

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

Caracterización y primeros ensayos de pirolisis de ligninas del proceso al sulfito

(Characterization and first test of pyrolysis of lignins
from the sulphite process)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Lucas Cruz Diego

ÍNDICE

1. PLANTEAMIENTO	4
1.1. INDUSTRIA DEL PAPEL Y DE LA PASTA DE PAPEL	4
1.1.1. IMPORTANCIA ECONÓMICA.....	5
1.2. LIGNINA	6
1.2.1. LIGNOSULFONATOS.....	6
1.3. PIROLISIS.....	7
2. ENFOQUE Y OBJETIVOS	9
3. DESARROLLO	10
3.1. MATERIAL.....	10
3.2. METODOLOGIA.....	11
3.2.1. CARACTERIZACION DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DE PIROLISIS.....	11
3.2.2. EXPERIMENTOS DE PIROLISIS	18
4. RESULTADOS	22
4.1 CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA	22
4.1.1 CARACTERIZACION INICIAL DEL LICOR CONCENTRADO Y DEBIL.....	22
4.1.2 DETERMINACION DE LS Y OH FENOLICOS (UNE 16109).....	23
4.1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TG) DEL LIGNOSULFONATO.....	29
4.2 EXPERIMENTOS DE PIROLISIS.....	30
4.2.1 RENDIMIENTOS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS	31
4.2.2 ABSORCION DE GASES ACIDOS EN LA PIROLISIS	34
4.3 CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE PIROLISIS	35
4.3.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	35
4.3.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y FRX	37
4.3.3 ANALISIS POR FTIR.....	43
5. CONCLUSIONES	48
6. BIBLIOGRAFÍA	50
7. ANEXOS	51

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustración de la secuencia de procesos en las operaciones de fabricación de pasta y de papel.....	4
Figura 2 Forma molecular del lignosulfonato.....	7
Figura 3. Datos de Lignosulfonato cálcico con azúcares proporcionado por la empresa.....	11
Figura 4 PEKIN Elmer Lambada 25UV/Vis	13
Figura 5 Secuencia de extracción L-L.....	15
Figura 6 Espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE.....	16
Figura 7 Analizador Elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112	17
Figura 8 Resumen del proceso de pirolisis	19
Figura 9 Planta de pirolisis escala de laboratorio.....	19
Figura 10 Representación del espectro UV-vis y detección de su absorbancia máxima.....	24
Figura 11 Representación de la absorbancia frente a la longitud de onda de los licores y lignosulfonatos analizados en el primer ensayo	25
Figura 12 Representación de la absorbancia frente a la longitud de onda de los licores y lignosulfonatos analizados en el segundo ensayo	26
Figura 13 Espectro UV-Vis PEKIN Elmer Lambda con scan.....	27
Figura 14 Análisis termogravimétrico en atmósfera de Helio y Aire	29
Figura 15 Curva de formación y descomposición de coque.....	30
Figura 16 Rendimientos en porcentaje de la pirolisis a 300°C.....	31
Figura 17 Rendimientos en porcentaje de la pirolisis a 400°C.....	32
Figura 18 Rendimientos en porcentaje de la pirolisis a 500°C.....	33
Figura 19 Descomposición del lignosulfonato cálcico a diferentes temperaturas	34
Figura 20 Distribución del tamaño de partícula del Sólido inicial	36
Figura 21 Distribución del tamaño de partícula del Sólido pirolizado a 500°C.....	37
Figura 22 Porcentajes encontrados de Ca y Mg.....	41
Figura 23 Espectro IR del lignosulfonato cálcico con azúcares	44
Figura 24 Espectro IR del lignosulfonato cálcico con azúcares	45
Figura 25 Desaparición de los grupos OH en el sólido pirolizado	45
Figura 26 Espectro IR fase líquida 500°C.....	46

Figura 27 Comparación de los líquidos.....	46
Figura 28 Espectro IR Tar Resinoso	47
Figura 29 Comparación de los espectros para cada una de las fases de los productos y el sólido inicial	48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Densidad del licor.....	22
Tabla 2 Humedad del licor.....	23
Tabla 3 Contenido orgánico e inorgánico del licor	23
Tabla 4 Absorbancias de los licores y lignosulfonato comprendidas entre 220-360 nm. Primer ensayo.....	24
Tabla 5 Absorbancias de los licores y lignosulfonato comprendidas entre 220-360 nm. Segundo ensayo.....	25
Tabla 6 Porcentaje de Hidroxilos fenólicos en las dos primeras muestras.....	26
Tabla 7 Absorbancia correspondiente al pico de fenoles	26
Tabla 8 Porcentaje de hidroxilos fenólicos.....	27
Tabla 9 Absorbancias de las muestra a longitud de onda de 232,5.....	28
Tabla 10 Porcentaje en masa de lignosulfonatos.....	28
Tabla 11 Porcentaje Solido, Liquido, Gas tras la pirolisis a 300°C.....	31
Tabla 12 Porcentaje Solido, Liquido, Gas tras la pirolisis a 400°C.....	32
Tabla 13 Porcentaje Solido, Liquido, Gas tras la pirolisis a 500°C.....	33
Tabla 14 Porcentaje de absorción de gases ácidos a diferentes temperaturas.....	34
Tabla 15 Porcentaje de los elementos	38
Tabla 16 Porcentaje medio de fracción sólida obtenido en la pirólisis.....	39
Tabla 17 Consumo en porcentaje de cada elemento con respecto del solido inicial	39
Tabla 18 Resultados análisis FRX	40
Tabla 19 Comparación del consumo de azufre con cada una de las técnicas	40
Tabla 20 Poder calorífico del lignosulfonato cálcico y del sólido pirolizado.....	42
Tabla 21 Promedio del gas absorbido a cada temperatura	42
Tabla 22 Cantidades en gramos que se consumen de Carbono y Azufre en comparación con el gas absorbido	43

1. PLANTEAMIENTO

1.1. INDUSTRIA DEL PAPEL Y DE LA PASTA DE PAPEL

Se cree que la fabricación de papel tiene su origen en China hacia el año 100 d.C.: se utilizaban trapos, cáñamo, paja y hierba como materias primas y se golpeaban contra morteros de piedra para separar la fibra original. Aunque con el tiempo ganó terreno la mecanización, hasta el siglo XIX siguieron utilizándose los métodos de producción por lotes y las fuentes de fibra agrícolas. Las primeras máquinas continuas de papel se patentaron en los años de cambio del siglo XIX al XX. Entre 1844 y 1884 se desarrollaron los primeros métodos para la obtención de pasta de madera, una fuente de fibra más abundante que los trapos o las hierbas; estos métodos implicaban la abrasión mecánica y la aplicación de procedimientos químicos a base de sosa cáustica, sulfitos y sulfatos (Celulosa al sulfato). Con estos cambios se inició la era moderna de la fabricación de pasta y de papel.

La Figura 1.1 ilustra el procedimiento más completo de fabricación de pasta y papel de la época actual: elaboración de la mecánica de la pasta; elaboración de química de pasta; reciclado del papel usado; fabricación de papel, y procesos de transformación.

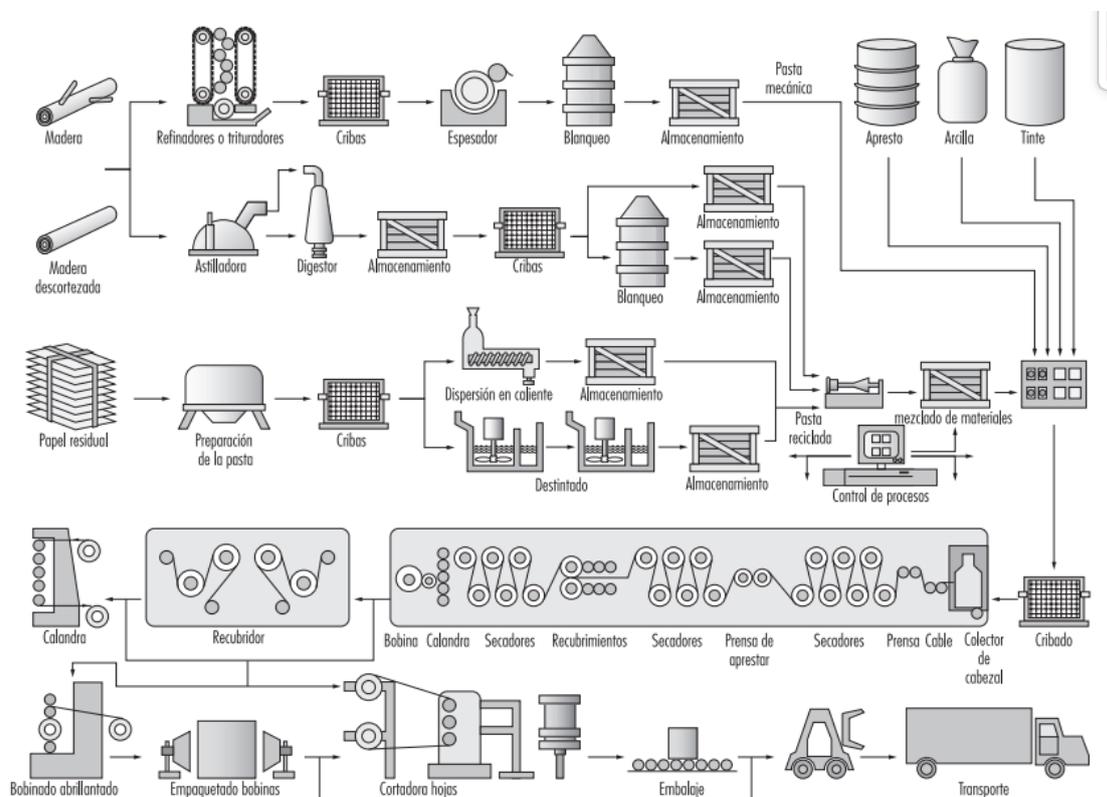


Figura 1. Ilustración de la secuencia de procesos en las operaciones de fabricación de pasta y de papel

En los últimos años se ha acentuado la tendencia a que las empresas fabricantes de pasta y de papel pasen a formar parte de grandes compañías integradas de productos forestales. Estas compañías controlan las operaciones de recolección forestal, las serrerías, la fabricación de pasta y de papel y los procedimientos de transformación. Una estructura así planteada les garantiza una continua fuente de fibra, una utilización eficaz de los residuos de la madera y unos compradores asegurados, todo lo cual favorece un aumento de su cuota de mercado. La integración se ha desarrollado en conjunción, con la creciente concentración y mundialización, derivadas de la orientación de las empresas hacia las inversiones internacionales. La carga financiera derivada del establecimiento de plantas industriales estimula esta tendencia para permitir economías de escala. Algunas empresas han alcanzado ya niveles de producción de 10 millones de toneladas, semejantes a la capacidad total de países con la máxima producción. Muchas son multinacionales, y algunas tienen fábricas en 20 o más países de todo el mundo. Con todo, aun cuando muchas de las empresas y fábricas más pequeñas estén desapareciendo, la industria aún cuenta con centenares de miembros. A manera de ilustración, basta decir que las 150 primeras empresas suman las dos terceras partes de la producción de pasta y papel. [1]

1.1.1. IMPORTANCIA ECONÓMICA

La fabricación de pasta, papel y derivados del papel alcanza cifras que sitúan esta industria entre las más grandes del mundo. Hay fábricas en más de 100 países repartidos por todo el mundo, con más de 3,5 millones de personas directamente empleadas. Los dos mayores productores de papel y cartón en el año 2012 fueron China (103 millones de toneladas) y los Estados Unidos de América (76 millones de toneladas) y, juntos, su producción representaba el 44 % de la producción mundial. Los otros tres productores más importantes fueron Japón (26 millones de toneladas), Alemania (23 millones de toneladas) y Suecia (11 millones de toneladas), que representan un 15 % de la producción mundial. Una vez más, China fue el único productor principal donde la producción aumentó en el período 2008–12 (un 28 %). La producción en Alemania y Suecia fue aproximadamente la misma en 2008 y 2012 y disminuyó en los otros dos países (una caída de 6 % en Estados Unidos de América y del 14 % en Japón). Las

exportaciones de los cinco mayores exportadores de papel y cartón son aproximadamente las mismas (entre 8 y 14 millones de toneladas). Estos cinco países Estados Unidos de América, Alemania, Finlandia, Suecia y Canadá– exportaron 54 millones de toneladas en 2012 (50 % de las exportaciones mundiales). Las exportaciones son muy variables de un año a otro. Sin embargo, parece que las exportaciones de Estados Unidos de América presentan una tendencia al alza (por ejemplo, un aumento del 20 % en el período 2008–12), mientras que se redujeron en los otros cuatro países, en particular en Canadá y Finlandia (35 % y 17 % respectivamente en el período 2008–12). El consumo de papel tiene el valor cultural inherente a la función que desempeña en el registro y difusión de la información. Por esta razón, la tasa de consumo de pasta y papel se ha utilizado como indicador del desarrollo socioeconómico de una nación. [1]

1.2. LIGNINA

La lignina se extrae como subproducto, de bajo precio y en elevadas cantidades, del material lignocelulósico (preferentemente madera) utilizando diferentes técnicas de pulpeo en la obtención de celulosa en las industrias papeleras. La producción de pasta de celulosa permite obtener una variada gama de productos como papeles y cartones, celofán, fibras textiles, explosivos nitrocelulósicos, etc. Las propiedades de la pasta, que incidirán ampliamente en las de los productos finales, dependen tanto de la materia prima como del proceso de pasteado utilizados. [2]

Las ligninas técnicas derivadas de estos procesos de pasteado se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo a si tienen azufre en su composición o no. Dentro de las ligninas con contenido en azufre tenemos las ligninas extraídas por el "Proceso Kraft" y los lignosulfonatos extraídos en el "Proceso al Sulfito"[3]

1.2.1. LIGNOSULFONATOS

El término "lignosulfonatos" se refiere a derivados de lignina que son sales del ácido lignosulfónico, es decir lignina más o menos degradada con grupos $-HSO_3$. Son sales de elementos alcalinos o alcalinotérreos, principalmente amonio, sodio, magnesio y calcio. El licor de pulpado al sulfito contiene aproximadamente un 25% de la madera original en forma disuelta como lignosulfonatos, azúcares, productos de degradación de los

carbohidratos, resinas y sustancias inorgánicas por lo que en el mercado se extrapola el término a productos más o menos purificados de lignosulfonatos. [2]

El grupo sulfonato se enlaza en posición alfa del anillo bencénico a pH inferior a 5 Figura 2. Se extraen los lignosulfonatos del licor de pulpado por precipitación con cal del lignosulfonato de calcio. Los lignosulfonatos son unos materiales poliméricos complejos, de peso molecular comprendido entre 2.000 y 100.000 g/mol (amplia distribución de pesos moleculares), con 0.4 a 0.7 grupos sulfonatos por cada unidad fenil propano y el doble de metoxilos. Los grupos sulfonatos aportan a la lignina la característica más importante que es la de su solubilidad en agua. [3], [4]

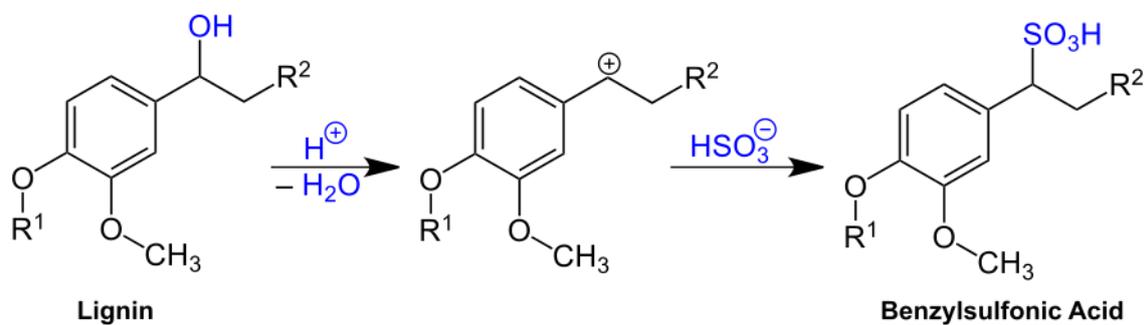


Figura 2 Forma molecular del lignosulfonato

1.3. PIROLISIS

La pirólisis es la degradación térmica de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno sin que se produzcan las reacciones de combustión. [5]

El proceso en cuestión ocurre entre 500-1000°C, una temperatura no excesivamente elevada, con lo que se limitan las emisiones gaseosas contaminantes al medio. Dicha temperatura provoca la descomposición de la materia orgánica de los sólidos en tres fracciones: gas de pirólisis, aceite de pirólisis con ácidos orgánicos y agua, y un residuo compuesto por material carbonizado (char) y cenizas, la aplicación más importante de la fracción líquida es su utilización como biocombustible. [6]

Existen tres tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación:

- Pirólisis lenta: proceso discontinuo, (P=atm, T=400°C-500°C) con pequeña velocidad de calentamiento (<2°C/s) y tiempo de reacción entre 5 minutos y varias horas.

