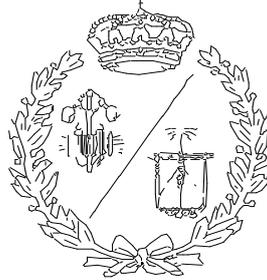


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**COMBUSTIÓN, GASIFICACIÓN Y PIRÓLISIS
DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO
MEDIANTE TG-DSC-MS**

**(COMBUSTION, GASIFICATION AND PYROLYSIS OF
CALCIUM LIGNOSULFONATE BY TG-DSC-MS)**

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL.
ESPECIALIDAD QUÍMICA INDUSTRIAL**

Autor: Ana Pedraja Santiago

Febrero-2016

ÍNDICE

ÍNDICE

1. PLANTEAMIENTO	6
1.1 INDUSTRIA DEL PAPEL Y DE LA PASTA DE PAPEL	7
1.1.1 Importancia Económica.....	9
1.2 LIGNINAS TÉCNICAS.....	10
1.2.1 Proceso pasta celulósica	11
1.2.2 Mecanismos generales de pastado químico.....	13
1.2.3 Tipos de Ligninas Técnicas de pastado celulósico.....	15
1.3 LIGNOSULFONATOS	16
1.3.1 Proceso al Sulfito	17
1.3.2 Obtención de lignosulfonatos.....	23
1.3.3 Cambio de base de los lignosulfonatos	24
1.4 USOS Y APLICACIONES	25
1.4.1 Combustible	25
1.4.2 Aglomerante	27
1.4.3 Dispersante.....	31
1.4.4 Dispersante -Plastificante-Retardante	36
1.4.4 Emulsionante.....	41
1.4.5 Lignosulfatos como agentes depresores de flotación.....	42
1.4.6 Secuestrante.....	44
1.4.7 -Fertilizante y usos agrícolas.....	48
1.4.8 Reforzante	48
1.5 TÉCNICAS BASADAS EN LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA	50
1.5.1 Combustión/Incineración	52
1.5.2 Pirólisis.....	55
1.5.3 Gasificación.....	58
2. ANTECEDENTES.....	63
3. DESARROLLO.....	66
3.1 Material	67
3.2 Análisis del equipo experimental.....	68
3.3 Obtención de las curvas TG-DSC.....	78
3.4 Condiciones de operación.....	78

4. RESULTADOS.....	82
4.1 Reproducibilidad.....	83
4.1.1 100% Aire.....	84
4.1.2 100% Helio.....	86
4.1.3 80-20% N ₂ -Aire.....	90
Perfiles de pérdida de masa.....	94
4.2 Perfil de pérdida de masa 100% Aire.....	94
4.3 Perfil de pérdida de masa 80%-20% N ₂ -Aire.....	96
4.4 Comparación de pérdida de masa en la atmosfera 80%-20% N ₂ -Aire.....	100
4.5 Perfil de pérdida de masa 100% Helio.....	101
4.6 Comparación de pérdida de masa en la atmosfera 100% Helio.....	105
4.7 Comparación de pérdida de masa en distintas atmósferas.....	106
4.8 Comparación TG-DSC.....	110
4.8.1 100% Aire.....	110
4.8.2 100% Helio.....	111
4.8.3 80-20% N ₂ -Aire.....	114
4.9 Determinación del calor intercambiado en las diferentes atmósferas.....	117
4.9.1 100% Aire.....	117
4.9.2 80%-20% N ₂ -Aire.....	118
4.9.3 100% Helio.....	121
4.9.4 Comparación de los calores intercambiados en las distintas atmósferas....	125
4.9.5 Comparación de los calores intercambiados en pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento.....	126
4.9.6 Comparación de los calores intercambiados en gasificación a diferentes velocidades de calentamiento.....	127
4.10 Determinación de los compuestos volátiles durante el calentamiento.....	128
4.10.1 Lignosulfonatos en 100% Aire.....	129
4.10.2 Lignosulfonato 100% Helio.....	146

4.10.3 Lignosulfonato 80-20% N ₂ -Aire.....	159
4.10.4 Comparación de los gases emitidos en las diferentes atmósferas.....	166
4.10.5 Comparación de cada compuesto en las diferentes atmósferas.....	171
5 CONCLUSIONES.....	174
6 BIBLIOGRAFÍA.....	177

PLANTEMIENTO

Hoy en día, la industria se puede dividir en dos grandes sectores de acuerdo con los tipos de productos fabricados. La pasta se elabora generalmente en grandes fábricas situadas en las mismas zonas donde se recolecta la fibra (es decir, las principales regiones forestales). Muchas de estas instalaciones también fabrican papel (p. ej., papel prensa, papel de escribir, papel para imprenta o papel de seda) o cartón. La Figura 1.2 muestra la foto de una fábrica que produce pasta blanqueada al sulfato, pasta termomecánica y papel prensa. Las distintas operaciones de transformación se realizan habitualmente cerca de los centros de consumo y utilizan papel o pasta comercial para fabricar bolsas, cartones, contenedores, papel de seda, papel de envolver, papelería decorativa, material de oficina y otros semejantes.



Figura 1.2 Moderno complejo fabril de pasta y papel situado en la ribera de un río navegable en China.

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.

1.1.2 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.

1.2 LIGNINAS TÉCNICAS

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.

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", ambas existen desde hace ya mucho tiempo y su producción es la más elevada. Las ligninas sin azufre en su composición (la mayoría de ellas aún sin comercializar), incluyen la lignina del "Proceso Sosa", "Lignina Organosolv", lignina del "Proceso de Explosión de Vapor" y lignina de hidrólisis de los carbohidratos de la biomasa para la producción de bioetanol por fermentación de los azúcares.

En la actualidad los lignosulfonatos son la fuente de lignina más disponible y la más comercializada en el mundo.

1.2.1 PROCESO PASTA CELULÓSICA

La obtención industrial de lignina se realiza paralelamente y de forma subordinada a la obtención de pastas celulósicas para la fabricación de papel y sus derivados; aunque con el paso del tiempo va cobrando mayor importancia la obtención y/o recuperación de la propia lignina, por su impacto medioambiental como residuo y por el aumento de sus aplicaciones.

El objetivo es acceder al más importante recurso de la pared de la célula vegetal, la celulosa. La primera etapa, y sin duda la más importante, es penetrar una gran barrera constituida por dos estructuras, la lignina y la hemicelulosa, las cuales forman una matriz amorfa que "encadena", progresivamente, a las fibras de celulosa. Esto impide, poder llegar con facilidad hasta este principal recurso.

El material lignocelulósico que se emplea en la fabricación de pasta es la madera, aunque algunas plantas herbáceas (bambú, esparto.) y residuos agrícolas (paja de trigo y bagazo) se emplean en menor medida, sobre todo en países deficitarios en madera. Además de la pasta obtenida a partir de estos materiales (fibra virgen) cabe citar la obtenida a partir de papel usado (fibra reciclada).

Para evaluar los distintos procesos de obtención de pasta celulósica es importante el conocimiento de tres conceptos moales, que son:

- Distribución de la longitud de la fibra celulósica, la cual caracterizará las propiedades del producto, siendo un índice de la degradación sufrida por la celulosa.
- El rendimiento en pasta; es el porcentaje del peso de la madera de partida que se convierte en pasta celulósica; valores muy altos indicaran un contenido con gran cantidad de lignina y hemicelulosa, y valores más bajos indicaran una gran pureza en celulosa.
- El número Kappa; es un coeficiente adimensional, que es utilizado como un indicador de la cantidad de lignina que queda remanente en las pulpas de celulosa después de la cocción, y se asocia al grado de blanqueabilidad que poseen las pulpas. Para su cálculo se mide la cantidad de permanganato potásico necesaria para oxidar una muestra de un gramo de pulpa seca; debido a que el consumo de permanganato depende de la cantidad de lignina presente en la muestra, y de la extensión de su reacción con los agentes de cocción, no es posible establecer una relación precisa de

consumo de permanganato a lignina en la región de altos rendimientos (solo hasta el 70%). Números Kappa altos significan que la pasta celulósica tiene una gran cantidad de lignina residual y el posterior proceso de blanqueo va a ser costoso.

Los procesos de obtención de pasta individualizan las fibras que forman la madera. Para ello, se recurre a tratamientos químicos, térmicos y mecánicos, cada uno de los cuales interviene en el proceso (o está ausente) en mayor o menor medida, según el tipo de pasta que se desee producir. Los procesos se clasifican de acuerdo al rendimiento en pasta que se consigue, todos los procesos se inician con la entrada de la madera a los descortezadores para luego continuar con el proceso mecánico de astillado y formar los “chips” de madera.

Proceso	Tipo de pasta	Descripción
Físico	Mecánica	Desfibrado mediante la acción de dos discos que giran en sentido contrario
	Termomecánica	Procedimiento mecánico, con aplicación de calor para debilitar la unión entre fibras
	Termoquímica	Procedimiento mecánico, con adición de agentes químicos y aplicación de calor
Semiquímico	Sulfito neutro (NSSC)	Tratamiento químico (adición de sulfito y bicarbonato sódicos) previo al desfibrado mecánico
	Alcalina	Degradación de la lignina mediante la acción del hidróxido sódico
Químico	<i>Kraft</i> o al sulfato	Degradación de la lignina mediante una mezcla de sulfuro e hidróxido sódicos
	Sulfito	Degradación de la lignina mediante mezclas de sulfito sódico con distintas bases

Tabla 1.2.1. Clasificación de los distintos procesos de pulpado celulósico.

En la industria se obtiene pasta por procedimiento mecánico (pastas mecánicas) consistente en una mera separación física de las fibras sin separación de las fracciones de la madera y por tanto sin obtención de lignina, obteniéndose pastas muy coloreadas o que se amarillean con facilidad si se realiza el blanqueo de las mismas; de esta manera se obtiene el cartón o el papel de prensa. Son procesos de alto rendimiento (85%-95%) con menor inversión en instalaciones.

Entre los procesos puramente químicos y los puramente mecánicos hay una variedad de procesos (semiquímicos, químico-mecánicos) que combinan en distinta medida los tratamientos químicos y mecánicos, las pastas que se consiguen tienen rendimientos y propiedades intermedias entre las pastas químicas y las mecánicas.

Las pastas celulósicas de calidad se obtienen por tratamiento químico de la madera (pastas químicas) de coníferas o frondosas y su obtención se lleva a cabo solubilizando la lignina en un determinado tiempo, con unos determinados reactivos, en unas determinadas condiciones de presión y temperatura, separándola así de la fracción celulósica insoluble. Las pastas así obtenidas tienen resistencias elevadas y el consumo de energía es bajo; por contra tienen rendimientos bajos, consumos elevados de reactivos y precisan inversiones altas en instalaciones.

1.2.2 MECANISMOS GENERALES DE PASTEADO QUÍMICO CELULÓSICO.

La delignificación en los pulpos químicos industriales se produce por medio de tres mecanismos:

- Fragmentación del polímero de lignina. De los tres mecanismos enunciados es el único esencial, puesto que sin él no puede haber separación de la lignina de la estructura de la pared celular.
- Transformación o agregado de funciones químicas a los fragmentos, para hacerlos solubles en el medio del licor de cocción.
- Difusión de los mismos a través de los microcapilares hasta el exterior de la pared celular.

En todos los casos el mecanismo es el mismo: fragmentar el polímero de lignina hasta que por su solubilidad los trozos puedan difundir desde la pared a la fase líquida que la envuelve, tratando de dañar lo menos posible el entramado de polisacáridos.

Las reacciones químicas de delignificación son evidentemente en fase heterogénea. El reactivo está en la fase líquida mientras el substrato (lignina) está en fase sólida. En el pulpero, la madera en forma de astillas (“chips”) es sumergida en el licor de cocción.

El chip, dependiendo de su contenido de humedad, contiene tanto aire como líquido. El aire debe ser removido para que se produzca la penetración de los licores de digestión. Industrialmente, la remoción del aire se intenta con la necesaria etapa de vaporado que implica el tratamiento con vapor a baja presión (1 – 2 bar). El calentamiento produce una expansión del aire interior que elimina parte de él y la presión de vapor del agua existente en el interior, expulsa aún más aire.

Con temperaturas dentro del intervalo 130-140 °C, la lignina experimenta la transición desde un estado vítreo a un estado plástico. Esta temperatura se conoce como temperatura de transición vítrea (TTV) y su valor depende, en gran medida, del contenido en humedad, de forma que a medida que la madera se satura de agua, el valor de la TTV disminuye. La composición química de la lignina también afecta a la TTV, siendo ésta menor en maderas frondosas que en maderas coníferas; debido al mayor grado de entrecruzamiento de la estructura de la lignina en las coníferas, formada casi exclusivamente por unidades guayacil-propano, su estructura es más rígida, lo que dificulta los desplazamientos de moléculas que se producen cuando se alcanza la TTV. El descenso de la TTV en la lignina depende de su capacidad de hidratación y ésta, a su vez, de lo hidrófila que sea la lignina. Por ello, los tratamientos químicos que se aplican a la madera tienen por objeto modificar la lignina para aumentar su hidrofília y, consecuentemente, su capacidad de retención de agua. Como consecuencia de esta disminución de la TTV, se logra un importante descenso en el consumo de energía en la cocción aunque haya que aumentar el tiempo de la misma. El aumento de la temperatura, además de hacer que los chips de madera se plastifiquen favorece las reacciones de hidrólisis ácida y de sulfonación de la cocción.

La ionización de los grupos hidrofílicos es esencial para que la lignina sea soluble en agua, y es un requisito previo para la eliminación de la misma durante la cocción y el lavado de la lejía negra.

Cabe distinguir dos tipos de métodos químicos: los ácidos y los alcalinos. Los métodos ácidos obtienen celulosa más pura aunque más degradada permitiendo su aprovechamiento para uso químico y papeles de buena calidad; tienen sin embargo el inconveniente que no son aplicables a maderas blandas por formación de manchas de resina en la pasta obtenida.

1.2.3 TIPOS DE LIGNINAS TÉCNICAS DE PASTEADO CELULÓSICO.

Como ya hemos dicho anteriormente la lignina aunque muy difícil de degradar totalmente por despolimerización es sensible a su manipulación y procesado, alterándose sus características físico-químicas en los distintos procesos de extracción. En consecuencia al existir distintos procesos químicos de extracción de celulosa obtendremos una lignina distinta en cada proceso, y todas estas ligninas producto de un proceso industrial se denominan en su conjunto “ligninas técnicas”. Los procesos utilizados para la obtención química de pasta de celulosa son:

1. Proceso a la sosa del que obtenemos la Lignina a la Sosa.
2. Método alcalino al sulfato o Kraft del que obtenemos la Lignina Kraft.
3. Método al sulfito del que obtenemos los Lignosulfonatos.
4. Proceso Organosolv del que obtenemos la Lignina Organosolv (prácticamente inexistente pero en desarrollo).

A estos procesos que tienen como subproducto a la lignina, habría que añadirles la lignina que se extrae o que queda como desecho en las biorefinerías de etanol y del que hablaremos posteriormente.

	Lignina Kraft	Lignina organosolv	Lignosulfonatos
<i>Composición elemental</i>			
<i>C (%)</i>	66,0	63,0	53,0
<i>H (%)</i>	5,8	5,5	5,4
<i>S (%)</i>	1,6	-	6,5
<i>Contaminantes</i>	Ninguno	Ninguno	Distintos productos de degradación (carbohidratos)
<i>Grupos funcionales</i>			
<i>OH-fenólico (%)</i>	4,0	4,8	1,9
<i>OH-alifático (%)</i>	9,5	5,0	7,5
<i>HSO₃ (%)</i>	-	-	16,0
<i>HS (%)</i>	3,3	-	-
<i>OCH₃ (%)</i>	14,0	19,0	12,5
<i>Solubilidad</i>	Medio básico/ disolventes orgánicos	Disolventes orgánicos	Agua en general
<i>Masa molecular (Da)</i>	2.000 (M _n) [*]	700 (M _n)	400-150.000
<i>Enlace predominante entre unidades</i>	Enlaces C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres	Enlaces C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres	Aril-alkil Éteres (β-O-4)

Tabla 1.2.3 Características químicas de tres tipos de ligninas técnicas. (Glasser, W.G).

1.3 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 $-\text{HSO}_3$. 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.

El grupo sulfonato se enlaza en posición alfa del anillo bencénico a pH inferior a 5. **Figura 1.3.** Se extraen los lignosulfonatos del licor de pulpado por precipitación con cal del lignosulfonato de calcio. Luego se puede eventualmente transformarlo en sal de otros cationes o del ion amonio. 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.

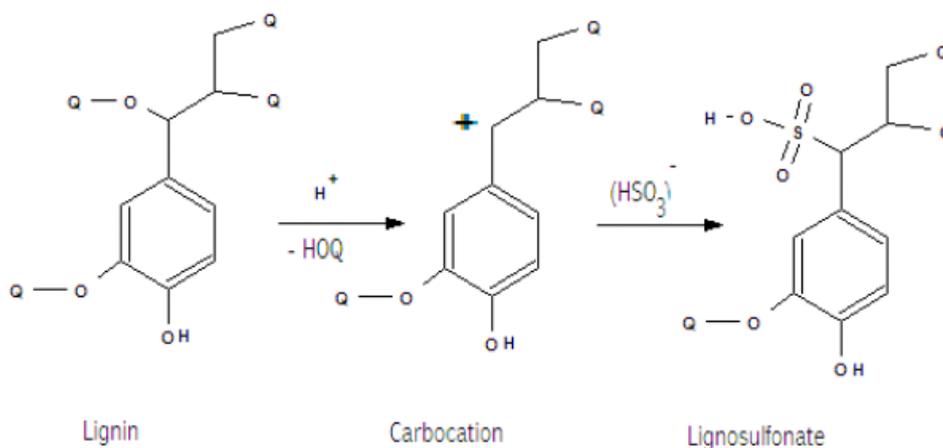


Figura 1.3. Formación del Lignosulfonato.

En general, los lignosulfonatos poseen propiedades adhesivas, dispersantes y modificadoras de la tensión superficial de los líquidos, y de ellas se derivan sus principales aplicaciones. Los lignosulfonatos en su forma sólida en polvo son además muy higroscópicos

1.3.1 PROCESO AL SULFITO.

Los lignosulfonatos se obtienen como subproducto del proceso de fabricación de pasta de papel al sulfito. Este método se caracteriza por su elevada flexibilidad, ya que el pH del medio de cocción puede ajustarse en todo el intervalo de valores mediante la modificación de las proporciones entre los reactivos. De esta forma, admite la producción de pastas de diferentes tipos y calidades para una amplia gama de aplicaciones.

Las características mecánicas de estas pastas son inferiores a las de las pastas al sulfato. No obstante, presentan una blancura y una aptitud para el blanqueo superior a las de las pastas Kraft, siendo más fácil eliminar la lignina y las hemicelulosas residuales. Se emplea para obtener papeles de impresión-fotografía o como materia prima para producir derivados de celulosa.

El proceso al bisulfito produce la fragmentación del polímero de lignina por medio de la hidrólisis térmica en medio ácido, (135° C). A diferencia de los alcalinos no posee un medio acuoso que de por sí disuelva la lignina, sino que modifica químicamente los fragmentos por medio de la sulfonación, para hacerlos hidrosolubles, aun siendo de gran tamaño. Si bien la temperatura es relativamente baja, la acidez es alta, y la ruptura de uniones glucosídicas marcada, con la consiguiente degradación de la celulosa, y disminución de la resistencia de fibra. La unión de las condiciones de baja temperatura y muy alta solubilidad de los fragmentos línicos, genera las condiciones para conseguir un punto máximo de deslignificación cercano al 100% y una blancura elevada, en gran parte debida a la baja condensación de lignina.

En un principio, el término “proceso al sulfito” se refería únicamente al proceso al bisulfito de calcio al ser éste el ión metálico mayoritario empleado en la lejía, la cual se

prepara a partir de dolomita. La insolubilidad de su sulfato (que puede transformarse por oxidación) y de su sulfito (que aparece por descomposición del bisulfito) ha hecho que en algunos casos se sustituya por magnesio, sodio o amonio, que al no precisar valores de pH tan bajos, permiten el tratamiento de maderas resinosas.

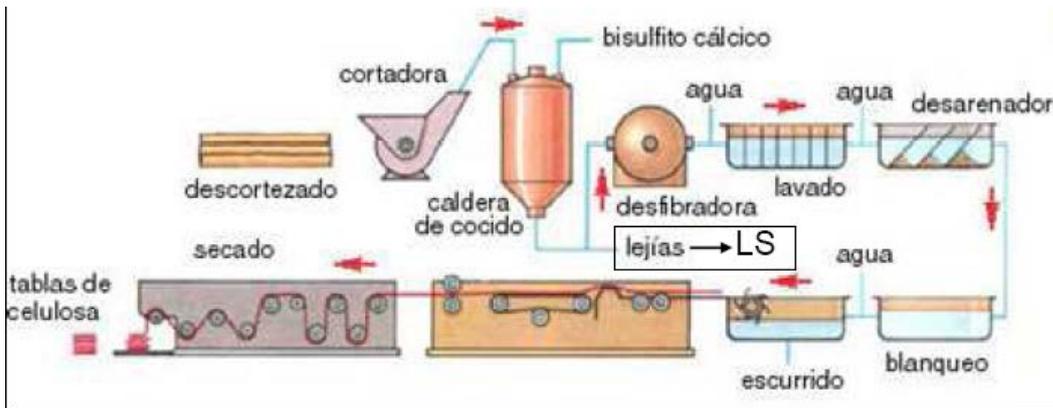


Figura 1.3.1.1: Esquema básico del proceso de obtención de celulosa a partir de madera por el método al sulfito.

En el proceso al sulfito se utiliza una mezcla de ácido sulfuroso e ion bisulfito para degradar y solubilizar la lignina. Además, el mecanismo de ataque químico elimina la lignina en forma de sales de ácido lignosulfónico, permaneciendo la estructura molecular casi intacta. El medio de cocción consiste en una disolución acuosa de dióxido de azufre en exceso con cantidades variables de una de las bases anteriormente mencionadas; un exceso de acidez podría dar lugar a reacciones secundarias durante la cocción, siendo esta la razón del que el proceso no se pueda llevar a cabo con SO_2 solamente, siendo necesarios los cationes metálicos para la formación de los lignosulfonatos correspondientes que actúan como tampones.

La verdadera acción solubilizante la desarrolla el SO_2 , cuya cantidad libre se incrementa por los desplazamientos en el equilibrio de solubilidad a trabajar a menor o mayor temperatura. Suelen emplearse temperaturas de 120-140 °C y tiempos superiores a las 4 horas. Este proceso puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de pH, determinado por la cantidad de base añadida. “Sulfito ácido” indica una cocción con un exceso de

ácido sulfuroso libre (pH 1-2). Las disoluciones empleadas para la digestión contienen un 1 % en peso de SO_2 combinado y un 4-6 % libre.

La utilización de otras bases más solubles que la de calcio, como las de magnesio, sodio o amonio, permite operar en condiciones menos ácidas y que el ataque pueda extenderse a especies de madera que no son aptas para el proceso clásico al bisulfito ácido de calcio. Estos procedimientos de cocción más recientes producen además pastas de alto rendimiento y con mejores propiedades. No obstante, el gasto de reactivos es superior al tratarse de bases más caras que la de calcio, por lo que se han tenido que desarrollar sistemas más eficaces para recuperarlos, al tiempo que se limita así la contaminación asociada a esta industria. Además de las ventajas que supone la flexibilidad de operación de este proceso, las pastas presentan una buena aptitud hacia el blanqueo. Entre los inconvenientes más destacados cabría mencionar que está limitado a la utilización de ciertas materias primas: por ejemplo, el empleo de coníferas no es aconsejable para la operación en medio ácido y los rendimientos en pasta son bajos cuando se utiliza madera de frondosas.

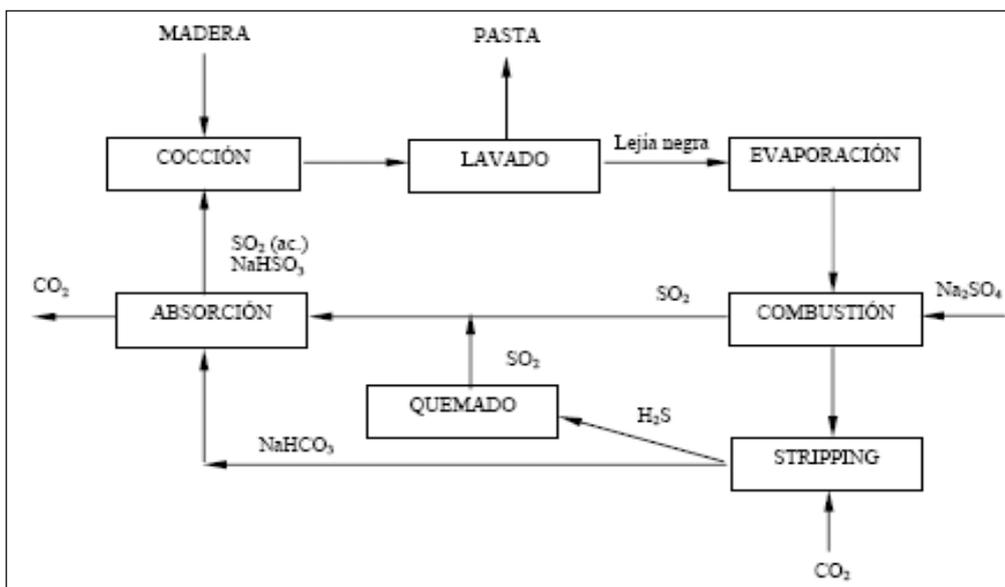


Figura 1.3.1.2. Proceso al sulfito utilizando base sódica.

La deslignificación en los procesos al sulfito se produce en cierta medida por la rotura de enlaces éter por hidrólisis ácida pero principalmente se dan reacciones de sulfonación

por acción de los iones HSO_3^- que solubilizan la molécula de lignina al hacerla más polar.

La sulfonación tiene lugar en los alcoholes bencílicos, en los éteres bencil-arílicos y en los éteres bencil-alquílicos. La lignina se solubiliza cuando el grado de sulfonación llega a ser de un grupo sulfónico por cada dos grupos metóxilo. La acción solubilizante se debe al SO_2 utilizable, que es tanto el que se encuentra en estado libre como el combinado, pero entendiendo que éste se libera por sucesivos desplazamientos del equilibrio. Se produce la sulfonación de la propia lignina generando ácidos lignosulfónicos más hidrofílicos que la lignina con la liberación de grupos fenólicos. Por tanto, el grado de sulfonación y de rotura de enlaces depende en gran parte del pH de la lejía de cocción. En condiciones ácidas, los enlaces glucosídicos de los polisacáridos se rompen fácilmente, lo que provoca una extensa degradación de la hemicelulosa. En condiciones neutras sulfíticas se producen menos divisiones, lo que da lugar a fragmentos de polisacáridos en disolución de cadena más larga. La rotura de enlaces glucosídicos en la celulosa también ocurre pero en menor extensión. Las hemicelulosas se hidrolizan más fácilmente que la celulosa por tres razones:

- Las hemicelulosas presentan una estructura más amorfa.
- Los enlaces glucosídicos son más débiles.
- Las hemicelulosas presentan menor grado de polimerización.

Los efectos de la hidrólisis ácida sobre los polisacáridos son:

- Despolimerización en monómeros, sobre todo en las hemicelulosas.
- Transformación de los grupos acetilo en ácido acético.
- Formación de furfural e hidroximetilfurfural.

Generalmente, en el método al sulfito es necesario utilizar maderas con bajo contenido en extractos para evitar las reacciones de entrecruzamiento, que retardan la deslignificación. Los extractos solubles en agua se liberan en los primeros momentos del proceso y pueden experimentar reacciones posteriores tales como la deshidrogenación y la sulfonación. Los compuestos ácidos insolubles, como son las resinas ácidas, los ácidos grasos y sus ésteres, ceras, esteroides, y alcoholes grasos, se polimerizan parcialmente y se depositan sobre las fibras de la pasta.

