantificación, son mucho mayores a lo esperado, cabe esperar que esto pueda deberse a algún error sucedido en el desarrollo del método experimental.

Los resultados obtenidos en la cuantificación de las fracciones de compuestos solubles en diclorometano para las muestras de las diferentes fases de líquido de pirólisis se muestran a continuación, encontrándose los correspondientes a la extracción doble en la tabla IV-8 y los de la extracción de la fracción de KOH en la IV-9. Además, se han calculado, de igual manera que en el caso de las fracciones de heptano, los rendimientos en el líquido a los compuestos extraídos en estas fracciones, cuyos resultados se presentan en la tabla IV-10.

Tabla IV-8. Porcentajes de muestra soluble en la fracción de diclorometano de la extracción doble en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).

Experimento	FOP		FOL		FA	
	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)
1(*)	23,6	19,2	-	-	0,9	0,9
2	23,2	25,5	2,3	2,9	1,3	0,9
3	15,5	15,7	4,0	11,2	1,5	1,0
4	23,2	17,9	3,3	8,2	1,3	0,8
5(*)	10,5	13,9			0,5	0,5

(*) El experimento presentaba una única fase orgánica

Tabla IV-9. Resultados de porcentaje de muestra soluble en fracción de diclorometano de la extracción de la fracción básica en las fases orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA).

Experimento	FOP		FOL		FA	
	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)	Por pesada (% masa)	Por GC (% masa)
1(*)	15,2	2,3	-	-	1,6	0,3
2	2,3	1,5	3,3	1,4	1,4	0,7
3	1,3	0,6	2,2	0,3	0,2	0,3
4	1,5	0,7	1,1	0,7	0,5	0,4
5(*)	0,6	1,1			0,2	0,4

(*) El experimento presentaba una única fase orgánica

Tabla IV-10. Rendimiento a compuestos solubles en diclorometano.

Experimento	Rto a compuestos solubles en CH₂Cl₂ (%)
1	2,56
2	3,91
3	2,58
4	2,48
5	1,81

Respecto a las diferencias de los resultados obtenidos por pesada y por cromatografía, comentar que, como se había estudiado en el desarrollo del método de cuantificación, se produce una pérdida de compuestos en la evaporación del disolvente, por lo que se suponía que los valores obtenidos por pesada serían significativamente inferiores a los de por cromatografía. Sin embargo, en la cuantificación por cromatografía se obtienen valores menores o ligeramente superiores a los obtenidos por pesada, cuando debería observarse una gran diferencia. Esto puede deberse a que estas muestras presenten una gran cantidad de compuestos pesados que no se pueden analizar por cromatografía, en el caso de las fracciones de diclorometano de la extracción doble, o a que se tengan unas concentraciones tan bajas de los compuestos que sea difícil su detección, en el caso de las procedentes de la extracción de KOH.

Puede observarse que las fases orgánicas pesadas presentan un mayor porcentaje de compuestos solubles en diclorometano, esto se debe a que es una fase con un contenido en agua intermedio y los compuestos presentes en esta fracción son principalmente de polaridad media.

En cuanto a las diferentes condiciones de operación, puede observarse que en las condiciones de operación del experimento 2 se obtiene un rendimiento a los compuestos presentes en estas fracciones mucho mayor que en los demás casos. Por otro lado, en el caso de la pirólisis catalítica disminuye el rendimiento, debiéndose a que en estas condiciones desaparece casi por completo la presencia de ácidos grasos en el líquido, que son unos de los compuestos mayoritarios en esta fracción.

A continuación se presentan en diferentes tablas los compuestos identificados en las fracciones de diclorometano, de extracción doble y de extracción de KOH, procedentes de las fases orgánicas pesadas (tablas IV-11 y IV-12), ligeras (tablas IV-13 y IV-14) y acuosas (tabla IV-15).