- Pirólisis rápida: proceso continuo, realizado a vacío y a temperaturas elevadas con mayor velocidad de reacción que la pirólisis lenta. [7]
- Pirólisis “flash”: proceso continuo con un tiempo de residencia de gases menos de 0.5 segundos y rápida transferencia de calor.[8]

Existe un gran número de parámetros que influyen en la composición y el rendimiento de los productos pirolíticos. Los más importantes que afectan al resultado son:

- **Composición.** La composición de la materia prima es lógicamente un factor importante en el espectro de productos pirolíticos. Esta variable tiene sobre todo una gran importancia en la formación de los productos primarios que a su vez derivarán a los secundarios.
- **Temperatura.** A diferencia de los procesos de combustión, que son altamente exotérmicos, el de pirólisis es altamente endotérmico. Por ello, la temperatura y la velocidad de calentamiento serán variables determinantes en el proceso. La temperatura favorece la ruptura de moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas, lo que parece ser la causa del aumento, con la temperatura, de la producción de gas a costa de la disminución de los rendimientos de líquidos y sólidos.
- **Humedad.** Afecta a la pirólisis de una forma indirecta variando parámetros como la temperatura, atmósfera, e incluso puede afectar a los tiempos de residencia. Generalmente la pirólisis de partículas húmedas tiene lugar a temperaturas más bajas, ya que parte del calor suministrado se utiliza para evaporar la humedad de la muestra.
- **Tiempo de residencia.** El tiempo de residencia de los volátiles desprendidos en la zona de reacción, es otro factor a tener en cuenta, ya que tiempos de residencia elevados originan mayores rendimientos de gases, puesto que se favorecen las reacciones de craqueo de los alquitranes.
- **Otros.** Existen otros parámetros que pueden afectar al proceso pirolítico, como pueden ser el caudal de alimentación, el tamaño de partícula, catalizadores, etc. El caudal de alimentación y el tamaño de partícula, pueden producir variaciones en el fenómeno de transmisión de calor, el cual puede afectar a la temperatura real de los materiales[4]

2. ENFOQUE Y OBJETIVOS

La obtención de productos químicos y combustibles se ha llevado a cabo en el último siglo fundamentalmente a partir del petróleo y gas natural. Actualmente se buscan alternativas sostenibles a partir de fuentes renovables como la biomasa.

Los conceptos de biorrefinería e ingeniería ecológica son cada vez más importantes en el sector industrial. Existe un interés industrial cada vez mayor por obtener productos basados en petroquímicos tradicionales a partir de materias primas y procesos de base biológica a fin de lograr una economía sostenible. La reducción de las materias primas petroquímicas disponibles crea la necesidad de aumentar la eficiencia de los procesos existentes a través de la utilización de los flujos de residuos y subproductos existentes, dando la oportunidad de avanzar en la investigación y desarrollo de diferentes tipos de materias primas, productos y procesos. Se busca el diseño de biorrefinerías integrales que separen la biomasa en sus principales componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) y se genere el mayor valor añadido para todas las fracciones. [9]

La pirólisis es una tecnología de conversión termoquímica para transformar la lignina en combustibles o productos químicos produciendo una fracción sólida (char, biochar o residuo carbonoso), líquida (bioaceites) y gaseosa. Persigue fundamentalmente la obtención de una fase líquida más abundante que en la gasificación o combustión. La pirólisis rápida y ultrarrápida son consideradas alternativas más prometedoras que la convencional porque consiguen más altos rendimientos en bioaceites al eliminar reacciones secundarias de los compuestos volátiles.

Debido a que la lignina es un polímero fenólico, los bioaceites obtenidos en este proceso tienen un alto contenido en fenoles, que sirven como precursores o materias primas en la producción de muchas sustancias de alto valor añadido, como plásticos, resinas, herbicidas, epóxidos, detergentes, etc., y ha cobrado gran interés la búsqueda de estos productos del bioaceite en vez de biocombustibles. La concentración de compuestos fenólicos dependerá de la materia prima, condiciones de reacción y sistema de reacción empleado. [9]

La pirólisis asistida por microondas se postula como una tecnología prometedora, que permite un calentamiento alternativo más rápido, selectivo y eficiente que el

calentamiento en horno convencional, reduciendo el consumo de tiempo y energía y aumentando la selectividad a los productos deseados.

Dentro de este contexto, este trabajo pretende comenzar con estudios de pirólisis de los lignosulfonatos de la empresa Sniace. Se llevará a cabo una caracterización inicial de los licores y del sólido que provienen del licor gastado (licor débil, licor concentrado y lignosulfonato cálcico con azúcares) poniendo a punto y determinando el contenido en lignosulfonatos e hidroxilos fenólicos, además de realizar un análisis termogravimétrico para determinar la velocidad de formación de coque. Además, se realizarán los primeros ensayos de pirólisis convencional con un horno eléctrico para determinar el rendimiento de las fracciones sólido-liquido-gas y comenzar a partir de ahí con la caracterización inicial de las mismas: Distribución del tamaño de partícula, Análisis Elemental y Fluorescencia de Rayos X de los productos sólidos, y determinación de los grupos funcionales de las fracciones sólida y líquida mediante FTIR, siempre comparadas con el sólido de partida.

3. DESARROLLO

3.1. MATERIAL

En el proyecto se parte de lignosulfonato de Calcio con azúcares como un producto final sólido obtenido tras sucesivas fases de evaporación, así como de los licores concentrado y débil que forman parte de esa secuencia de evaporadores, pero con diferente contenido en humedad.

Lignosulfonato de Calcio con azúcares

El lignosulfonato utilizado para este proyecto, procede de la Planta LignoTech Ibérica S.A. situada en Ganzo, identificado en la empresa como Borresperse Ca ID 130305, que corresponde al lignosulfonato Cálcico sin purificar. Los datos proporcionados por la empresa son los siguientes:

ID	Descripción	Contenido seco (%)	pH (sol. 10%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	Azúcares (%)
ID130303	Lignosulfonato cálcico con bajo contenido en azúcares	Min. 93	7.0±0.8	1.8	0.9	—	6.0
ID130304	Lignosulfonato sódico con bajo contenido en azúcares	Min. 93	7.0±0.8	0.6	0.9	6.5	6.0
ID130305	Lignosulfonato cálcico con alto contenido en azúcares	Min. 93	3.0±0.8	2.5	0.9	—	16.0

Figura3. Datos de Lignosulfonato cálcico con azúcares proporcionado por la empresa.

Propiedades físico-químicas

Estado físico: Polvo fluido

Color: Castaño amarillento

Olor: Típico, recuerda al café

pH (10% vol.): 3,0

Viscosidad: 150 mPa·seg (sol. 55%)

Contenido seco (min.): 93

Humedad (máx.): 7,0

Riesgo de explosión en polvo: Clase ST 1

Densidad aparente: 450kg/m³

Solubilidad en agua: 700g/l

Licor Concentrado y Licor Débil

- Licor Débil, Concentración sólidos 7,8%, Temperatura 50°C, recogido el 5-12-17
- Licor Concentrado, Concentración sólidos 54,5%, Temperatura 75°C, recogido el 5-12-17

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. CARACTERIZACION DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DE PIROLISIS

FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS, EQUIPOS EXPERIMENTALES Y PROCEDIMIENTOS

Determinación del tamaño de partícula por Tamizado

Es una técnica utilizada para determinar la distribución de tamaños de partículas mayores o iguales a 25 μm . El tamizado se realiza con un conjunto de tamices, en el que cada tamiz tiene una luz de malla de menor diámetro que el situado en la posición superior. Los tamices se depositan encima de una tamizadora que es un vibrador, el cual proporciona movimiento a la muestra introducida en el tamiz superior, de forma que las partículas van atravesando los tamices en función de su diámetro.

El equipo utilizado se compone de una tamizadora CISA RP.20 y un conjunto de tamices con luces de malla que comprenden entre 1000 y 25 μm de diámetro.

Determinación del contenido de lignosulfonatos y OH fenólicos mediante UV-Vis

La espectrometría ultravioleta-visible UV-Vis utiliza la luz en los rangos visible y UV que al ser absorbidos producen transiciones electrónicas en las moléculas. Solo determinados grupos cromóforos de moléculas orgánicas o inorgánicas absorben este tipo de radiación. [10]

Lo cual sirve para su identificación.

En nuestro trabajo se utilizan dos equipos de UV-Visible.

Espectrofotómetro convencional \rightarrow CECIL 1020, permite llevar a cabo medida a longitud de onda fija.

Espectrofotómetro técnico \rightarrow PEKIN Elmer Lambda 25UV/Vis con capacidad para hacer scan o barridos de todas las longitudes de onda



Figura 4 PEKIN Elmer Lambda 25UV/Vis

El procedimiento para realizar un experimento corresponde a la norma UNE 16109 y tanto para la identificación de los LS como para los OH fenólicos.

1. Tomar una cantidad de producto que contenga entre 0.15 y 0.20 g de producto seco tanto lignosulfonato seco como de licor, y llevar a un matraz de 250ml con agua destilada para preparar una disolución de entre 0.6 y 0.8 g/L de LS (seco).

2. Solución A:

Tomar parte de la disolución de 250ml y ajustar a pH 2.0-2.2 con unas gotas de HCl 5M. Pipetear 5ml de la disolución con el pH ajustado a un matraz de 50ml y enrasar con agua destilada.

3. Solución B:

Pipetear 5ml de la disolución del matraz de 250ml a un matraz de 50ml. Ajustar a pH>11 usando 10ml de hidróxido sódico 5M y enrasar con agua destilada

4. Solución C:

Pipetear 3ml de la disolución del matraz de 250ml a un vaso de 100ml y añadir agua hasta aproximadamente 60ml. Ajustar el pH de la disolución entre 4.0 y 5.0 mediante la adición de NaOH 0.125M o HCl 0.2M según sea necesario. Llevar a matraz aforado de 100ml y enrasar con agua destilada y agitar.

5. Encender el equipo de UV-Vis.

6. Poner en ambas celdas del UV-Vis (debe llevar encendido aproximadamente 15min) agua destilada y hacer la línea base. Llenar el compartimento de muestra con la disolución A y pulsar Start para escanear de 340 a 220 nm. Anotar el valor de absorbancia del pico entre 270 y 285nm.

7. Llenar ahora la celda de muestra con la disolución B y la de referencia con la solución A y escanear nuevamente de 340 a 220 nm. Anotar el valor de absorbancia del pico alrededor de 255nm y el del valle mínimo a cualquiera de los dos lados.

8. Para determinar el contenido en Lignosulfonatos llenar la celda de muestra con la disolución C y la de referencia con agua y anotar el valor de absorbancia a 232.5nm.

Este procedimiento está pensado para muestras con concentraciones de LS entre 30 y 80 g/L de LS seco. Se puede adaptar a las muestras variando la cantidad de muestra pesada o la alícuota tomada. La absorbancia final de la solución a medir debe estar entre 0.2 y 0.8 para minimizar las desviaciones en la ley de Beer y con ello el error instrumental.

Este procedimiento será igual para el espectrofotómetro convencional pero poniendo de cubeta de referencia la solución A y la muestra la B para cada una de las longitudes de onda que correspondan de manera manual.

Para poder determinar el contenido fenólico inicial extraíble de los licores se llevó a cabo una extracción de los fenoles con Acetato de Etilo como se muestra en la figura 5 de manera que introducíamos 50ml de nuestra muestra de Licor tanto Concentrado como diluido y 25 ml de acetato de etilo en un embudo de decantación realizando tres extracciones sucesivas en acetato de etilo se evaporaba en un rotavapor para recuperar el disolvente y con el contenido seco se realizaba el mismo procedimiento arriba comentado. [11]

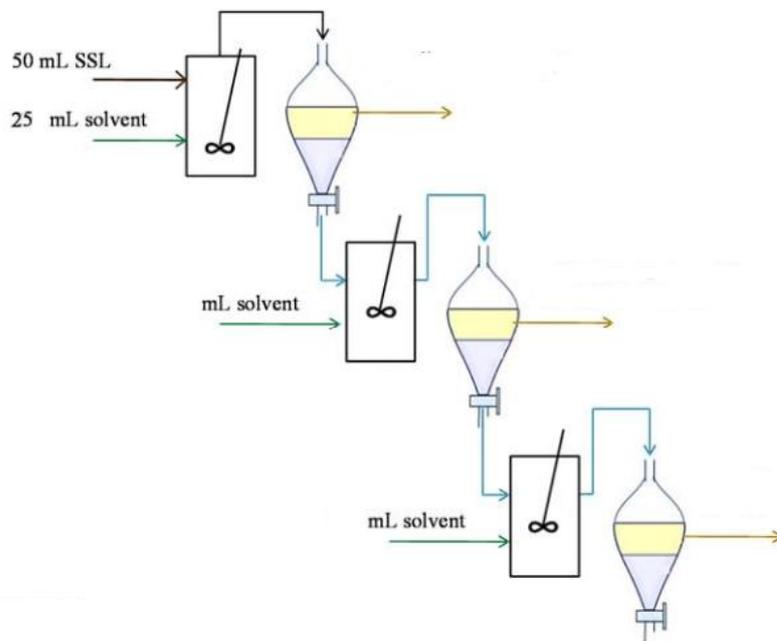


Figura 5 Secuencia de extracción L-L

Determinación de los Grupos funcionales por Infrarrojo

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente coincida con uno de los modos de vibración de la molécula (energía o frecuencia de resonancia). Nos da información de los grupos funcionales o tipos de enlace en las moléculas orgánicas o inorgánicas.

La técnica FT-IR se basa en hacer pasar el haz IR a través de un interferómetro de Michelson obteniéndose como señal un interferograma. A través de la herramienta matemática conocida como transformada de Fourier es posible convertir este interferograma en un espectro de absorción en función de la frecuencia o número de onda.[12]

El equipo utilizado para esta técnica es un Espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE

- Intervalo: 4000-400 cm^{-1} .
- Resolución: 4 cm^{-1} .
- Número de barridos: 264.



Figura 6 Espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE

Antes de su utilización se hace una purga con N₂ para minimizar la banda de CO₂ ambiental.

El procedimiento seguido para esta técnica fue la preparación de pastillas de KBr:

Esta técnica se suele emplear cuando se tienen muestras sólidas, aunque en nuestro caso también la hemos empleado para analizar las muestras líquidas (“tar”).

Para realizar las pastillas con KBr se mezcla cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada (bromuro de potasio), en nuestro caso se pesan 200 mg de KBr y se mezclan con una cantidad casi inapreciable de muestra entorno al 1% en masa. Después, esta mezcla se tritura en un mortero y se toman 60 mg de ella que posteriormente se prensará con el fin de formar una pastilla por la que pueda pasar la luz. El bromuro de potasio no absorbe la radiación infrarroja, por lo que las únicas líneas espectrales provendrán del analito. Para preparar las muestras líquidas basta con seguir los mismos pasos añadiendo un poco más de cantidad de bromuro si vemos que este se disuelve con el líquido a impregnar.

Análisis Elemental y FRX

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Dicho análisis se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, etc.) Una vez producidos los gases, se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

Con el fin de obtener más información sobre el comportamiento del lignosulfonato en la pirólisis, se decidió realizar el análisis elemental tanto del sólido como el conjunto de sólidos paralizados a cada una de las temperaturas a las que se ha ensayado (500, 400 y 300°C).

El equipo utilizado fue un analizador Elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112

- Determinación de C, H, N, S y/o O.
- Tamaño de muestra: de 2 a 20 mg.
- Precisión: < 0.3 % absoluto.
- Reproducibilidad: < 0.2% absoluto.
- Tiempo de análisis: 12 min.