La lejía negra obtenida en la fabricación de pasta al bisulfito presenta alta concentración de solutos, entre los que predominan los de naturaleza ligníca, así como hexosas, pentosas, ácidos orgánicos y otras materias orgánicas complejas. Los primeros, que constituyen normalmente más del 50 % en peso de materia disuelta, se encuentran en forma de lignosulfonatos del catión de la base empleada.

En la siguiente figura se presentan las composiciones típicas de lejías negras del proceso al sulfito partiendo de maderas blandas y duras. Aunque las impurezas presentes en los lignosulfonatos y en las ligninas Kraft representan una pequeña fracción del total de la mezcla, su presencia puede influir en la eficacia de sus aplicaciones, así como afectar a las propiedades del producto final.

COMPONENTES	COMPOSICIÓN (% en peso)	
	Maderas Blandas	Maderas Duras
Lignosulfonato	55	42
Hexosas	14	5
Pentosas	6	20
Carbohidratos no celulósicos	8	11
Ácidos acético y fórmico	4	9
Resina y extractos	2	1
Ceniza	10	10

Tabla 1.3.1.3 Composición de lejías negras del proceso al sulfito según tipo de madera. (Lin y Lin, 1990).

La composición y las propiedades físicas de los lignosulfonatos dependen no sólo del tipo de madera empleada y de las condiciones de cocción, sino también de los procedimientos llevados a cabo para su aislamiento, purificación y modificación. El líquido sulfítico residual o lejía negra obtenida en el proceso al sulfito puede ser sometido a una destilación por arrastre con vapor, a concentración, a fermentación, a ultrafiltración, a cambio de base, así como a varias reacciones de modificación.

El carácter tensoactivo de los lignosulfonatos, que forman espumas, su acidez y su elevada DQO/DBO son las principales causas por las que la recuperación de las lejías procedentes del proceso al sulfito es hoy en día obligada.

La utilización de bisulfito magnésico permitiría la calcinación del sulfato de magnesio que se descompone a MgO utilizable de nuevo en la cocción. El carbonato de calcio no permite esto dado que se descompone a mayores temperaturas.

Los lignosulfonatos del "Proceso al Sulfito" son subproductos que genera la industria y que, en la actualidad, son objeto de numerosas investigaciones que buscan ampliar sus campos de aplicaciones o mejorar los procesos de depuración de aguas con carga orgánica biorrefractaria.

La importancia del aprovechamiento de la lignina viene dada por motivos económicos y medioambientales. Las lejías negras de los procesos de obtención de pastas químicas, presentan una elevada carga medioambiental por los siguientes motivos:

- Son efluentes con un alto caudal.
- Presentan un color muy oscuro, aun cuando se encuentran diluidas, lo que impide el paso de la luz solar, con el consiguiente perjuicio para la vida de los microorganismos, la fauna y la flora acuática.
- Tienden a formar espumas debido a la presencia de derivados liginicos, que se comportan como surfactantes.
- Poseen una elevada DQO/DBO, lo que da lugar a una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, que a su vez origina la desaparición de la fauna existente en el cauce receptor del vertido y la limitación de su capacidad de autodepuración.
- Dan lugar a un desagradable e intenso olor, causado principalmente por la desorción de compuestos de azufre.

Además a todo esto hemos de añadirle la importancia que tendría para la viabilidad de los procesos de aprovechamiento integral del material lignocelulósico el encontrar aplicaciones con valor para la lignina, para así poder convertirla en un producto deseado más.

Los lignosulfonatos son sin duda las ligninas más disponibles y de menor coste del mercado.

1.3.2 OBTENCIÓN DE LIGNOSULFONATOS

Desde la segunda guerra mundial se han desarrollado procesos para extraer los ácidos ligno-sulfónicos del licor negro.

El primer paso en la purificación de los líquidos sulfíticos residuales consiste en una destilación por arrastre con vapor para eliminar el dióxido de azufre. Este proceso también elimina una porción de compuestos volátiles aprovechables existentes en la lejía, como son el metanol, el ácido acético, el ácido fórmico y el furfural. Normalmente, el siguiente paso es la concentración de la lejía en una etapa de evaporación para aumentar su contenido en sólidos. Casi todos los materiales volátiles restantes se eliminan en este proceso. En las lejías obtenidas en los procesos al bisulfito y al sulfito neutro, la etapa de evaporación elimina la mayor parte de volátiles pero el azufre permanece en forma de bisulfito o sulfito de sodio, magnesio o amonio. Cuando el material línico se seca y pulveriza se consigue una eliminación adicional de volátiles. Los lignosulfonatos se separan de las lejías negras por precipitación de sus sales cálcicas al agregar cal hasta pH 12.

Frecuentemente es conveniente eliminar los azúcares de los lignosulfonatos mediante fermentación o ultrafiltración. Mediante esta segunda técnica también se consiguen eliminar otros compuestos de bajo peso molecular, como son los ácidos de azúcares y los extractos, además se puede conseguir una selección precisa de fracciones de lignina del mismo tamaño para poder poner coto a la polidispersidad de la misma. Sin embargo, el empleo de dicha operación aumenta de manera importante el coste del producto final. El licor negro después de concentrado se puede acidificar con ácido sulfúrico convirtiendo los azúcares a ácido acético y fórmico, extraíbles con 2-butanona y destilación azeotrópica.

La fermentación de los azúcares se puede producir de forma anaeróbica para producir etanol, o también de forma aeróbica para producir la levadura “*torula utilis*”. Esta levadura crece mejor a pH 4. El nitrógeno y el fósforo tienen que añadirse al medio de cultivo, normalmente con sulfato amónico y fosfato trisódico. Para fomentar el rápido crecimiento de la levadura y reducir al mínimo la producción de alcohol, hay que proporcionar también aire en abundancia. La levadura desecada es valiosa como fuente de proteína de gran calidad. Esta levadura tiene abundantes minerales y vitamina B y, si se irradia, aporta también vitamina D. La levadura desecada puede incluirse en piensos

mixtos para toda clase de ganado. Normalmente, el costo elevado limita su empleo y la inclusión de levadura en las raciones se basa principalmente en su valor como suplemento para suplir las deficiencias de aminoácidos y vitaminas de los cereales.

Finalmente se utiliza el secado por atomización para reducir el contenido de agua y para producir lignosulfonatos en forma de polvo.

1.3.3 CAMBIO DE BASE DE LOS LIGNOSULFONATOS.

El cambio de catión de los lignosulfonatos de sodio, de magnesio o de amonio se lleva a cabo normalmente sobre la lejía débil sin concentrar a través de resinas de intercambio catiónico; en el caso de los lignosulfonatos de calcio se consigue mediante la adición del sulfato o carbonato soluble del catión preferido, seguido de la eliminación de la sal insoluble de calcio resultante.

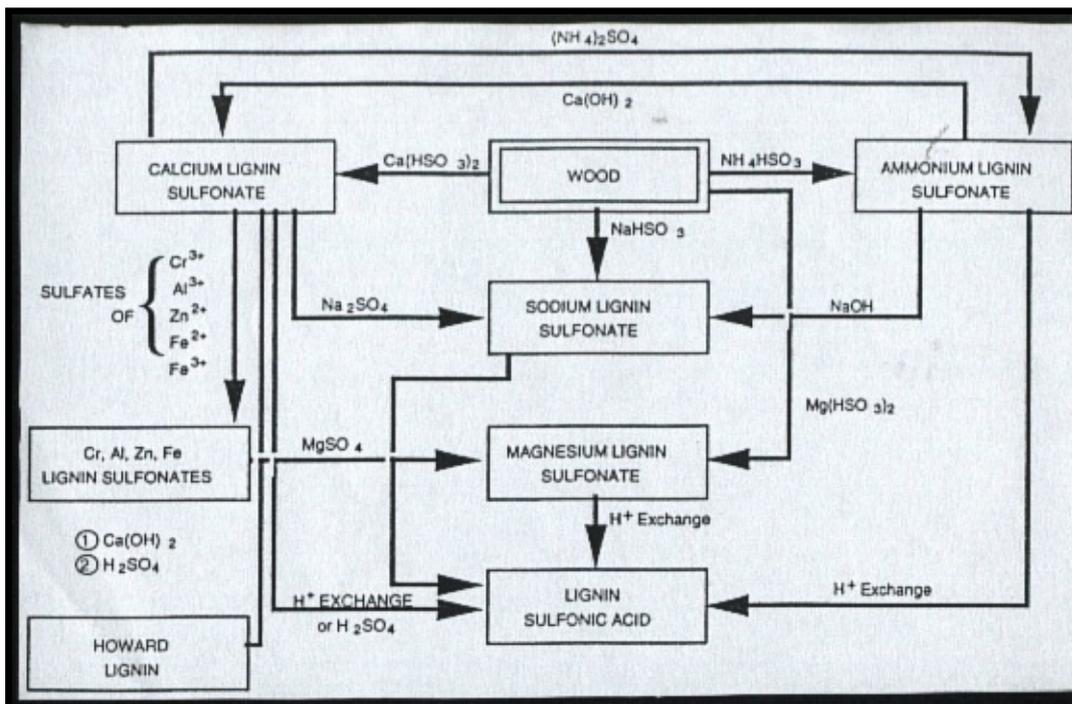


Figura 1.3.3.1 Procesos de cambio de base para los lignosulfonatos.

Las reacciones de modificación de los lignosulfonatos a menudo son necesarias para mejorar o aumentar las propiedades requeridas en las aplicaciones finales. También pueden servir para eliminar impurezas. Otras reacciones para modificar los

lignosulfonatos son la oxidación, la sulfonación, la condensación, la sulfometilación, la desmetilación, la alcoxilación, la fenolación y la hidroximetilación. Todas estas operaciones pueden aumentar de forma sustancial el coste del producto línico.

Los lignosulfonatos se comercializan más o menos depurados de azúcares, ácidos orgánicos y sales inorgánicas, en forma sólida (5%-8% humedad) o líquida (40%-60% en sólidos) provenientes del método al sulfito. También pueden ser producidos por postsulfonatación de ligninas Kraft.

La falta de homogeneidad de los lignosulfonatos obtenidos, debido a que dependen del material de partida, del proceso de cocción y de su purificación, provoca serios problemas de ajuste de formulaciones que comprenden lignosulfonatos.

1.4 USOS Y APLICACIONES

La elección de los lignosulfonatos para las diversas aplicaciones está basada en su precio y disponibilidad. Si tenemos en cuenta que los procesos organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso de recuperación de reactivos, los lignosulfonatos (procedentes del método al sulfito) son los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva su aplicación.

1.4.1 Combustible.

Los productos derivados de la lignina son utilizados principalmente como combustible interno para la recuperación de la energía y reactivos inorgánicos restantes en la producción de papel.

Existen diversos procesos de valorización de lejías negras. Entre éstos, cabe destacar los procesos de gasificación, combustión y oxidación, además de la precipitación de la lignina para su posterior uso. De todos ellos, la combustión es, con diferencia, el más empleado, aunque en los últimos años se vienen estudiando nuevas vías de proceso que lo sustituyan en un futuro. Los principales inconvenientes de los métodos distintos de la combustión radican en los bajos rendimientos, la complejidad de la mezcla de productos de reacción y, en ocasiones, el empleo de catalizadores sensibles al azufre presente en algunos tipos de lejía, como la de tipo Kraft o la del tipo sulfito.

La lignina puede ser utilizada como combustible, bien directamente, o bien tras una pirólisis o una hidrogenación, que proporcionan una mezcla de hidrocarburos de mayor poder calorífico. Su gasificación y pirólisis está en una fase todavía menos desarrollada.

Una vez concentradas las lejías hasta valores de concentración en sólidos en torno al 60% en peso, se inyectan en el hogar de una caldera, en el que las materias orgánicas, compuestas preferentemente por C, O y H, a unos 170°C se descomponen con rapidez, transformándose casi el 70% de su peso, en materias volátiles ricas en CO, H₂ e hidrocarburos, (C_nH_m), las que, junto con el CO₂ producido y el vapor de agua procedente de la evaporación del líquido, forman una masa gaseosa de bajo poder calorífico y difícil combustión.

Las calderas utilizadas para la combustión de la lejía negra se llaman de recuperación, y son diseñadas para quemar combustibles líquidos, ya que la lejía concentrada aún contiene una cantidad considerable de agua.

Un problema para la combustión de estas lejías puede ser la cantidad de sílice presente, sobre todo en fuentes no madereras, que puede conllevar al problema de obstruir los orificios de la caldera de combustión, bajando el rendimiento de la misma y pudiendo llegar a dejarla inservible. La presencia de la sílice tiene una importante influencia en el comportamiento reológico de la lejía negra, y su retirada supone que para una concentración de sólidos dada, la viscosidad del licor sea menor. La estrategia más adecuada para precipitar la sílice de las lejías negras es mediante el control del pH de la disolución, para que el silicio disuelto en la lejía forme ácido silícico (H₂SiO₃). Este ácido forma un hidrogel que precipita como forma coloidal. Es difícil de separar sólo por sedimentación, aunque por calentamiento puede deshidratarse y formar cristales fácilmente filtrables.

Otro problema que puede tener la combustión de la lejía negra, sobre todo si ésta procede del tratamiento al sulfito, es el del azufre contenido en ella, que puede dar lugar a problemas de corrosión ácida en la caldera.

Para la industria pastero-papelera no sólo resulta importante la recuperación de los reactivos de cocción para su reutilización en el proceso de producción de la fibra, sino también la energía contenida en la lejía. El proceso de recuperación de las lejías se ha llevado a cabo tradicionalmente en calderas de recuperación tipo Tomlinson, donde se

produce la combustión de los compuestos orgánicos, se genera vapor que puede ser alimentado a una turbina para producir electricidad y se recuperan los reactivos de cocción. Aunque las calderas Tomlinson han sido mejoradas desde su introducción en la industria del papel, presentan ciertas desventajas como una baja eficiencia térmica, y la producción de una baja relación electricidad/calor. Debido a ello se están llevando a cabo importantes esfuerzos por desarrollar nuevos sistemas de recuperación. La gasificación de las lejías negras puede ser una alternativa o un complemento a las calderas de recuperación convencionales, ya que una planta integrada de gasificación en ciclo combinado puede producir energía eléctrica con más rendimiento que el ciclo de vapor de una caldera Tomlinson convencional, y también ofrece la posibilidad de recuperar el sodio y el sulfuro por separado, lo que sería muy ventajoso en el proceso Kraft.

Oxidación de lejías negras.

El proceso de oxidación presenta similitudes con la gasificación de lejía negra, si bien la diferencia radica en que el gas empleado es un oxidante gaseoso, como por ejemplo el oxígeno, aunque también se han empleado otros oxidantes como el nitrobenzeno, óxidos metálicos, dicromato y permanganato en medio ácido, cloro, peróxido de hidrógeno. Esta tecnología ha sido diseñada para eliminar los compuestos orgánicos presentes en el residuo líquido que pueden crear una Demanda Química de Oxígeno (DQO), lo que lleva a una posible destrucción de la molécula de la lignina para dar lugar a otros productos como la vainillina, de gran importancia en la industria alimenticia.

El proceso de oxidación de la lejía negra tiene una eficiencia muy elevada en el caso de que se use como corriente gaseosa la de los gases de combustión procedentes de una caldera con un exceso de oxígeno, debido a que el calor contenido en dicha corriente se utiliza, en primer lugar, para evaporar el líquido y, posteriormente, para generar el producto final.

1.4.2 Aglomerante.

Los lignosulfonatos cálcicos y magnésicos tanto en forma líquida como en forma sólida, una vez humedecidos, presentan una textura pegajosa producida por la

policondensación molecular, lo que les permite su utilización como aglomerantes de partículas.

Merced a esta propiedad que proviene de la lignina, las lejías negras del proceso al sulfito se han utilizado en la construcción y tratamiento de caminos, carreteras y suelos desprovistos de vegetación con la finalidad de crear un film protector en su superficie evitando así su disgregación y la formación de polvo.

En la industria papelera las ligninas tienen aplicaciones en la formulación de colas, aditivos para cartones y papeles de embalar.

Los lignosulfonatos cálcicos son usados para dar consistencia al papel, por ejemplo en la producción de papel estriado y láminas de madera arrugadas. A alta presión, los lignosulfonatos son mezclados con vigor y entonces se aplican sobre la superficie del papel estriado, aumentando su rugosidad.

En la producción de negro de humo los lignosulfonatos son empleados para aglomerar las partículas que salen de los hornos reduciendo así la cantidad de partículas en el aire.

Se usan como aglomerante de piensos en la preparación de piensos granulados y pellets para animales, donde aportan el valor de la fibra no digerible para una correcta masticación y tránsito intestinal. Se utiliza preferentemente el lignosulfonato de calcio que disminuye las pérdidas por fraccionamiento, la formación de polvo y forma una capa protectora sobre la fracción perecedera del alimento frente al ataque de bacterias y hongos. Los lignosulfatos usados para este mercado se comercializan como polvos con un 5-8 % de humedad. El aglomerante de pienso animal supone el segundo uso más importante de los lignosulfatos en Europa Occidental y contribuye en un 23 % de su consumo total.

Recientemente la tendencia tomada de usar unas pequeñas cantidades de aditivos en alimentación, ha conducido a la aplicación de nuevas tecnologías en la industria de la alimentación, como la aplicación de alta presión, que no requiere la presencia de agentes aglomerantes.

De la misma manera se utilizan como aglomerante de briquetas de combustible de finos de madera o de minerales como el carbón y como aglomerante de fertilizantes granulados de fosfatos o urea. También se utilizan para formar moldes de fundición de

metales.

Aglomerante de briquetas de combustible.

Por lo general, las biomásas residuales de compuestos ligno-celulósicos, aportan la lignina propia como aglutinante. La lignina es un polímero termoplástico que como otros fenoles, gomas y ceras se reblandecen a temperaturas de más de 150 °C. El reblandecimiento de la lignina y su endurecimiento posterior a causa de su enfriamiento, mientras que el material está aún bajo presión, es el factor clave para la formación de las briquetas. Es un proceso físico dependiente de la temperatura, la presión y el contenido de lignina del material. Las superficies de las partículas entran en contacto interno y la lignina, las ceras y los fenoles reblandecidos térmicamente permiten la adherencia entre las partículas vecinas. La temperatura, dependiendo de la briquetadora, se alcanza con la presión aportada debido a la fricción interna entre las partículas y con la pared del dado, aunque algunas veces se usan fuentes externas de calor (se calienta el dado en su sección de entrada). Además utilizar un aporte extra de lignina es de una gran ayuda facilitando mucho el proceso necesitando temperaturas menos elevadas para conseguir la peletización.

La lignina como adhesivo en tableros de fibras de madera.

La lignina nativa o protolignina pudiera ser utilizada como adhesivo por su estructura similar al fenol. Esto sería viable si la lignina no sufriera degradación en su aislamiento, pero por cualquier método utilizado (lignina kraft, lignina organosolv, y otras) se degrada, aún muy ligeramente, por lo cual es necesario darle un tratamiento posterior y poder llegar a su estructura fenólica. Una vez que se tiene este tratamiento, es decir su modificación, ya sea por reacción de condensación en la lignina por calor ó ácidos minerales, la lignina no llega a ser tan eficaz como las resinas sintéticas.

Existen varias maneras diferentes de utilizar la lignina como adhesivo en tableros de fibras de madera:

- Podemos aumentar la reactividad de la lignina propia de la madera, permitiendo así la formación de enlaces químicos entre las fibras, bajo condiciones específicas de temperatura y presión. Dentro de este primer método se puede incluir la explosión con vapor del material lignocelulósico para la producción de tableros de aglomerado

llamados “presdwood” (masonite) a partir de la alteración con vapor a altas temperaturas de la lignina de la madera.

- Este tratamiento físico de presión y temperatura también es aplicable a la lignina adicionada como adhesivo. La combinación de calor y presión genera enlaces químicos entre las superficies de las fibras o indirectamente a través de moléculas entramadas. Los resultados indican que la adición de lignina (hasta un 20%) a pulpa residual de conífera tratada con vapor mejora las propiedades fisicomecánicas de los tableros producidos. La lignina kraft arrojó mejores resultados que los otros tipos de lignina estudiados.

- Se ha estudiado la aplicación de la lignina kraft como aditivo a tableros de fibras utilizando sales de aluminio como sustancia fijadora. Este trabajo se ha centrado en pulpas de diferentes maderas y se han logrado buenos resultados en cuanto al incremento de la estabilidad dimensional de los tableros.

- Adicción de lignina con activador de curado. El curado del adhesivo a base de lignina está basado en la polimerización oxidativa de la misma usando fenoloxidasas (lacasa). Estos bioadhesivos basados en lignina pueden ser aplicados en condiciones normales de presión. Los tableros de partículas resultantes cumplen con las especificaciones de las normas alemanas (Argyropoulos et al.,2002).

Las aplicaciones de los lignosulfonatos por sus propiedades aglomerantes se puede resumir en:

- Tratamiento y/o construcción de caminos, carreteras, terraplenes y suelos descubiertos de vegetación.
- Piensos granulados y pellets para alimentación animal.
- Briquetas y pellets de combustible de finos de madera o carbón.
- Aglomerante de fertilizantes granulados de fosfatos o urea.
- Formulación de pegamentos, aditivos para cartones y papeles de embalar.
- Producción de negro de humo.
- Adhesivo en tablero de fibras para madera.
- Formación de moldes para fundición de metales.
- Aglutinante en la fabricación de piezas cerámicas y refractarias.
- Partículas aislamiento de fibra de vidrio.

1.4.3 Dispersante.

Los lignosulfonatos resultan de interés por sus propiedades dispersantes de partículas sólidas en medio acuoso, en este medio las moléculas de lignosulfonato se ionizan adquiriendo carga negativa, esta carga se transfiere parcialmente a los sólidos suspendidos cargándolos también negativamente por lo que se logra la repulsión entre ellos. Los lignosulfonatos son sustancias anfílicas con una parte polar debida a los grupos sulfonatos ionizados en agua y otra apolar debida a la cadena alifática-fenólica que es repelida por el agua teniendo una fuerte tendencia a migrar hacia una superficie o una interfase de la misma, reduciendo así su tensión superficial; los lignosulfonatos son surfactantes y tensoactivos favoreciendo la mojabilidad de sólidos en agua. Los anfífilos que favorecen la mojabilidad de un sólido en agua se denominan también humectantes. Estas propiedades provienen tanto de la lignina (parte hidrófoba) como de la sulfonatación de la misma (parte hidrófila), y son favorecidas por una mayor cantidad de grupos sulfonatos y por un mayor tamaño del polímero.

Estas propiedades se aprovechan en la fabricación de negro de humo para los neumáticos, en la industria cerámica, en la preparación de colorantes, y en el control de la acumulación de depósitos de fangos y precipitados en circuitos de agua y calderas. En todas estas aplicaciones los lignosulfonatos consiguen una mayor fluidez de las suspensiones acuosas concentradas evitando la aglomeración de las partículas.

Los lignosulfonatos sódicos y las ligninas sulfonadas Kraft son usados para fabricar tintes al dispersar el pigmento en el disolvente.

Se utilizan también en baterías electrolíticas para evitar un agregado excesivo de sales del electrolito en el electrodo al dispersar dichas sales.

Se emplean en la preparación de sólidos captadores de gases ácidos ya que en la formación del sólido dispersa sus partículas aumentando la superficie específica del mismo y por lo tanto aumentando el contacto gas-sólido.

El lignosulfonato cálcico sin azúcares y de baja solubilidad, el lignosulfonato sódico carboxilado purificado y el lignosulfonato sódico oxidado, son utilizados como agentes dispersantes en la fabricación de pesticidas.

Polimerización de lignosulfonatos por lacasas para mejorar sus propiedades adhesivas y dispersantes.

Se ha observado que un aumento de la cantidad de lignina en las mezclas de termoplásticos y goma afecta negativamente a sus propiedades mecánicas, esto fue atribuido por Mansouri y Salvado (2006) a la adherencia pobre y la dispersión de las partículas de lignina que crean defectos que actúan como concentradores de tensión. Turunen et al. (2003) responsabilizó de ello en parte a su polidispersidad, la cual limitaba su adición entre el 5 % y el 10 % en la síntesis de resinas adhesivas.

Las enzimas lacasas pueden ayudar a solucionar estos problemas. Estas encimas provienen de los hongos *Trametes villosa* (TvL), *Myceliophthora thermophila* (MtL), *Trametes hirsuta* (ThL) y *Bacillus subtilis* (BsL), y pueden polimerizar compuestos fenólicos y unidades fenólicas en presencia de un compuesto de bajo peso molecular, el HBT (1-hidroxibenzotriazol) que actúa como mediador. Endry Nugroho et al (2010) , con lignosulfonato de calcio, obtuvieron aumentos del peso molecular medio de hasta el 500%, disminuyendo claramente la polidispersidad, sin alteración de la estructura básica de la lignina y de sus grupos funcionales polares, lo que repercute en una potenciación de las propiedades dispersantes y formadoras de copolímeros adhesivos de estos lignosulfonatos.

Estos resultados son apoyados por otros estudios de modificación de ligninas técnicas como los de Sena-Martins et al. (2008) , señalando que esta polimerización conduce tan sólo a una remota disminución marginal en grupos fenólicos y carboxílicos.

Laccase	Time (h)	Mw	Mn	Pdi	Ar-OH (%)	COOH (%)
<i>Trametes hirsuta</i>	0	30800	1900	16.21	1.9	7.5
	0.5	29700	1900	15.63	-	-
	17	53800	4300	12.51	1.4	5.6
<i>Trametes villosa</i>	0	29400	1800	16.33	1.9	7.5
	0.5	40400	2950	13.69	1.5	5.6
	17	140100	8250	16.98	1.0	5.1

Laccase	Time (h)	Mw	Mn	Inorganic S (%)	Organic S (%)	Ar-OH (%)	COOH (%)
<i>T. hirsuta</i>	0	28400	2650	0.8	5.4	1.8	7.4
	17	43100	3800	0.8	5.0	1.4	6.1
	83	58800	5250	1.0	5.1	1.1	5.4
<i>T. villosa</i>	0	28400	2650	0.9	5.2	1.9	7.4
	17	142400	9200	1.0	4.9	1.1	5.2
	83	191100	10500	1.0	5.1	1.0	5.0

Tabla 1.4.3.1 Tiempo de tratamiento, variación del peso molecular en peso (Mw), peso molecular en número (Mn), polidispersidad (Pdi), cantidad de azufre y grupos funcionales después de un tratamiento del lignosulfonato con enzimas lacasas. (Endry Nugroho et al, 2010).

El análisis de las muestras fue realizado por técnicas diferentes complementarias entre sí, como la fluorescencia, la resonancia magnética nuclear, transformada de Fourier, la espectroscopia infrarroja, cromatografía de exclusión y el análisis químico.

Estos resultados indican que las lacasas-HBT oxidan a sustituyentes fenólicos, generando radicales fenoxi que sufren la estabilización por resonancia en distintas formas mesoméricas que desencadenan reacciones de polimerización que incluyen la formación de enlaces β O-4, β -5, 5-5, 5-O-4.

Además el hecho de que no disminuya el contenido de azufre es muy alentador para mantener la polaridad y solubilidad en agua. Por consiguiente este tratamiento con lacasas se puede utilizar para:

- Mejoran las propiedades dispersantes de los lignosulfonatos
- En la lignina de la madera, este principio se puede emplear como base para la elaboración de tableros de madera sin adicción de las típicas colas o resinas, o bien reduciendo la cantidad de las mismas. El mecanismo consiste en la adicción de lacasa a las fibras o partículas madereras, ya sea con o sin potenciadores del enzima, para que pueda generar uniones entre ellas de un modo estable.
- También existe la alternativa de emplear lignina como sistema adhesivo en la fabricación de madera sin participación enzimática en el proceso de adhesión, de

modo que la modificación de lignina por las enzimas sea con la lignina aislada empleando este método como un sistema de elaboración de adhesivos.

Matsushita et al (2005), observaron una mejora de las propiedades de dispersión de ligninas técnicas y lignosulfonatos en suspensión de yeso después de someterlas a carboximetilación y fenolación, responsabilizando de ello al aumento del peso molecular de las ligninas, haciendo que aumentara la adsorción del polímero sobre la superficie de las partículas de yeso.

En la presencia de otros mediadores la acción de las lacasas también se han estudiado extensamente en relación a la deslignificación, con el objetivo de blanqueo de pastas celulósicas.