Tabla IV-11. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción doble en fases orgánicas pesadas.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Azetidina, 1-acetil-2-metil-	Catecol (sil)	Ácido n-tetradecanoico (sil)
Fenol (sil)	Ácido nonanoico (sil)	Bencenometanol, α -metil- (sil)
2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-	Cianuro de bencilo	Ácido tetradecanoico (sil)
Acetamida, N,N-dietil	Ácido oxo-fenilacético (sil)	Ácido pentadecanoico (sil)
Fenol, 2-metil- (sil)	Ácido decanoico (sil)	Ácido n-pentadecanoico (sil)
Fenol, 3-metil- (sil)	Ácido acético, 4-hidroxifenil- (sil)	Ácido n-hexadecanoico (sil)
Fenol, 4-metil- (sil)	3-fenilpropionitrilo	Ácido hexadecanoico (sil)
Ácido octanoico (sil)	Indol	Ácido palmítico (sil)
Fenol, 2,6-dimetil- (sil)	Ácido dodecanoico (sil)	Ácido octadecanoico (sil)
Fenol, 4-etil- (sil)	Indolizina, 3-metil-	Ácido oleico (sil)
Ácido benzoico (sil)	Bencenoacetnitrilo, α -hidroxi- (sil)	Ácido nonadecanoico (sil)

Tabla IV-12. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción de fracción básica en fases orgánicas pesadas.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tolueno	Fenol, 4-metil- (sil)	Indol
Ácido butanoico, 2-metil- (sil)	Fenol, 2,6-dimetil- (sil)	Ácido dodecanoico (sil)
2-Tiazolidinona, 3-(1-metiletil)-4-metil	Fenol, 4-etil- (sil)	Ácido tetradecanoico (sil)
Azetidina, 1-acetil-2-metil-	Ácido benzoico (sil)	Ácido pentadecanoico (sil)
Fenol (sil)	Catecol (sil)	Ácido n-pentadecanoico (sil)
Acetamida, N,N-dietil	Ácido nonanoico (sil)	Ácido hexadecanoico (sil)
Fenol, 2-metil- (sil)	Ácido decanoico (sil)	Ácido octadecanoico (sil)
Fenol, 3-metil- (sil)		

Tabla IV-13. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción doble en fases orgánicas ligeras.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tolueno	Fenol, 3-metil- (sil)	3-fenilpropionitrilo
Ácido butanoico, 2-metil- (sil)	Fenol, 4-metil- (sil)	Indol
2-Tiazolidinona, 3-(1-metiletil)-4-metil	Fenol, 2,6-dimetil- (sil)	Bencenoacetnitrilo, α -hidroxi- (sil)
Azetidina, 1-acetil-2-metil-	Fenol, 4-etil- (sil)	Bencenometanol, α -metil- (sil)
Fenol (sil)	Ácido benzoico (sil)	Ácido tetradecanoico (sil)
Acetamida, N,N-dietil	Cianuro de bencilo	Ácido pentadecanoico (sil)
Fenol, 2-metil- (sil)	Ácido decanoico (sil)	Ácido hexadecanoico (sil)

Tabla IV-14. Compuestos identificados en la fracción diclorometano de la extracción de la fracción básica en fases orgánicas ligeras.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Ácido butanoico, 2-metil- (sil)	Fenol, 4-metil- (sil)	Ácido decanoico (sil)
Azetidina, 1-acetil-2-metil-	Fenol, 2,6-dimetil- (sil)	Ácido dodecanoico (sil)
Fenol (sil)	Fenol, 4-etil- (sil)	Bencenoacetnitrilo, α -hidroxi- (sil)
Acetamida, N,N-dietil	Ácido benzoico (sil)	Ácido pentadecanoico (sil)
Fenol, 2-metil- (sil)	Catecol (sil)	Ácido hexadecanoico (sil)
Fenol, 3-metil- (sil)	Ácido nonanoico (sil)	

Tabla IV-15. Compuestos identificados en la fracciones diclorometano de la extracción doble y extracción de fracción básica en fases acuosas.