Figura 7 Analizador Elemental THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112

Para conocer el contenido en Mg y Ca se decidió realizar un análisis mediante Fluorescencia de Rayos X. Esta técnica permite identificar y en algunos casos cuantificar los elementos químicos presentes en una muestra obteniendo el valor del contenido total del elemento, sin tener en cuenta su estado químico (oxidación, enlaces, cristalinidad...). El fundamento teórico se basa en la excitación que sobre los orbitales electrónicos internos de los átomos producen los rayos X que inciden en la muestra, provocando excitaciones electrónicas y posteriores regresos al estado basal con una consiguiente liberación de energía en forma de rayos X, característica de cada tipo atómico, lo que permite discernir entre los diferentes elementos químicos. La intensidad es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra, por lo que podemos conocer su concentración.

Para llevar a cabo una determinación cuantitativa es necesario previamente moler hasta un tamaño de partícula inferior a 100 μm y homogeneizar la muestra compactándola suavemente en el interior de las cápsulas de medida. Cantidad mínima de muestra empleada: 0,5 gr. Para realizar una determinación cualitativa, es suficiente con mucha menos muestra y el análisis es concluyente cuando se detectan picos, por lo tanto se evidencia la presencia del elemento químico requerido.

3.2.2. EXPERIMENTOS DE PIROLISIS

La pirólisis es la descomposición térmica gradual de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno. La pirólisis de biomasa se desarrolla bajo barrido continuo de gas de arrastre (generalmente N_2 , He o argón), a bajas presiones (<420 kPa), bajo condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula. [4]

El gas de arrastre proporciona una atmósfera inerte para la descomposición de la biomasa y retira volátiles de la región caliente. En la figura 7 se resume el proceso de pirólisis. La biomasa en atmósfera inerte o vacío se descompone en volátiles gracias al suministro de calor. Algunos volátiles se pueden condensar y recuperar como productos líquidos y los no condensables se recuperan como productos gaseosos. También queda un sólido carbonoso después de que los volátiles abandonen la matriz de la biomasa. Las proporciones de los rendimientos relativos de los productos tienen gran dependencia de las condiciones de pirólisis.

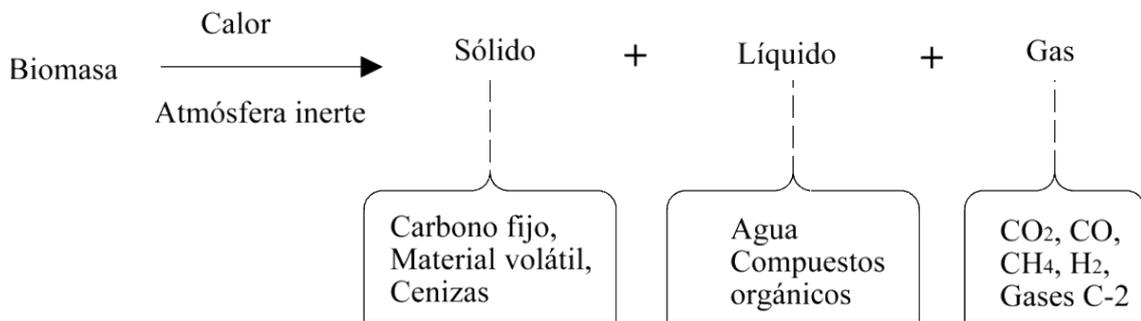


Figura 8 Resumen del proceso de pirólisis

Los experimentos llevados a cabo en este proyecto, se han realizado en una planta a escala laboratorio anteriormente diseñada. La planta consta de:



Figura 9 Planta de pirólisis escala de laboratorio

- Un **horno eléctrico vertical "ISUNI"**, en cuyo interior se introduce de forma vertical un reactor de Cuarzo. El horno calienta la muestra a una temperatura previamente programada mediante un controlador PID. El horno puede alcanzar unas temperaturas de hasta 1000°C.
- **Reactor vertical de Cuarzo.** En el interior del reactor, se introduce como lecho lana de vidrio especial para altas temperaturas, la cual actúa como soporte y encima se deposita la muestra.
- **Dos codos**, conectados mediante grasa de silicona para alto vacío (Grasa Dow Corning[®]) a la parte superior e inferior del reactor y sujetados con pinzas metálicas. El codo inferior está recubierto por una manta calefactora para evitar que la fracción líquida se pegue en él, así el líquido fluirá hasta la primera trampa.
- **Tres trampas** en serie para la condensación de los líquidos volátiles, conectadas mediante tubos de silicona. La primera está unida al codo inferior mediante grasa de silicona para alto vacío (Grasa Dow Corning[®]) y una pinza metálica, está formada por un Erlenmeyer, aquí queda retenida la fracción líquida compuesta por una fase acuosa y otra oleosa. Las dos siguientes trampas son dos borboteadores en los cuales el segundo borboteador contiene una disolución de sosa (NaOH) en exceso para la absorción de gases ácidos (100 ml de NaOH 10M) y en los cuales no queda retenida prácticamente fracción líquida. Los gases ya depurados son expulsados al exterior mediante unas conexiones cuyos tubos finales son de teflón. Los elementos que forman las trampas (cabezal y tubo) están unidos mediante vaselina y unas pinzas de plástico.

Se trabaja en una atmósfera inerte de nitrógeno con caudales alrededor de 300ml/min para que el gas de arrastre cumpla su función.

Uno de los primeros ensayos planteados en la puesta a punto fue el estudio del flujo para determinar el óptimo para que el gas arrastrase por completo los vapores provenientes de la pirólisis (No se incluye en los resultados). Se ensayaron flujos de 200,300 y 400 ml/min.

El procedimiento para realizar un experimento es el siguiente:

1. Se pesan todos los componentes de la planta donde van a quedar retenida parte de los productos de la pirólisis. Estos componentes son: reactor con la lana, codo inferior, Erlenmeyer y los dos borbotadores (Scrubbers). El último borbotador se pesa después de haber sido llenado con 100 ml de NaOH 10M con la intención de captar gases ácidos de la descomposición como el CO₂ y especialmente el SO₂.
2. Se pesa la muestra, en nuestro caso serán 10gr de lignosulfonato cálcico con azúcares y se mete en el reactor.
3. Se monta la instalación como se ha indicado anteriormente, aplicando una vaselina especial para soportar altas temperaturas en las juntas cercanas al horno (juntas situadas entre los codos y el reactor) y sujetando las piezas con unas pinzas metálicas. El resto de juntas se impregnan con vaselina normal y se sujetan con pinzas de plástico.
4. Una vez montada la instalación, se abre la llave de N₂ y se enciende el controlador del flujo de N₂, el que nos marcará el caudal del flujo de arrastre, el cual utilizamos para crear una atmósfera inerte y además así evitamos el ascenso por el reactor de vapores de la pirolisis que pueden condensarse y producir error experimental. Se comprueba que no hay fugas con agua con jabón, si no hay fugas fluido introducido en el último scrubber borbotará. El gas inerte circula en sentido descendente para evitar que la instalación se caliente demasiado, con esto se consigue aprovechar el calor de la zona inferior del reactor evitando que los líquidos producidos condensen antes de abandonar el mismo. En nuestro caso, se utiliza un caudal de flujo de 300ml/min.
5. Se introducen hielos en los bidones con agua donde están contenidas las trampas. Estos actuarán como refrigerante para condensar los líquidos volátiles.
6. Se enchufa la manta calefactora y se conecta el horno. El horno se programa en función de la temperatura que se quiera pirolizar y la velocidad de calentamiento. En nuestro caso, se utilizó una velocidad de calentamiento de 0,2°C/s y unas temperaturas de 300,400 y 500°C. Se mantiene la temperatura de pirolisis durante media hora.
7. Una vez finalizado el experimento, se deja enfriar el horno a temperatura ambiente.

8. Por último, se pesan los elementos de la instalación anteriormente pesados para saber la cantidad de producto obtenido. Se recoge la muestra que queda en el reactor (sólido carbonoso), en el Erlenmeyer (fracción líquida) y en el último borboteador (pequeña fracción gas). También cuando sea posible, se recoge una pequeña muestra del codo inferior o de la parte superior de la primera trampa condensadora. Finalmente, se lavan todos los elementos de la instalación con acetona, jabón y agua.

4. RESULTADOS

Se indicarán a continuación algunos de los parámetros analizados en los licores y solido inicial. Algunas determinaciones se presentan en el apartado de caracterización de productos de la pirolisis para su mejor comparación con estos.

4.1 CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

4.1.1 CARACTERIZACION INICIAL DEL LICOR CONCENTRADO Y DEBIL

Determinación de la Densidad del licor

A partir de matraces de 10 y 25 ml se rellenan con dicho licor y por diferencia de pesada y el volumen que ocupan se determina la densidad de los licores. Se indican los valores medios obtenidos:

Tabla 1 Densidad del licor

	Licor Concentrado	Licor Débil
Densidad(gr/ml)	1,2937	1,0305

Determinación de la Viscosidad

Debido a que la viscosidad del licor concentrado es muy grande y no se puede medir con los equipos disponibles en el laboratorio se obtuvo únicamente la viscosidad del licor débil a partir de un viscosímetro de Oswald cuya constante es de 0,00407 con un tiempo de ejecución para el ensayo de 6 minutos y 49 segundos.

$$\mu_{Licor\ Debil} = 0,00407 * 409 = 1,664 \text{ Kg}/m * s$$

Determinación de la humedad del licor

La humedad de los licores se determina tras 24h en la estufa a 110°C con eso se elimina los restos de humedad de la muestra y por tanto su contenido en agua. El procedimiento a seguir consiste introducir en unos vasos de cerámica una parte de la muestra y por diferencia de pesada se obtiene el porcentaje de humedad de nuestra muestra.

Tabla 2 Humedad del licor

	Licor Concentrado	Licor Débil
Humedad (%)	45,40	91,90

Determinación del contenido en volátiles y cenizas

A partir de este método determinamos tanto la parte orgánica como la parte inorgánica. Se utiliza el mismo crisol que ha estado metido en la estufa para determinar la humedad. Se introduce 3h en la mufla a 550°C, a esta temperatura la mayoría parte orgánica se descompone, por lo que queda se asocia al contenido inorgánico.

Tabla 3 Contenido orgánico e inorgánico del licor

	Licor Concentrado	Licor Débil
Parte Orgánica %	95,73	99,15
Parte Inorgánica %	4,27	0,85

4.1.2 DETERMINACION DE LS Y OH FENOLICOS (UNE 16109)

Se calcula el contenido de hidroxilos fenólicos de la muestra expresado como fracción en tanto por ciento usando el valor de la Absorbancia máxima ($\Delta Abs \text{ máx.}$) y un valor medio del coeficiente de Extinción de los compuestos de referencia ($\Delta \epsilon \text{ máx.} = 8867,5 \text{ l/mol*cm}$).

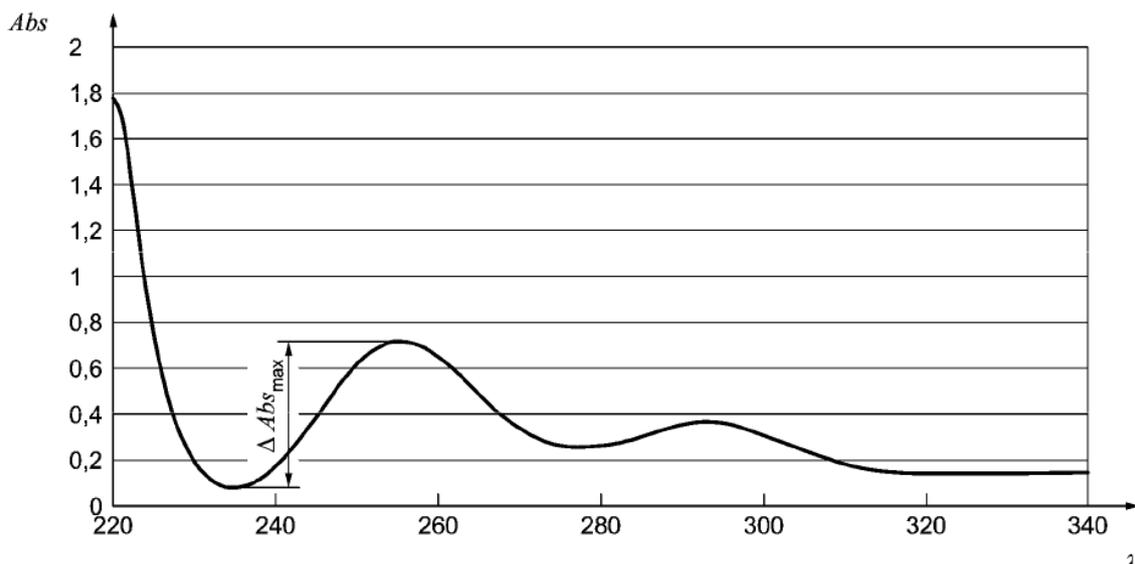


Figura 10 Representación del espectro UV-vis y detección de su absorbancia máxima

$$OH \% fenolico = \frac{\Delta Abs_{max}}{m} * d * 17 * \frac{1}{\Delta E_{max}} * \frac{100}{1000}$$

Donde:

m es la masa de la muestra (g);

d el factor de dilución (ml) $d = \frac{50 * 250}{5}$;

17 número de OH por mol;

Muestra 1

Siendo 1, 2 y 3 el lignosulfonato cálcico y los licores concentrado y débil respectivamente obtenemos estos datos de absorbancia:

Tabla 4 Absorbancias de los licores y lignosulfonato comprendidas entre 220-360 nm. Primer ensayo

	1	2	3
	Solución B	Solución B	Solución B
nm	Abs	Abs	Abs
220	1,012	0,956	1,064
230	0,01	0,033	0,077
240	0,107	0,096	0,033
250	0,54	0,413	0,071
260	0,603	0,459	0,075
270	0,35	0,272	0,048

280	0,236	0,187	0,031
290	0,282	0,216	0,034
300	0,244	0,18	0,029
310	0,136	0,106	0,018
320	0,099	0,085	0,014
330	0,097	0,086	0,015
340	0,1	0,09	0,015
Pico fenol	0,61	0,461	0,0761

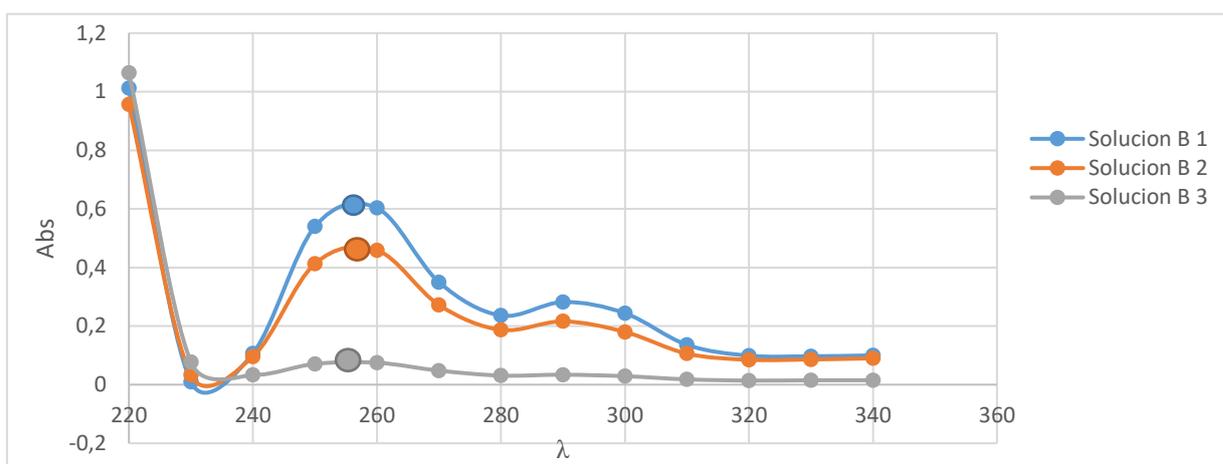


Figura 11 Representación de la absorbancia frente a la longitud de onda de los licores y lignosulfonatos analizados en el primer ensayo

Muestra 2

Tabla 5 Absorbancias de los licores y lignosulfonato comprendidas entre 220-360 nm. Segundo ensayo

	1	2	3
	Solución B	Solución B	Solución B
nm	Abs	Abs	Abs
220	0,935	1,023	1,036
230	0,004	0,047	0,051
240	0,134	0,098	0,027
250	0,631	0,44	0,094
260	0,675	0,473	0,098
270	0,475	0,257	0,045
280	0,328	0,179	0,029
290	0,353	0,24	0,037
300	0,296	0,208	0,029
310	0,171	0,113	0,012
320	0,125	0,087	0,009
330	0,124	0,087	0,008
340	0,132	0,09	0,009
Pico fenol	0,678	0,479	0,099