Aditivos de lodos de perforaciones petrolíferas.

Los lignosulfonatos empleados como aditivos de lodos lubricantes para perforaciones petrolíferas compuestos por agua y arcilla mejoran las propiedades reológicas de los mismos, lubricando los taladros y evitando gracias a la presión hidrostática la salida de gases, crudo o agua. Los lignosulfonatos de hierro y cromo son especialmente indicados en este caso. El lodo debe poseer una distribución de tamaño de partículas adecuada y conservar sus propiedades a temperaturas y presiones altas. Los lignosulfatos con un contenido en Cromo del 3%, son los más efectivos como dispersantes para evitar obstrucciones en el pozo, sin embargo, el uso de lignosulfatos crómicos se ha prohibido o limitado en muchos países, debido a su toxicidad y van siendo sustituidos por los lignosulfonatos de Zirconio. Otros lignosulfonatos usados para este fin incluyen Sodio, Calcio, Hierro, Hierro combinado con Sodio y también Cromo con Hierro y Sodio. Actualmente se usa como acondicionador de base acuosa en perforaciones petrolíferas. Normalmente se usan en forma de polvos, conteniendo un 93-95 % de materia seca. Se han introducido copolímeros de lignina como agentes controladores de pérdidas de fluido para reemplazar los derivados de celulosa que resultan relativamente caros. Los lignosulfonatos son los agentes dispersantes más utilizados. Al dispersar las partículas de arcilla y otros sólidos, evitan la formación de grumos y ayudan a mantener la homogeneidad del fluido, reduciendo así las pérdidas por filtración lateral.

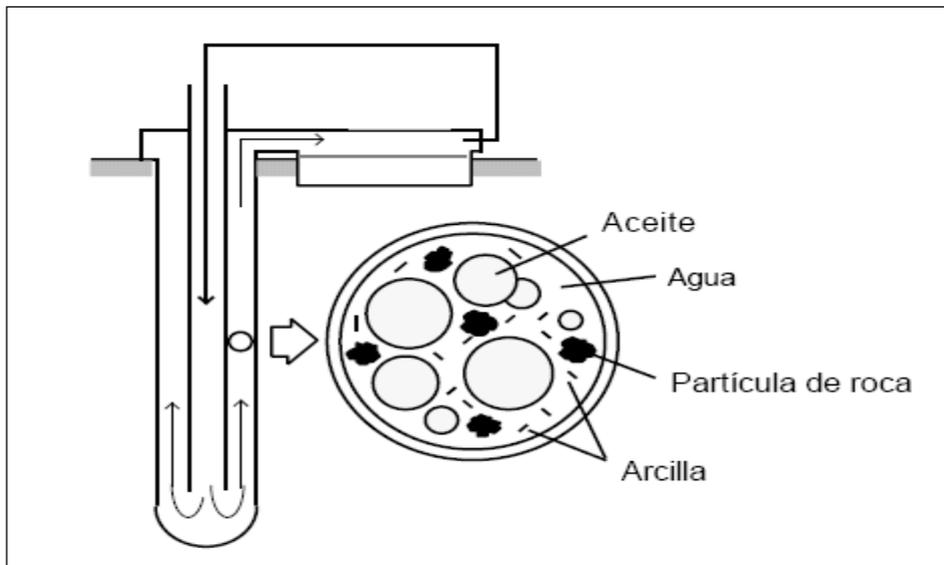


Figura 1.4.3.2 Circuito seguido por el lodo de perforación en un pozo petrolífero.

Una de las operaciones de terminación de la perforación petrolífera consiste en llenar el espacio entre el tubo de perforación y el agujero de perforación con cemento. La cementación permite sellar las diferentes capas de la formación y evitar comunicaciones indeseables. Los cementos son dispersiones sólido-líquido susceptibles de fraguar en un tiempo más o menos corto. Contienen sulfonatos de naftaleno como agentes dispersantes, pero en pozos profundos y calientes esto no es suficiente y se reduce la velocidad de fraguado mediante la adición de agentes retardadores como el lignosulfonato de calcio. Al llegar la barrena a la zona productora se usa a menudo un lodo de perforación especial con el fin de reducir al máximo la penetración del lodo en la formación y el taponamiento resultante. Si el lodo de perforación es de base aceite, se cambia por un lodo de base agua (O/W) que contiene sulfonatos de calcio o sales cálcicas de ácidos grasos.

Las aplicaciones de los lignosulfonatos debidas a sus propiedades dispersantes son:

- Fabricación de neumáticos (dispersante de partículas de negro de humo en el caucho).
- Dispersante de pesticidas.
- Producción de cerámicas y refractarios.

- Dispersante de aguas residuales en la industria del carbón (llamados CWS, “coal water slurry”).
- Producción de pinturas, colorantes textiles y tintas de fotografía al dispersar el pigmento en el disolvente.
- Tratamiento de circuitos de agua para evitar la formación de precipitados.
- Aditivos en lodos de perforaciones petrolíferas.
- Fabricación de baterías.
- Aditivo del cemento y otras pastas en la construcción.
- Producción de planchas de yeso.
- Preparación de sólidos captadores de gases ácidos.
- Limpieza industrial.(dispersante, desengrasante y aislante).

1.4.4 Dispersante-Plastificante-Retardante.

En este apartado indicaremos las aplicaciones que aprovechan la combinación de las propiedades aglutinantes y dispersantes de los lignosulfonatos.

Aditivo para la formación de pastas de cemento, hormigón y argamasas.

Su empleo como aditivo plastificante en la industria del cemento y pastas para la construcción (yeso, argamasas) permite mejorar su trabajabilidad y rebajar sensiblemente la cantidad de agua de amasado, lo que se traduce en una mayor y más rápida resistencia mecánica del producto fraguado que, además, resulta menos permeable más homogéneo y estético. Esta aplicación de los lignosulfonatos por cantidad es la más importante. Se utilizan para esta aplicación los lignosulfonatos de calcio y de sodio, fuertemente purificados para mejorar su capacidad de adsorción y en forma de polvo (94-95 %) de materia seca.

Los aditivos reductores de agua, también llamados fluidificantes, permiten disminuir de un 5 % a un 15 % la cantidad de agua de mezclado, conservando la fluidez de la mezcla, e incluso, aumentándola; de esta forma se obtiene una solución alterna que permite disminuir el consumo de cemento en la misma proporción que el de agua, conservando la relación Agua/Cemento. El mismo aditivo puede usarse buscando un efecto

fluidificante, cuando, sin reducir el agua, se añade a una mezcla que no tiene la fluidez o trabajabilidad necesaria para ser transportada, colocada o acabada; en este caso, lo que se busca es resolver un problema técnico que solo se puede resolver después de efectuada la mezcla. Los reductores de agua se clasifican de acuerdo con la ASTM como aditivos tipo A; si además tienen propiedades retardantes de fraguado se clasifican como aditivos tipo D.

Las partículas de cemento Portland tienen una fuerte tendencia a flocularse formando grumos cuando se mezclan con agua. Esta tendencia es el resultado de la combinación de las fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas entre partículas con cargas opuestas, y a la interacción entre las moléculas de agua y los hidratos.

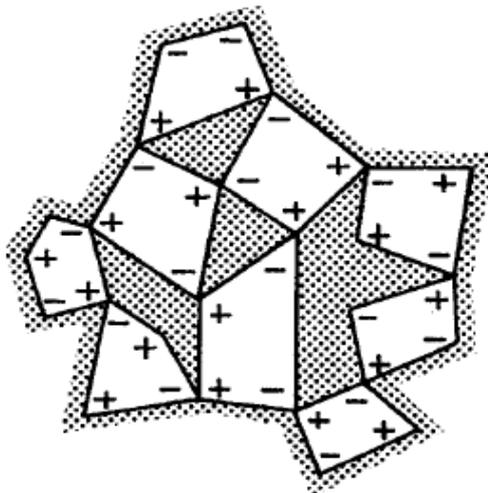


Figura 1.4.4.1 Floculación de los granos de cemento en presencia de agua.

Para alcanzar una buena trabajabilidad en la mezcla, las partículas de cemento deben deflocularse. Los componentes activos de los reductores de agua son agentes químicos tensoactivos. Estos consisten esencialmente en moléculas orgánicas de cadena larga, con un extremo hidrofílico y el otro hidrófobo. Cuando un surfactante se agrega al sistema cemento-agua, la cadena polar es adsorbida a lo largo de la partícula de cemento; el surfactante dirige su extremo polar hacia el agua, disminuyendo así la tensión superficial de ésta, y convierte a la partícula de cemento en hidrofílica. Como resultado de esto su floculación es evitada, estabilizando su dispersión.

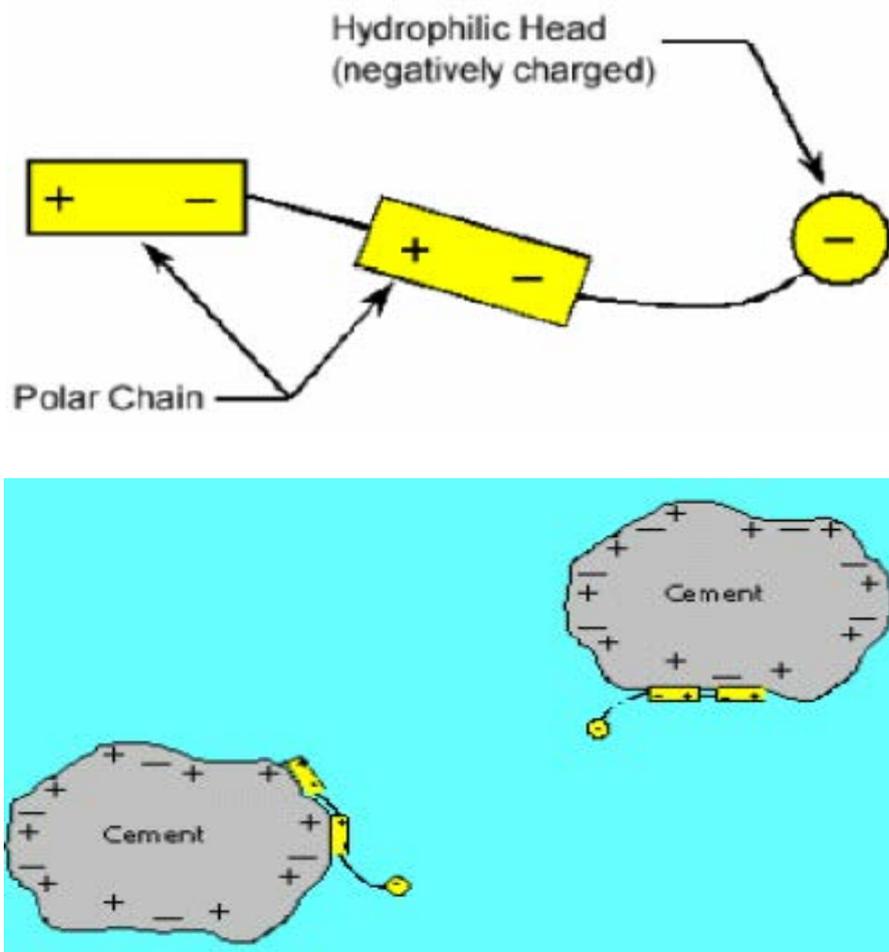


Figura 1.4.4.2 Representación la cadena de lignosulfonato y de su adsorción por la partícula de cemento.

El efecto de los aditivos plastificantes y superplastificantes se fundamenta en dos acciones, por un lado disminuye la tensión superficial del agua en la interfase aire-sólido aumentando la mojabilidad de los granos, y por otro al ser adsorbido el lignosulfonato en la superficie de los granos de cemento neutraliza sus cargas eléctricas dotando a los granos de carga global negativa dispersando los mismos en el agua. El efecto de dispersar los granos de cemento es la razón fundamental por la cual estos aditivos se clasifican como reductores de agua.

Se ha demostrado que la sorción de ligninsulfonatos polidisperso depende principalmente de su masa molar y que en la superficie de las partículas de cemento, las fracciones con mayor masa molar están unidas en primer lugar.

De esta manera, se logra una mayor formación de la pasta de cemento en el mortero u hormigón, es decir, una mayor reacción de hidratación entre los componentes químicos del cemento y el agua de amasado. Esto hace que disminuya el número de poros, incrementando la impermeabilidad del hormigón, lo que trae como consecuencia una menor penetración de los agentes agresivos como los iones cloruro y el CO₂. Los iones cloruro provenientes del mar en atmósferas costeras y el CO₂ en atmósferas urbanas e industriales, llegan al acero de refuerzo a través de los poros del hormigón provocando de manera considerable la corrosión.

Una característica del ácido lignosulfónico es la de inhibir el fraguado, por lo que para controlarlo se suelen añadir otros compuestos químicos como el cloruro o la trietanolamina. El retardamiento del fraguado es debido a un retraso en la hidratación de los silicatos que a su vez, es debida, a que la adsorción del lignosulfonato forma una especie de cubierta que impide la difusión de las moléculas de agua en las partículas, y a la formación de complejos de los iones Ca²⁺ formados en la hidratación inicial con el anión lignosulfónico que afectan a la nucleación y precipitación de Ca(OH)₂.

La resistencia mecánica puede aumentar hasta un 10 %. ya que la dispersión estable que se produce de las partículas de cemento, permite exponer mayor área superficial de éste a la hidratación; además de permitir una mejor compactación.

Aditivo de pasta de arcilla para la industria cerámica y de refractarios.

Las técnicas de conformado cerámico en mojado requieren una gran cantidad de sólidos en suspensión manteniendo una baja viscosidad, esta suspensión es obtenida a través del control del pH y con la utilización de dispersantes entre los que se encuentran los lignosulfonatos. En la industria cerámica y de refractarios los lignosulfonatos se utilizan de una manera similar a la industria del cemento reduciendo la aparición de fisuras en el producto final y los costes del proceso, incrementando la capacidad de producción y mejorando la calidad. Estos acondicionadores de arcilla aumentan la plasticidad de la masa, aporta propiedades ligantes y reducen las eflorescencias para todo tipo de arcillas y procesos. El Lignosulfonato aporta lubricación interna a la masa permitiendo una menor necesidad de agua y mejorando su manejabilidad, mientras se reduce la fricción

en la extrusión. Esto da como resultado una mayor fluidez, menor consumo energético y mejora en las operaciones tanto de extrusión como de prensado.

Se utilizan en la fabricación de ladrillo cara vista, ladrillos de ingeniería, refractarios, baldosas, tejas, ladrillo prensado y terracota. Estas mejoras se consiguen con niveles bajos de dosificación, que oscilan entre 0,1 y 0,5% en peso. Para esta aplicación se utilizan lignosulfonatos de calcio-magnesio para arcillas y sodio para baldosas y porcelánicos. Su dosificación se realiza típicamente en el tornillo sinfín que alimenta de arcilla a la extrusora.

Tipo de Mezcla	Incremento vel. Extrusión (%)	Reduccion de consumo energético (%)	Reducción de agua de amasado (%)	Incremento de resistencia en verde (%)	Incremento de resistencia en seco (%)
LADRILLOS					
Arcilla aluvial grasa	2.5	10.9	1.6	19.4	21.9
Arcilla carbonífera	42.0	21.8	1.0	32.1	9.6
Arcilla arenosa quebradiza	12.5	45.1	1.6	40.4	46.6
Arcilla altamente plástica	9.8	12.7	0.5	13.8	12.9
Arcilla quebradiza gruesa	2.8	5.7	1.4	40.5	24.2
Arcilla de montmorillonita	1.7	8.2	1.8	45.5	11.3
Mezcla arcilla/esquistosa	8.7	13.8	0.6	13.5	189.0
BALDOSAS					
Arcilla carbonífera fina	14.3	15.5	0	22.5	8.5
Mezcla fina arcilla plástica	1.0	3.5	1.4	14.0	34.0
TUBERÍA CERÁMICA					
Arcilla quebradiza de grado fino	16.9	26.8	0.6	38.0	10.1
*Nota: Los porcentajes de adición varían entre 0.1 - 0.5% en peso.					

Tabla 1.4.4.3 Ejemplos de mejoras de producción para cerámicos con productos LignoTech.

Otro campo importante para la aplicación de los lignosulfonatos es el conformado en húmedo de cerámicas piezoeléctricas que normalmente se conforman por compactación de un aglomerante o por pastas que utilizan solventes orgánicos. La ventaja que otorga la vía húmeda es la de obtención de formas más complejas del producto final, frente a la

dificultad de obtener una suspensión estable con alta concentración en sólidos de estos compuestos.

Ratinac et al en 2004, investigaron la adsorción de lignosulfonatos sobre zirconato titanato de plomo (PZT) (mezcla de PbZrO_3 y PbTiO_3) en vía acuosa, concluyendo que las características de las suspensiones eran las adecuadas para el conformado en húmedo.

1.4.5 Emulsionante.

Los lignosulfonatos pueden utilizarse como agentes emulsionantes y como estabilizadores de emulsiones de una forma similar al de dispersante de sólidos aprovechando sus propiedades surfactantes y tensoactivas, debido a que su estructura presenta una parte hidrófoba y otra hidrófila (molécula anfífila). La parte polar tiene afinidad por los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad por los solventes orgánicos como los hidrocarburos, aceites o grasas, formando micelas de sustancias apolares en agua, pudiendo dispersar mezclas inmiscibles para conseguir un vehículo acuoso de una emulsión estable.

Esta propiedad presenta especial interés en su aplicación para la estabilización de emulsiones asfálticas y petrolíferas con gran resistencia a variaciones de temperaturas y contaminación con ácidos y bases débiles. Los asfaltos se acondicionan bajo varias formas. Para poder utilizarlos es necesario fluidificarlos, bien sea calentándolos, diluyéndolos, o emulsionándolos. El tercer método no gasta energía y no produce contaminación ambiental. La emulsión asfáltica debe permanecer estable cuando está almacenada en un tambor. Por eso el surfactante debe impedir que las gotas de asfalto puedan tocarse y coalescer.

En farmacia para emulsionar compuestos como vitaminas liposolubles, carotinoides o ácidos grasos insaturados también para pesticidas orgánicos apolares en vía acuosa.

Se ha estudiado su empleo, ligado a su carácter tensoactivo reductor de la tensión superficial de soluciones acuosas, en la fabricación de detergentes y agentes de flotación para el tratamiento de minerales y aguas.

Las aplicaciones de los lignosulfonatos debidas a sus propiedades emulsionantes son:

- Formadores de emulsiones asfálticas y petrolíferas.
- Ingredientes en fármacos.
- Producción de detergentes.
- Estabilizante de emulsiones encolantes de parafina con adicción de PVAc-Pv.
- Suspensiones de fertilizantes sintéticos del tipo fosfato de amonio con adicción de bentonita de sodio.

1.4.6 Lignosulfonatos como agentes depresores de flotación.

La flotación es un proceso selectivo que se emplea para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos, basándose en las diferentes propiedades superficiales de cada uno de ellos.

Esta técnica se fundamenta en la adhesión selectiva de los minerales en el seno de una suspensión acuosa a unas burbujas de aire que se introducen en ella. Los minerales adheridos a las burbujas se separan en forma de espuma mineralizada constituyendo el concentrado, mientras que los demás se quedan en la suspensión y constituyen el estéril.

En este método de separación los reactivos son el componente y la variable más importante, ya que el número de especies de flotabilidad natural es tan reducido: talco, azufre, grafito, molibdenita y pocos más, y su importancia comercial tan reducida que se puede afirmar que la flotación industrial moderna no se podría efectuar sin reactivos.

La flotabilidad natural depende de la polaridad. Para poder entender, la acción de los reactivos de flotación tenemos que recordar que todos los minerales los podemos clasificar en dos tipos, según sus características superficiales:

Los minerales con un fuerte enlace superficial covalente o iónico se conocen como de tipo polar y exhiben altos valores de energía libre en la superficie polar, la cual reacciona fuertemente con las moléculas de agua y por lo tanto son hidrofílicos. Los minerales no polares se caracterizan por enlaces moleculares relativamente débiles, es decir, las moléculas covalentes se mantienen juntas por las fuerzas de Van der Waals, ello hace que las superficies no polares no se unan fácilmente a los dipolos del agua y en consecuencia son hidrofóbicas.

En las últimas décadas ha surgido gran interés en determinar el efecto depresor de ciertos polímeros y compuestos orgánicos sobre la flotación de minerales naturalmente hidrófobos, tales como, molibdenita, grafito, talco, carbón y otras especies inherentemente hidrófobas, que deben su flotabilidad natural a su estructura cristalina laminar, con débiles uniones de Van der Waals entre las láminas, que al romperse generan sitios de baja energía libre superficial llamados “caras” (sitios hidrófobos). Al interior de las láminas hay fuertes uniones covalentes que al romperse generan sitios de alta energía libre superficial, denominados “bordes” (sitios hidrofílicos). Por lo tanto, el grado de hidrofobicidad natural de una partícula dada depende de la relación caras/bordes y esta a su vez de la estructura molecular de las partículas. A continuación enumeraremos los estudios referentes a los lignosulfonatos como agentes depresores en el proceso de flotación de minerales:

- En 1974 Mathieu y Bruce lograron buenos resultados en la separación por flotación de la molibdenita y el talco, usando lignosulfonatos como agente depresor de la molibdenita. Estos resultados se asocian a la mayor adsorción del lignosulfonato sobre la molibdenita en comparación con el talco. Kelebek et al en 2001 prosiguieron este estudio desarrollando diagramas de mojabilidad de muestras de talco y molibdenita con distintas disoluciones de lignosulfonato sódico y el espumante metil isobutil carbinol (MIBC).
- En 1980 Fuerstenau et al y en 1991 Pradip y Fuerstenau probaron que el lignosulfonato de amonio es un gran depresor de barita (BaSO_4) para su separación de bastnasita $(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}$.
- En 1998 Singh consiguió una separación selectiva depresando policloruro de vinilo (PVC) de una mezcla de plásticos utilizando lignosulfonatos.
- Sadowski estudió la separación por flotación de carbonatos (dolomita y calcita) de la barita, utilizando lignosulfonatos. Para hidrofobizar la barita y poder flotarla se utilizó ácido oleico, este colector flotaba también a los carbonatos, para evitar esto se utilizaron lignosulfonatos que se adherían preferentemente sobre los carbonatos impidiendo la adhesión del polielectrolito pudiendo flotar barita y depresar los carbonatos. Esta afinidad de los lignosulfonatos de sodio por los carbonatos se utiliza en las minas de fosfatos para depresar carbonatos en mezclas con fosfatos, sustituyendo al silicato de sodio (Lu and Sun 1999).

- Grigg y Bai en 2004 describieron las capacidades en distintas condiciones del lignosulfonato de calcio como agente surfactante y su capacidad de reversibilidad en la adsorción.
- El talco es un mineral presente en muchas menas de otros minerales con valor y se hace necesaria su separación en muchas ocasiones. Su separación se realiza normalmente por flotación utilizando depresores de talco como la goma guar o la carboximetil celulosa. Xiadong Ma y Marek Pawlik en 2005 demostraron la capacidad del lignosulfonato como agente depresante del talco siempre que estuviese en presencia de iones calcio y hubiese altos valores de pH, para conseguir que la superficie de las partículas adquiriese carga para que el lignosulfonato se pudiese adsorber.
- La Molibdenita (MoS_2) es el principal sub-producto de los minerales de cobre en los espesadores de la industria del cobre. Anita Ansari en 2003 demostró que se puede separar calcopirita de molibdenita por depresión de molibdenita con lignosulfonato siempre que no se utilice ningún compuesto de calcio como depresor o controlador de pH, y siempre que se haya hidrofobizado previamente la calcopirita con el colector xantato.

1.4.7 Secuestrante-Fertilizante.

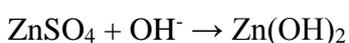
La gran cantidad de grupos funcionales de la lignina permite su empleo en la fabricación de resinas de intercambio iónico. Secuestrante de iones metálicos para evitar que reaccionen con otros compuestos y permanezcan disueltos en la solución, manteniéndolos disponibles en plantas de tratamiento de agua y previniendo depósitos en sistemas acuosos. (236)

El Ácido Lignosulfónico compleja cationes como el Sodio, Calcio, Magnesio, Manganeso, Zinc, Cobre, Ion Amonio; haciéndolos solubles para su absorción por los vegetales, por lo que actúan como aportadores de micronutrientes para suelos agrícolas y directamente para las plantas por vía foliar. Además la liberación de los cationes es lenta y gradual evitando precipitaciones indeseables y secuestrando otros cationes no beneficiosos.

Enriquecedor de Zinc para cultivos.

El zinc solo está disponible para las plantas en las fracciones en las que el elemento se encuentra soluble en la disolución del suelo o en una fracción del mismo donde se intercambie fácilmente.

La deficiencia de Zinc es importante en cultivos desarrollados sobre suelos ácidos lavados (baja cantidad de Zn) y en suelos calizos donde el Zn queda inmovilizado y la disponibilidad para los cultivos se reduce. De manera tradicional la deficiencia de zinc ha sido mitigada con la aplicación de sales inorgánicas (sulfatos y cloruros). Estas sales pierden su efectividad en suelos alcalinos ya que precipitan formando sales insolubles que quedan fijadas al suelo:



Los quelatos sintéticos derivados de los ácidos poliaminocarboxílicos como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), presentan una gran estabilidad en el suelo y han demostrado ser más eficaces como fertilizantes de zinc, pero son caros, por lo que solo se emplean en cultivos de alto valor añadido, y su eficacia es reducida en suelos de alto contenido en caliza. Además otro problema de estos productos es que su elevada estabilidad en disolución aumenta la probabilidad de que puedan ser arrastrados a acuíferos donde se pueden acumular.

La alternativa a las sales inorgánicas y los quelatos son los lignosulfonatos que tienen la capacidad de complejar metales en su estructura con una estabilidad intermedia entre las sales inorgánicas y los quelatos sintéticos. La utilización de estos compuestos proporciona productos biodegradables que solucionan los problemas de carencias nutricionales en los cultivos y permiten una reutilización de residuos en las empresas productoras. Se ha comprobado que la aplicación del complejo de lignosulfonato con el Zn reporta ventajas frente a la aplicación de ZnSO_4 (MartínOrtiz et al, 2009).

Además, estos agentes complejantes son más baratos que los quelatos sintéticos con lo que la corrección de una posible carencia pasa a ser viable en cultivos extensivos. En este aspecto hay que tener en cuenta que las especies más sensibles a la carencia de Zn son los cereales, el césped, el algodón, el lino y los cítricos.

La aplicación de los lignosulfonatos es en disolución nutritiva o por aplicación foliar e incrementa la disponibilidad del Zn en los suelos tratados, sobre todo en aquellos no cultivados, siendo tanto mayor cuanto mayor es la dosis aplicada. En general mejoran la disponibilidad respecto al Zn-EDTA, el cual incrementa en gran manera la solubilidad pero no la disponibilidad, por lo que es más efectivo inicialmente, pero potencialmente más lixiviable. Igualmente permiten un uso más aceptable desde el punto de vista medioambiental ya que se aprovecha el uso de un residuo de papelería y evita la lixiviación de metales, que si bien son nutrientes, como el Zn, son también tóxicos cuando están presentes en altas concentraciones en aguas freáticas. En ensayos de campo con cultivos extensivos se han encontrado muy buena respuesta a la incorporación de complejos de lignosulfonato de Zn a los fertilizantes NPK para evitar la reducción de producción que implica la baja disponibilidad de este elemento en el suelo.

Villén et al, (2007) introdujeron un avance en la caracterización de agentes complejantes, ya que la aplicación del mismo aporta información sobre la capacidad para complejar metales de diversos enriquecedores, desarrollando un método de análisis para complejantes de metales. Esta aproximación consiste en aplicar una variación de un método de la “Association of Official Analytical Chemists” (AOAC) basado en la precipitación de las formas insolubles del Zn a pHs alcalinos.

Por último hay que tener en cuenta que la deficiencia de zinc se ha convertido no solo en un problema para la producción de cultivos sino también para la salud humana, ya que ingerido en cantidades insuficientes, puede dar lugar a disfunciones fisiológicas que solo se remedian con la ingesta de este elemento. De acuerdo con un informe de la WHO en 2002, la deficiencia de zinc ocupó el puesto nº11 en las causas de muerte en la población de los países desarrollados y el puesto nº5 en países en vías de desarrollo, pudiendo derivar también en casos de deficiencia de zinc en humanos en zonas donde la alimentación es eminentemente cerealista (zonas subdesarrolladas o en vías de desarrollo).