Compuesto	Compuesto	Compuesto
Ácido butanoico, 2-metil- (sil)	Acetamida, N,N-dietil	Ácido benzoico (sil)
Ácido butanoico, 3-metil- (sil)	Fenol, 2-metil- (sil)	Catecol (sil)
Ácido hexanoico (sil)	Fenol, 4-metil- (sil)	Ácido pentadecanoico (sil)
Azetidina, 1-acetil-2-metil-	Ácido octanoico (sil)	Ácido hexadecanoico (sil)
Fenol (sil)		

A continuación se muestran en las figuras IV-12 y IV-13 unos ejemplos de cromatogramas obtenidos para las fracciones de diclorometano de la extracción doble de una fase orgánica pesada y una ligera.

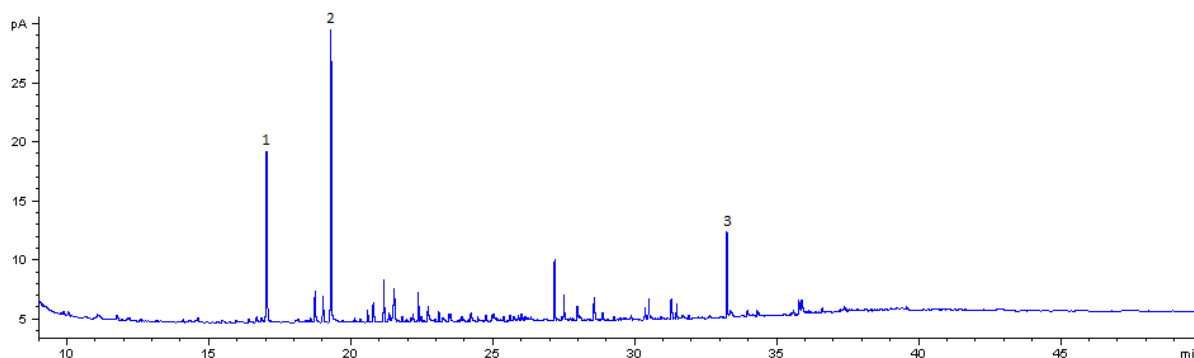


Figura IV-12. Cromatograma de una fracción diclorometano de la extracción doble de una fase orgánica pesada.

1, Fenol sililado; 2, 4-metil-fenol sililado; 3, Ácido hexadecanoico sililado

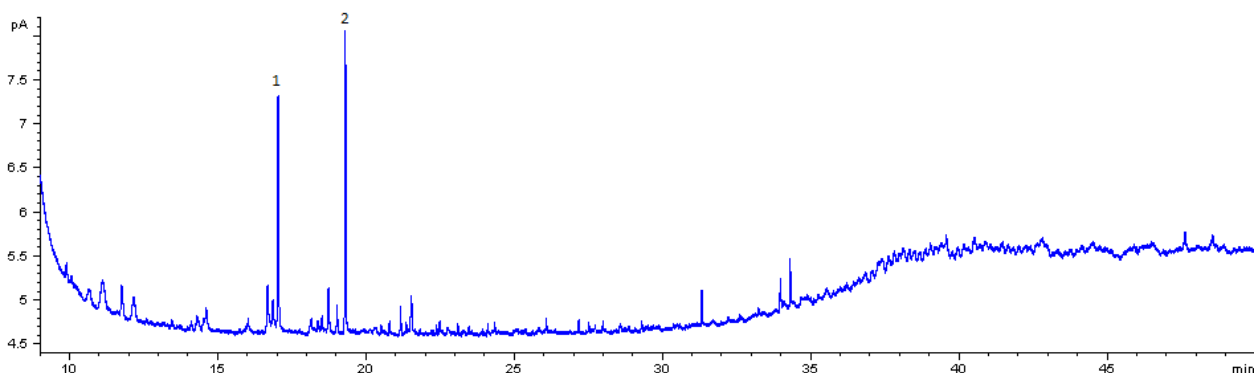


Figura IV-13. Cromatograma de una fracción diclorometano de la extracción doble de una fase orgánica ligera.