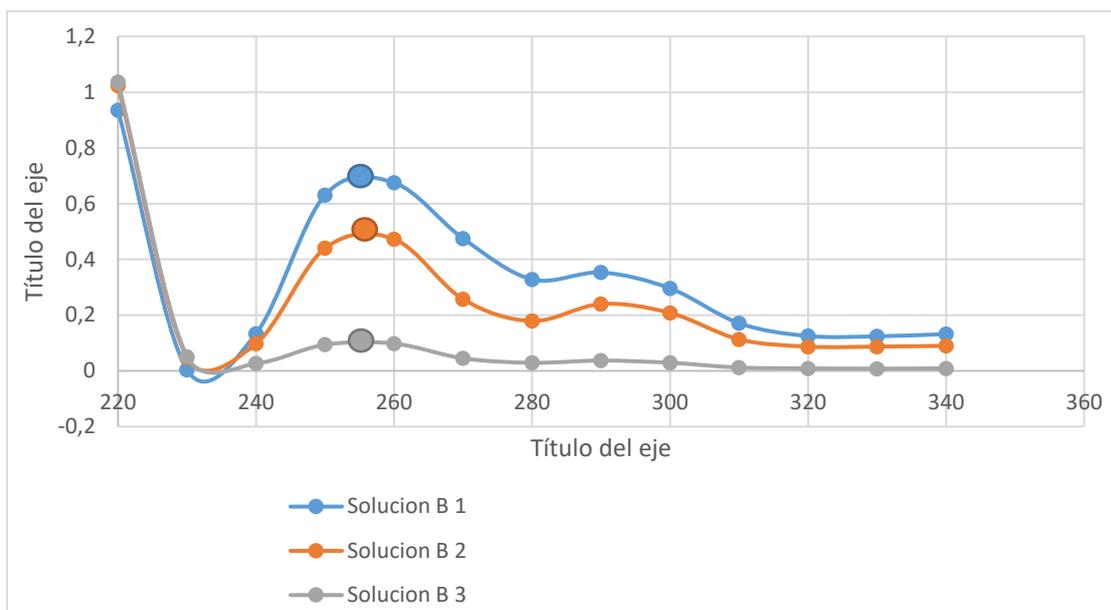


Figura 12 Representación de la absorbancia frente a la longitud de onda de los licores y lignosulfonatos analizados en el segundo ensayo

Se determina en las gráficas la absorbancia del máximo y a partir de ahí y de los cálculos mostrados anteriormente y en la metodología se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 6 Porcentaje de Hidroxilos fenólicos en las dos primeras muestras

	1	2	3
OH%			
Muestra 1	1,62	1,10	0,18
Muestra 2	1,81	1,15	0,24

Como se puede observar el porcentaje de OH fenólico es de alrededor de 1,8-1,6 % para el lignosulfonato sólido y disminuye al disminuir la concentración de los licores.

Para corroborar estos resultados se llevó a cabo esta misma determinación en un espectrofotómetro que trabaja en continuo, obteniéndose los resultados siguientes (Muestra 3 y Muestra 4):

Tabla 7 Absorbancia correspondiente al pico de fenoles

	1	2	3
Pico fenol muestra 3	0,62647	0,46275	0,070508
Pico fenol muestra 4	0,63896	0,47872	0,072966

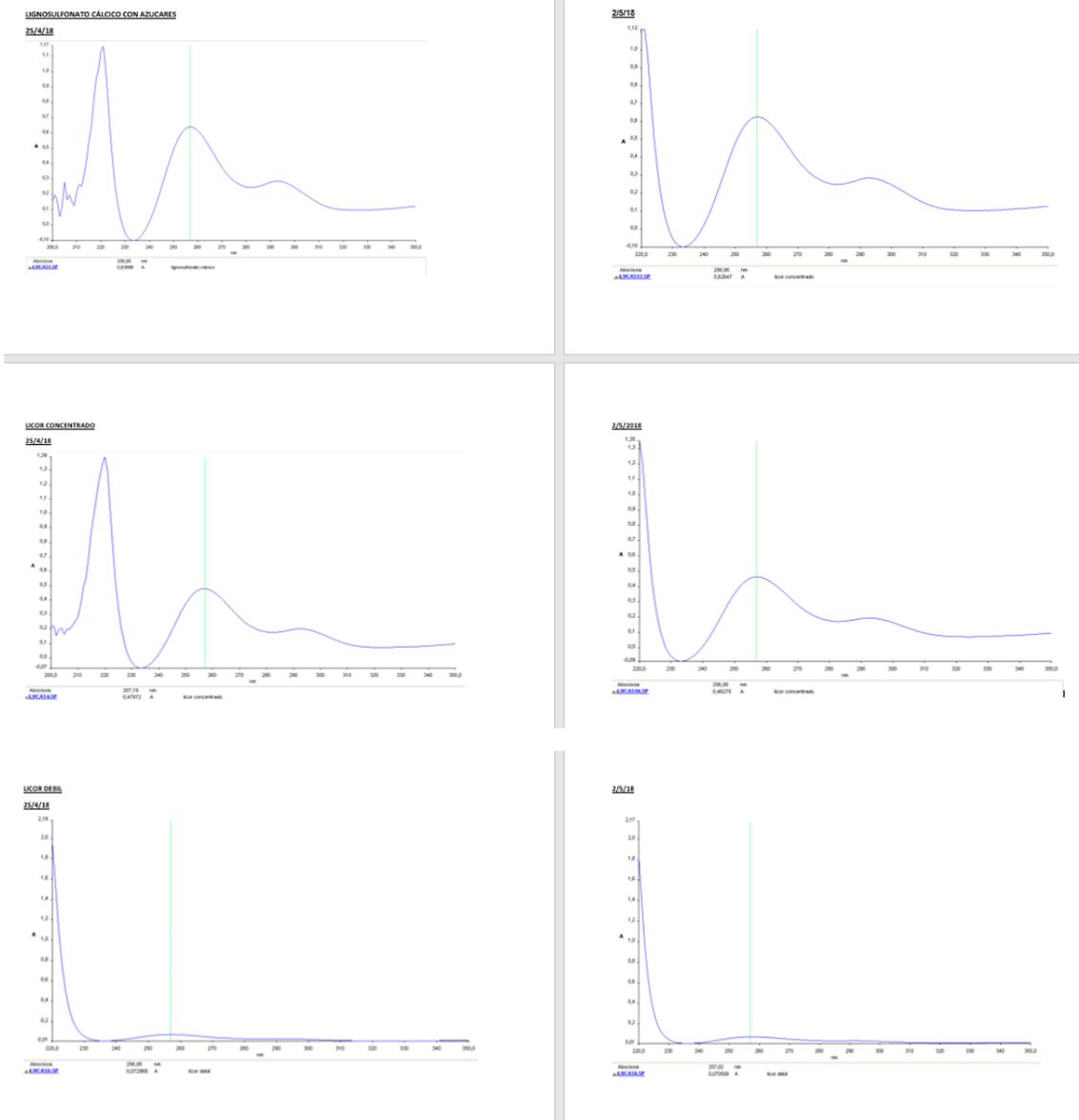


Figura 13 Espectro UV-Vis PEKIN Elmer Lambda con scan

Los porcentajes de OH obtenidos fueron muy similares. Se muestran todos ellos a continuación, junto con el valor medio y desviación estándar:

Tabla 8 Porcentaje de hidroxilos fenólicos

	1	2	3
OH%			
Muestra 1	1,62	1,10	0,18
Muestra 2	1,81	1,15	0,24
Muestra 3	1,70	1,15	0,17
Muestra 4	1,67	1,11	0,17
% OH Medio	1,70	1,13	0,19
Desviación estándar	0,0771	0,0236	0,0314

Para el caso de los lignosulfonatos, se calcula el contenido de éstos en forma de fracción másica en porcentaje, atendiendo a los siguientes cálculos:

$$LS\% = \frac{Abs\ 232,5 * d}{m * f * 10}$$

Donde:

m es la masa de la muestra (g);

d el factor de dilución (ml) $d = \frac{100 * 250}{v}$;

f es la absortividad del lignosulfonato cálcico, 32,5 l/mol*cm

Se obtienen los valores de absorbancia mostrados en la Tabla, los cuales tuvieron que ser inicialmente corregidos pues se pasan del límite de detección, introduciéndose diferentes volúmenes v para cada una de las muestras y calculándose el factor de dilución: 3ml para el sólido inicial, 8ml para el licor concentrado y 15ml para el licor débil.

Tabla 9 Absorbancias de las muestra a longitud de onda de 232,5

	1	2	3
ligno 232,5	0,3864	0,6672	0,3045
ligno 232,5	0,3924	0,6776	0,2925

Con estos valores se calcula el porcentaje en masa de lignosulfonatos que contiene la muestra, y se tiene una estimación del error en la determinación.

Tabla 10 Porcentaje en masa de lignosulfonatos

	1	2	3
LS%			
Muestra 1	50,82	32,91	8,01
Muestra 2	51,61	33,42	7,69

Los valores encontrados indican como es de esperar un aumento en el contenido en LS cuando se pasa del licor débil al concentrado y de éste al sólido.

En cuanto a la extracción de los licores concentrado y débil, hay que decir que por cada 50 g de licor concentrado se obtenía 0,6 g y para 50 g de licor débil alrededor de 0,15 g de producto extraído.

4.1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TG) DEL LIGNOSULFONATO

Para observar la descomposición del sólido se realiza una termogravimetría en una atmosfera de aire y otra en una atmosfera inerte de Helio, mostrada en la siguiente figura. A medida que aumentamos la temperatura en la atmosfera de aire, se produce una descomposición muy importante entre los 460-550°C llegando en este punto a su máxima descomposición en torno al 90%. Puede observarse que la pérdida de peso a unos 900°C es algo menor en atmosfera inerte que en aire, pero parecen tender a un mismo valor.

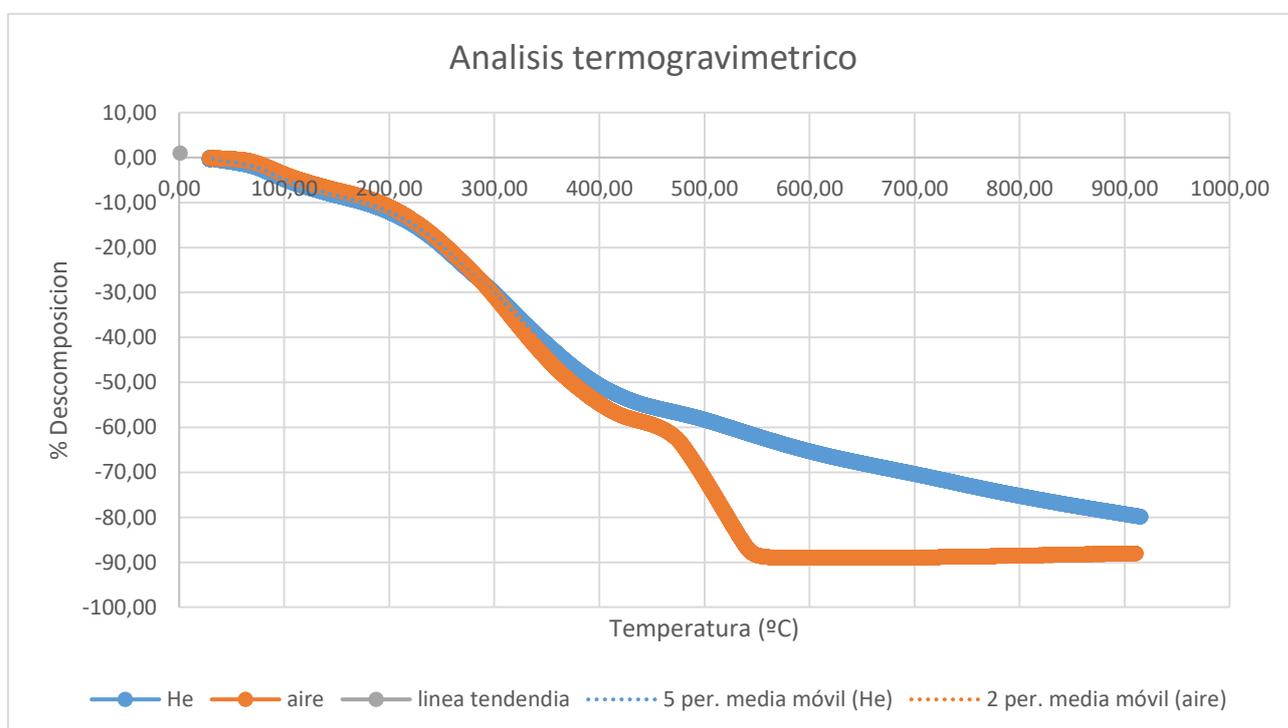


Figura 14 Análisis termogravimétrico en atmósfera de Helio y Aire

En una atmósfera de aire, los lignosulfonatos irán perdiendo inicialmente el agua residual, productos de descomposición de los materiales inorgánicos (entre ellos el SO_2 de los lignosulfonatos) y productos de la oxidación completa de los compuestos

orgánicos. Solo los óxidos inorgánicos perduran en la masa residual al final del análisis térmico. En atmosfera de He se pierden iguales productos inorgánicos, pero se forma coque como producto de descomposición del material orgánico cuando la temperatura no es demasiado alta. [13]

Según la bibliografía, el coque formado a una T^a dada puede estimarse por la diferencia de las respectivas masas residuales en aire y nitrógeno a cada T^a por lo que en la siguiente figura se muestran las curvas de formación y descomposición del coque obtenidas a partir de los datos de la termogravimetría.[14]

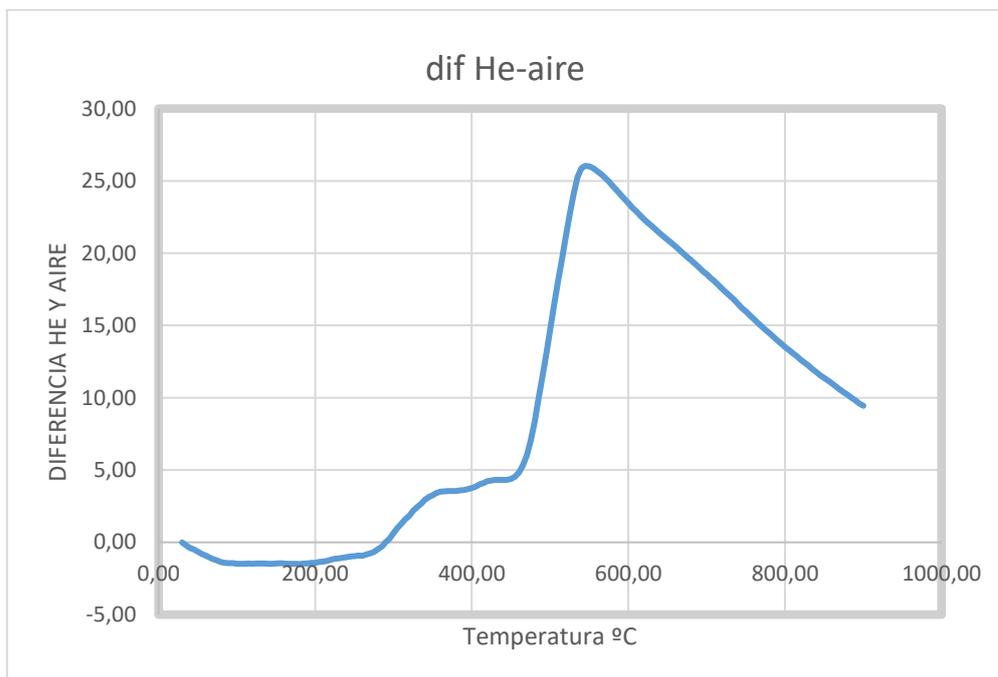


Figura 15 Curva de formación y descomposición de coque

La curva de formación de coque indica que la velocidad de formación aumenta enormemente a partir de 460°C, encontrándose la máxima velocidad de formación aproximadamente a 550°C.

Por lo tanto la formación de coque a 500°C entre los experimentos realizados en nuestro caso, deberá ser mucho mayor que a 300 y 400°C.

4.2 EXPERIMENTOS DE PIROLISIS

4.2.1 RENDIMIENTOS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS

A continuación detallamos las cantidades de producto obtenidas para cada uno de los experimentos de pirólisis a diferentes temperaturas. Se han realizado por lo menos tres experimentos a cada una de las temperaturas.

Los resultados se detallan en las tablas del anexo. Se indica el orden de numeración y de fecha de realización del experimento.