Enriquecedor de Mn para cultivos.

La deficiencia de manganeso en suelo es un problema ampliamente presente en todo el mundo y comúnmente detectado en cereales.

Este elemento puede encontrarse en distintas especies principalmente en tres estados de oxidación: Mn(II), Mn(III) y Mn(IV) lo que hace que su química en suelos sea compleja. En función del medio donde se encuentre el Mn^{2+} puede oxidarse a Mn^{3+} y a Mn^{4+} insoluble en el suelo y por lo tanto escasamente disponible para los cultivos. Junto con su estado de oxidación, el pH también influye en la disponibilidad del elemento en suelos, al igual que ocurre con el Zn y el Fe, el Mn se encuentra en formas poco disponibles para los cultivos en suelos calcáreos y/o con valores de pH superiores a 7,5.

Dentro de los cereales, existe disparidad en cuanto a la sensibilidad con la deficiencia de Mn, mientras que el trigo presenta una sensibilidad elevada a esta deficiencia, el maíz puede desarrollarse en un suelo con deficiencia de Mn.

Para reducir la deficiencia de Mn, principalmente en cultivos y/o variedades sensibles, se aplican numerosos tipos de fertilizantes. Los más comunes son sales inorgánicas ($MnSO_4$, MnO, $MnCl_2$) y quelatos sintéticos (MnEDTA). Al igual que con el Zn las sales inorgánicas aplicadas en suelos calcáreos van a permanecer durante poco tiempo en disolución, debido a la formación de compuestos insolubles, y por otro lado están los caros quelatos sintéticos, utilizados solo en cultivos con alto valor añadido. La alternativa es el lignosulfonato de manganeso (MnLS), un complejo formado por la reacción del lignosulfonato con el $MnSO_4$. Según Martín Ortiz (2009) el fertilizante NPK+MnLS ha demostrado ser una mejor fuente de Mn para plantas de trigo cultivadas en perlita que el NPK+ $MnSO_4$.

Enriquecedor de Calcio para cultivos.

Indicados para suelos con carencias de calcio, favoreciendo su disponibilidad y asimilación. Ideales para suelos de pH elevados y/o salinidades altas tanto en suelo como en agua de riego, ya que el lignosulfonato cede el calcio complejando el sodio.

1.4.8 Fertilizante y otros usos agrícolas.

La naturaleza orgánica de la lignina permite obtener, después de una primera etapa de oxidación, material húmico. Éste puede ser transformado posteriormente, por amonización, en un fertilizante húmico nitrogenado o bien, combinado con un fertilizante comercial, en un fertilizante mixto, con un aporte al suelo de ácidos fúlvicos y nitrógeno.

Se ha observado que los lignosulfonatos han aumentado el crecimiento radicular en cultivos “in vitro” de ciertas especies vegetales (Doquier et al, 2007) .Van der Krieken y col., (1997) sugiere que este crecimiento se debe a que el lignosulfonato actúa incrementando la sensibilidad de los tejidos de la planta a la auxina.

Otro efecto beneficioso, observado en aplicaciones de lignosulfonatos a nivel radicular (Niemi et al 2005), fue el de aumentar las interacciones entre las raíces de pino silvestre y el hongo *Pisolithus tinctorius* para fomentar la simbiosis entre ambos, aumentando así la toma de nutrientes por la planta.

Los lignosulfonatos, también han sido utilizados de manera eficiente como bactericidas, Abbasi et al (2002), observaron que aplicaciones foliares de NH₄-LS en cultivos de tomate y pimiento redujeron la infección de las plantas por el patógeno *Xanthomonas campestris vesicatoria*.

Soltani et al (2002) observaron que la aplicación de NH₄-LS en cultivos de patata, redujo la población del escarabajo de la patata en un 50-80%. Esta reducción fue asociada al incremento de la actividad microbiana del suelo que pudo producir un efecto de control biológico sobre la plaga.

1.4.9 Reforzante.

La lignina puede sustituir al negro de humo como reforzante en la fabricación de cauchos, obteniéndose un caucho más ligero con buenas propiedades mecánicas. Se utiliza lignina Kraft pero su utilización en neumáticos no ha sido satisfactoria.

1.4.10 Precipitante de proteínas.

Para la alimentación del ganado y farmacia.

1.4.11 Industria del curtido.

Los lignosulfatos sódicos, cálcicos y amónicos sustituyen parcialmente a los taninos en el curtido de pieles.

1.4.12 Dispersante en industria papelera.

Los lignosulfatos cálcicos son usados para dar consistencia al papel, por ejemplo en la producción de papel estriado y láminas de madera arrugadas. A alta presión, los lignosulfatos son mezclados con vigor y entonces se aplican sobre la superficie del papel estriado, aumentando su rugosidad y comprimiendo el producto. El consumo de lignosulfatos está sujeto a frecuentes cambios.

1.4.13. Tintes.

Los lignosulfatos sódicos son usados para tintes en la industria textil. Los derivados de ligninas sulfonadas Kraft se usan también como agentes dispersantes en tintes.

1.4.14. Yeso.

Lignosulfatos sódicos y cálcicos son usados como agentes dispersantes en la fabricación del yeso.

1.4.15. Producción de vanillin.

Vanillin, de base lignina, crea un gran volumen de líquidos residuales y lodos, lo cual supone una gran desventaja comparando con la vanillin de base catecol-guaicol.

1.4.16. Baterías.

Los lignosulfatos en polvo se utilizan en baterías de Plomo ácido como expandidor para las placas negativas en las baterías de los automóviles. Este mercado aún se está desarrollando, pero conlleva la ventaja de que no requiere grandes cantidades de lignosulfatos.

1.5 TÉCNICAS BASADAS EN LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIOMASA.

Como ya dijimos anteriormente los productos derivados de la lignina son utilizados principalmente como combustible interno para la recuperación de la energía y reactivos inorgánicos restantes en la producción de papel. Existen diversos procesos de valorización energética de lejías negras basadas en la descomposición térmica. Entre éstos, cabe destacar los procesos de gasificación, combustión y oxidación.

En ellas, el objetivo es:

- La obtención de los productos de la degradación de los lignosulfonatos.
- La generación de energía debida a las reacciones exotérmicas que se producen en el proceso o a los gases combustibles que se generan.

En el esquema adjunto, pueden verse las diversos procesos de valorización energética de residuos orgánicos donde se observan técnicas a baja temperatura, en las cuales el agente responsable son los microorganismos, (por ejemplo tratamientos biológicos, las fermentaciones aerobias y anaerobias). En el caso de las ligninas como son materias difícilmente biodegradables se estudian a temperaturas altas, las cuales se pueden dividir en dos grupos:

- Los residuos se queman en presencia de oxígeno (Incineración)
- Los residuos se someten a altas temperaturas en ausencia de o con poco oxígeno, de modo que no hay combustión directa (Pirolisis y Gasificación)

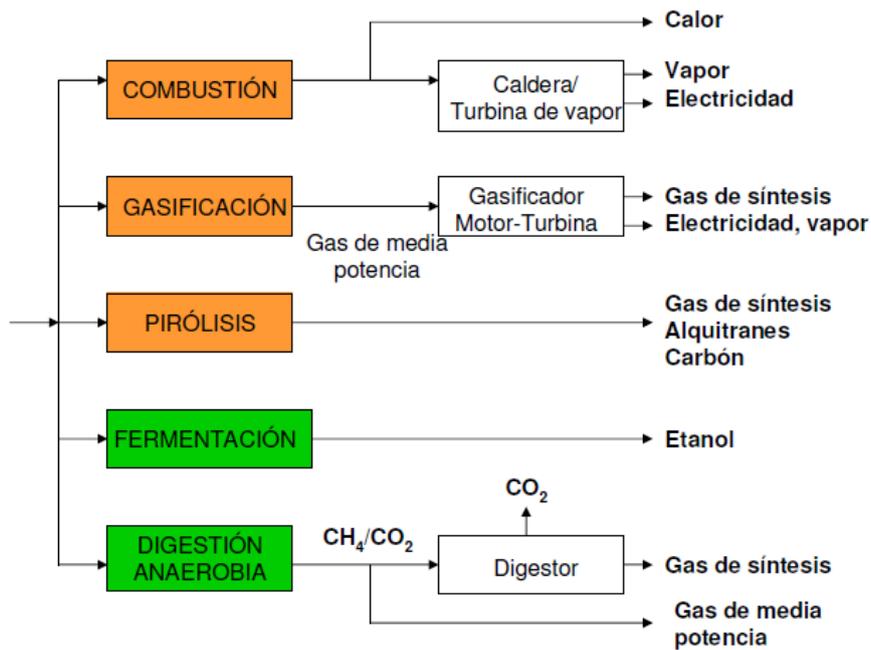


Figura 1.5.1: Sistemas de conversión energéticos

Dentro de los sistemas anteriores, las técnicas que utilizan altas temperaturas son:

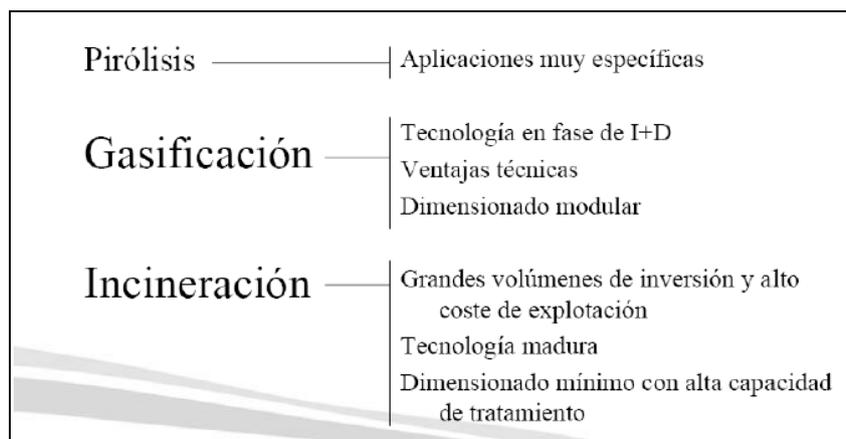


Figura 1.5.2: Técnicas basadas en la descomposición térmica a altas temperaturas

La pirolisis, la gasificación y la combustión, se proponen como técnicas de tratamiento térmico de lignosulfonatos. En la pirolisis, los lignosulfonatos se convierten en un líquido combustible, alquitrán, gas y agua. En la gasificación, hay una oxidación parcial a alta temperatura para obtener un gas combustible. Durante la combustión, el objetivo es conseguir una oxidación total para reducir el volumen y obtener energía.

1.5.1 Combustión/Incineración.

La combustión es, con diferencia, la forma de valorización más empleada, aunque en los últimos años se vienen estudiando nuevas vías de proceso que lo sustituyan en un futuro.

La principal diferencia entre combustión e incineración radica en el fin que se le da al proceso; si se pretende obtener energía, se habla de combustión, mientras que si el objetivo principal es la eliminación de residuos, se habla de incineración. . En las ligninas el aprovechamiento de la energía es lo más común.

Las calderas utilizadas para la combustión de la lejía negra se llaman de recuperación, y son diseñadas para quemar combustibles líquidos, ya que la lejía concentrada aún contiene una cantidad considerable de agua.

Un problema para la combustión de estas lejías puede ser la cantidad de sílice presente, sobre todo en fuentes no madereras, que puede conllevar al problema de obstruir los orificios de la caldera de combustión, bajando el rendimiento de la misma y pudiendo llegar a dejarla inservible. La presencia de la sílice tiene una importante influencia en el comportamiento reológico de la lejía negra, y su retirada supone que para una concentración de sólidos dada, la viscosidad del licor sea menor. La estrategia más adecuada para precipitar la sílice de las lejías negras es mediante el control del pH de la disolución, para que el silicio disuelto en la lejía forme ácido silícico (H_2SiO_3). Este ácido forma un hidrogel que precipita como forma coloidal. Es difícil de separar sólo por sedimentación, aunque por calentamiento puede deshidratarse y formar cristales fácilmente filtrables.

Otro problema que puede tener la combustión de la lejía negra, sobre todo si ésta procede del tratamiento al sulfito, es el del azufre contenido en ella, que puede dar lugar a problemas de corrosión ácida en la caldera.

Para la industria pastero-papelera no sólo resulta importante la recuperación de los reactivos de cocción para su reutilización en el proceso de producción de la fibra, sino también la energía contenida en la lejía. El proceso de recuperación de las lejías se ha llevado a cabo tradicionalmente en calderas de recuperación tipo Tomlinson, donde se produce la combustión de los compuestos orgánicos, se genera vapor que puede ser alimentado a una turbina para producir electricidad y se recuperan los reactivos de

cocción. Aunque las calderas Tomlinson han sido mejoradas desde su introducción en la industria del papel, presentan ciertas desventajas como una baja eficiencia térmica, y la producción de una baja relación electricidad/calor. Debido a ello se están llevando a cabo importantes esfuerzos por desarrollar nuevos sistemas de recuperación. La gasificación de las lejías negras puede ser una alternativa o un complemento a las calderas de recuperación convencionales, ya que una planta integrada de gasificación en ciclo combinado puede producir energía eléctrica con más rendimiento que el ciclo de vapor de una caldera Tomlinson convencional, y también ofrece la posibilidad de recuperar el sodio y el sulfuro por separado, lo que sería muy ventajoso en el proceso Kraft.

Oxidación de lejías negras.

El proceso de oxidación presenta similitudes con la gasificación de lejía negra, si bien la diferencia radica en que el gas empleado es un oxidante gaseoso, como por ejemplo el oxígeno, aunque también se han empleado otros oxidantes como el nitrobenzeno, óxidos metálicos, dicromato y permanganato en medio ácido, cloro, peróxido de hidrógeno. Esta tecnología ha sido diseñada para eliminar los compuestos orgánicos presentes en el residuo líquido que pueden crear una Demanda Química de Oxígeno (DQO), lo que lleva a una posible destrucción de la molécula de la lignina para dar lugar a otros productos como la vainillina, de gran importancia en la industria alimenticia.

El proceso de oxidación de la lejía negra tiene una eficiencia muy elevada en el caso de que se use como corriente gaseosa la de los gases de combustión procedentes de una caldera con un exceso de oxígeno, debido a que el calor contenido en dicha corriente se utiliza, en primer lugar, para evaporar el líquido y, posteriormente, para generar el producto final.

La incineración del lignosulfonato de Calcio presenta una serie de ventajas que no se encuentran en otros métodos de tratamiento, tales como la reducción del volumen de hasta un 90%, la estabilización mediante transformación en cenizas y la destrucción térmica de los constituyentes orgánicos contaminantes.

Simplificando el proceso físico; al someter un combustible de naturaleza compleja a altas temperaturas, con o sin oxígeno, se liberan aquellas sustancias que, ya existiendo o formándose nuevas, son volátiles a esas temperaturas. Finalmente se obtiene un sólido rico en carbono en equilibrio con una mezcla de gases formados por H₂O, CO₂, CO, CH₄, C₂H₅, CH₃OH, etc.

Aunque hoy en día la incineración es uno de los sistemas de eliminación de residuos más eficaces, plantea serios problemas medioambientales así como rechazos sociales y altos costes derivados del tratamiento de los efluentes gaseosos inherentes al proceso de incineración, principalmente NO_x, SO₂ y dioxinas. La adición de CaCO₃ durante la incineración puede neutralizar en parte los gases ácidos producidos.

Por otro lado, la gestión del residuo sólido resultante plantea inconvenientes ya que contiene metales pesados fácilmente lixiviables, susceptibles de ser traspasados a las aguas subterráneas. También es necesario tener en cuenta que los lignosulfonatos presentan unos contenidos en humedad que oscilan entre el 60 y el 90%, por lo que se requiere gran cantidad de energía en el secado. Todo esto justifica el hecho de que se investiguen nuevos procesos de tratamiento, como la pirólisis o la gasificación.

El valor de la concentración de oxígeno durante todo el proceso, se convertirá en una variable importante en las reacciones de combustión; ya que la proporción de oxígeno influye en los compuestos formados durante el proceso, como observó Fullana (2001), quien trabajó con diversas proporciones de oxígeno, siempre por debajo del estequiométrico, encontrando diferencias importantes en los rendimientos de los compuestos estudiados.

Como ventajas e inconvenientes del proceso destacan los siguientes:

- Ventajas:
 - ✓ Versatilidad en la valorización del residuo, ya que se puede aprovechar la energía que contiene en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis para la obtención de productos químicos.
 - ✓ Tamaño de la planta menor, ya que al ser más reducidas las emisiones, también se reducen los sistemas de tratamiento y por lo tanto el coste.

- ✓ Buenos rendimientos, ya que parte de la energía química que contiene la materia orgánica pasa al gas.
- ✓ Reducción volumétrica
- ✓ Tratamiento de residuos y eliminación contaminantes tóxicos.
 - Inconvenientes:
 - ✓ Tecnología en desarrollo.
 - ✓ Bajos rendimientos
 - ✓ Complejidad de la mezcla de productos de reacción
 - ✓ Empleo de catalizadores sensibles al azufre presentes en algunos tipos de lejía
 - ✓ No eliminación total de los residuos
 - ✓ Necesidad energía exterior para un buen funcionamiento
 - ✓ Baja flexibilidad de adaptación
 - ✓ Coste elevado
 - ✓ Posibilidad de averías
 - ✓ Emisiones gaseosas

Referencia: Manahan Stanley, E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. 1ª ed. s.l.: Reverté.

1.5.2 Pirólisis.

Los inconvenientes anteriormente citados para la incineración, justifican el hecho de que se investiguen nuevos procesos de tratamiento de lejías negras; entre ellos la pirólisis. Dicha técnica se basa en la descomposición química de materia orgánica causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno u otros reactivos.

Otra ventaja relevante de dicha técnica, es que concentra los metales pesados en el seno de una matriz carbonosa (residuo sólido carbonoso), lo cual hace que sean más resistentes a la lixiviación que en el caso de las cenizas de incineración.

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 pirólisis es un proceso muy complejo en el que intervienen múltiples reacciones químicas y varias etapas; reacciones que se han ido estudiando a lo largo de los años mediante el uso de la termogravimetría, analizando el gas resultante mediante espectrometría de masas.

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.

La composición de los gases producidos por pirólisis, dentro de un rango de temperaturas elevadas, también muestra variaciones con la temperatura. Debido a que la legislación en materia de emisiones gaseosas generadas es cada vez más restrictiva, es necesario diseñar procesos que restrinjan los parámetros de emisión a estas exigencias. Varios estudios apuntan a que el residuo sólido resultante de la pirólisis de materiales carbonosos residuales, puede usarse potencialmente para eliminar NOx y otros gases ácidos de las corrientes gaseosas.

Las características de las tres principales fracciones de componentes que se obtienen en el proceso de pirólisis son las siguientes:

- Una corriente de gas que contiene principalmente hidrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y otros gases, dependiendo de las características orgánicas del material sometido a pirólisis. Dicha fracción gaseosa será tanto mayor, cuanto mayor sea la temperatura final, y con unos rendimientos que oscilan entre el 40 y el 50%.
- Una fracción que consiste en una corriente de alquitrán y/o aceite, que es líquida a temperatura ambiente, y que se ha comprobado que contiene productos químicos tales como ácido acético, acetona y metanol. Dicha corriente puede ser utilizada como combustible, ya que el rendimiento oscila entre el 20 y el 36%.

Además puede ser almacenada y transportada, no siendo necesario su uso en la propia planta.

- Un carbón, que consiste en carbono casi puro, junto con toda la materia inerte que pueda haber entrado en el proceso.

1.5.3 Gasificación.

La gasificación es otra tecnología con alto atractivo para el aprovechamiento energético. La gasificación de residuos es una tecnología de proceso diseñada para obtener un gas de síntesis, es decir, un producto que puede ser empleado para producir combustibles, productos químicos o energía. Puede definirse como un proceso pirolítico optimizado por el que una sustancia sólida o líquida con alto contenido en carbono es transformada en una mezcla combustible gaseosa mediante oxidación parcial con aplicación de calor.

Se trata de un proceso que engloba la descomposición térmica del residuo y la acción de un gas (O_2 , aire o $H_2O + O_2$) que reacciona principalmente con el residuo carbonoso procedente de esa descomposición térmica, con el fin de obtener un gas combustible.

El proceso se lleva a cabo en una atmósfera empobrecida (con déficit de oxígeno). Se basa en una oxidación parcial a alta temperatura con un gasificante que contiene oxígeno, recuperación de energía y/o materia y depuración de los gases producidos.

Normalmente se trabaja con un 25-30% del oxígeno necesario para la oxidación completa.

Las principales características se muestran a continuación:

- ✓ La temperatura del proceso es de 850-950°C.
- ✓ La muestra tiene que presentar unas condiciones específicas de un 15% en humedad y 2 mm de tamaño de partícula.
- ✓ Como agente gasificante se suele usar aire, vapor de agua, oxígeno o una mezcla de éstos.

El combustible penetra por la parte inferior/media del gasificador. En la zona inferior tiene lugar una oxidación parcial y diversas reacciones que convierten el combustible en gas de PCI mediano (gas de síntesis).

La siguiente figura muestra un diagrama de flujo del proceso:

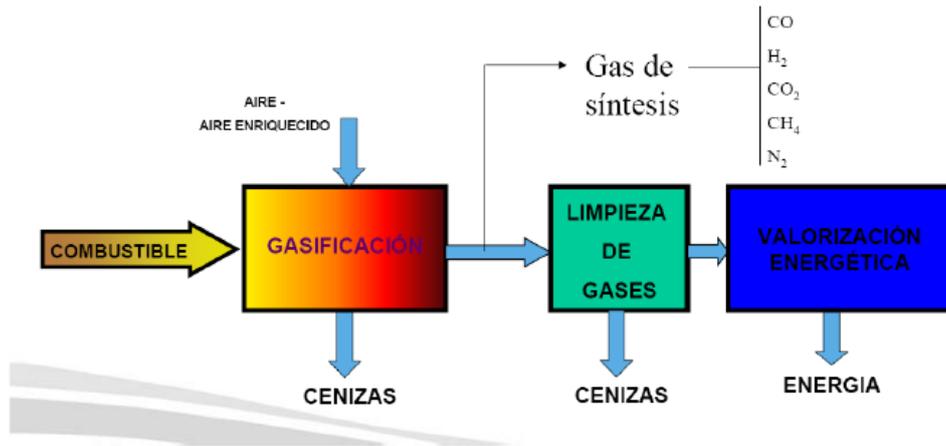


Figura 1.5.3.1: Gasificación

La energía se produce en la combustión de los gases, más que en la propia gasificación, porque el proceso puede ser adiabático.

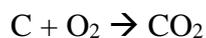
En el caso en el que se den, en el interior del reactor reacciones tanto endotérmicas como exotérmicas, es importante controlar la relación sólido/aire para conseguir así que el calor aportado por unas sea igual al absorbido por las otras, manteniéndose la temperatura de reactor constante.

La combustión, por lo tanto, es el proceso más exotérmico con un aprovechamiento de calor. En la gasificación, en cambio, al haber reacciones exotérmicas y endotérmicas, el poder calorífico es menor e incluso puede ser cero, dándose así un proceso adiabático.

Las reacciones básicas que ocurren en la gasificación son las siguientes:

Combustión: Como el oxígeno introducido en el reactor es insuficiente, se favorece la presencia de CO por combustión incompleta.

- Completa: La materia prima en presencia de oxígeno tenderá a combustionar.



$$\Delta H_r^\circ = -393 \text{ kJ/mol (Exotérmica)}$$

- Incompleta: Como el oxígeno introducido en el reactor es insuficiente, se favorece la presencia de CO por combustión incompleta.

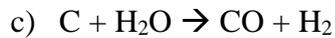
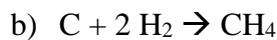


$$\Delta H_r^\circ = -110 \text{ kJ/mol (Exotérmica)}$$

Gasificación: El exceso de materia orgánica reacciona con los gases presentes (principalmente CO₂ y H₂O. Es importante mencionar, que la presencia de vapor de agua favorece la producción de H₂.



$$\Delta H_r^\circ = 167 \text{ kJ/mol (Endotérmica)}$$



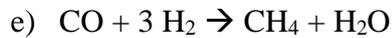
$$\Delta H_r^\circ = 125.4 \text{ kJ/mol (Endotérmica)}$$

Shift:



$$\Delta H_r^\circ = -42 \text{ kJ/mol (Exotérmica)}$$

Metanación: La formación de metano está favorecida especialmente por las altas presiones.



En la siguiente figura podemos observar un diagrama en el que aparecen los principios químicos de la gasificación, con las distintas reacciones más relevantes.

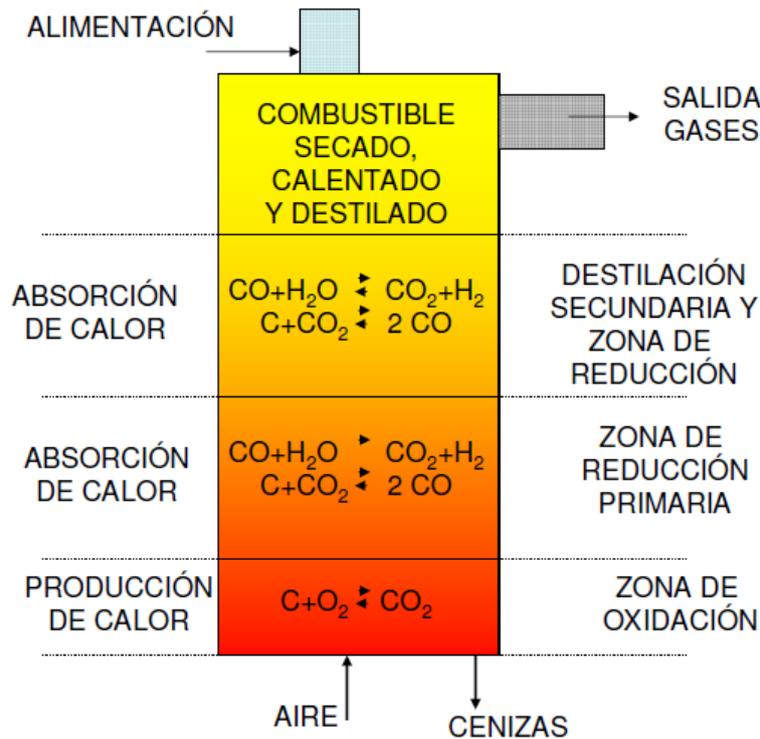


Figura 1.5.3.2: Principio químicos de la gasificación

A partir de esta tecnología se obtiene un gas de síntesis, es decir, un producto que puede ser empleado para producir combustibles, productos químicos o energía. El gas obtenido contiene principalmente:

- Monóxido de Carbono (CO).
- Dióxido de Carbono (CO₂).
- Hidrógeno (H₂).
- Metano (CH₄).
- Pequeñas cantidades de otros hidrocarburos más pesados.
- Agua (H₂O).
- Nitrógeno (N₂) → Cuando se usa aire como agente gasificante.
- Diversos contaminantes (pequeñas partículas carbonosas, cenizas, alquitranes y aceites).

El syngas puede ser valorizado energéticamente para la producción de calor, el cual será aprovechable en el secado del propio liginosulfonato o en la producción combinada de calor/electricidad.

Como tipos de agentes gasificadores utilizados en el proceso; destacan:

- ✓ Aire. El gas obtenido tendrá un contenido energético bajo debido a que está diluido con el N₂ del aire.
- ✓ Oxígeno. Tiene un contenido energético medio que no se encuentra diluido en N₂ como el caso anterior. Pero tiene el inconveniente de ser caro ya que la generación de O₂ es costosa.
- ✓ Aire/Oxígeno + Vapor de agua. Se obtiene un gas enriquecido en H₂ y CO; por lo que aumenta el contenido energético del gas.
- ✓ Aire / Oxígeno + Catalizadores. Aumentan el rendimiento de la conversión. Es importante mencionar, que se encuentran en fase de experimentación y tienen un tiempo de vida dentro del reactor demasiado corto.