1, Fenol sililado; 2, 4-metil-fenol sililado

IV.2.3 Resultados de la cuantificación de compuestos solubles en la fracción ácida neutralizada

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos en la cuantificación de la fracción ácida neutralizada a la que se ha sometido a una extracción en fase sólida o SPE. Hay que recordar además que no se ha conseguido cuantificar por cromatografía esta fracción, por lo que los resultados obtenidos son todos por pesada.

A continuación se muestran las fracciones obtenidas para las fases orgánicas pesadas y la fase orgánica de la pirólisis catalítica (figura IV-14), para las fases orgánicas pesadas (figura IV-15) y para las fases acuosas (figura IV-16).

Se puede observar que las fracciones procedentes de las fases orgánicas pesadas y de la fase orgánica presentan una coloración anaranjada mucho más fuerte que en el caso de las fases orgánicas ligeras y acuosas, por lo que es de suponer que su contenido en compuestos extraídos será mucho mayor. Por lo que respecta a las fracciones obtenidas de las otras fases del líquido, en ambos casos se observa muy poca coloración, por lo que es posible que su porcentaje de muestra soluble en ellas sea bajo.

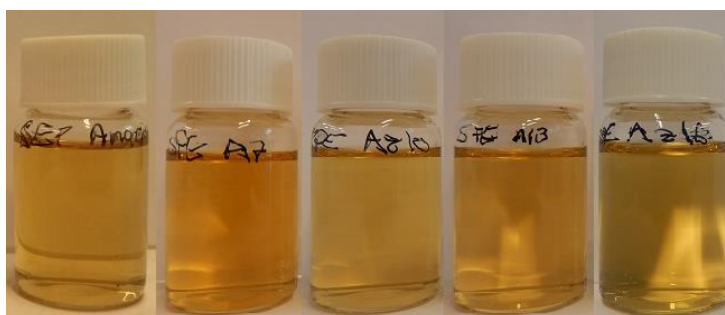


Figura IV-14. Viales SPE de las fases orgánicas pesadas de los experimentos 1 (izquierda) a 4 y de la fase orgánica del experimento 5 (derecha).

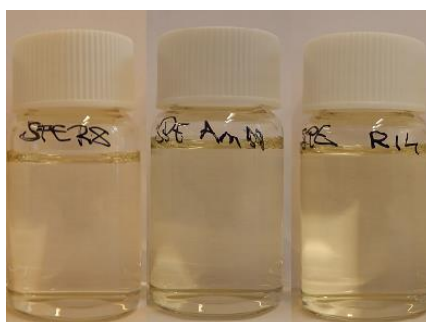


Figura IV-15. Viales SPE de las fases orgánicas ligeras de los experimentos 2 (izquierda) a 4 (derecha).



Figura IV-16. Viales SPE de las fases acuosas de los experimentos 1 (izquierda) a 5 (derecha).

Los resultados obtenidos por cuantificación en las fracciones ácidas neutralizadas y los rendimientos a los compuestos extraídos en estas fracciones para cada experimento se presentan en la tabla IV-16.

Tabla IV-16. Cuantificación por pesada de la fracción ácida neutralizada en fase orgánica pesada (FOP), orgánica ligera (FOL) y acuosa (FA) y rendimientos a compuestos extraídos en esta fracción sobre el lodo alimentado.

Experimento	FOP (% masa)	FOL (% masa)	FA (% masa)	Rto a compuestos extraídos (% masa sobre lodo)
1(*)	12,9	-	2,8	2,10
2	11,7	1,0	1,3	1,85
3	13,2	2,7	2,5	2,42
4	10,3	1,4	1,1	1,43
5(*)	11,9	-	0,2	1,33

(*) El experimento solo presentaba una fase orgánica.

En esta tabla puede observarse que los experimentos 1 y 3, correspondientes a atmósfera de nitrógeno presentan un mayor rendimiento a los compuestos extraídos en la fracción ácida neutralizada. Además, debido a los coeficientes de reparto de los compuestos en las diferentes fases del líquido, estos valores son los mayores en todas las fases, ya que a mayor obtención de estos compuestos, mayor será su proporción en todo el líquido.