Consideramos entonces en esta parte una fracción sólida que sería el sólido que queda en el reactor, una fracción líquida que es lo que queda en el Erlenmeyer y una fracción gas que sería la diferencia. Se indicarán posteriormente los datos de la diferencia de pesada por la absorción de gases ácidos (CO_2 , SO_2) en el medio de NaOH.

Temperatura de 300°C

Tabla 11 Porcentaje Sólido, Líquido, Gas tras la pirólisis a 300°C

Tª	Pirólisis	Sólido	Líquido	Gas
300	15/01/2018	65,80	20,54	13,66
300	16/01/2018	66,83	19,29	13,88
300	06/02/2018	64,92	19,92	15,16
	Media	65,85	19,92	14,23

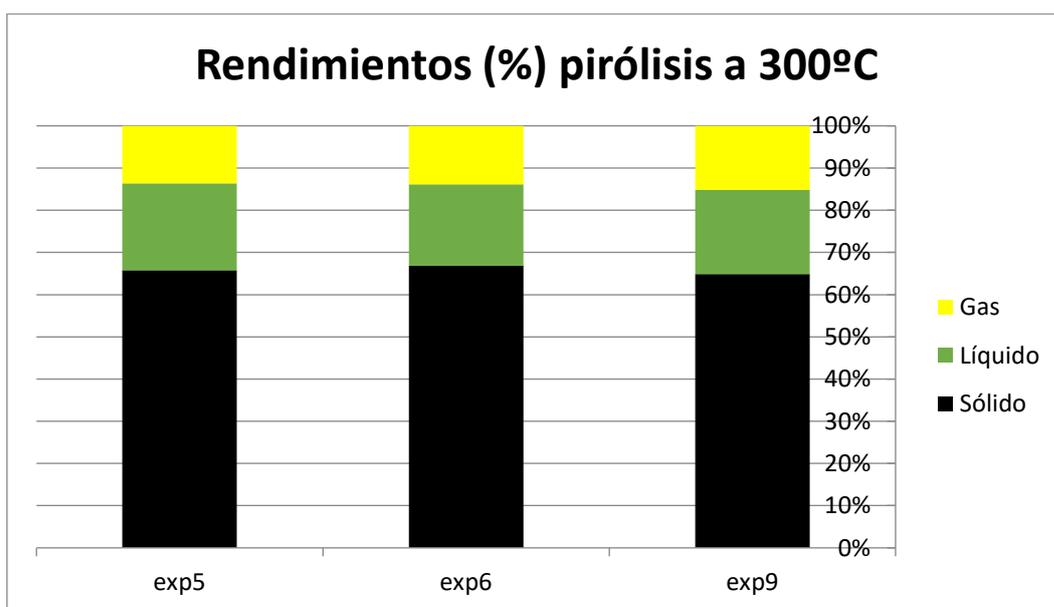


Figura 16 Rendimientos en porcentaje de la pirólisis a 300°C

La cantidad de sólidos y líquidos obtenidos en gramos, así como la cantidad de gramos retenida en el scrubber se muestran en la tabla del anexo.

En la tabla 11 y figura 17 se detallan los porcentajes obtenidos a esta temperatura, indicando como gas la diferencia entre el sólido introducido y la pesada de sólido y líquido obtenidos tras la pirolisis.

Temperatura de 400°C

Los productos obtenidos en gramos y la cantidad de producto que queda retenido en cada elemento de la planta de laboratorio, en la pirólisis a 400°C, están recogidos en el anexo. La siguiente tabla y figura detallan los porcentajes de sólido, líquido y gas obtenidos.

Tabla 12 Porcentaje Sólido, Líquido, Gas tras la pirolisis a 400°C

Tª	Pirolisis	Sólido	Líquido	Gas
400	12/12/2017	64,53	22,55	12,93
400	20/12/2017	62,55	23,51	13,94
400	23/01/2018	61,69	24,97	13,34
400	08/02/2018	61,09	24,80	14,11
	Media	62,46	23,96	13,58

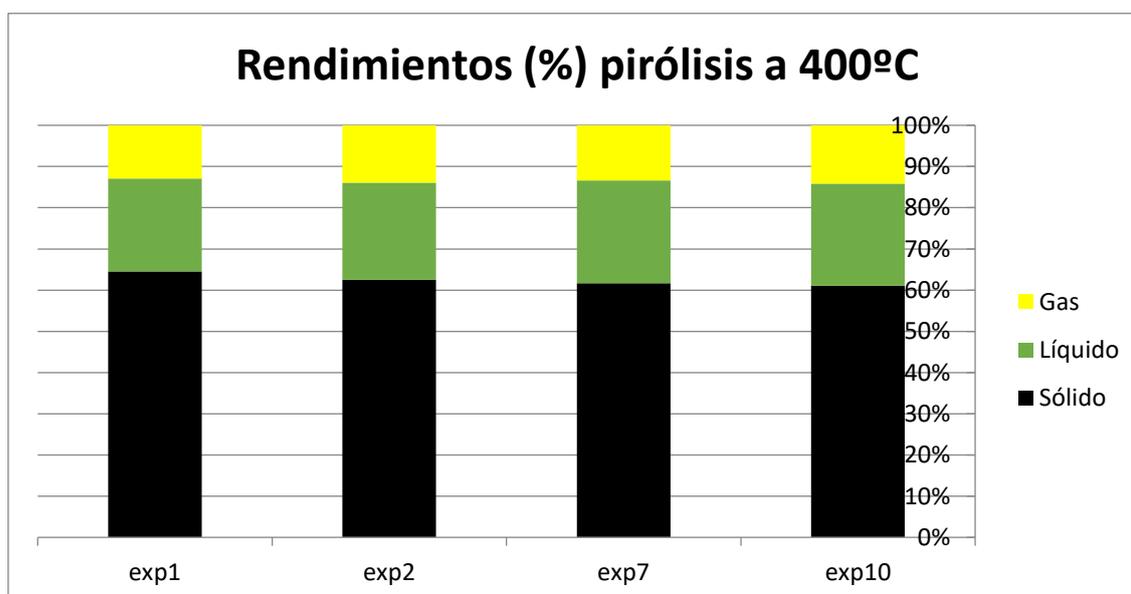


Figura 17 Rendimientos en porcentaje de la pirolisis a 400°C

Temperatura de 500°C

Como en los casos anteriores, los productos obtenidos en gramos y la cantidad de producto que queda retenido en cada elemento de la planta de laboratorio, en la pirólisis a 500°C.

Tabla 13 Porcentaje Sólido, Líquido, Gas tras la pirólisis a 500°C

Tª	Pirólisis	Sólido	Líquido	Gas
500	10/01/2018	46,22	32,01	21,77
500	10/01/2018	45,98	32,03	21,99
500	31/01/2018	46,54	32,11	21,34
500	10/05/2018	43,33	35,56	21,12
	Media	45,52	32,93	21,55

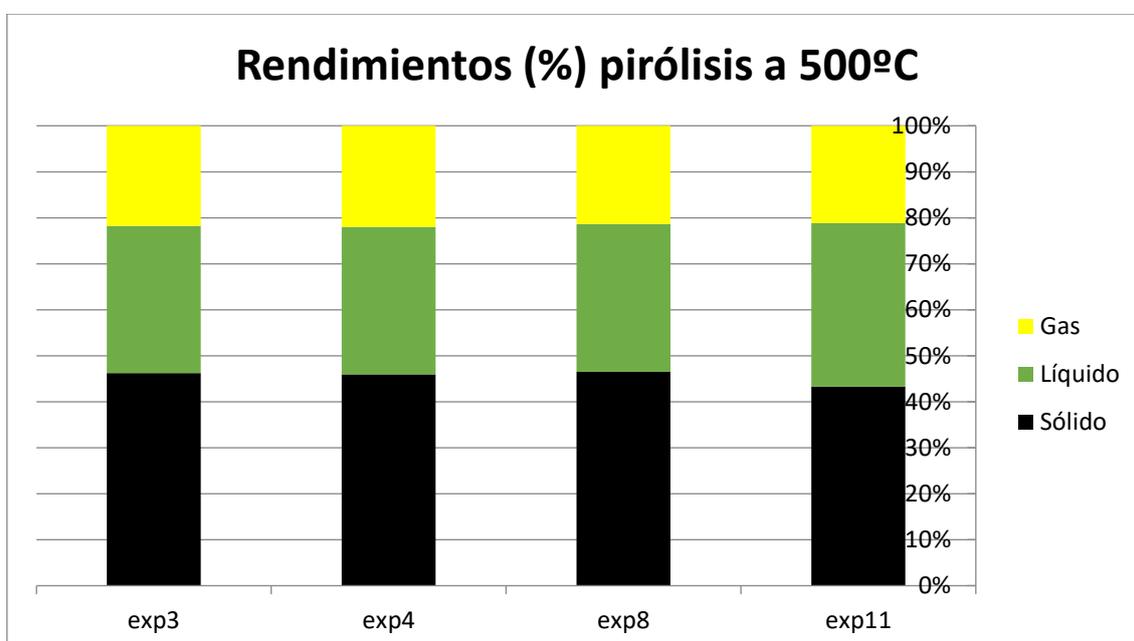


Figura 18 Rendimientos en porcentaje de la pirólisis a 500°C

A la vista de los resultados, se observa que la cantidad de sólido carbonoso obtenido es ligeramente mayor en los experimentos realizados a 300°C y 400°C y es casi un 20% menor en los experimentos realizados a 500°C, lo que nos indica que entre 400 y 500 °C hay un aumento grande de la descomposición. En el caso del líquido y el gas, las cantidades generadas son menores a 300°C y 400°C, entorno a un 20-25%, y en el caso de 500°C aumentaría a cantidades >30%.

La densidad, composición y humedad de la muestra no cambian de un ensayo a otro, por lo que estas variables no influyen en los productos obtenidos. Además, la cantidad

de muestra tomada varía muy pocos miligramos de un ensayo a otro, por lo que tampoco repercutirá en las conversiones.

Como hemos visto anteriormente un aumento de la temperatura, corresponde a un aumento de la descomposición, tal y como muestra la figura 20.

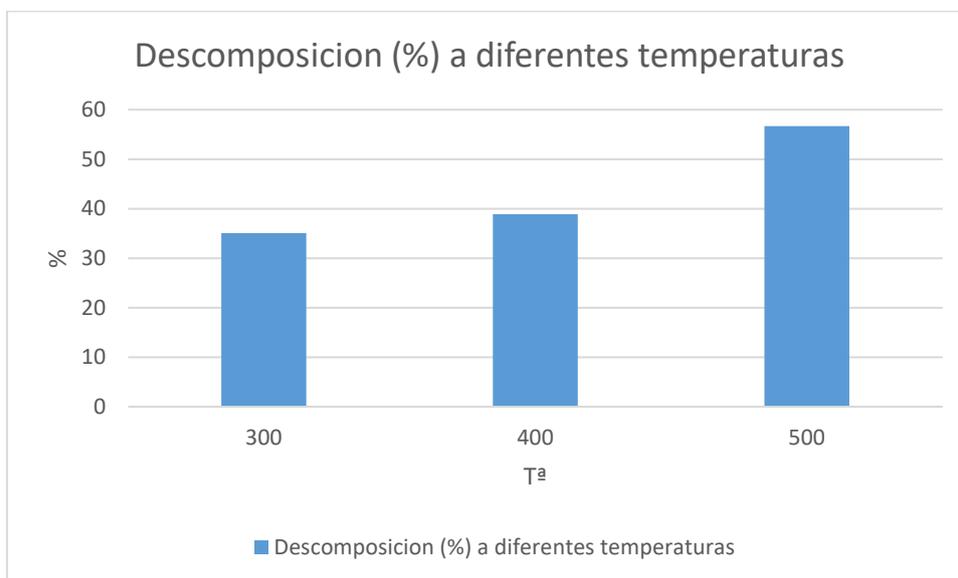


Figura 19 Descomposición del lignosulfonato cálcico a diferentes temperaturas

Como podemos ver para la temperatura de 300 y 400 °C se produce una descomposición gradual sin un gran cambio aparente entre una y otra, no es lo mismo sin embargo para la temperatura de 500°C en el que se ve un aumento notorio de la descomposición, superando más del 50% del sólido inicial, lo cual se ve reflejado en un aumento tanto del líquido como del gas.

4.2.2 ABSORCION DE GASES ACIDOS EN LA PIROLISIS

Como se ha comentado en la metodología, se colocó una disolución de 100 ml de NaOH 10M (en exceso) en el borboteador, para poder captar la cantidad de gases ácidos que se desprenden en la pirólisis. La cantidad de gas absorbido se obtuvo por diferencia entre la pesada de este borboteador al inicio y fin del experimento de pirólisis.

Tras ello obtenemos estos resultados:

Tabla 14 Porcentaje de absorción de gases ácidos a diferentes temperaturas.

Tª	Pirólisis	% de gas absorbido
300	15/01/2018	5,08

300	16/01/2018	5,12
300	06/02/2018	5,25
400	12/12/2017	5,71
400	20/12/2017	5,48
400	23/01/2018	5,92
400	08/02/2018	5,65
500	10/01/2018	6,86
500	10/01/2018	6,73
500	31/01/2018	6,62
500	10/05/2018	7,17

Estos datos se expresan en porcentaje con respecto de la cantidad de muestra introducida inicialmente (en torno a unos 10 gramos).

Se observa una absorción significativa, lo cual nos indica que hay una captación de gases ácidos, que pueden ser tanto el SO₂ que se pierde en gran medida de la muestra inicial como el CO₂ por el carbono que ésta pierde. Los datos del análisis elemental permitirán analizar mejor estos resultados.

Se aprecia también cómo a medida que aumenta la temperatura de pirolisis la absorción aumenta ligeramente.

4.3 CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE PIROLISIS

4.3.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

TAMIZADO DEL SÓLIDO INICIAL

Se ha tamizado en la tamizadora con 6 tamices la muestra original de lignosulfonatos. Esta muestra pesaba inicialmente 10,06 gramos. El tiempo de tamizado fue de 15 y 25 min con una potencia media-alta. (Figura 21)

Se indica a continuación la gráfica que representa el porcentaje en peso frente al diámetro medio.

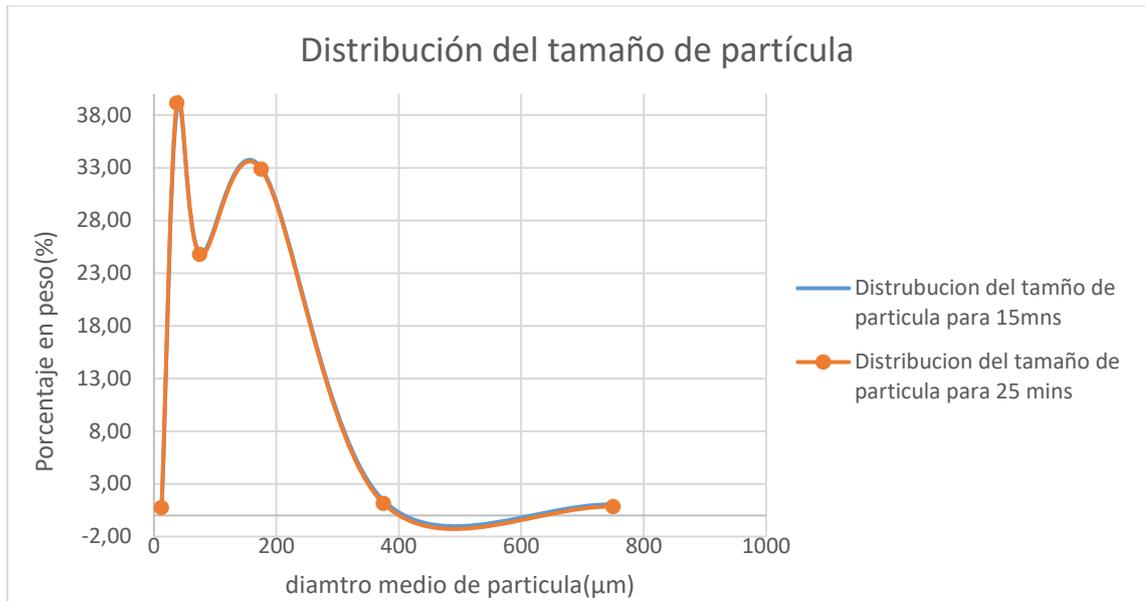


Figura 20 Distribución del tamaño de partícula del Sólido inicial

En la gráfica anterior aparece representada la distribución de tamaños para los diferentes tiempos de tamizado. Observamos como para los tiempos de 15 y 25 minutos las gráficas están casi solapadas. Con esto, hemos comprobado que para 15 min el tamizado ya se podría dar casi por finalizado y cómo se obtiene una rápida distribución a pesar de su capacidad para apelmazarse. Como observamos en la gráfica, el diámetro de partícula más abundante (moda) es el de 25 μm.