En este proyecto se han ensayado procesos térmicos con los distintos comburentes:

- 100% Aire; simulando las condiciones de Combustión.
- 100% He; simulando las condiciones de Pirólisis.
- 80-20% N₂-Aire; simulando las condiciones de Gasificación.

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Los lignosulfonatos de la empresa LignoTech Ibérica S.A. se han utilizado en diversos trabajos dentro del grupo de investigación CADEF del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria, como en una revisión bibliográfica sobre de su obtención y aplicaciones; también se han utilizado como aditivos en la preparación de sólidos desulfurantes de base cálcica para conseguir un aumento de su poder de captación del gas ácido. Como antecedentes a este trabajo, también figura un estudio cinético simulando las condiciones de combustión, pirólisis y gasificación .

Algunos de esos trabajos son:

- * Luis Ángel Villanueva Jorrín. Origen, obtención y aplicaciones de ligninas técnicas y lignosulfonatos. Trabajo fin de Carrera. Universidad de Cantabria. 2013.
- * Renedo M.J; Fernández J. 2008. Influence of different lignosulphonates of the properties of desulfurant sorbents prepared by hydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and fly ash. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, (1331-1335).
- * Ana Pedraja Santiago. Estudio cinético de Combustión, Gasificación y Pirólisis del lignosulfonato de Calcio. Universidad de Cantabria 2014
- * Daniel Haya. Estudio del comportamiento térmico de un lignosulfonato mediante termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría de Masas. Universidad de Cantabria 2014.

En el presente trabajo, continuación del TFC donde se realizó el estudio cinético, se lleva a cabo el estudio térmico de los lignosulfonatos mediante TG-DSC-MS en distintas atmósferas, simulando combustión (100% Aire), gasificación (80%-20% N_2 -Aire) y pirolisis (100% Helio) con el objetivo de obtener:

- Los porcentajes e intervalos de pérdida de masa en las distintas atmósferas.
- Los intercambios de calor que se producen.
- La reproducibilidad experimental.
- La influencia de la velocidad de calentamiento en la pérdida de masa e intercambio de calor.

- Los principales compuestos volátiles obtenidos en cada atmósfera y el intervalo de temperaturas en que se obtienen.

DESARROLLO

3.1 Material

El lignosulfonato de Calcio utilizado para este proyecto, procede de la Planta LignoTech Ibérica S.A. situada en Ganzo identificada en la empresa como: Borresperse Ca. Los datos proporcionados por la empresa son los siguientes:

ID	Descripción	Contenido seco (%)	ph (sol.10%)	Ca(%)	Mg(%)	Na(%)	Ázucares (%)
ID130305	Lignosulfonato cálcico con alto contenido en azúcares	Min. 93	3.0±0.8	2.5	0.9	-	16.0

Nº Identificativo: CAS Nº 8061 52 7

- 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 (max.): 7,0

Punto de fusión: No aplicable

Punto inflamación: : No aplicable

Temperatura autoignición: : No aplicable

Riesgo de explosión en polvo: Clase ST 1

Presión de vapor: : No aplicable

Densidad aparente: 450kg/m³

Solubilidad en agua: 700g/l

Solubilidad en disolventes orgánicos: Insoluble en no polares

Coefficiente de distribución (N-octano/agua): No aplicable

3.2 Análisis del equipo experimental.

❖ Introducción.

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometido a un calentamiento a altas temperaturas.

Dicho análisis es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales sólidos, ya que permite determinar y relacionar entre sí la pérdida de peso (análisis termogravimétrico, ATG) con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos (análisis térmico diferencial, ATD y calorimetría diferencial de barrido, DSC) que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a una temperatura programada, es decir, mide la variación de masa de un compuesto en función de la temperatura.

Hay que tener en cuenta, que las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra. Sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Por lo tanto, estos cambios pueden ser medidos a través del análisis termogravimétrico, el cual registra el peso de la muestra en función del tiempo de calentamiento o de la temperatura.

El análisis termogravimétrico (TG, si se mide la masa, y DTG, si se determina su derivada diferencial con respecto al tiempo o a la temperatura) ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de sólidos, así como para el estudio de la descomposición térmica de carbones y otros materiales. La muestra se introduce en una termobalanza y bajo una atmósfera de composición conocida, se somete a un aumento de temperatura controlado (dinámico a una velocidad de calefacción establecida, o isoterma). La termobalanza registra la variación del peso de la muestra en función de la temperatura y/o del tiempo. La correcta interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información acerca de la composición del material, órdenes de reacción, número de procesos distintos que tienen lugar en la

descomposición y las correspondientes constantes cinéticas.(Análisis cinético no isotérmico).

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura, se realiza en una termobalanza de Platino, la cual es muy sensible (de hasta 5 decimales de gramo). La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 gramo se obtienen sensibilidades de 1 microgramo. Es importante mencionar que, la señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

El equipo utilizado consiste en un TG-DSC conectado en serie con un espectrómetro de masas.

❖ Descripción del equipo.

El equipo TG-DSC utilizado es un Setaram, cuyo rango de temperaturas abarca desde la temperatura ambiente hasta 1500°C. Sus características principales se muestran a continuación:

- Incluye la posibilidad de utilizar simultáneamente diferentes tipos de técnicas basadas en el análisis térmico.
- Velocidad de calentamiento entre 0 y 99.99 °C/min.
- Sensibilidad de 0.1 µg.
- Consta de un sistema de vacío primario.
- Posibilidad de elegir diferentes tipos de atmósferas durante el análisis: atmósferas inertes (N₂, Ar o He) y atmósferas reactivas (O₂ o Aire).
- Permite realizar medidas en un régimen dinámico de flujo de gases.

En la siguiente figura se puede observar una imagen del equipo utilizado para la obtención de los resultados:



Figura 3.2.1: Equipo termogravimétrico conectado en serie a un espectrómetro de masas

Como se puede observar en la figura anterior, el equipo termogravimétrico está conectado en serie a un espectrómetro de masas. Dicha técnica, es una técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos y para conocer la estructura y propiedades químicas de las moléculas.

A continuación, se muestra un zoom de la zona dónde se sitúa la muestra de lignosulfonato para proceder a su posterior análisis:

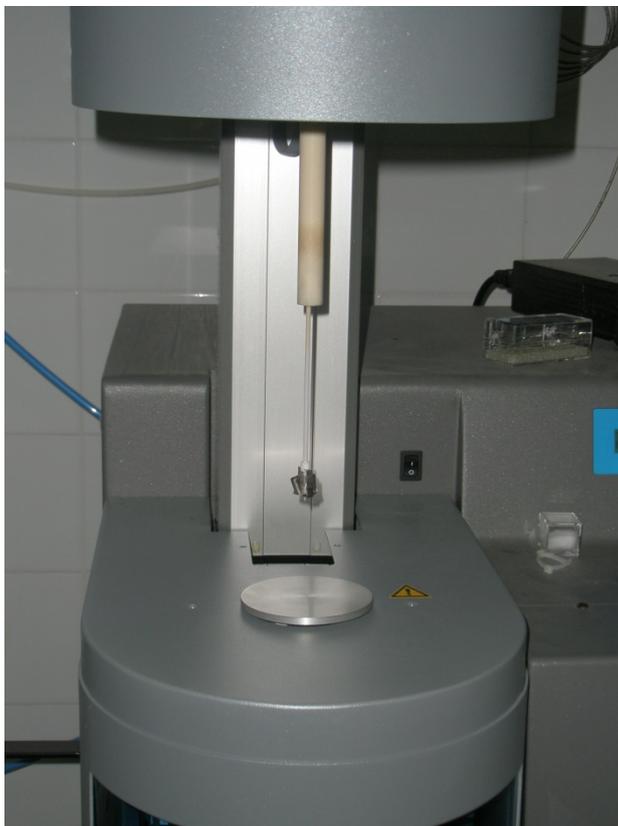


Figura 3.2.2: Balanza del equipo termogravimétrico

Es importante mencionar, que se usa una técnica termoanalítica, en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia, es medida como una función de la temperatura. Dicha técnica es conocida como Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia, para mantener ambas a la misma

temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra, depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. De tal forma que, determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles como las transiciones vítreas.

La diferencia clara con el análisis térmico diferencial (DTA) es que en esta técnica, la magnitud que se evalúa frente a la variación de masa no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia. Cuando muestra y referencia son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Ambas DSC y DTA proporcionan pues, información similar. No obstante, la DSC es más utilizada que la DTA.

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico versus temperatura o versus tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos, dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA$$

ΔH : la entalpía de transición

K: constante calorimétrica

A: área bajo la curva

La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

Como se ha dicho anteriormente, el material de referencia para las aplicaciones DSC es un porta muestras vacío.

Las señales de interés en las curvas DTA y DSC son aquellas que se desvían de la línea base, y ésta no siempre está bien establecida.

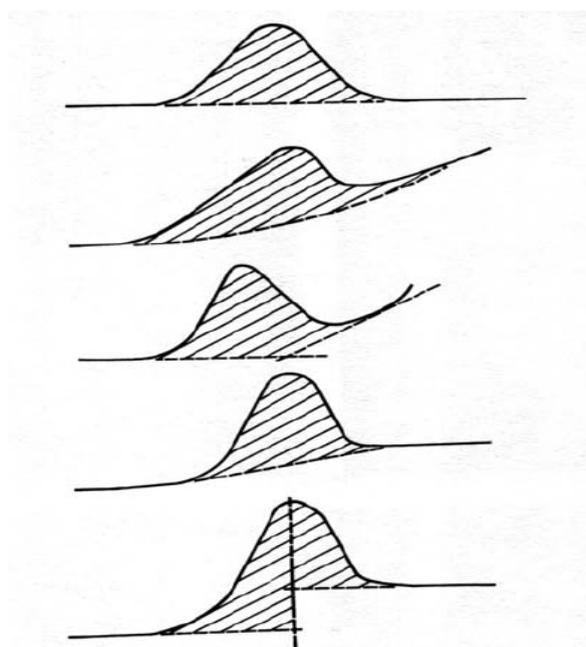


Figura 3.2.3: Procedimientos simples de extrapolación de la línea base

El área del pico endotérmico o exotérmico se determina mediante:

Planimetría

Digitalización e integración numérica

Integración mecánica o electrónica

Como aplicaciones destacadas del DSC cabe señalar:

- Se puede obtener información relacionada con las temperaturas y cambios de entalpía a los que ocurren los fenómenos térmicos.
- La forma del pico endotérmico de fusión se puede utilizar para estimar la pureza de la muestra.
- Se puede detectar las transiciones sólido-sólido y la medida de ΔH de las mismas.
- Aplicación al estudio de polímeros.
- Análisis de la composición del plástico reutilizado.
- Observación del comportamiento de los cristales líquidos.

En este proyecto, se ha aplicado la técnica para estudiar los cambios de entalpía con la temperatura con el objeto de determinar los calores de reacción durante el calentamiento de un lignosulfonato. Cuando dicho calentamiento se realiza con el 100% de aire, se podrá obtener el calor desprendido en la combustión del Lignosulfonato o poder calorífico.

Como se mencionó anteriormente, el equipo, conectado en serie con el TG, es un espectrómetro de masas con nombre técnico ThermoStar/Omnistar Prisma. Dicha técnica, está basada en la posibilidad de separar especies moleculares (y atómicas) según su masa.



Figura 3.2.4: Espectrómetro de Masas

El uso de un Espectrómetro de Masas (EM) conectado en serie con el analizador termogravimétrico (TG) y calorímetro diferencial de barrido (DSC), permite conocer la naturaleza y cantidad de productos volátiles que se desprenden de la calefacción y proporciona información acerca de posibles reacciones químicas que se producen durante la descomposición térmica. Es particularmente útil en el suministro de información química directa, para completar los datos físicos obtenidos de TG o DSC. Las ventajas respecto al uso únicamente del TG, son que una única descomposición se puede seguir en un contexto de procesos concurrentes y que la sensibilidad es mucho mayor que con el TG solo.

En la figura adjunta, se pueden ver las partes más características de este equipo:

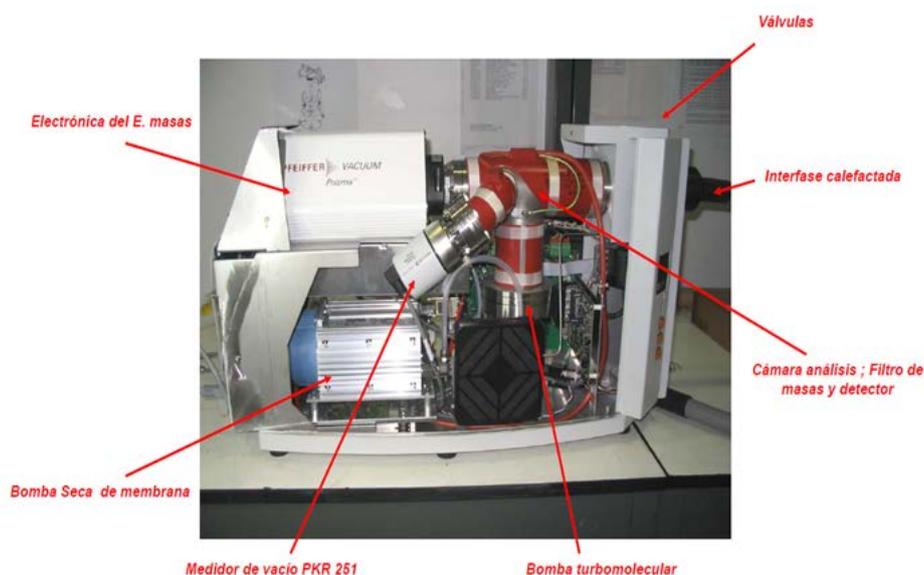


Figura 3.2.5: Partes diferenciadas del espectrómetro de masas

El proceso de espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

En la siguiente figura se puede ver un esquema del funcionamiento del espectrómetro de masas

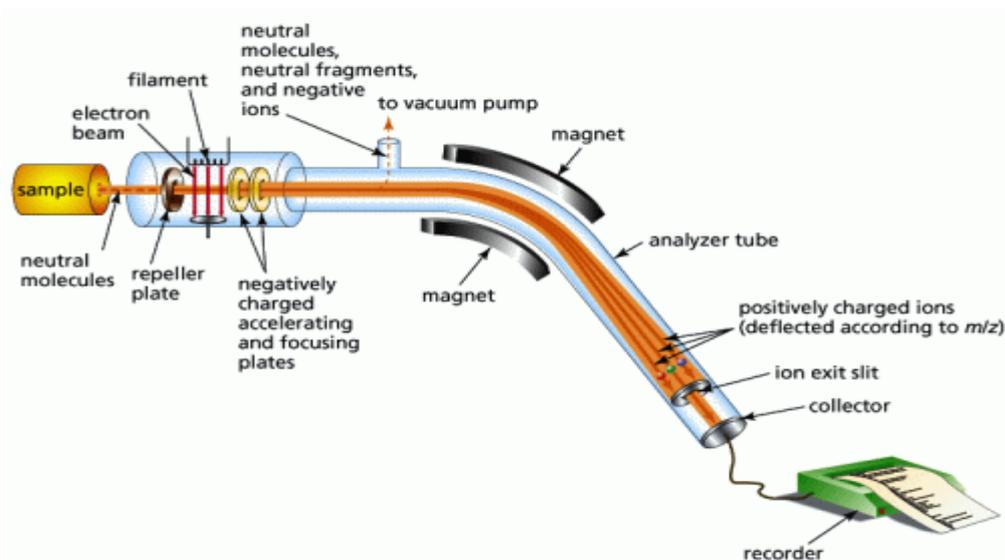


Figura 3.2.6: Funcionamiento de espectrómetro de masas

El espectrómetro de masas detecta los iones producidos por las diferentes sustancias formadas, en forma de gases emitidos del equipo de análisis térmico, mediante una interfase calefactada a 150°C. Dichos gases se han formado durante el calentamiento progresivo de las muestras a analizar, en el equipo TG-DSC Setaram anteriormente descrito. El detector utilizado es de tipo Faraday.

El equipo utilizado es de la casa comercial THERMOSTAR Modelo THERMOSTARTM GSD 301 T. El diseño es compacto y el analizador de masas es cuadrupolar. Es uno de los tipos de analizadores más utilizados en esta técnica dado su robustez y menor precio que los de tipo magnético.

Además, dichos analizadores ofrecen la ventaja de emplear tiempos de barrido pequeños (<100ms), lo cual es útil para realizar barridos de picos cromatográficos en tiempo real. La detección es desde 1 uma hasta 200 uma y el límite de detección es de 1 ppm.

Dicho equipo está conectado en serie a uno de análisis térmico, tal y como se ha dicho anteriormente. Lo que detecta son los gases emitidos en el calentamiento progresivo de una muestra. Para ello, existe una interfase calefactada a 150°C que une el equipo TG con el de MS.

En la siguiente figura, se puede ver un esquema de la conexión que existe entre el TG y el espectrómetro de masas:

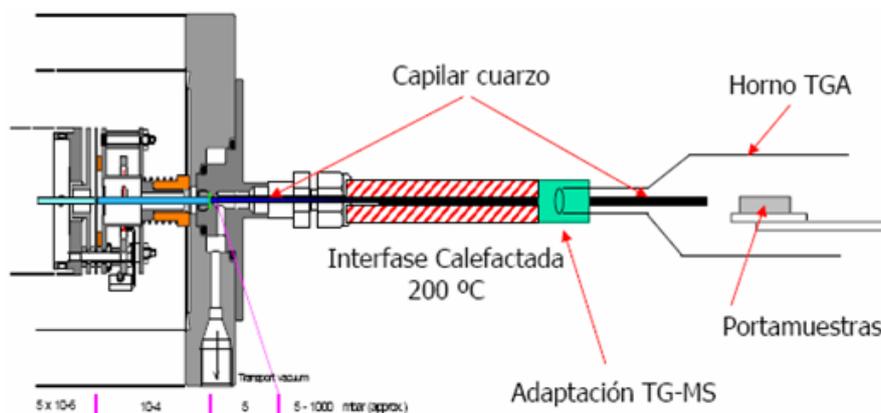


Figura 3.2.7: Conexión TG-EM

Para proceder a la puesta en marcha del equipo, localizo en primer lugar el interruptor de encendido I/O en la parte trasera del mismo. Se pone en posición I. El indicador POWER se activa.

A continuación hay que poner en marcha las bombas de vacío con el botón PUMP situado en el frontal del equipo. Después de aproximadamente 3 minutos, la bomba turbo molecular ha alcanzado el máximo régimen de giro y el indicador READY deja de parpadear.

A partir de aquí el equipo ya está disponible para medir. Para conectarlo a la termobalanza, se debe activar el botón HEATER localizado en el frontal para así evitar zonas frías donde se puedan condensar los gases y obturarnos el capilar.

Hay que tener cuidado de no mover el equipo mientras esté en funcionamiento, para evitar que se dañe la bomba; así como proceder a medir la presión total antes de empezar a medir con el equipo, para comprobar así que el capilar no está obturado. La presión normal de trabajo varía entre $2 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

3.3 Obtención de las curvas de TG para el análisis.

Las curvas fueron obtenidas, tal y como se mencionó anteriormente; mediante el analizador térmico TG-DSC. Los experimentos se realizaron en las siguientes condiciones:

-Masa de Lignosulfonato: 10 mg (error admisible de $\pm 5\%$).

- Atmósferas:

- 100% Aire; simulando condiciones de Combustión.
- 100% He; simulando condiciones de Pirólisis.
- 80-20% N₂-Aire; simulando condiciones de Gasificación.

- Flujo de gases: 50 ml/min.

- Velocidad de calentamiento: 10, 50, 80 y 100°C/min. (Combustión a 10°C/min).

- Temperatura inicial: 30°C.

- Temperatura final: 900°C.

3.4 Condiciones de operación

Como ya se ha visto en el apartado técnicas de valorización energética, dicha valorización se puede llevar a cabo produciendo la pirólisis, gasificación o combustión del lignosulfonato; en este apartado, se indican algunas variaciones en el procedimiento que pueden modificar los productos que se generan en cada caso.

En la pirólisis se generan una serie de subproductos sólidos, líquidos y gaseosos. Generalmente, la pirólisis de lignosulfonatos da lugar a una fracción gaseosa tanto mayor cuanto mayor es la temperatura final [García, 1992], y con unos rendimientos que oscilan entre el 40 y el 50% [Caballero, 1997].

A temperaturas en torno a 400°C y con velocidades de calentamiento lentas se producen gases con un alto contenido en hidrocarburos ligeros y, por lo tanto, con un elevado poder calorífico si se utilizan como combustibles. El residuo carbonoso presenta un desarrollo textural moderado; son fundamentalmente sólidos macroporosos, con cierta mesoporosidad y una microporosidad reducida. Aunque en un principio se barajó la posibilidad de su valorización como adsorbente, las características texturales, así como

el escaso desarrollo obtenido mediante activación física con CO₂ desaconsejan su uso para tal fin.

El efecto de la velocidad de calentamiento es más acentuado a bajas temperaturas, en las que un aumento de la velocidad de calentamiento da lugar a una pirólisis más eficiente, entendiendo por eficiente el hecho de obtener una mayor producción de líquidos y gases y una disminución del residuo sólido; ya que considerando, que la alternativa de evacuación de fangos más utilizada tanto en nuestro país como en la UE es el vertedero, la reducción del volumen final de producto sólido con respecto al de la muestra original es un factor importante a tener en cuenta a la hora de estudiar la viabilidad del proceso. Esta reducción del volumen puede calcularse a partir del rendimiento en fracción sólida y la densidad aparente.

Llegando a la conclusión tras la consulta de diferentes fuentes bibliográficas, que la reducción de volumen aumenta con la temperatura de pirólisis y con la velocidad de calentamiento.

Debido a la heterogeneidad del material de partida, resulta difícil determinar todas las reacciones de craqueo, reformado, descomposición, etc...que tienen lugar en el proceso. A 250°C con las condiciones de pirólisis, ya se observa la aparición de O₂, N₂, CO y CO₂, mientras que los hidrocarburos y el hidrógeno lo hacen a temperaturas superiores; se puede ver esta parte con más detenimiento en el estudio de los componentes volátiles.

Por otra parte, los productos gaseosos de la gasificación y la pirólisis más frecuentes son los mismos; los más abundantes son: CO, CO₂, CH₄, H₂...

Para el caso de la gasificación:

- si predomina la oxidación:

CO, CO₂, CO+H₂O→CO₂+ H₂... balance exotérmico

- si predomina la formación de:

C+H₂O→CO+H₂, o C+CO₂ → 2CO balance endotérmico.

Las temperaturas en las que predomina cada proceso son las siguientes:

Gasificación (850-950°C)

Pirólisis (300-1000°C)

Combustión (1400°C)

En el caso de la combustión, se reduce mucho la masa; pero hay que tratar los gases ácidos NO_x, SO₂, dioxinas... así como los metales pesados del residuo, que son fácilmente lixiviables. En nuestro caso, como solo hemos llegado a 800°C, puede que no se haya producido la combustión completa. En la pirólisis se estabiliza el contenido orgánico y las materias primas son más estables; aunque es un estudio que está en desarrollo.

En este trabajo, se ha utilizado una muestra de los lignosulfonatos procedentes de la planta Lignotech Ibérica de Ganzo (Cantabria). Dichos lignosulfonatos han sido estudiados por Termogravimetría-Calorimetría Diferencial de Barrido- Espectrometría de Masas (TG-DSC-MS) en diferentes condiciones experimentales; es decir, el lignosulfonato fue sometido a diferentes atmósferas para simular:

Combustión: 100% aire (50 ml/min aire)

Pirólisis: 100% He (50 ml/min He)

Gasificación: 80-20% N₂-aire (40 ml/min N₂ +10 ml/min aire)

Para combustión completa en calderas industriales, se requiere un 50% en exceso de aire respecto al estequiométrico; por ello, las condiciones que más se aproximan a la combustión completa son cuando se emplea aire.

Las muestras, aproximadamente de 10 mg, se han calentado en crisoles de platino a un flujo total razón de 50 ml min⁻¹ hasta una temperatura final de 900°C. Las velocidades

de calentamiento estudiadas fueron de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $80^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$. En cuanto a la temperatura, se eligió una temperatura final de 900°C ya que es lo suficientemente alta como para conseguir un material prácticamente exento de volátiles, permitiendo un buen control de la operación y la realización del proceso en un tiempo razonable; además, es lo suficientemente baja como para que no se produzcan efectos perjudiciales que afecten al desarrollo de la porosidad. La temperatura de 450°C representa un valor cercano al mínimo requerido para llevar a cabo la pirólisis. Todas las mediciones realizadas han sido corregidas con el blanco correspondiente; el cual es un portamuestras vacío sometido a las mismas condiciones de temperatura, flujo y velocidad de calentamiento que nuestros experimentos, para conseguir así una eliminación del ruido de fondo o de posibles interferencias.

RESULTADOS

4.1 REPRODUCIBILIDAD

A continuación se muestran los resultados obtenidos en termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) en las distintas atmósferas ensayadas que son las siguientes:

- 100% Aire (simulando combustión)
- 100% He (simulando pirólisis)
- 80/20 N₂-Aire (simulando gasificación)

Se ha repetido cada experimento, dada la heterogeneidad de la muestra, para comprobar el margen de variación de los datos obtenidos y si estos seguían un comportamiento similar.

Los ensayos de TG se han expresado en porcentaje de pérdida de masa ya que entre una muestra y otra puede haber una mínima diferencia de masa. El DSC se ha expresado en W/g.

4.1.1 100% Aire

- Comparación de TG en la muestra ensayada

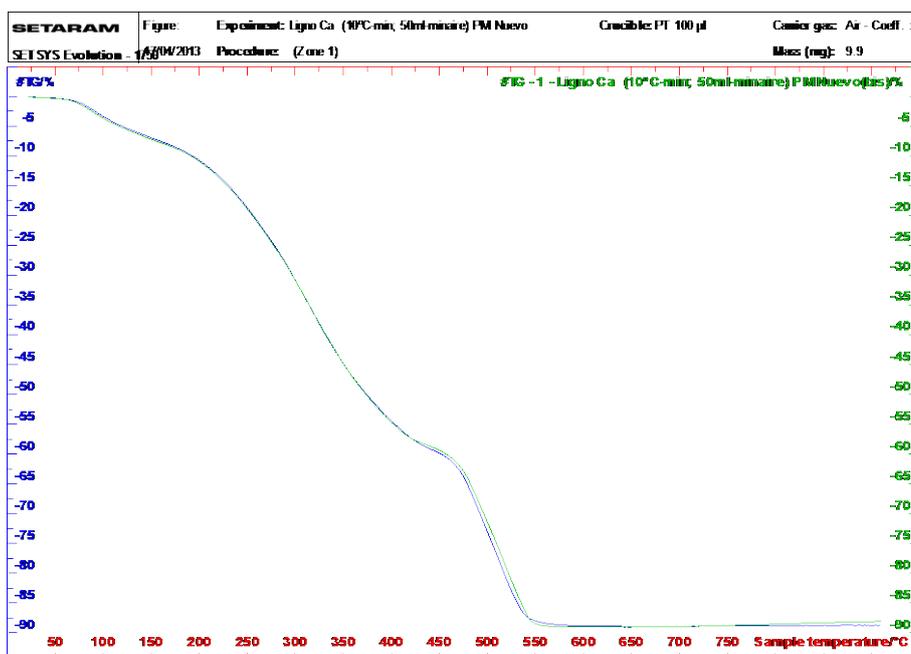


Figura 4.1.1.1 Reproducibilidad TG 100% Aire

Se observa similar perfil, apenas se observan diferencias, ya que ambos experimentos quedan casi solapados. El porcentaje final de pérdida de peso difiere entre ambas un 0.65%.