Respecto a la pirólisis en atmósfera de recirculación, los valores obtenidos para sus fases orgánicas pesadas son similares al de la fase orgánica de la pirólisis catalítica, pero en las fases acuosas se obtiene un porcentaje mucho mayor, por lo que se podría suponer en la pirólisis catalítica se obtiene una mejor separación de estos compuestos en sus diferentes fases.

Como se explicó en el desarrollo del método de cuantificación, no se ha conseguido identificar por cromatografía los compuestos presentes en esta fracción, aunque en base a lo encontrado en la literatura se piensa que estará formada principalmente por compuestos nitrogenados.

IV.3 Resultados de la cuantificación total de las fases

En este apartado se van a mostrar los resultados de la cuantificación total de las fases de cada uno de los líquidos de pirólisis que se han analizado, para luego comentar las conclusiones que se pueden sacar de ellos.

En las tablas IV-17 a IV-21 se presentan estos resultados para cada uno de los experimentos de los cuales se ha analizado el líquido obtenido.

Tabla IV-17. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 1.

Fracción	FOP		FA	
	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)
Heptano	15,81	21,61	0,52	0
CH ₂ Cl ₂ extracción doble	23,56	19,15	0,92	0,87
CH ₂ Cl ₂ extracción f. básica	15,17	2,24	1,61	0,34
Ácida neutralizada	12,92	12,92	2,80	2,80
Insolubles	4,88	4,88	0,95	0,95
Agua	6,17	6,17	67,31	67,31
TOTAL	78,51	66,97	74,11	72,09

Tabla IV-18. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 2.

Fracción	FOP		FOL		FA	
	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)
Heptano	10,61	17,16	65,99	82,31	1,30	0,15
CH ₂ Cl ₂ extracción doble	23,18	25,54	2,32	2,91	1,32	0,86
CH ₂ Cl ₂ extracción f. básica	2,23	1,80	3,23	1,34	1,40	0,65
Ácida neutralizada	11,66	11,66	0,95	0,95	1,3	1,3
Insolubles	7,50	7,50	0,92	0,92	1,85	1,85
Agua	7,87	7,87	0	0	71,23	71,23
TOTAL	63,05	71,53	73,41	88,426	78,4	76,04

Tabla IV-19. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 3.

Fracción	FOP		FOL		FA	
	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)
Heptano	13,19	20,62	58,37	63,73	0,15	0
CH ₂ Cl ₂ extracción doble	15,51	15,68	3,98	11,20	1,46	0,96
CH ₂ Cl ₂ extracción f. básica	1,30	0,61	2,18	0,26	0,17	0,28
Ácida neutralizada	13,15	13,15	2,65	2,65	2,48	2,48
Insolubles	7,70	7,70	0,96	0,96	1,01	1,01
Agua	14,74	14,74	0	0	74,31	74,31
TOTAL	65,59	72,5	68,14	78,8	79,58	79,04

Tabla IV-20. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 4.

Fracción	FOP		FOL		FA	
	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)
Heptano	16,74	16,67	67,09	64,79	2,37	0
CH ₂ Cl ₂ extracción doble	23,21	17,93	3,29	8,15	1,32	0,77
CH ₂ Cl ₂ extracción f. básica	1,45	0,66	1,07	0,67	0,54	0,40
Ácida neutralizada	10,31	10,31	1,37	1,37	1,10	1,10
Insolubles	6,05	6,05	0,90	0,90	0,53	0,53
Agua	7,28	7,28	0	0	75,32	75,32
TOTAL	65,04	58,9	73,72	75,88	81,18	78,03

Tabla IV-21. Resultados de la cuantificación del líquido del experimento 5.