Diámetro medio en masa (dmm): Corresponde al diámetro medio aritmético de una distribución en masa. Se calcula de la siguiente forma:

$$dmm (mm)(t = 25min) = \frac{\sum mi \cdot \bar{d}_i}{\sum mi} = \frac{\sum xi \cdot \bar{d}_i}{\sum xi}$$

$$dmm (mm)(t = 25min) = \frac{101,4240}{1} = 101,42 \mu m$$

TAMIZADO DEL SÓLIDO PIROLIZADO A 500°C

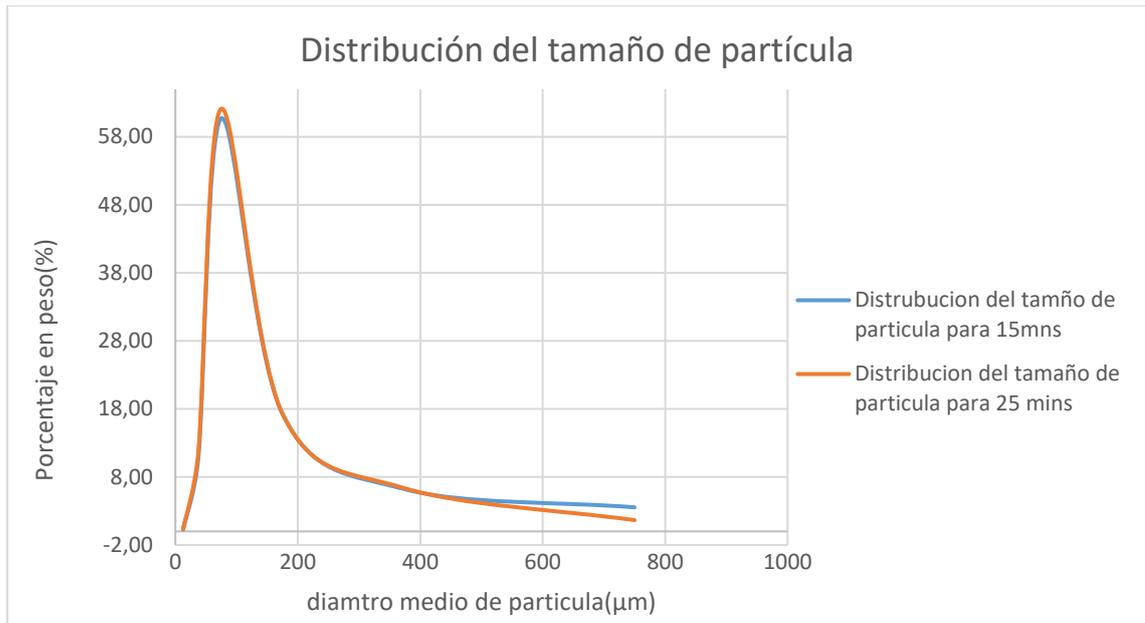


Figura 21 Distribución del tamaño de partícula del Sólido pirolizado a 500°C

En la gráfica anterior aparece representado la distribución de tamaños para los diferentes tiempos de tamizado. Observamos cómo para los tiempos de 15 y 25 minutos las gráficas están casi solapadas con excepción de los diámetros de partícula mayores en los que la cantidad acumulada disminuye al paso de los 25 minutos. El diámetro de partícula más abundante (moda) es el de 50 μm y su diámetro medio en masa es:

$$dmm (mm)(t = 25min) = \frac{\sum m_i \cdot \bar{d}_i}{\sum m_i} = \frac{\sum x_i \cdot \bar{d}_i}{\sum x_i}$$

$$dmm (mm)(t = 25min) = \frac{117,4182}{1} = 117,41\mu m$$

4.3.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y FRX

ANALISIS ELEMENTAL

La siguiente tabla muestra los resultados del Analisis Elemental (C,H,N,S) en el solido inicial (lignosulfonato calcico con azucares), asi como en los solidos obtenidos tras la pirolisis a 300, 400 y 500 °C . Se observa como el Carbono aumenta su porcentaje con respecto la masa introducida a medida que aumenta la temperatura de la pirolisis y con su punto mas alto para la pirolisis a 500°C con un 59,28% con respecto de la masa introducida frente al 39,38% que corresponde al solido inicial , vease en las tabla

El contenido de N aumenta a medida que aumenta la Tª de pirolisis hasta los 400°C, disminuyendo ligeramente a 500°C. El contenido de Azufre e Hidrogeno disminuyen en los solidos pirolizados al aumentar la temperatura de pirolisis, lo que indican que pasaran a la fase gaseosa en el caso de SO2 y gaseosa y liquida en el Hidrogeno

A partir de estos datos podemos calcular el porcentaje del contenido que pierde de carbono con respecto al solido inicial.

❖ C

$$\text{Inicial} = 39,38\% \quad 500^{\circ}\text{C} = 59,28\%$$

En nuestros experimentos de pirolisis a 500°C observamos que el sólido obtenido como promedio representa el 45,52% , si se multiplica por el porcentaje en carbono a 500°C , obtenemos el porcentaje de carbono con respecto al inicial

$$45,52\% * \frac{59,28}{100} = 26,98 \%$$

Este porcentaje de consumo restandolo y fracionandolo por el porcentaje del solido inicial nos muestra cuanto perdemos de Carbono con respecto al lignosulfonato con azucares del origen.

$$\frac{39,38 - 26,98}{39,38} * 100 = 31,49 \% \text{ de perdida del Carbono inicial}$$

Tabla 15 Porcentaje de los elementos

	Lignosulfonato	Pirolizado 300°C	Pirolizado 400°C	Pirolizado 500°C
Elemento	%	%	%	%
Nitrógeno	0,09	0,13	0,14	0,14
Carbono	39,39	54,42	56,98	59,28
Hidrogeno	5,71	4,35	3,76	3,06
Azufre	4,95	1,70	0,77	0,29
TOTAL	50,15	60,60	61,65	62,77
DIFERENCIA	49.85	39.40	38.35	37.23

Siguiendo los cálculos anteriores se puede determinar lo que se consume en la pirolisis de cada uno de los elementos analizados para cada una de las descomposiciones a las diferentes temperaturas de pirolisis.

Sabiendo en cada caso que el porcentaje medio de sólido obtenido a cada Temperatura es el siguiente:

Tabla 16 Porcentaje medio de fracción sólida obtenido en la pirólisis

	300°C	400°C	500°C
(%)	65,85	62,46	45,53

Obtenemos por tanto los siguientes resultados

Tabla 17 Consumo en porcentaje de cada elemento con respecto del sólido inicial

	Lignosulfonato	Pirolizado 300°C	Pirolizado 400°C	Pirolizado 500°C
Elemento	%	%	%	%
Nitrógeno	0,00	-2,65	-4,64	24,87
Carbono	0,00	9,02	9,64	31,49
Hidrogeno	0,00	49,80	58,83	75,61
Azufre	0,00	77,39	90,34	97,35

Como vemos en los resultados a medida que aumentamos la temperatura de pirolisis se descomponen más de los elementos, que se eliminan formando diferentes tipos de compuestos como óxidos de azufre o carbono en algunos casos, además de hidrógeno, etc., encontrándose un mayor incremento en la descomposición a 500°C.

FRX

Siguiendo el mismo procedimiento, con los datos proporcionados por el análisis de Fluorescencia de Rayos X se puede conocer cómo evoluciona la descomposición de los metales a medida que se produce la pirólisis del lignosulfonato. La Tabla 18 muestra los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas de pirolisis, siendo la 1 la muestra original y 300,400 y 500°C las muestras consecutivas.

Tabla 18 Resultados análisis FRX

Muestra	Mg (%)	Si(%)	S(%)	K(%)	Ca(%)	Fe(%)
1. Lignosulfonato	1,6	0,0	8,8	0,3	2,8	0,02
2. Pirolizado a 300	3,1	0,2	4,4	0,5	5,8	0,03
3. Pirolizado a 400	3,6	0,3	3,0	0,6	7,1	0,03
4. Pirolizado a 500	4,0	0,0	2,4	0,7	8,4	0,04

Los elementos mayoritarios detectados son el Azufre, Calcio y magnesio, además de algo de K, Si y Fe en alguno de ellos.

Puede observarse cómo el S disminuye en medida que aumenta la temperatura de pirolisis (porque pasa a fase gaseosa), mientras que el resto aumentan su porcentaje al concentrarse en el sólido

Si comparamos los datos del azufre obtenidos en el análisis elemental y mediante fluorescencia de rayos X observamos que es mayor el porcentaje obtenido mediante FRX. Además de la distinta precisión de cada técnica, estas diferencias pueden ser debidas al contenido en sulfatos, que no aparece en el análisis elemental, ya que en éste se analizan los gases pirolizados a 1000°C y a esa temperatura no aparece el azufre de los sulfatos.

Tabla 19 Comparación del consumo de azufre con cada una de las técnicas

	Lignosulfonato	Pirolizado 300°C	Pirolizado 400°C	Pirolizado 500°C
Elemento	%	%	%	%
S (análisis)	0,00	77,39	90,34	97,35
S (FRX)	0,00	67,08	78,71	87,59

Para ello calculamos la cantidad máxima de sulfatos (SO_4^{2-}) posibles teniendo en cuenta que todo el azufre está en forma de sulfatos.

$$4,95\% \text{ de S} * \frac{96 \text{ gr } SO_4}{32 \text{ gr S}} = 14,95\% \text{ de } SO_4$$

Según el análisis de Fluorescencia de Rayos X tenemos un 8,8 % de S en el sólido inicial por lo que sería posible que esa diferencia se deba a los sulfatos como pueden ser los sulfatos de calcio y magnesio.

$$8,8 - 4,95 = 3,85\% \text{ de S debida a sulfatos}$$

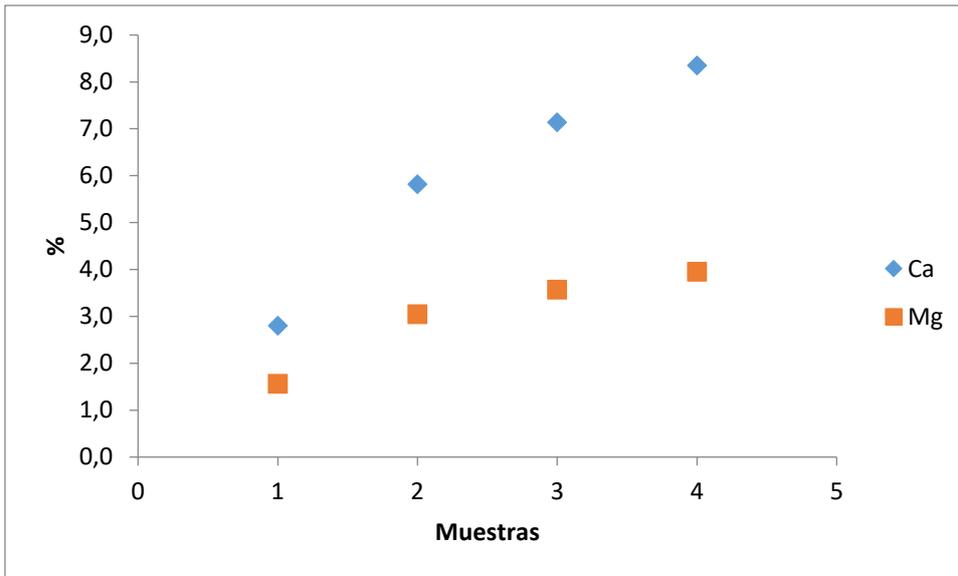


Figura 22 Porcentajes encontrados de Ca y Mg

En la figura siguiente se grafican los porcentajes encontrados de Ca y Mg. Como puede verse en ambos casos se concentran en el sólido.

CÁLCULO DEL PODER CALORIFICO

Formula de Dulong.

El poder calorífico superior (PCS) de un combustible seco, sólido o líquido, que contenga carbono, hidrógeno y azufre en su composición, por el principio de conservación de la energía, según el físico DULONG sigue la siguiente expresión:

$$PCS = 8.140 \times C + 34.400 \times (H - O/8) + 2.220 \times S$$

El poder calorífico inferior (PCI) de un combustible seco sigue la siguiente:

$$PCI = 8.140 \times C + 29.000 \times (H - O/8) + 2.220 \times S$$

Puesto que no disponemos de los datos del contenido en Oxígeno a través del análisis elemental, utilizamos para tener una aproximación comparativa, el dato de la diferencia indicado en la tabla 15. Se obtiene por tanto para cada caso este poder calorífico expresado en Kcal/ Kg de combustible:

Tabla 20 Poder calorífico del lignosulfonato cálcico y del sólido pirolizado.

	Lignosulfonato	Pirolizado 300°C	Pirolizado 400°C	Pirolizado 500°C
PCS (Kcal/Kg)	3136,90	4270,85	4301,09	4283,55
PCI (Kcal/Kg)	3165,05	4301,72	4356,71	4369,64

Estos datos muestran cómo el poder calorífico del sólido carbonoso que se obtiene aumenta al aumentar la temperatura de la pirolisis.

CÁLCULO DEL AZUFRE EN LA ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS

Como se mostró anteriormente hay una concentración de gases ácidos que queda retenida en el scrubber, el interés que nos despierta es cuánta de esa cantidad de azufre corresponde al SO₂ que puede haber sido absorbido y el resto correspondiente a los gases ácidos como el CO₂. Como promedio obtenemos:

Tabla 21 Promedio del gas absorbido a cada temperatura

Tª	% de gas absorbido
300	5,15
400	5,69
500	6,84

Inicialmente se tiene un 4,95% de contenido de azufre en el sólido inicial, por lo que a medida que se descompone este se reducirá, centrándonos en el consumo a 300°C se consume el 77,39% del azufre que teníamos inicialmente.

Si partimos de una masa de 10 gramos tenemos entonces 0,495 gramos de azufre, de los cuales se descompone el 77,39 % a 300°C. El azufre que se consume serían 0,383 gramos, suponiendo que todo el azufre queda retenido en el boboteador como SO₂, pasarían a ser 0,766 gramos (0,012 moles), que reaccionarían con 0,024 moles de NaOH (0,96g de NaOH). En cuanto al CO₂, en 10g hay 3,939 g de C, de los cuales a 300°C se descompone el 9,02%, o sea, de los 10g, hay 0,355g de C (0,030 moles) que reaccionan

con 0,06 moles de NaOH, o sea con 2,4 g. En total necesitamos 3,36 g de NaOH, y hemos puesto 40g en el scrubber (está en exceso, hay más de 10 veces más). Puesto que en el borboteador se ha producido un incremento de peso de 0,515 gramos, no todo el SO₂ ha sido retenido, además de que puede producirse alguna captación de CO₂, aunque el SO₂ será mayoritario por ser más ácido. Esta es la reacción que se produce:



En la siguiente tabla se recogen las cantidades de carbono y azufre que se consume con respecto a 10 gramos y en comparación con el gas absorbido.

Tabla 22 Cantidades en gramos que se consumen de Carbono y Azufre en comparación con el gas absorbido

	Lignosulfonato		Pirolizado 300°C	Pirolizado 400°C	Pirolizado 500°C
Carbono (g)	3,939	Carbono como CO ₂ (g)	1,303	1,393	4,548
Azufre (g)	0,495	Carbono como SO ₂ (g)	0,766	0,894	0,964
		Sumatorio	2,069	2,287	5,512
Gas absorbido (g)	0		0,515	0,569	0,684

Según nos muestra la tabla ni siquiera todo el contenido de azufre queda retenido en el scrubber. Esto indica que la eficacia de la operación de absorción con reacción es baja, al operarse en flujo de nitrógeno de unos 300 ml/min no se retienen todos los gases ácidos, ni siquiera el SO₂. Por lo tanto, se recomienda en la siguiente experimentación llevar a cabo experimentación para optimizar ese parámetro, y poder determinar por pesada los gases ácidos formados.

4.3.3 ANALISIS POR FTIR

CARACTERIZACIÓN SOLIDO INICIAL

La tabla siguiente muestra, a partir de datos obtenidos en bibliografía [15], la interpretación de las principales bandas encontradas en el espectro FTIR.

En este primer caso corresponde al lignosulfonato inicial con azúcares. La banda que aparece en todos los espectros hacia los 2400 cm⁻¹ se debe al CO₂ ambiental.