- Comparación de los datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

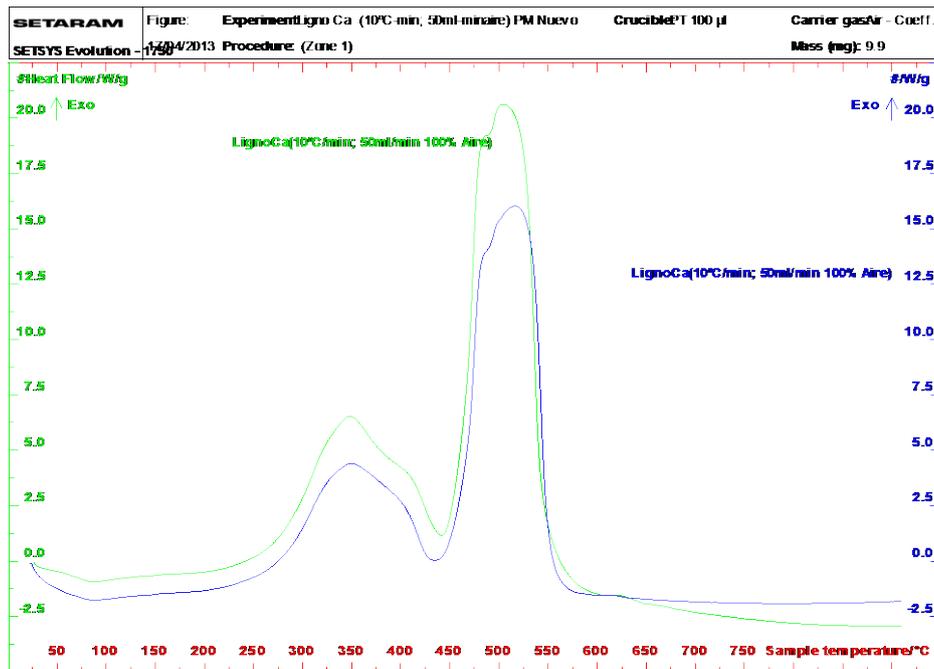


Figura 4.1.1.2 Reproducibilidad DSC 100% Aire

Se puede observar que la línea de base muy similar.

4.1.2 80-20% N₂-Aire

- Comparación de TG y DSC a las distintas velocidades de calentamiento ensayadas.
 - 10°C/min

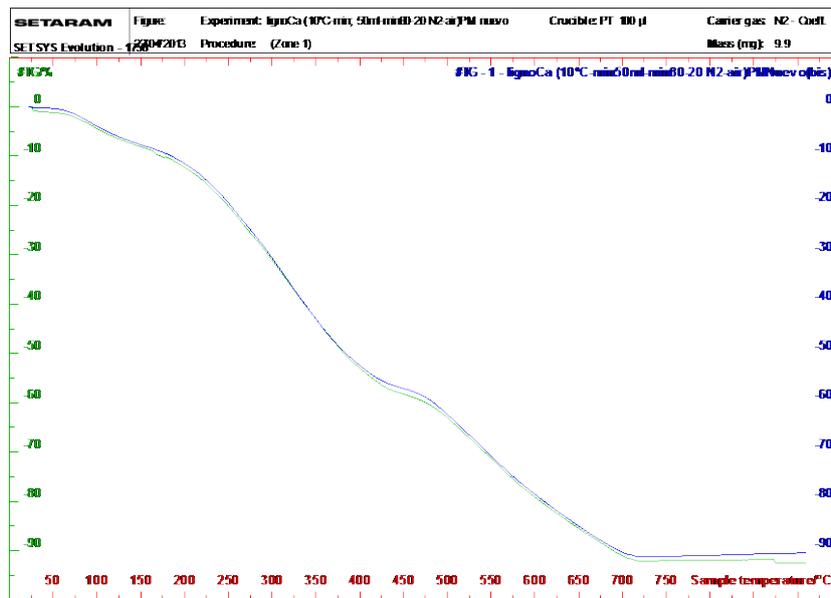


Figura 4.1.2.1 Reproducibilidad: TG 80/20 N₂-Aire

Como puede observarse, apenas hay variaciones en los porcentajes encontrados. No hay apenas diferencia de humedad inicial en la muestra. La diferencia total es de 1.15%

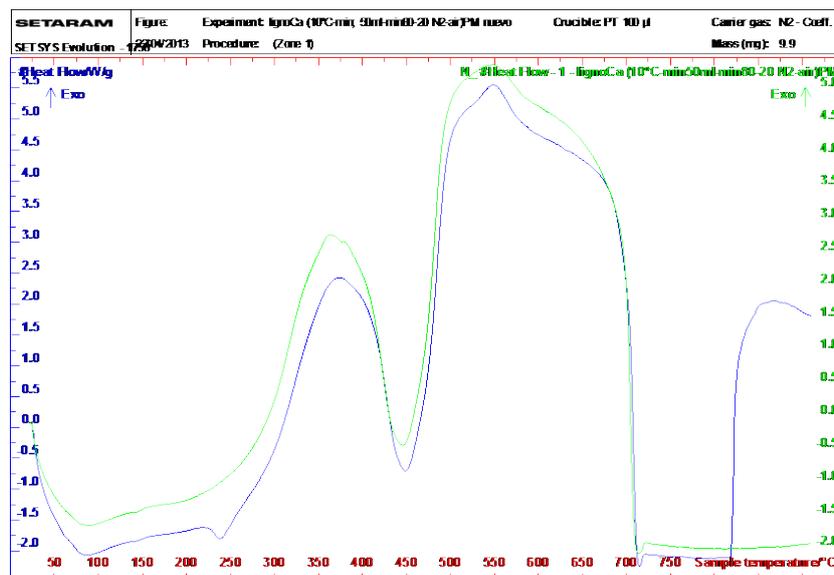


Figura 4.1.2.2 Reproducibilidad: DSC 80/20 N₂-Aire, 10°C/min

- 50°C/min

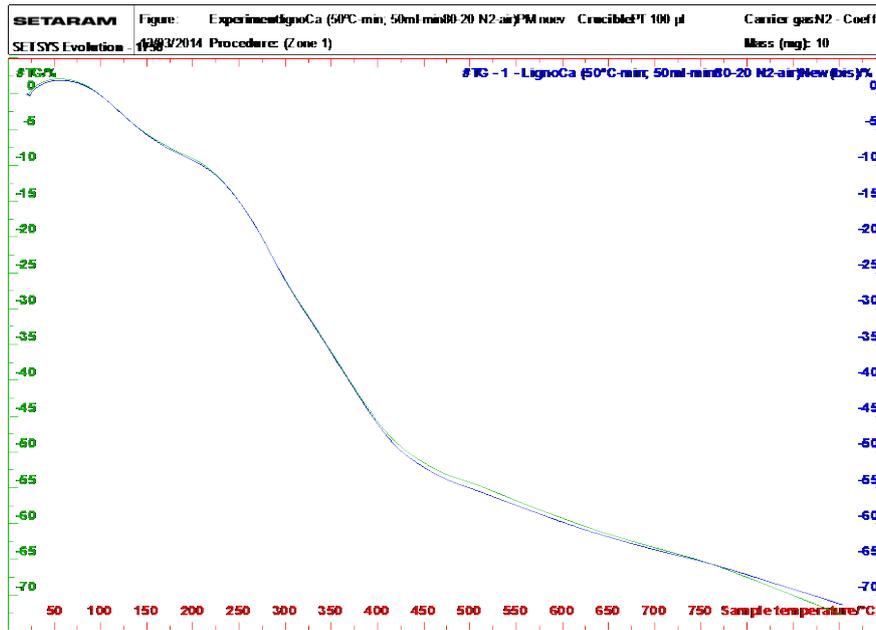


Figura 4.1.2.3 Reproducibilidad: TG 80/20 N₂-Aire

El porcentaje de pérdida de masa a 900°C es de 0,63

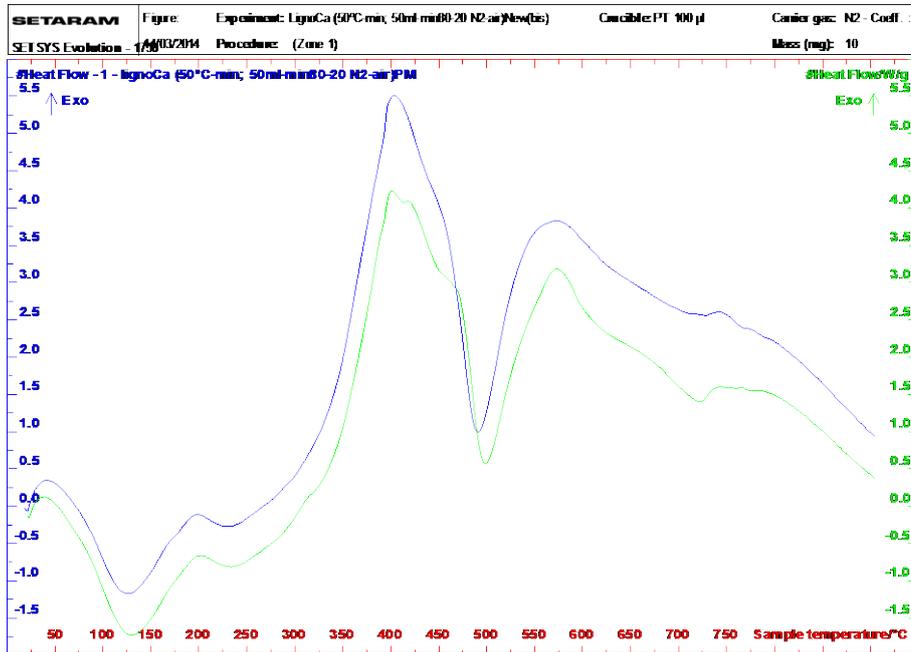


Figura 4.1.2.4 Reproducibilidad: DSC 80/20 N₂-Aire, 50°C/min

En esta figura es más visible la diferencia de la línea de base en una de las muestras pero el perfil aún así es similar.

- 80°C/min

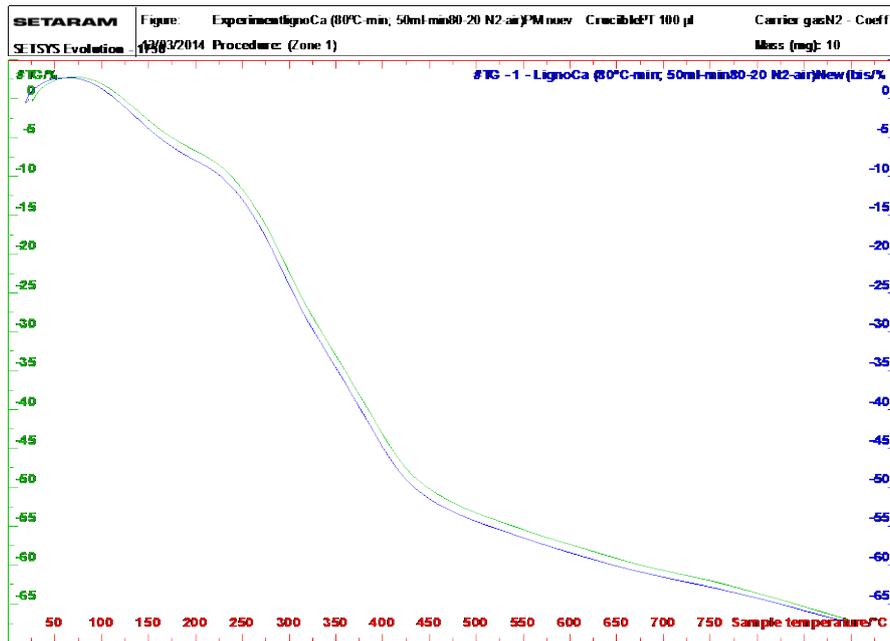


Figura 4.1.2.5 Reproducibilidad: TG 80/20 N₂-Aire 80°C/min

Como se puede apreciar la reproducibilidad es bastante buena sin apenas variación en la pérdida de masa entre ambas muestras. Diferencia del 0.37%.

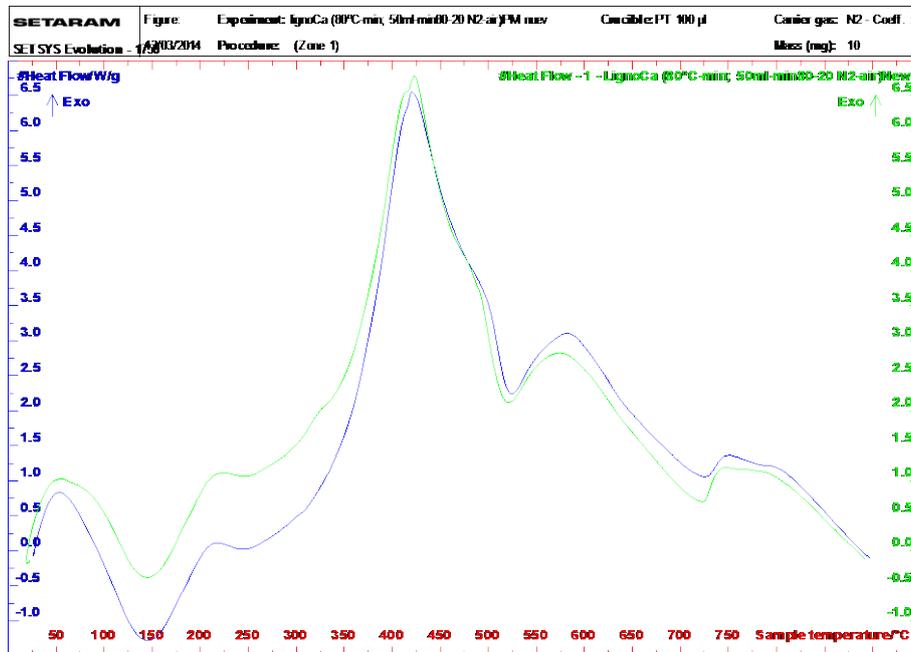


Figura 4.1.2.6 Reproducibilidad: DSC 80/20% N₂-Aire 80°C/min

- 100°C/min

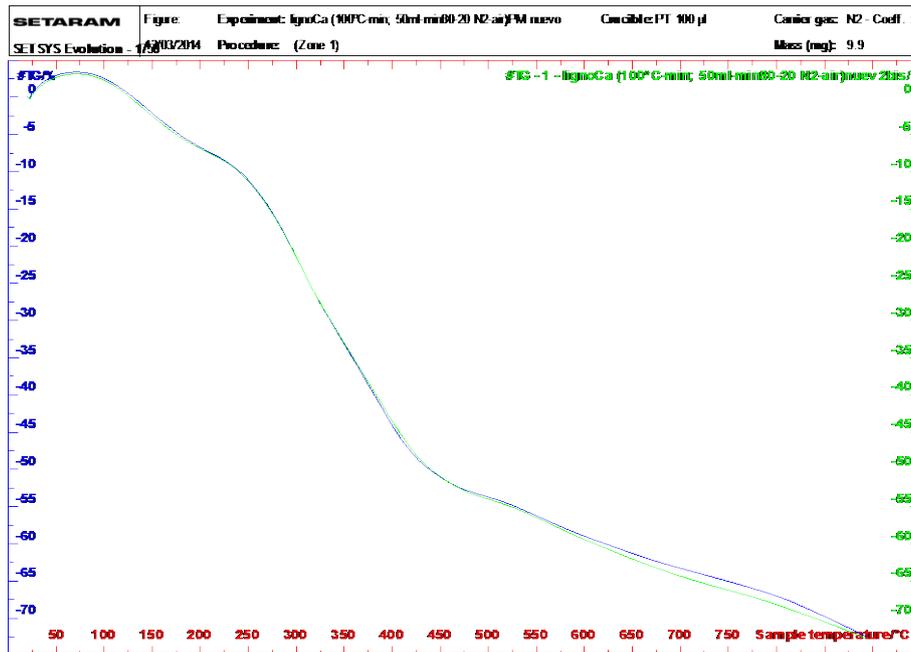


Figura 4.1.2.7 Reproducibilidad: TG 80/20 N₂-Aire 100°C/min

Parece que a temperaturas superiores a 400°C comienza a aparecer mayor diferencia de pérdida de peso entre ambos experimentos, siendo a 900°C la diferencia del 2,5%.

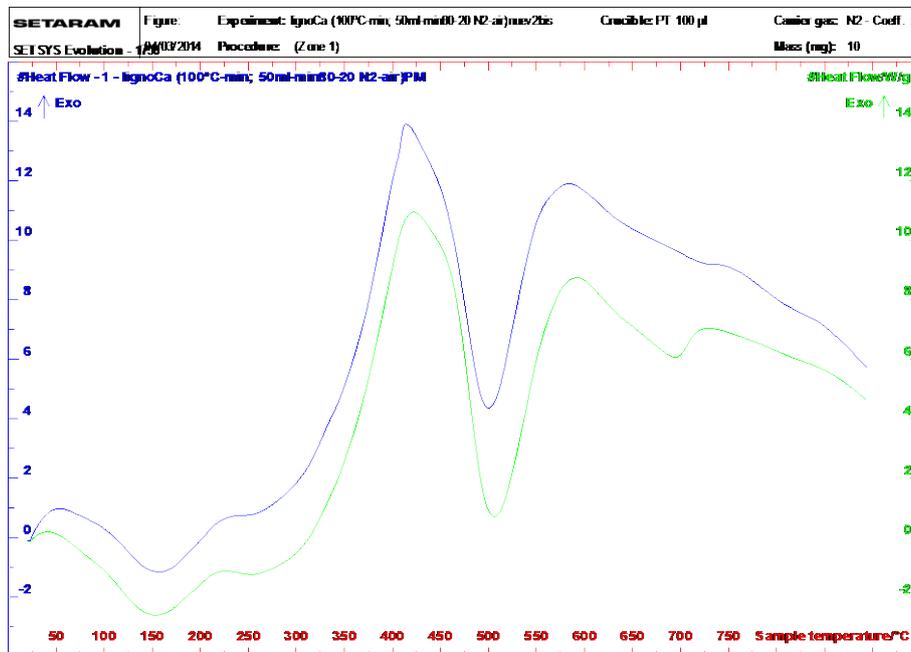


Figura 4.1.2.8 Reproducibilidad: DSC 80/20 N₂-Aire 100°C/min

4.1.3 100% Helio

- Comparación de TG y DSC a las distintas velocidades de calentamiento ensayadas.
- 10°C/min

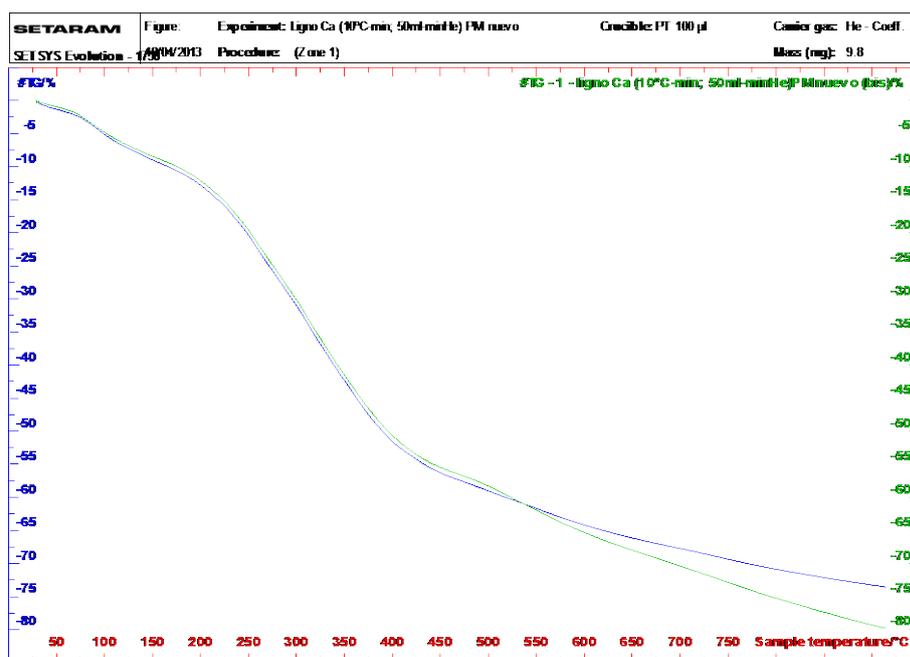


Figura 4.1.3.1 Reproducibilidad: TG 100% He, 10°C/min

Como puede verse, el perfil de pérdida de masa es muy similar, se observa una importante diferencia en el último tramo (a partir de 550°C) entre una muestra y otra. Las diferencias de peso final observadas son del 6.02%.

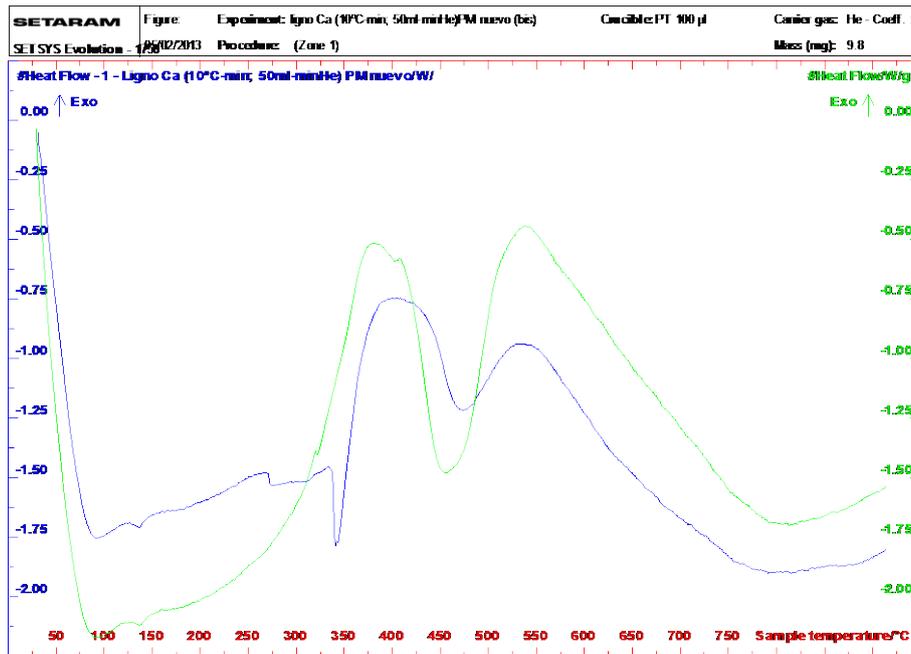


Figura 4.1.3.2 Reproducibilidad DSC 100% Helio

- 50°C/min

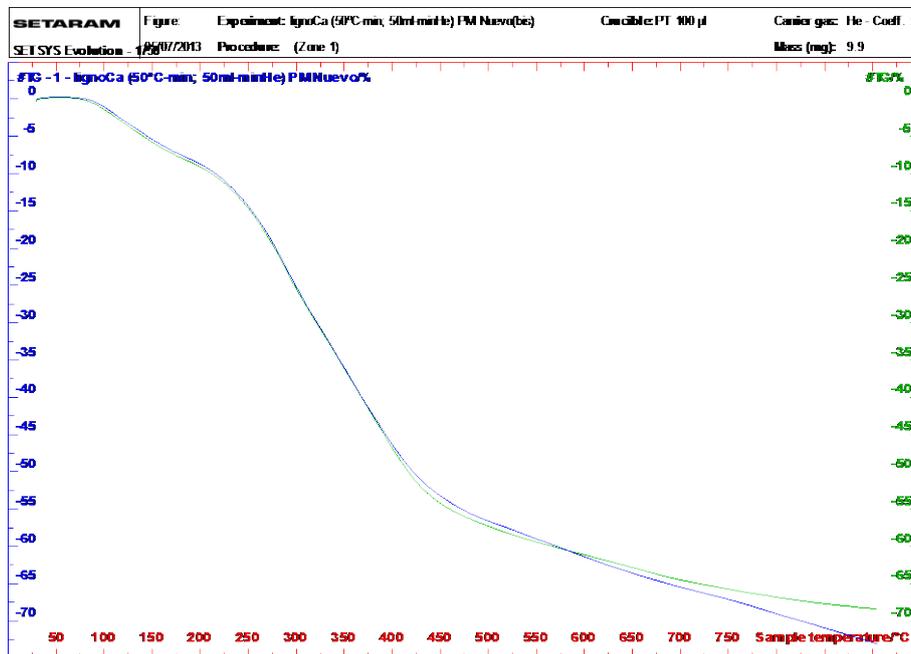


Figura 4.1.3.3 Reproducibilidad: TG 100% He, 50°C/min

Como se puede apreciar la reproducibilidad es bastante buena sin apenas variación en la pérdida de masa entre ambas muestras, salvo en el último tramo. Las diferencias de peso final observadas son del 4.54%.

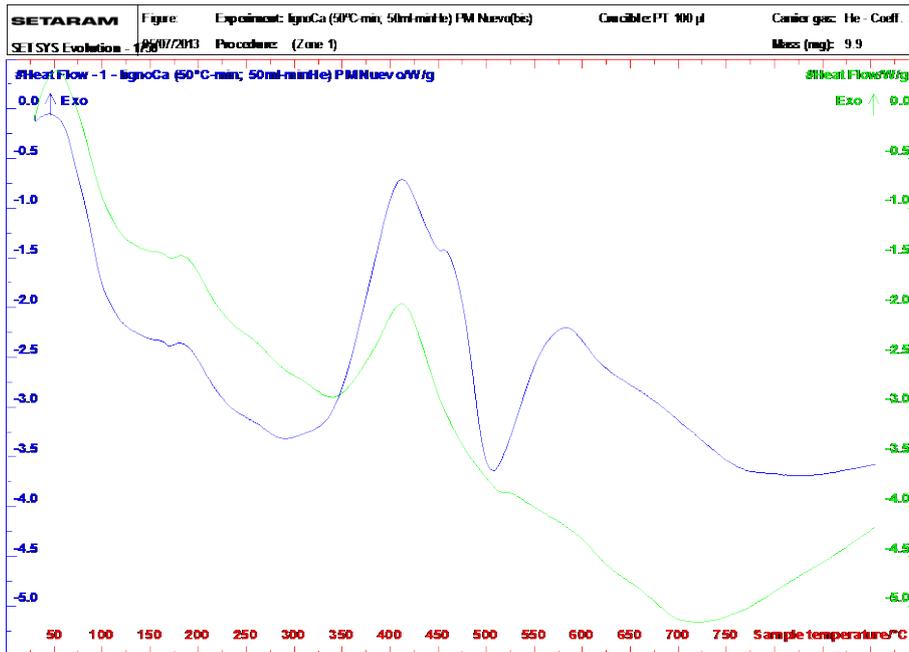


Figura 4.1.3.4 Reproducibilidad: DSC 100% He, 50°C/min

- 80°C/min

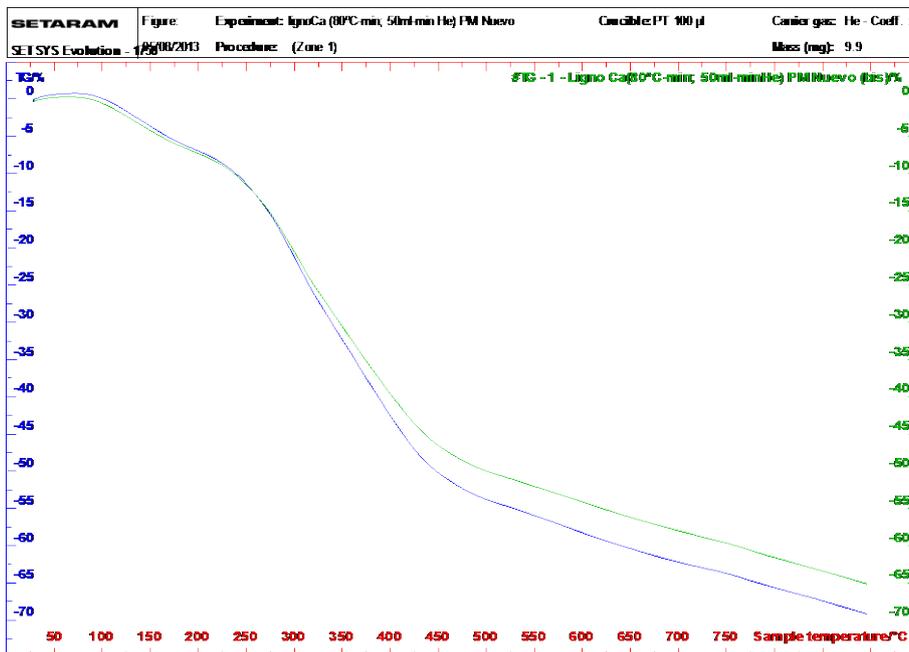


Figura 4.1.3.5 Reproducibilidad: TG 100% He, 80°C/min

Se observa un perfil similar con una pequeña desviación entre ambas muestras en el primer tramo, correspondiente a la pérdida de humedad. La diferencia es del 0.38%.