Fracción	FO		FA	
	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)	Por pesada (% en peso)	Por GC (% en peso)
Heptano	31,40	29,52	1,39	0
CH ₂ Cl ₂ extracción doble	10,46	13,95	0,47	0,46
CH ₂ Cl ₂ extracción f. básica	0,57	1,07	0,13	0,38
Ácida neutralizada	11,86	11,86	0,20	0,20
Insolubles	0,85	0,85	0,19	0,19
Agua	2,08	2,08	74,53	74,53
Acuosa (Limpieza heptano)	1,34	1,34	-	-
TOTAL	58,56	60,67	76,91	75,76

En primer lugar, con respecto a las composiciones de las diferentes fases que forman el líquido de pirólisis, como ya se ha ido comentando, se puede observar que las fases orgánicas ligeras presentan un mayor contenido en hidrocarburos, como parafinas, olefinas y aromáticos, que se extraen en la fracción de heptano. Por otro lado, en las fases orgánicas pesadas se presenta un mayor contenido en compuestos fenoles y ácidos grasos, solubles en las fracciones de diclorometano, y de compuestos nitrogenados, que se extraerían en la fracción ácida neutralizada. En cuanto la fase acuosa, como su propio nombre indica, está formada mayoritariamente por agua, si bien también presenta compuestos propios de las otras fases.

Puede observarse que la fase orgánica del experimento 5 presenta un valor de cuantificación de la fase acuosa obtenida de la limpieza de compuestos fenólicos del heptano.

Esto se debe a que para comprobar si dicha fase contenida una cantidad importante de compuestos se aplicó el procedimiento de cuantificación por pesada desarrollado para la fracción ácida neutralizada. Como se ve el resultado obtenido es bastante más bajo que el de otras fracciones más importantes como la de heptano, la de diclorometano o la de la fracción ácida neutralizada, por lo que no se calculó para ninguna otra muestra.

Un resultado a tener en cuenta del método desarrollado es el porcentaje total de la muestra que se ha sido cuantificada. En el caso de las fases acuosas se consigue cuantificar entre un 72-81% de la muestra, mientras que para las fases orgánicas pesadas se encuentra entre un 58-78% y para las ligeras entre un 67-78%.

IV.4 Compuestos de valor añadido

Uno de los objetivos de este trabajo era el estudio de la presencia de compuestos de valor añadido en los líquidos de pirólisis de lodos de EDAR.

Una vez realizada la identificación y cuantificación de compuestos en las diferentes fracciones obtenidas a partir de las fases de líquido que se han conseguido analizar por cromatografía de gases, es decir, las fracciones de heptano y diclorometano, se va a estudiar cuáles de estos compuestos son de valor añadido, en qué fracciones se encuentran y cómo afectan las condiciones de operación a su formación.

IV.4.1 Compuesto de valor añadido extraídos en heptano

En la fracción de heptano se consiguen extraer, debido a las características apolares del disolvente, parafinas, olefinas, compuestos aromáticos y algunos compuestos nitrogenados y esteroides, siendo la fase orgánica pesada la que mayor contenido de estos compuestos tiene.

Para la comparación de las diferentes condiciones de operación en la obtención de los diferentes tipos de compuestos de valor añadido, se ha calculado el porcentaje de estos compuestos en cada fase, a partir de los análisis cromatográficos, y utilizando el rendimiento a líquido de cada experimento se ha obtenido el rendimiento a estos compuestos. De esta manera se compararán los porcentajes de rendimiento, respecto del lodo inicial, obtenidos para cada una de las clases de compuestos en todo el líquido, determinándose cuáles son las mejores condiciones de operación en cada caso.

En la tabla IV-22 se presentan los rendimientos obtenidos para los 5 compuestos o grupos de compuestos que se van a estudiar, que son: aromáticos, esteroides, indol, cianuro de bencilo y parafinas y olefinas. En las observaciones realizadas no se ha tenido en cuenta el

experimento 1, ya que debido a problemas durante su realización, se trabajó a una temperatura menor y no se consiguió separar la fase orgánica ligera.

Tabla IV-22. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en heptano sobre el lodo alimentado.