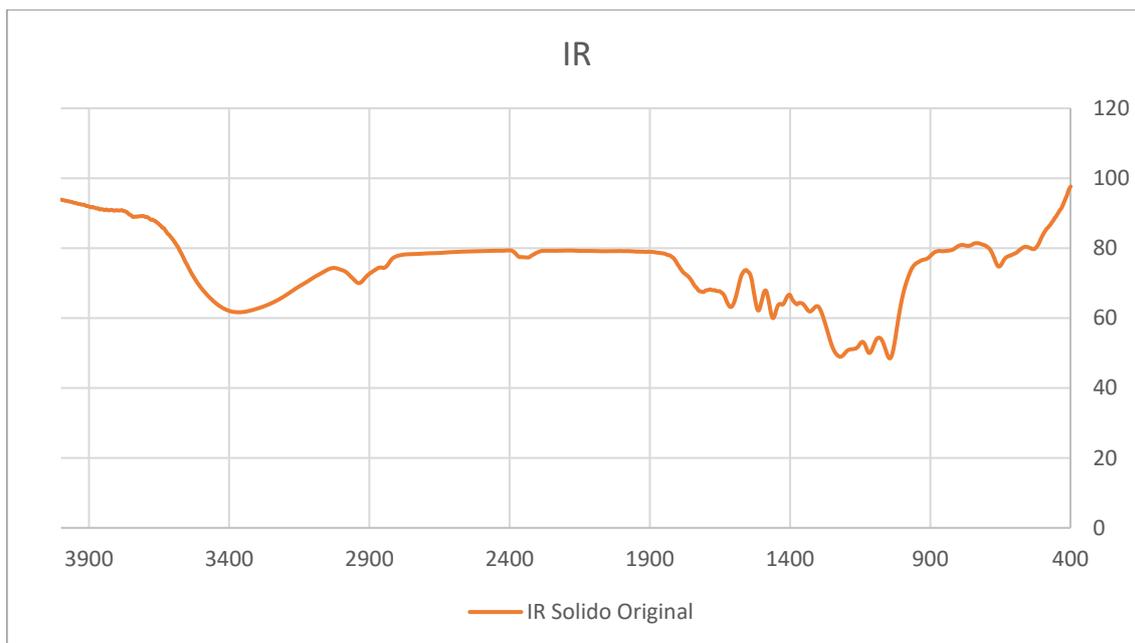


Figura 23 Espectro IR del lignosulfonato cálcico con azúcares

Banda ancha entre $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ → Vibración O-H de los grupos alcohólicos y fenólicos y enlaces N-H.

Picos entre 2800 y 3000 cm^{-1} → Estiramiento C-H de alifáticos.

Pico en 1720 cm^{-1} → C=O estiramiento de COOH, cetona, aldehído, amida.

Banda en 1640 cm^{-1} → C=C (dobles enlaces).

Banda entre $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ → Alifáticos C-H deformación

Picos entre 1000 y 1100 cm^{-1} → C-O estiramiento de las funciones alcohol, éter y refleja la presencia de polisacáridos o celulosa. Banda de silicatos y fosfatos.

CARACTERIZACION DEL SOLIDO PIROLIZADO A 500°C

La siguiente figura muestra el espectro solapado con el sólido inicial para poder compararlos.

Puede observarse cómo las bandas correspondientes a los grupos OH ($3100-3600$) desaparecen en gran medida, así como las bandas correspondientes a C=O (1800) de carbonilos, también disminuye la banda correspondiente a los enlaces C-O de alcoholes y fenoles a unos $1100-1000$ y 1250 cm^{-1} . Estos cambios se deben fundamentalmente a la eliminación de los azúcares y compuestos fenólicos. Entre $1000-650$ se encuentran

comprendidas las bandas correspondientes a aromáticos los cuales desaparecen parcialmente.

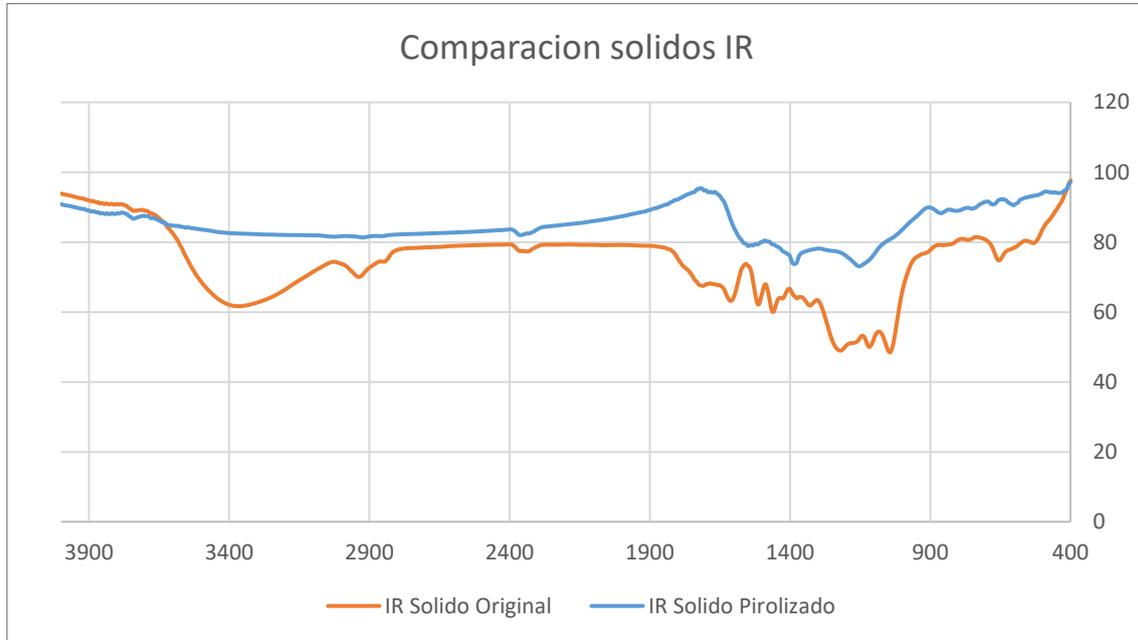


Figura 24 Espectro IR del lignosulfonato cálcico con azucares

La figura 25 muestra de forma gráfica los cambios que se acaban de comentar, según la bibliografía [].

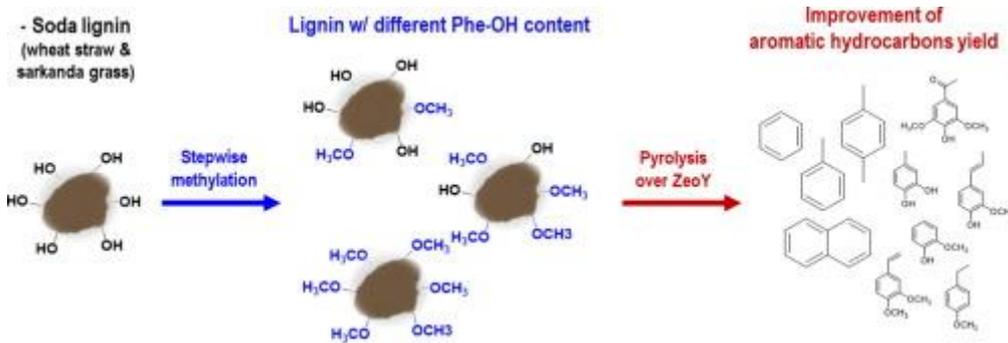


Figura 25 Desaparición de los grupos OH en el sólido piroalizado

CARACTERIZACION DE LA FASE LIQUIDA

Se observa una banda ancha entre los 3600-3000 cm^{-1} correspondiente a los OH del contenido acuoso que este tiene y de los fenoles, un pico en 3100 del estiramiento C-H de compuestos aromáticos, 2925 característico del estiramiento C-H de alifáticos, y múltiples picos entre 1700 -1100, entre los que se podrían encontrar los característicos

de compuestos aromáticos, fenoles y carbonilos. La banda en torno a 1250 cm^{-1} se debería a los enlaces C-O fenólicos, y la banda hacia 1000-1100 cm^{-1} de C-O de alcoholes habría desaparecido en gran parte. A partir de esos datos se puede concluir que la fase líquida concentra en mayor medida los compuestos aromáticos del tipo de los fenoles.

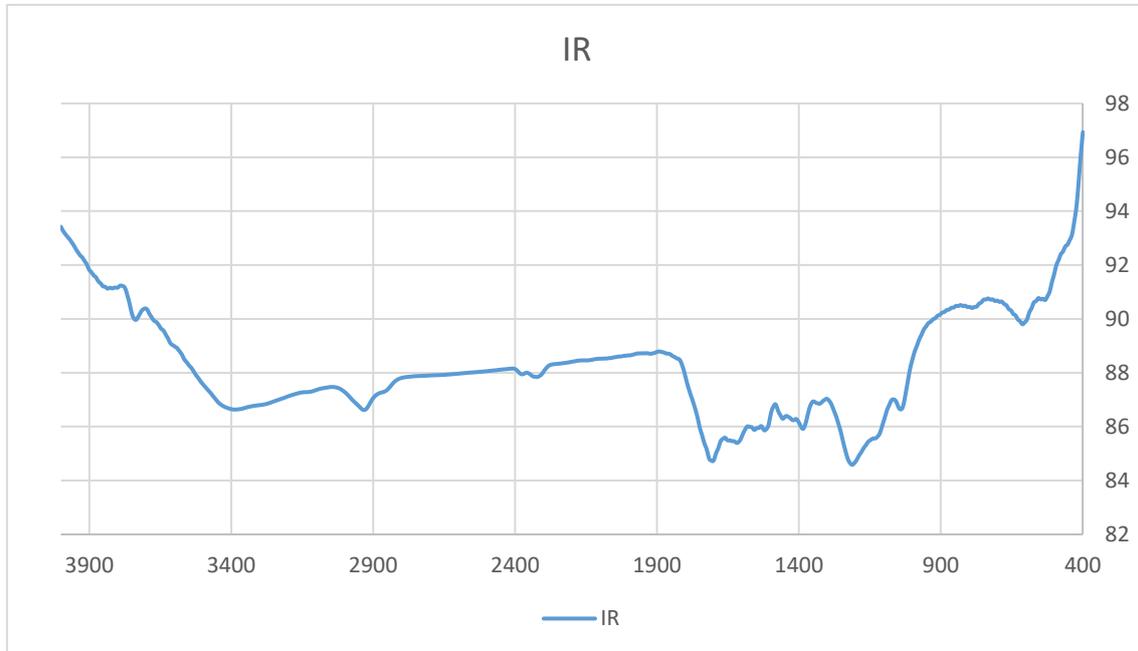


Figura 26 Espectro IR fase líquida 500°C

Analizando también el contenido del líquido de pirólisis al cabo de unos días, que no había sido protegido de la luz con papel albal (se cubre debido a que puede contener compuestos fotosensibles), se obtiene esta comparación:

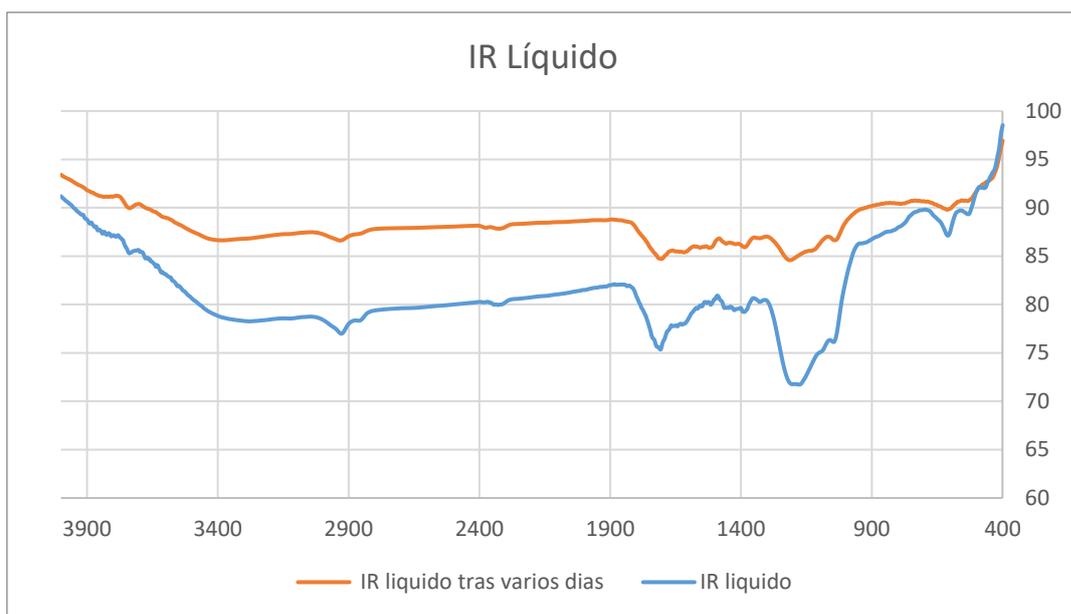


Figura 27 Comparación de los líquidos

La disminución de bandas más reseñable es la que se obtiene a 3400 y 1250 (O-H y C-O) y entre 650-450 cm^{-1} , debido a la pérdida de fenoles y la aparición de quinonas (mayor proporción de la banda a 1650 cm^{-1}), aunque las diferencias no son muy notables.

CARACTERIZACION DEL SÓLIDO RESINOSO (TAR)

La muestra resinosa, también llamada tar, es el producto obtenido tras la pirólisis que se encuentra en parte de la fracción líquida, sin embargo, debido a que el codo de la planta de laboratorio no está a la temperatura de pirólisis, este producto se queda adherido en el interior de este y en la parte superior de la primera trampa. La muestra resinosa representa la fracción de líquido con mayor contenido en fase orgánica.

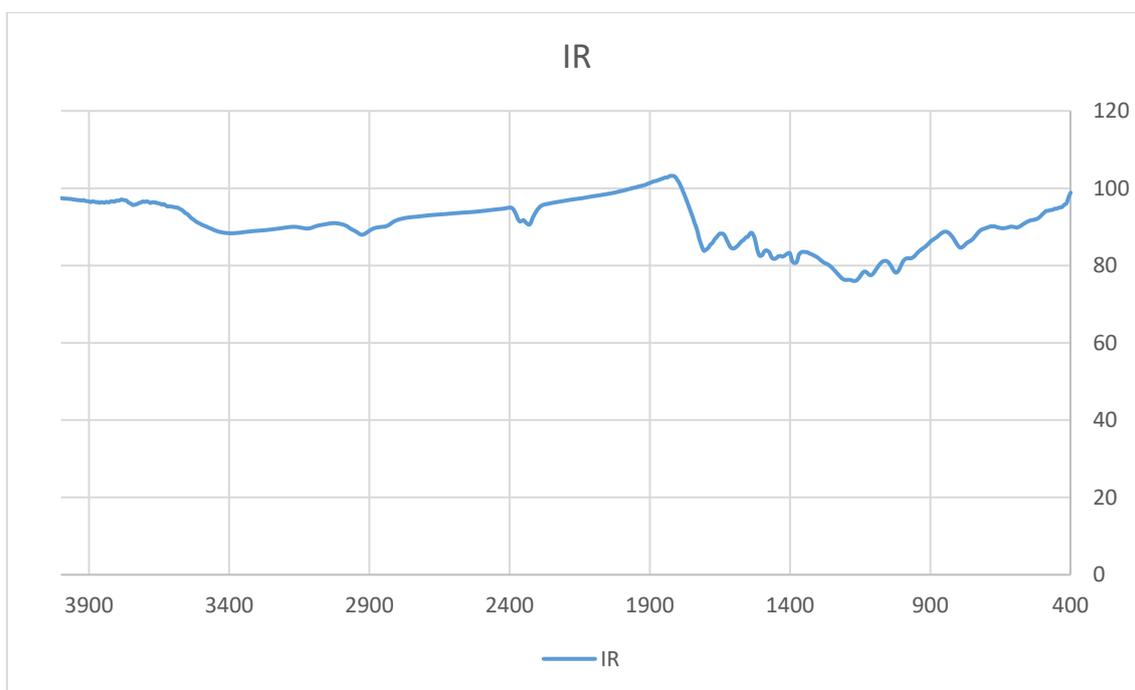


Figura 28 Espectro IR Tar Resinoso

En el espectro aparecen picos en los siguientes números de ondas: 3718 cm^{-1} , 3106 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2830 cm^{-1} , 2370 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , además de un gran número de bandas entre 1600-1350 y 1200-100 finalizando en 783 cm^{-1} .