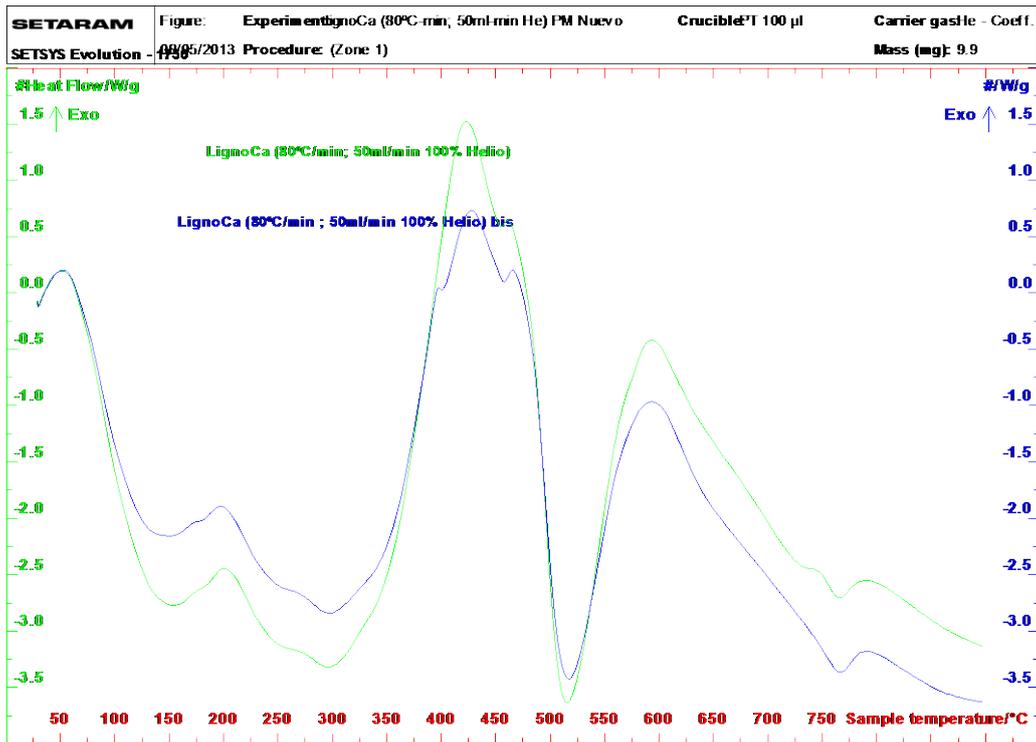


Figura 4.1.3.6 Reproducibilidad: DSC 100% He, 80°C/min

- 100°C/min

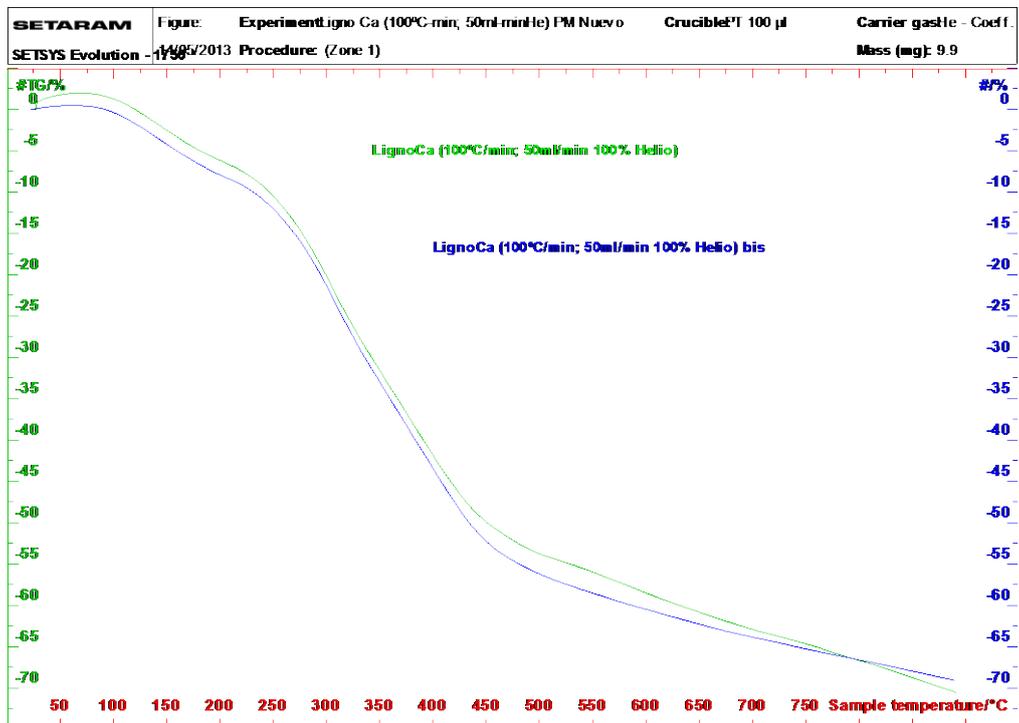


Figura 4.8.3.7 Reproducibilidad: DSC 100% He, 100°C/min

En este perfil se observa alguna diferencia mas que en casos anteriores. La diferencia global es 1.06%.

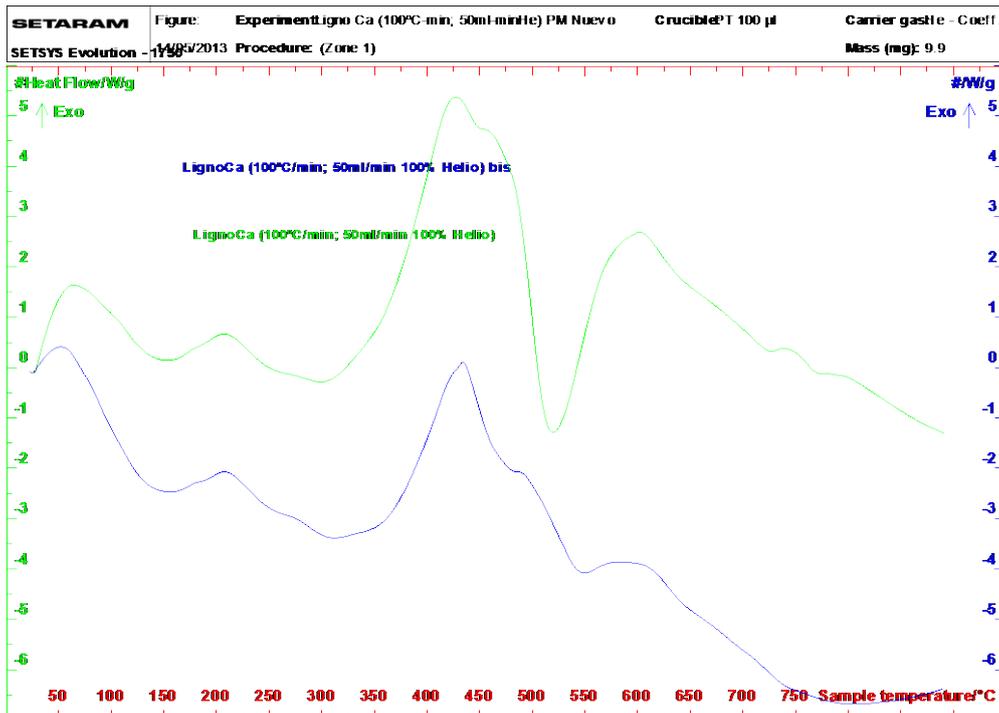


Figura 4.8.3.8 Reproducibilidad: TG 100% He, 100°C/min

Se observa que al aumentar la velocidad de calentamiento el porcentaje de variación aumenta sobre todo en el último tramo, con lo que la reproducibilidad disminuye.

En cuanto a la reproducibilidad de la DSC, en pirólisis es peor porque la escala corresponde a variaciones muy pequeñas comparado con la escala que se usa en la combustión o gasificación. En general es buena.

4.2 PERFILES DE PÉRDIDA DE MASA

Se han realizado ensayos termogravimétricos simulando condiciones de combustión, pirolisis y gasificación para conseguir información acerca del posible aprovechamiento térmico del lignosulfonato. En las gráficas siguientes se analiza el comportamiento del lignosulfonato en distintas atmósferas.

Con este experimento, principalmente, se pueden comprobar pérdidas de masa y los intercambios de calor producidos. Se midió mientras la temperatura aumentaba $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde aproximadamente temperatura ambiente hasta los 900°C .

Para una mejor evaluación de los resultados se ha obtenido una tabla para cada atmósfera dividiendo el eje de ordenadas en diferentes intervalos de temperatura, de acuerdo con los datos del DTG, pudiendo ver más claramente la diferencia en la evolución de la pérdida de masa al variar el gas.

4.2 100% Aire

- 10°C/min

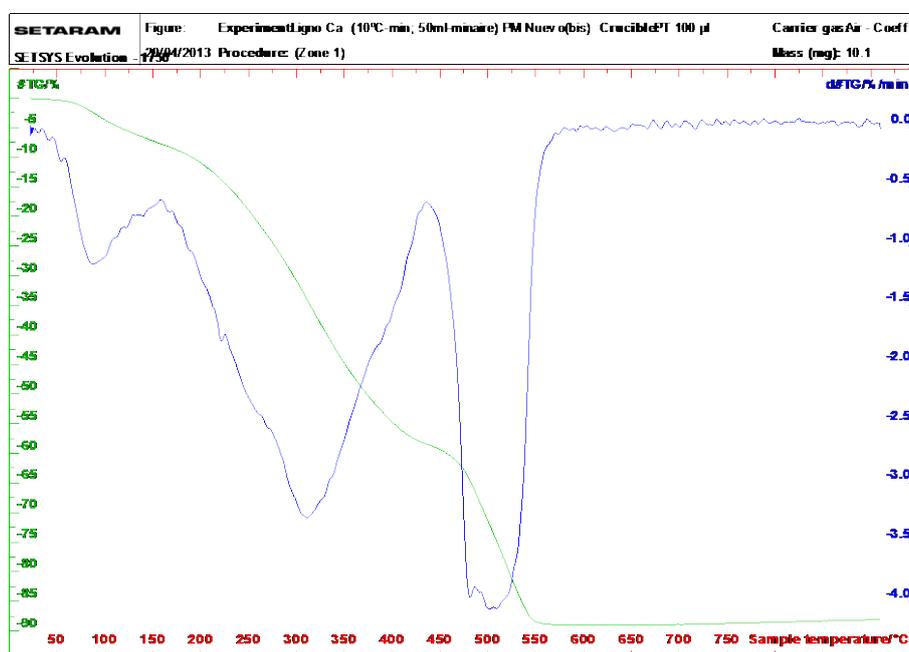


Figura 4.2.1 Pérdida de masa y DTG, 100% Aire (10°C/min)

Tabla 4.2.1 Porcentaje de pérdida de masa 100% Aire (10°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	10.7%	10,9%	10,8%
200-450	10.69% a 59,83% = 49.1%	48,4%	48,8%
450-900	59.83% a 88.73% = 29%	28,7%	28,8%
Total	88.7%	88,1%	88,4%

Para el caso de combustión, se puede observar un primer tramo que corresponde a la pérdida de humedad. En el segundo tramo se obtiene una pérdida de masa de un 48.8% al llegar a los 450°C. Se trata de una pérdida compleja, como indica la amplia banda obtenida en el DTG. Las pérdidas en esta zona se asocian a reacciones de combustión de compuestos orgánicos más fácilmente oxidables, como los azúcares que acompañan al lignosulfonato de calcio, con una elevada pérdida de masa.

La materia orgánica que se oxida entre 450°C y 900°C, se asocia a materia orgánica más refractaria y supone un 28.8% (los componentes del lignosulfonato).

Obteniendo entre los 20 y 900°C, una pérdida de masa de aproximadamente de un 88%. Como es de esperar toda la materia descompone a temperaturas inferiores a 450°.

El residuo que no descompone hasta los 900°C corresponderá a la parte mineral de la muestra (el lignosulfonato de calcio contiene Ca y algo de Mg). Quedará por tanto un residuo en forma de CaSO₄ o MgSO₄ por su reacción con el SO₂.

4.3 80%- 20% N₂ - Aire

- 10°C/min

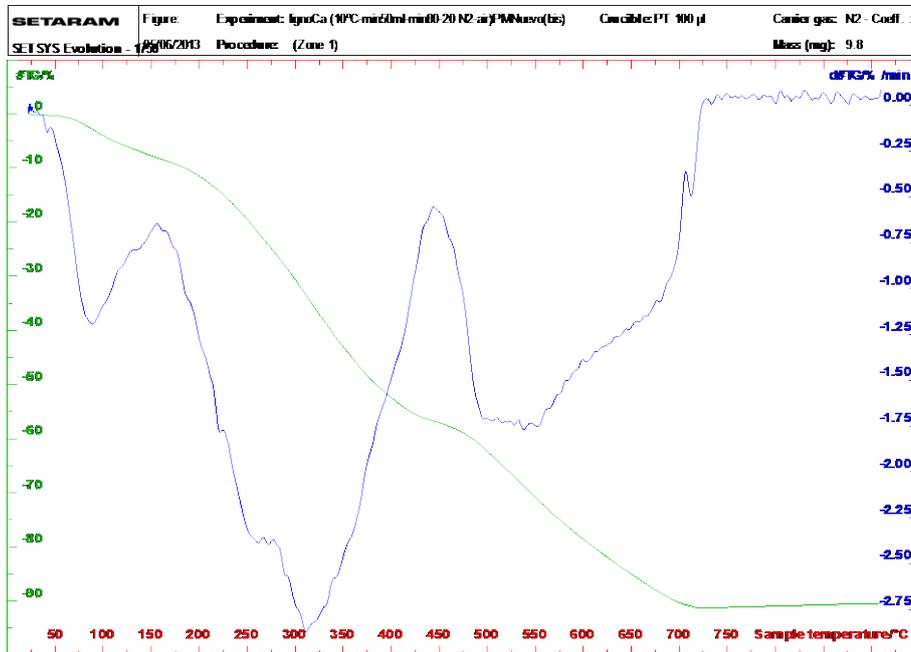


Figura 4.3.1 Pérdida de masa y DTG, 80% N₂- 20% Aire (10°C/min)

Tabla 4.3.1 Porcentaje de pérdida de masa 80% N₂- 20% Aire (10°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	7,5%	8,5%	8.1%
200-450	7,52% a 51,35% = 43,8%	44,2%	44.1%
450-900	51,35% a 83,33% = 31,9 %	31,7%	31,8%
Total	83,3%	84,5%	83,9%

Las condiciones de gasificación (atmósfera más pobre en oxígeno) producen unas pérdidas de masa de los compuestos más refractarios (los que descomponen a temperaturas superiores a los 450°C) a más altas temperaturas (hasta aproximadamente 700°C) mientras que en la atmósfera de oxígeno se producen las pérdidas a 550°C.

En el estudio termogravimétrico se lleva a cabo a diferentes velocidades de calentamiento con objeto de conocer la influencia de esta variable, importante en el proceso industrial.

- 50°C/min

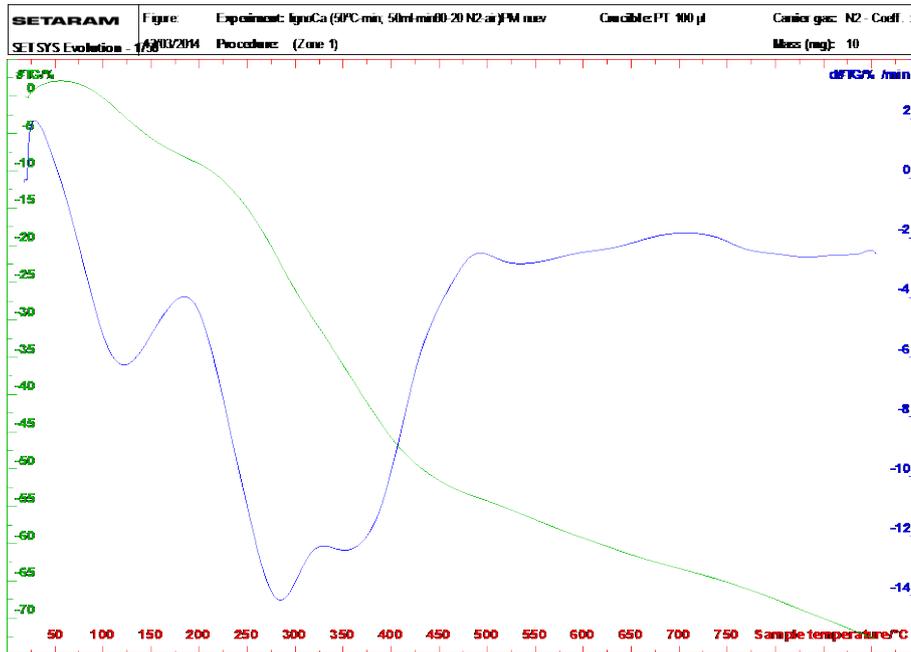


Figura 4.3.2 Pérdida de masa y DTG, 80% N₂- 20% Aire (50°C/min)

Tabla 4.3.2 Porcentaje de pérdida de masa 80% N₂- 20% Aire (50°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	9,1%	9,8%	9,4%
200-450	9,04% a 51,52% = 42,5%	43,3%	42,9%
450-900	51,52% a 72,55% = 21,2%	21,9%	21,5%
Total	72,5%	75,1%	73,8%

- 80°C/min

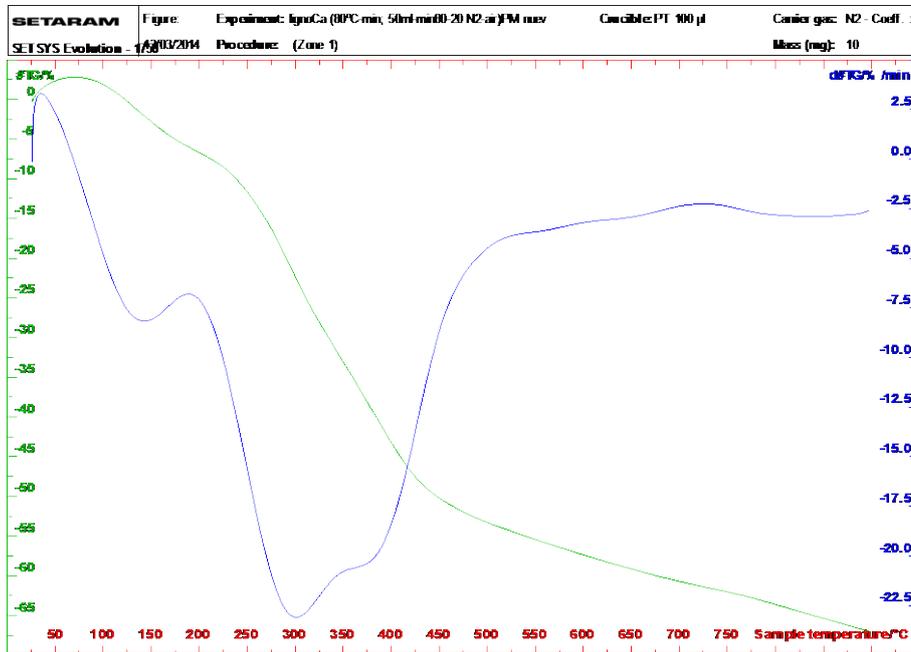


Figura 4.3.3 Pérdida de masa y DTG, 80% N₂- 20% Aire (80°C/min)

Tabla 4.3.3 Porcentaje de pérdida de masa 80% N₂- 20% Aire (80°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	6,7%	7,9%	7,3%
200-450	6,71% a 50,21% = 43,5%	43,5%	43,5%
450-900	50,21% a 67,48% = 21,2%	16,4%	18,8%
Total	67,4%	67,8%	67,7%

- 100°C/min

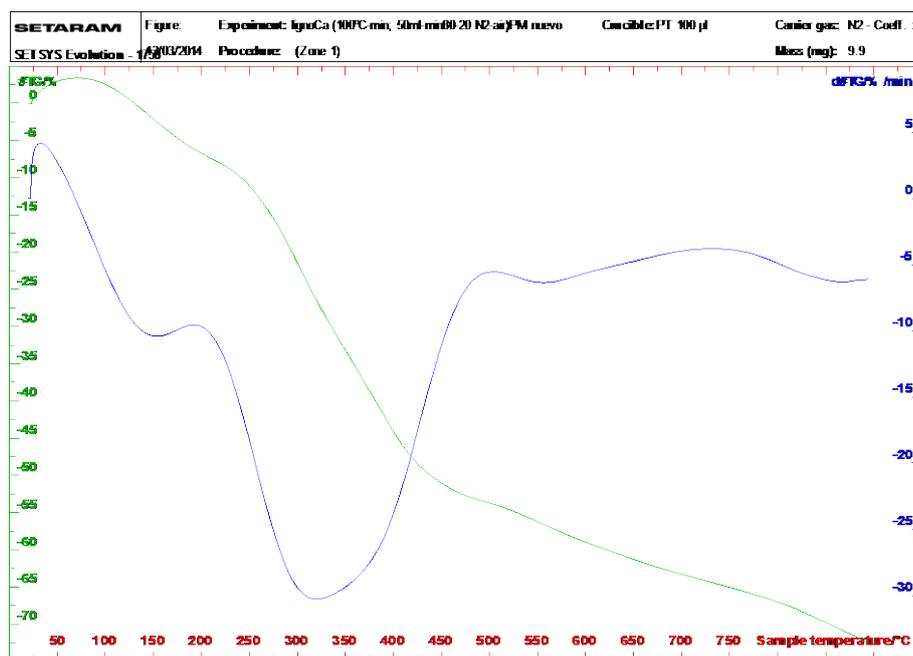


Figura 4.3.4 Pérdida de masa y DTG, 80% N₂- 20% Aire (100°C/min)

Tabla 4.3.4 Porcentaje de pérdida de masa 80% N₂- 20% Aire (100°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	6,7%	6,8%	6,7%
200-450	6,72% a 50,03% = 43,3%	45,1%	44,2%
450-900	50,03% a 73,21% = 23,2%	21,9%	22,5%
Total	73,2%	73,8%	73,5%

4.4 Comparación de pérdida de masa en la atmósfera de 80-20% N₂-Aire

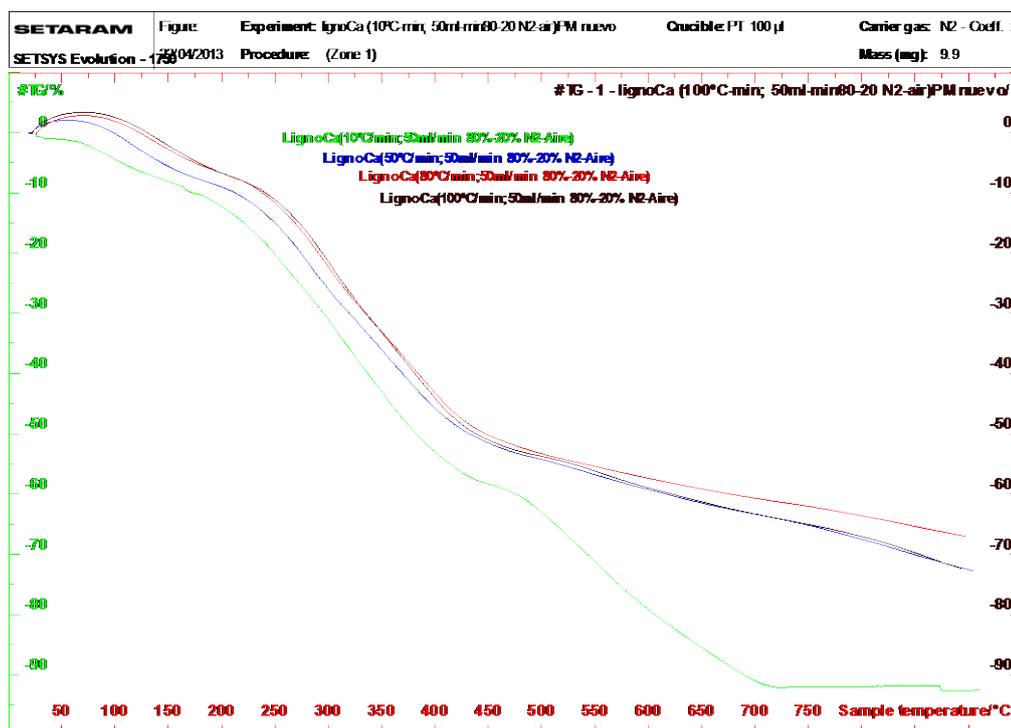


Figura 4.4 Pérdida de masa en función de la temperatura para ensayos de gasificación (10°C/min: verde; 50°C/min: azul; 80°C/min: rojo; 100°C/min: negro)

Se muestran los ensayos de gasificación a distintas velocidades de calentamiento (10°C/min, 50°C/min, 80°C/min y 100°C/min). En todo el tramo de temperaturas se aprecia un comportamiento similar, observándose una mayor diferencia a la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Tabla 4.4 Comparación del % de pérdida de masa a distintas velocidades de calentamiento (80% N₂- 20% Aire)

T °C	10°C/min	50°C/min	80°C/min	100°C/min
0-200	8.1%	9,4%	7.3%	6.7%
200-450	44.1%	42.9%	43.5%	44.2%
450-900	31.8%	21.6%	18.8%	22.5%
Total	83.9%	73.8%	67.7%	73.5%

De 200 a 450°C el perfil de pérdidas es similar a velocidades de calentamiento de 50, 80 y 100°C/min. Se producen en ese intervalo las mayores pérdidas de masa. De 450°C a 900°C, los resultados obtenidos son dispares, pero el comportamiento del lignosulfonato

calentado entre 50°C/min y 100°C/min es similar. La menor pérdida total de peso se obtiene a una velocidad de calentamiento de 80°C/min, estando esta diferencia dentro del error experimental.

El hecho de que la reacción más completa se produzca a la menor velocidad de calentamiento explica que el residuo sea menor (se pierde más) cuanto menor es la velocidad de calentamiento (Hong y col., 2006; Zhang y col., 2007).

4.5 100% Helio

- 10°C/min

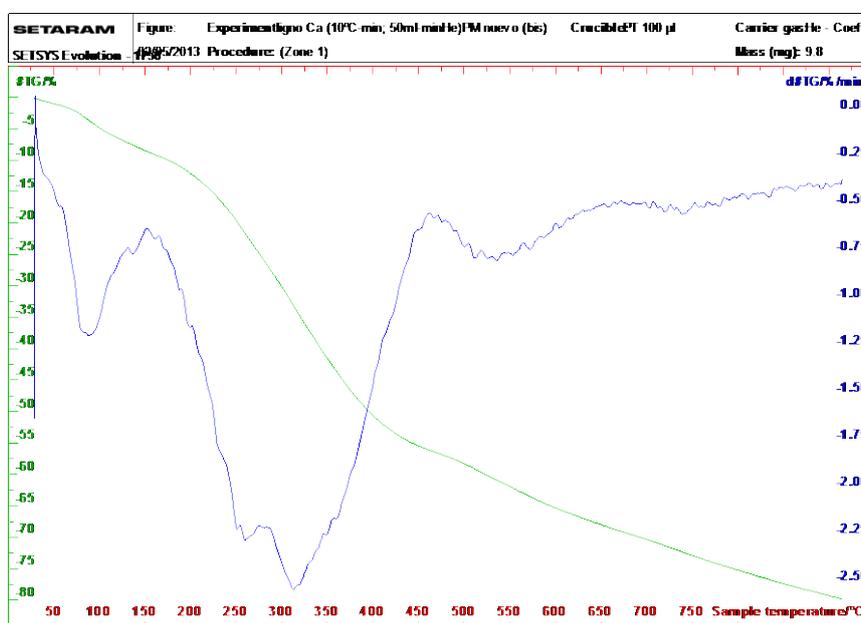


Figura 4.5.1 Pérdida de masa y DTG, 100% Helio (10°C/min)

Tabla 4.5.1 Porcentaje de pérdida de masa 100% Helio (10°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	12,8%	12,1%	12,5%
200-450	12,83% a 56,26% = 43,4 %	43,3%	43,4%
450-900	56,26% a 73,26% = 17 %	23,8%	20,4%
Total	73,3%	79,3%	76,3%

Se realiza el ensayo en un ambiente con ausencia de oxígeno por lo tanto la pérdida total de masa a 900°C encontrada es menor que la obtenida en atmósfera de 100% aire. Es evidente que la variación de masa en el intervalo de los 200-450°C sea significativamente menor que el caso anterior (combustión) ya que se producirán mayoritariamente reacciones de descomposición de materia orgánica, no de oxidación de los compuestos orgánicos.