Experimento	Aromáticos (%)	Esteroles (%)	Indol (%)	Cianuro de bencilo (%)	Parafinas y olefinas (%)
1	0,24	0,048	0,034	0,031	1,12
2	0,29	0,057	0,040	0,048	1,82
3	0,34	0,062	0,077	0,069	1,74
4	0,30	0,11	0,043	0,041	1,59
5	0,35	0,049	0,061	0,052	1,41

En cuanto a los compuestos aromáticos, en las fracciones de heptano se han identificado compuestos como tolueno, etilbenceno, para-xileno, meta-xileno y naftaleno, todos ellos ampliamente empleados en la industria de la Química orgánica de gran volumen de producción [32]. Además, se han encontrado compuestos derivados del benceno, como 1-etil-4-metilbenceno o 1,2,3-trimetilbenceno, entre otros. Los resultados obtenidos para los experimentos 3, atmósfera de nitrógeno, y 5, pirólisis catalítica, son muy similares, mientras que en el caso de la pirólisis en atmósfera de recirculación el rendimiento a este tipo de compuestos se ve reducido.

Por otro lado, también se encuentran presentes en esta fracción compuestos utilizados en la industria farmacéutica como son el indol, el cianuro de bencilo o los esteroles, como por ejemplo el 5- α -cholest-3-ene, [31]. Según los resultados que se han obtenido los esteroles ven aumentada en gran medida su producción en los líquidos de pirólisis al trabajar en las condiciones del experimento 4 (atmósfera de recirculación y diámetro de partícula grande), y obteniéndose en pirólisis catalítica los resultados más bajos. Por otro lado, en el caso del indol y del cianuro de bencilo se obtienen los mayores rendimientos trabajando en atmósfera de nitrógeno, y los menores para atmósfera de recirculación.

Por último, dado el alto contenido de estas fracciones en parafinas y olefinas resulta interesante comentar que esta clase de compuestos ven disminuida su producción al llevar a cabo una pirólisis catalítica, en comparación con los experimentos no catalíticos, y obteniéndose el mayor resultado para las condiciones del experimento 2.

IV.4.2 Compuestos de valor añadido extraídos en diclorometano

Otra de las fracciones obtenidas mediante el método desarrollado y que se ha podido analizar por cromatografía, y por tanto identificar los compuestos que la componen, es la de diclorometano, tanto de la extracción doble como de la extracción de la fracción básica.

En este disolvente se consiguen separar principalmente ácidos grasos y compuestos fenólicos, que son los dos tipos de compuestos de valor añadido encontrados en estas fracciones.

En la tabla IV-23 se encuentran los rendimientos obtenidos en el líquido para cada una de estas clases de compuestos, respecto del lodo inicial. En este caso tampoco se han tenido en consideración los resultados del experimento 1 a causa de los problemas comentados anteriormente.

Tabla IV-23. Rendimiento a los compuestos de valor añadido extraídos en diclorometano sobre el lodo alimentado.

Experimento	Fenólicos (%)	Ácidos grasos (%)
1	0,32	0,33
2	0,36	0,46
3	0,26	0,190
4	0,27	0,31
5	0,29	0,05

El fenol es ampliamente utilizado en la industria Química orgánica de gran volumen de producción para la producción de bisfenol A, resinas fenólicas, caprolactam y alquilfenoles [32]. En las fracciones de diclorometano se ha identificado una variedad de fenólicos, entre los que se puede encontrar fenol, metil-fenol, etil-fenol o catecol. Puede verse en los resultados presentados que en las condiciones del experimento 2 se obtiene una mayor cantidad de esta clase de compuestos, pero es importante recalcar que aunque en la pirólisis catalítica se disminuya su producción, la fracción obtenida es más pura debido a la drástica reducción de la presencia de ácidos grasos.

Por otro lado, otros compuestos de valor añadido que se consiguen separar son los ácidos grasos, cuyo precio en el mercado puede rondar los 96.000-124.000 €/ton [35]. La presencia de estos compuestos en el líquido de pirólisis se ve aumentada al trabajar en una atmósfera con nitrógeno, mientras que en el caso de la pirólisis catalítica los ácidos grasos casi desaparecen del líquido.