La banda con un máximo en 3718 puede asignarse a la vibración de enlaces O-H de alcoholes o fenoles, aunque no se descarta la presencia de grupos -OH de ácidos. Se puede confirmar la presencia de ácidos carboxílicos por la existencia de bandas entorno a los 1700 cm^{-1} . Se observan bandas de aminas o amidas a 1655 cm^{-1} . En este caso, lo más destacable es que se aprecia la presencia de compuestos aromáticos por la fuerte

banda de absorción a $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ y entre $1000-650$, y por la banda de 3106 del estiramiento C-H de compuestos aromáticos.

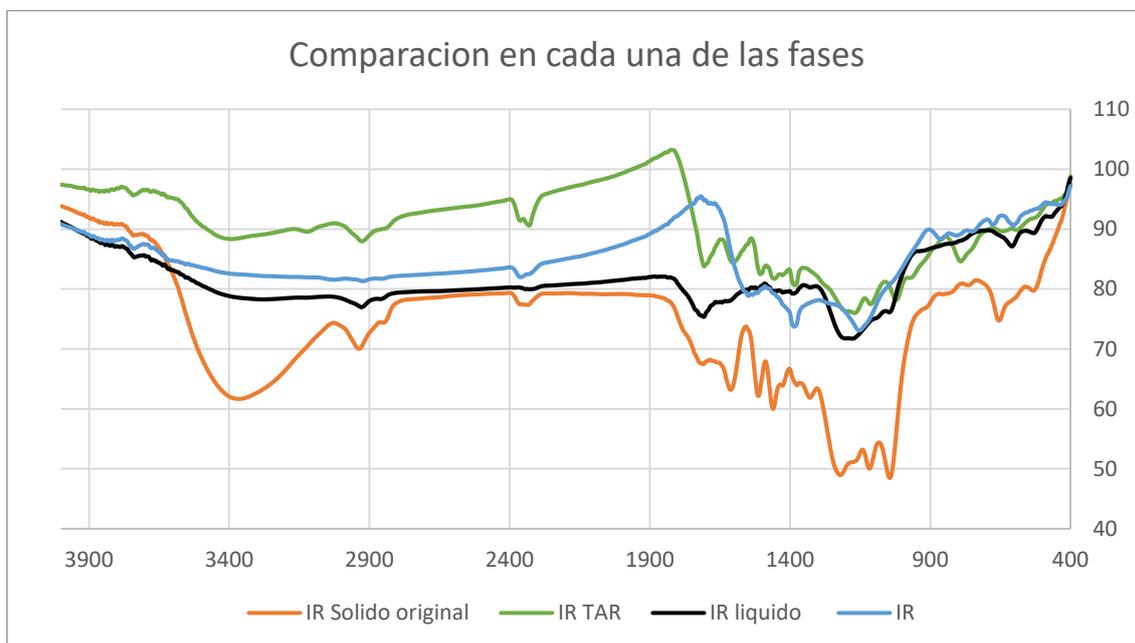


Figura 29 Comparación de los espectros para cada una de las fases de los productos y el sólido inicial

En la gráfica anterior se observa una comparación del sólido antes de la pirólisis (sólido original) y de todas fracciones de la pirólisis, con la desaparición y formación de las bandas y picos de grupos funcionales nombradas anteriormente, y donde se observa de forma más clara cómo el sólido resinoso (Tar) tiene igual composición que la fase líquida pero con mayor concentración de fase orgánica.

5. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo una caracterización del lignosulfonato cálcico con azúcares y de los licores débil y concentrado provenientes del licor gastado, atendiendo a la posibilidad de utilizar estos materiales residuales como una fuente de recursos. Las principales conclusiones de esta parte son las siguientes:

- Se ha determinado el contenido en humedad, densidad, viscosidad, sólidos fijos y volátiles de los licores débil y concentrado.
- La aplicación de la Norma UNE 16109 proporciona un contenido en LS del sólido y los licores que oscila entre el 51% del sólido y el 7% del licor débil. Estos valores

no son proporcionales al contenido en sólidos de los licores indicado por la empresa.

- El contenido en fenoles, siguiendo la misma normativa, oscila entre el 1,7% y 0,19% para el sólido y el licor débil respectivamente.
- Los datos de Termogravimetría en aire y helio del Lignosulfonato cálcico con azúcares permiten el cálculo de la máxima formación de coque, que se produce entre los 460-550°C.

En cuanto a la pirolisis y los primeros datos de caracterización de algunas de las corrientes, las conclusiones obtenidas son las siguientes:

- A mayor temperatura, la cantidad de sólido contenido en el reactor disminuye, con lo que aumenta la cantidad de líquido y gas producidos.
- La mayor proporción de líquido se obtiene en la pirolisis a 500°C (32,9%), con un aumento muy notable con respecto a lo obtenido a 400°C (23,9%) y 300°C (19,9%).
- La pirólisis produce un ligero aumento del tamaño de partícula del sólido, pasando de un diámetro medio de partícula de 101 μm a uno de 117 μm .
- Los datos de captación de gases ácidos en la pirólisis indican que la eficacia de absorción ha sido baja, quedando pendiente su revisión.
- El análisis elemental de los sólidos pirolizados y el sólido inicial indican que al aumentar la temperatura de pirolisis se produce un aumento secuencial en la concentración de carbono (59,3% a 500°C frente al 39,4% del inicial) disminuyendo el Hidrógeno (3,1% a 500°C frente a 5,7% del inicial) y en mucha mayor medida el Azufre (0,3% a 500°C frente al 5% inicial), con un muy ligero aumento en el caso del nitrógeno (0,14% frente a 0,09% inicial). El oxígeno, estimado por diferencia, disminuye al aumentar la temperatura de pirolisis.
- A partir de estos datos se ha calculado el consumo de cada elemento respecto al sólido inicial, destacando el Azufre como el elemento que más se consume a 500°C con un 97% con respecto del inicial, no sucediendo lo mismo en el Carbono, que sólo consume un 31% del inicial, debido a que el sólido pirolizado concentra el Carbono.

- Los datos de FRX indican que los elementos inorgánicos mayoritarios son el Ca y Mg, además del S ya indicado, con pequeñas proporciones de Si, K y Fe. Excepto el S, todos se concentran en el sólido, en mayor medida cuanto mayor es la temperatura de pirólisis.
- El análisis FTIR indica que tanto el sólido inicial como los productos de la pirólisis contienen grupos funcionales de interés como son los anillos aromáticos o los fenoles, que se concentran en el líquido de pirólisis y fundamentalmente en el material resinoso o Tar, obteniéndose un sólido sin grupos fenol.

Con todo ello puede concluirse que el lignosulfonato de calcio con azúcares, y por tanto los licores provenientes del mismo, ejemplo de materiales residuales ricos en lignina, poseen unas características interesantes inicialmente para su estudio y búsqueda de aplicaciones dentro de una biorrefinería ecológica industrial.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Teschke, *Industria del papel y de la pasta de papel*, 2009.
- [2] J.D. Gargulak, S.E. Lebo, T.J. McNally, Lignin, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2015) 1–26. doi:10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub3.
- [3] R.J.A. Gosselink, Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry, *Lignin as a Renew. Aromat. Resour. Chem. Ind.* (2011) 191. doi:ISBN: 978-94-6173-100-5.
- [4] A. Pedraja Santiago, *Combustión, gasificación y pirólisis de lignosulfonato de calcio mediante TG-DSC-MS, Proyecto Fin de Carrera* (2016).
- [5] T. Llano, *Developments in a sulphite pulping process for the valorisation of its carbohydrate resources within the biorefinery concept*, 2016. doi:10.13140/RG.2.1.1569.7685.
- [6] A. Fullana, *Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora*, (2001) 305.
- [7] D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, D.C. Elliott, D. Meier, P. de Wild, Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 88 (2010) 53–72. doi:10.1016/j.jaap.2010.02.009.
- [8] M. Zhang, F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS, *Fuel* 116 (2014) 358–369. doi:10.1016/j.fuel.2013.07.128
- [9] C. Rueda, P.A. Calvo, G. Moncali, G. Ruiz, A. Coz, Biorefinery options to valorize the spent liquor from sulfite pulping, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015)

2218–2226. doi:10.1002/jctb.4536.

- [10] G. Pérez, Espectrometría ultravioleta-visible, (n.d.).
- [11] J.S. Kim, Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil - A review, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 90–98. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.121.
- [12] Guillermo Pérez, https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja, (consultado en Julio 2018).
- [13] H. Wang, Y. Liu, M. Li, H. Huang, H.M. Xu, R.J. Hong, H. Shen, Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 4 (2010) 1166–1169. doi:10.1039/b000000x.
- [14] M. Mendes, V. Maura, B. Maltez, J. Dweck, Sewage sludge coke estimation using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 106 (2011) 437–443. doi:10.1007/s10973-011-1392-1.
- [15] E. Pretsch T.Clerc J. Seibl and W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Ed. Alhambra (1980).
- [16] J.-Y. Kim, S. Heo, J. Weon Choi, Effects of phenolic hydroxyl functionality on lignin pyrolysis over zeolite, *Fuel* 232 (2018) 81-89. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.133

7. ANEXOS

Tamizado solido inicial

luz de malla (µm)	Peso malla	Peso tras tamizado(15mins)	Peso tras tamizado(25mins)	Peso gr (15mins)	Peso gr (25mins)
1000	122,1817	122,2545	122,2335	0,0728	0,0518
500	113,1753	113,2807	113,2597	0,1054	0,0844
250	107,8671	108,0102	107,982	0,1431	0,1149
100	103,0894	106,4223	106,3974	3,3329	3,308
50	109,055	111,5748	111,5499	2,5198	2,4949
25	102,8375	106,7278	106,7766	3,8903	3,9391
0	62,8067	62,8392	62,8807	0,0325	0,074
				10,0968	10,0671

Porcentaje (15 min)	Porcentaje (25 min)	di medio	Xi	di.Xi	di medio.Xi	dmm	101,424069
0,72	0,51	0	0,00514547	5,14547387	0		
1,04	0,84	750	0,00838375	4,19187254	6,2878088		
1,42	1,14	375	0,01141342	2,85335399	4,28003099		
33,01	32,86	175	0,32859513	32,8595127	57,5041472		
24,96	24,78	75	0,24782708	12,391354	18,587031		
38,53	39,13	37,5	0,39128448	9,78211203	14,673168		

0,32	0,74	12,5	0,00735068	0	0,09188346
100,00	100,00		1		

Tamizado pirolizado 500°C

luz de malla (µm)	Peso malla	Peso tras tamizado(15mins)	Peso tras tamizado(25mins)	Peso gr (15mins)	Peso gr (25mins)
1000	122,2337	122,303	122,2687	0,0693	0,035
500	113,1633	113,3695	113,2597	0,2062	0,0964
250	107,8575	108,2186	108,2267	0,3611	0,3692
100	103,1106	104,1168	104,1182	1,0062	1,0076
50	109,1181	112,6573	112,7399	3,5392	3,6218
25	104,9841	105,6144	105,6666	0,6303	0,6825
0	28,1962	28,2125	28,2135	0,0163	0,0173
				5,8286	5,8298

Porcentaje (15 min)	Porcentaje (25 min)	di medio	Xi	di.Xi	di medio.Xi	dmm	117,418265
1,19	0,60	0	0,00600364	6,00363649	0		
3,54	1,65	750	0,01653573	8,26786511	12,4017977		
6,20	6,33	375	0,06332979	15,8324471	23,7486706		
17,26	17,28	175	0,17283612	17,2836118	30,2463206		
60,72	62,13	75	0,6212563	31,0628152	46,5942228		
10,81	11,71	37,5	0,11707091	2,92677279	4,39015918		
0,28	0,30	12,5	0,00296751	0	0,0370939		
100,00	100,00		1				

Analisis Elemental

Lignosufonato de Ca con azúcar ID:130305 MARRÓN						
Element Name	%	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	0.0850	51	3749	RS	1146.779000	.192675E+07
Carbon	39.3897	78	4298700	RS	1.000000	.475115E+07
Hydrogen	5.7180	238	1752026	TL	2.453559	.132168E+08
Sulphur	4.9584	527	228301	CR	18.829090	.201140E+07
Totals	50.1511	6282776				

MUESTRA2(Sólido muestra1 pirolizado a 300°C id:130305 negro/marrón)						
Element Name	%	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	0.1325	50	3919	RS	1016.886000	.192675E+07
Carbon	54.4204	77	3985177	RS	1.000000	.475115E+07
Hydrogen	4.3532	232	905598	TL	4.400605	.132168E+08
Sulphur	1.6993	532	52487	CR	75.927660	.201140E+07
Totals	60.6054	4947180				

MUESTRA 3 (Sólido muestra1 pirolizado a 400°C ID:130305 negro)						
Element Name	%	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	0.1424	50	5514	RS	989.379900	.192675E+07
Carbon	56.9832	76	5455441	RS	1.000000	.475115E+07
Hydrogen	3.7637	232	1021735	TL	5.339389	.132168E+08
Sulphur	0.7655	532	30944	CR	176.300400	.201140E+07
Totals	61.6548	6513634				

muestra 4 (Sólido muestra1 pirolizado a 500°C ID:130305 negro)						
Element Name	%	Ret.Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	0.1403	50	4697	RS	1044.724000	.192675E+07
Carbon	59.2818	76	4906548	RS	1.000000	.475115E+07
Hydrogen	3.0596	229	724423	TL	6.773043	.132168E+08
Sulphur	0.2883	529	10071	CR	487.195700	.201140E+07
Totals	62.7700	5645739				

Pirolisis

Fecha	Muestra	Temperatura	Tiempo	Flujo de gas	Peso del reactor
	1	300	55	200	119,37
	2	300	55	200	119,65
	3	300	55	200	119,24
14/11/2017	4	300	55	200	119,53
23/11/2017	5	400	63	200	90,3
12/12/2017	6	400	63	200	90,5
20/12/2017	7	400	63	300	90,64
09/01/2018	8	400	63	300	90,5
10/01/2018	9	500	72	300	90,66
10/01/2018	10	500	72	300	90,49
14/01/2018	11	300	55	300	90,51
16/01/2018	12	300	55	300	90,53
23/01/2018	13	400	63	300	90,54
31/01/2018	14	500	72	300	90,54
06/02/2018	15	300	55	300	90,5
08/02/2018	16	400	63	300	90,59
10/05/2018	17	500	72	300	90,49

	18	550		300	90,56

Peso del reactor con lana de vidrio	Peso muestra		NaOH
120,49	9,96		
120,45	10,02		
120,11	10,07		
120,36	10,02		4g/100ml
91,7	9,94		4g/100ml
91,08	9,98	97,52	4g/100ml
91,07	10,04	97,35	12g/100ml
90,83	9,96	98,12	24g/100ml
91,22	10,06	95,87	40g/100ml
91,12	9,96	95,7	40g/100ml
91,05	10,03	97,65	40g/100ml
91,12	10,16	97,91	24g/100ml
91	9,97	97,15	40g/100ml
91,04	10,12	95,75	40g/100ml
91,07	10,09	97,62	40g/100ml
91,05	9,92	97,11	40g/100ml
91	10,04	95,35	40g/100ml
99,99	9,96	96,55	40gr/100ml

Tª	Pirolisis	formación liquido %	% de gas absorbido	formación sólido %
400	12/12/2017	22,5451	5,7114	64,5291
400	20/12/2017	23,5060	5,4781	62,5498
500	10/01/2018	32,0080	6,8588	46,2227
500	10/01/2018	32,0281	6,7269	45,9839
300	15/01/2018	20,5384	5,0847	65,8026
300	16/01/2018	19,2913	5,1181	66,8307
400	23/01/2018	24,9749	5,9178	61,6851
500	31/01/2018	32,1146	6,6206	46,5415
300	06/02/2018	19,9207	5,2527	64,9158
400	08/02/2018	24,7984	5,6452	61,0887
500	10/05/2018	35,5578	7,1713	43,3267

Pirolisis	Tª	Sólido (g)	Líquido(g)	Gas(g)
12/12/2017	400	6,44	2,25	0,57
20/12/2017	400	6,28	2,36	0,55

10/01/2018	500	4,65	3,22	0,69
10/01/2018	500	4,58	3,19	0,67
15/01/2018	300	6,6	2,06	0,51
16/01/2018	300	6,79	1,96	0,52
23/01/2018	400	6,15	2,49	0,59
31/01/2018	500	4,71	3,25	0,67
06/02/2018	300	6,55	2,01	0,53
08/02/2018	400	6,06	2,46	0,56
10/05/2018	500	4,35	3,57	0,72