En cambio el porcentaje de pérdida de masa de 450-900°C es superior, esto se debe a que la materia orgánica, al no haber oxígeno, necesita más aporte de energía para degradarse y parte de la materia orgánica que en condiciones de combustión se oxida hasta 450°C se descompone a más alta temperatura. En el caso de la combustión a partir de los 550°C la variación de masa es mínima y permanece prácticamente plano el termograma, pero en éste la pérdida de masa continúa sin llegar a estabilizarse, por lo explicado anteriormente.

En el proceso de pirolisis se suelen diferenciar tres etapas. En la primera, a temperaturas entre 25°C-200°C, se produce la eliminación del agua y materiales más volátiles. En la segunda etapa, a temperaturas entre 200-500°C, tiene lugar la descomposición primaria de los componentes no volátiles. En la tercera etapa, a temperaturas mayores a 500°C el residuo carbonoso sufre un proceso continuo de degradación térmica, carbonización y eliminación de elementos volátiles.

- 50°C/min

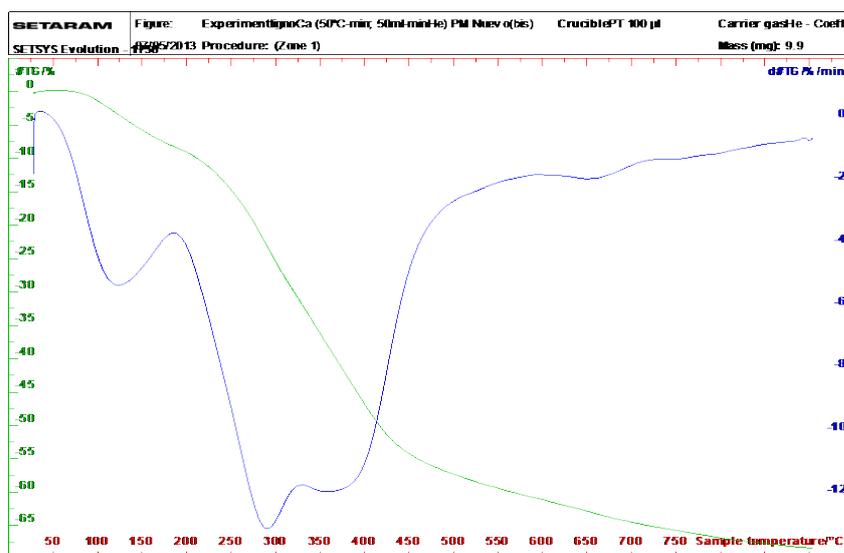


Figura 4.5.2 Pérdida de masa y DTG, 100% Helio (50°C/min)

Tabla 4.5.2 Porcentaje de pérdida de masa 100% Helio (50°C/min)

	Pérdida de masa (%)		
T (°C)	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	8,7%	9,1%	8,9%
200-450	8,69% a 53,22% =44,5 %	45,1%	44,8%
450-900	53,22% a 72,87% = 19,6 %	14,1%	16,9%
Total	72,9%	68,3%	70,6%

- 80°C/min He

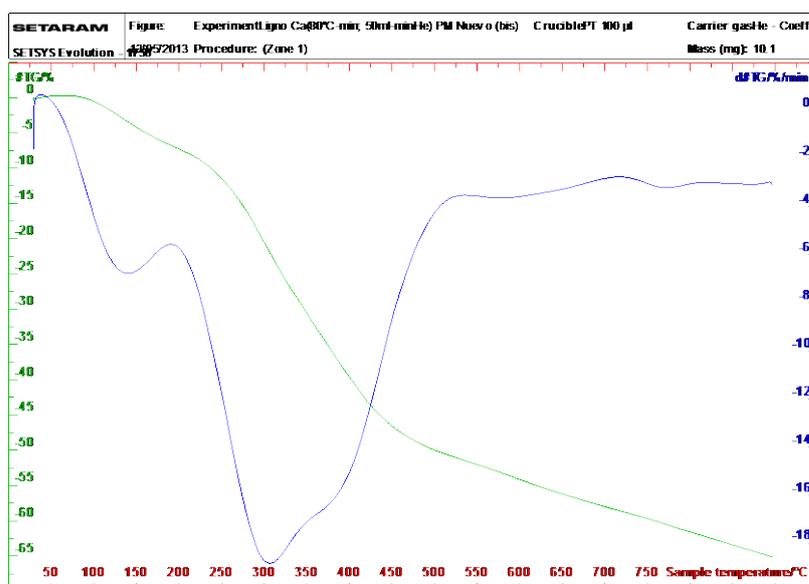


Figura 4.5.3 Pérdida de masa y DTG, 100% Helio (80°C/min)

Tabla 4.5.3 Porcentaje de pérdida de masa 100% Helio (80°C/min)

	Pérdida de masa (%)		
T (°C)	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	7,7%	7,3%	7,5%
200-450	7,72% a 51,8% =44,1 %	39,2%	41,5%
450-900	51,8% a 71,45% = 19,6 %	18,6%	19,1%
Total	71,4%	65,2%	68,3%

- 100°C/min He

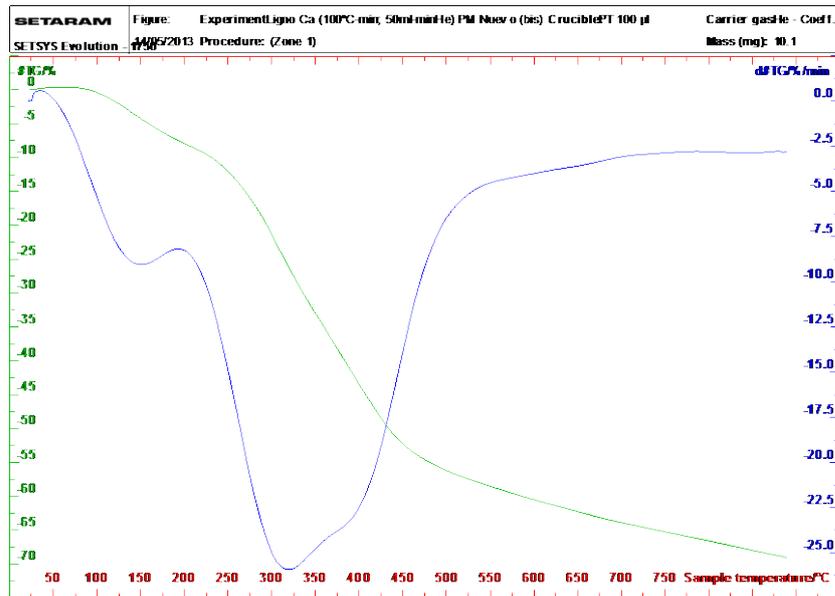


Figura 4.5.4 Pérdida de masa y DTG, 100% Helio (100°C/min)

Tabla 4.5.4 Porcentaje de pérdida de masa 100% Helio (100°C/min)

T (°C)	Pérdida de masa (%)		
	Experimento 1	Exp 2	Media
0-200	6,4%	6,32%	6,4%
200-450	6,43% a 50,24% =43,81%	43,65%	43,7%
450-900	50,24% a 69,82% = 19,6 %	18,75%	19,2%
Total	69,8%	68,72%	69,3%

Al pasar de una velocidad de calentamiento de 10°C/min a valores de 50°C/min o superiores la pérdida de masa en el intervalo de 200°C a 450°C se mantiene entre el 43% y el 48%.

Sin embargo, al aumentar la velocidad de calentamiento de 10°C/min a 100°C/min la pérdida de masa en el intervalo de 450°C a 900°C disminuye aproximadamente del 29% al 11% - 15%. Una mayor velocidad de calentamiento produce menor pérdida de masa global a los 900°C ya que las mismas pérdidas se producen a más altas temperaturas, puesto que no se deja tiempo a que la pérdida se produzca.

4.6 Comparación de pérdida de masa en la atmosfera de 100% Helio

- 100%He

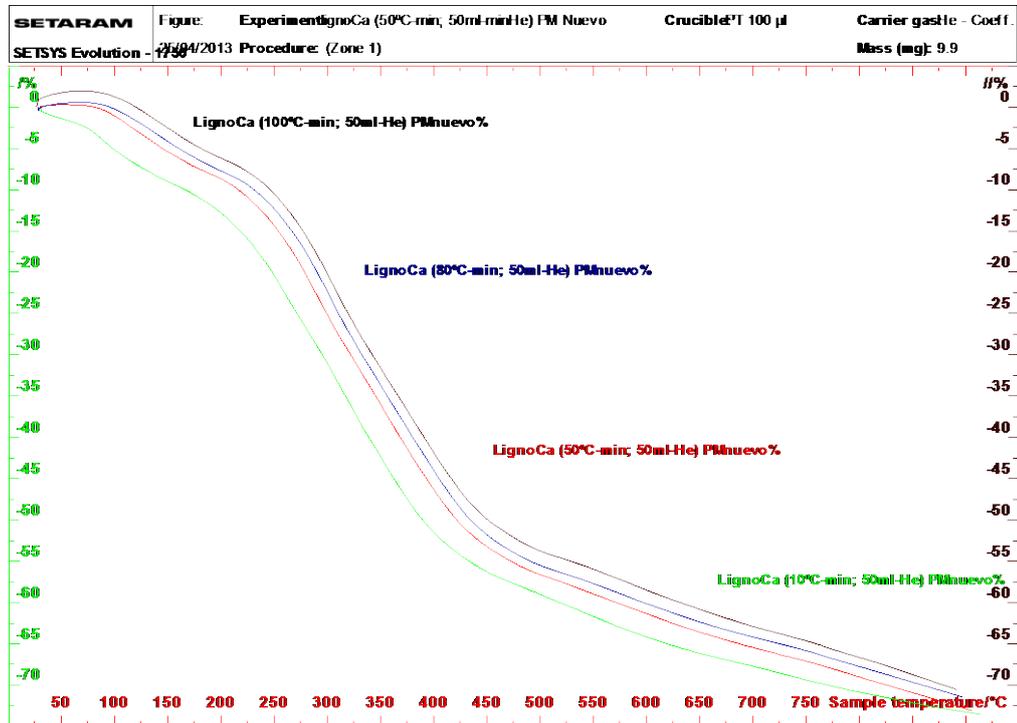


Figura 4.6 Pérdida de masa en función de la temperatura para ensayos de pirólisis (10°C/min: verde; 50°C/min: azul; 80°C/min: rojo; 100°C/min: negro)

Se muestran los ensayos de pirólisis a distintas velocidades de calentamiento (10°C/min, 50°C/min, 80°C/min y 100°C/min). En todo el tramo de temperaturas tiene un comportamiento similar, observándose una misma tendencia en las diferentes curvas. A mayor velocidad de calentamiento menores pérdidas de masa en el mismo tramo de temperatura.

Tabla 4.6 Comparación del % de pérdida de masa a distintas velocidades de calentamiento (100% He)

T °C	10°C/min	50°C/min	80°C/min	100°C/min
0-200	12,5%	8.9%	7,5%	6.4%
200-450	43,4%	44.8%	41.5%	43.7%
450-900	20.4%	16.9%	19.1%	19.2%
Total	76.3%	70.6%	68.3%	69,3%

Como se puede observar, se da una mayor pérdida de masa a menores velocidades de calentamiento debido a que habrá más tiempo para que se produzca la descomposición de compuestos a esas temperaturas.

4.7 Comparación de pérdida de masa en distintas atmósferas

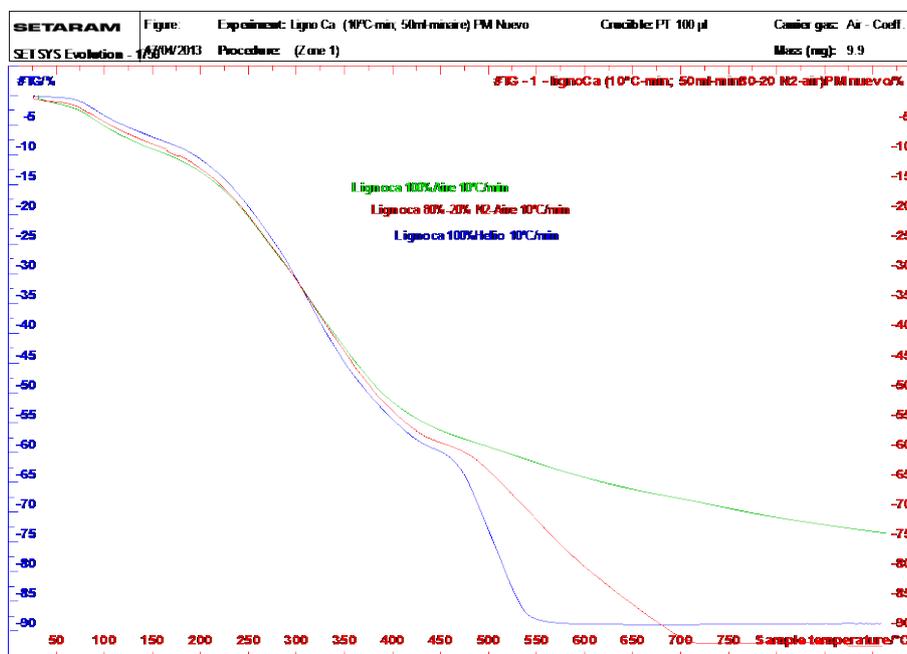


Figura 4.7.1 Pérdida de masa para ensayos a distinta atmósfera

Se observa como la pérdida de peso en condiciones de combustión es mayor que en gasificación, y ésta es mayor que en pirólisis debido a una mayor reactividad de la atmósfera de reacción.

Tabla 4.7 Comparación del % de pérdida de masa entre las distintas atmósferas

T °C	100% Aire	80-20% N ₂ -Aire	100% Helio
0-200	10,8%	8,1%	12,5%
200-450	48,8%	44,1%	43,4%
450-900	28,8%	31,8%	20,4%
Total	88,4%	83,9%	76,3%

Cuando se comparan las distintas atmósferas se ve que hasta los 200°C siguen un comportamiento parecido, en ese intervalo de temperatura se evapora fundamentalmente

la humedad que pueda contener la muestra y los compuestos más volátiles. Los experimentos de gasificación y combustión tienen una pérdida de masa muy similar, sólo que las pérdidas en gasificación se producen a temperaturas mayores por la menor presencia de oxígeno.

No hay grandes diferencias en la pérdida de masa en las diferentes atmósferas hasta los 450°C y las que se aprecian se deben fundamentalmente al diferente contenido de humedad al inicio del experimento.

El perfil de la pérdida de masa que se produce cuando se somete la muestra (simulando pirolisis) a una atmósfera de 100% He es el que más difiere a partir de los 450°C observándose pérdida de masa gradual hasta los 900°C. Las reacciones que emiten gases se prolongan manteniéndose a temperaturas más altas. No hay oxidación de materia orgánica sino sólo reacciones de descomposición, por eso también pierde menos masa. Pero no puede descartarse que al producirse vapor de agua hasta 450°C fundamentalmente, este no provoque ciertas condiciones de gasificación durante la realización del termograma.

Dado que los perfiles de pérdida de masa para los experimentos a 50°C/min, 80°C/min y 100°C/min en gasificación y pirolisis parecen similares se grafican estos experimentos.

- Comparación de las atmósferas de gasificación y pirolisis a 50°C/min

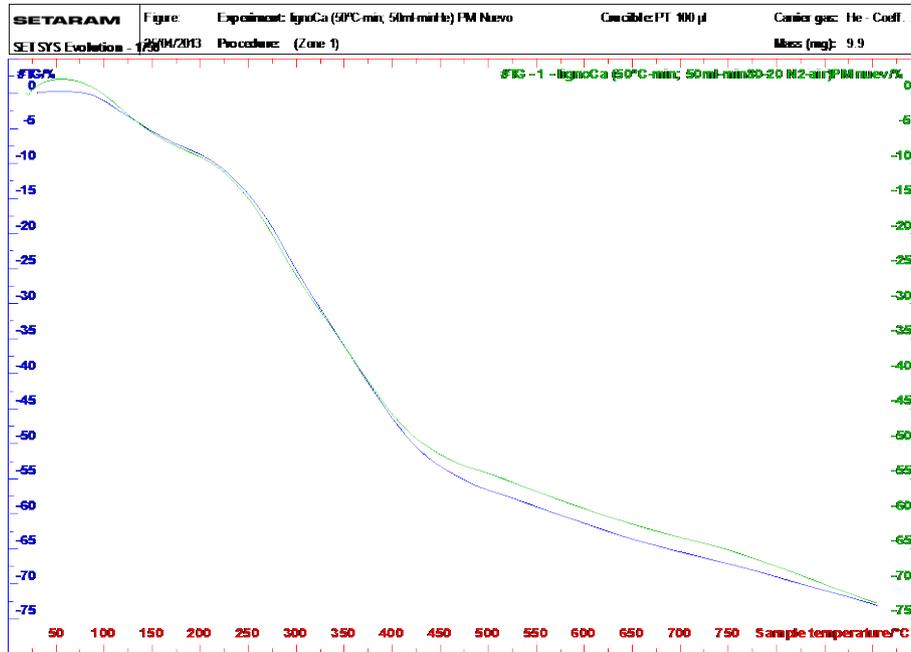


Figura 4.7.2 Gasificación (verde) y pirolisis (azul) a 50°C/min

- Comparación de las atmósferas de gasificación y pirolisis a 80°C/min

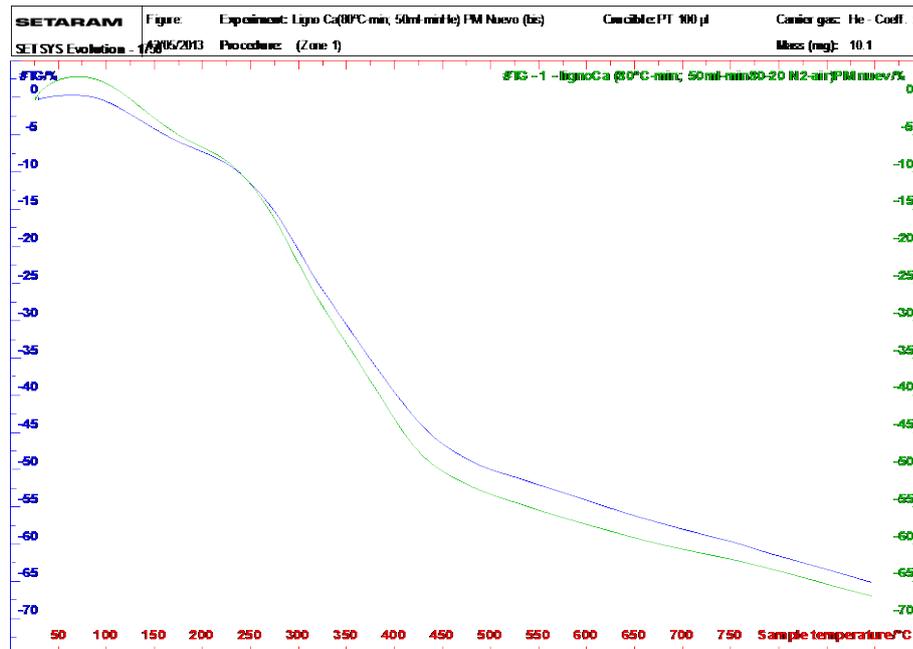


Figura 4.7.3 Gasificación (verde) y pirolisis (azul) a 80°C/min

- Comparación de las atmósferas de gasificación y pirolisis a 100°C/min

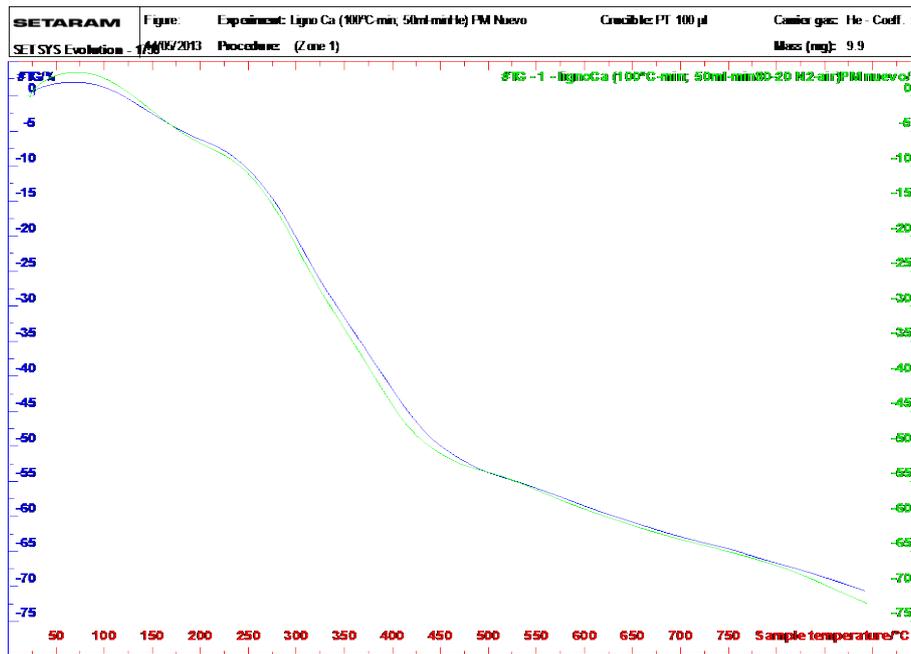


Figura 4.7.4 Gasificación (verde) y pirolisis (azul) a 100°C/min

Da la impresión de que en pirolisis se producen pérdidas de H₂O, procedentes de la descomposición de compuestos orgánicos, que con altas velocidades de calentamiento que permiten llegar a condiciones de gasificación en la termobalanza. De ahí que los perfiles sean tan parecidos.

4.8 COMPARACIÓN TG-DSC

Una vez vista las pérdidas de masa (TG-DTG) que se producen en cada atmósfera, y teniendo en cuenta que estas pérdidas se deben a reacciones químicas exotérmicas o endotérmicas, se muestran las gráficas TG-DSC que muestran la correlación directa entre el intercambio de calor y la pérdida de masa.

4.8.1 100% Aire

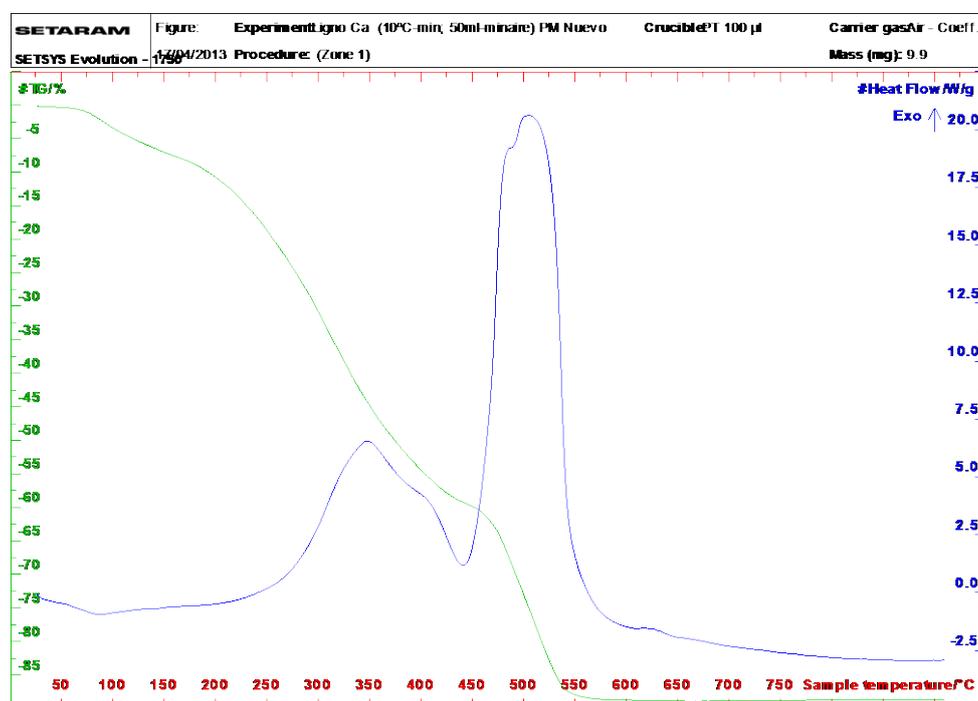


Figura 4.8.1 Comparación TG-DSC 100% aire

Se puede observar como la zona hasta los 200°C es ligeramente endotérmica, correspondiendo a la pérdida de humedad que haya quedado en el lignosulfonato.

Hay dos intervalos exotérmicos hasta los 575°C aproximadamente, donde se producen las mayores pérdidas de masa, aquí se produce mayoritariamente la oxidación de los compuestos orgánicos.

Se observan dos tipos de pérdidas, que se corresponden con dos emisiones de calor, una entre 250°C y 450°C y otra entre 450°C y 600°C. La primera correspondería al material

orgánico más fácilmente degradable, y la segunda a la oxidación de material más refractario, polímeros, etc.

Hay mayor pérdida de masa de 250°C a 450°C pero en el tramo de 450°C-600°C es donde se desprende más calor, presentando la curva una mayor pendiente. El balance global es exotérmico.

4.8.2 80-20% N₂-Aire

Se muestran a continuación la curvas TG-DSC a las distintas velocidades de calentamiento.

- 10°C/min

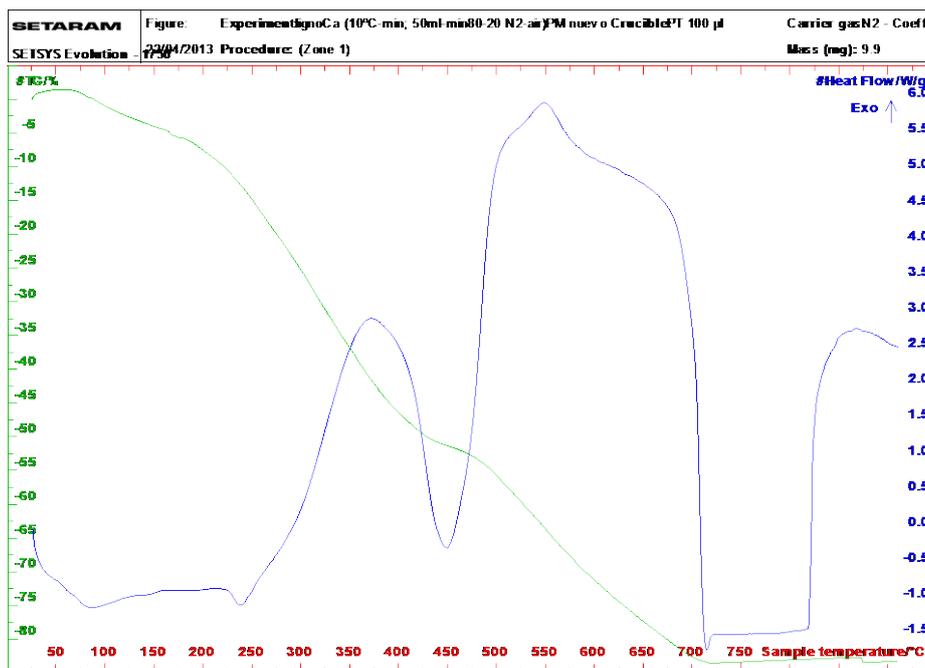


Figura 4.8.2.1 Comparación TG-DSC 80-20% N₂-Aire (10°C/min)

Puede observarse igualmente la correlación entre variación de masa y desprendimiento de calor que se corresponden con los intervalos de temperatura de 250°C a 450°C y de 450°C a unos 700°C.

- 50°C/min

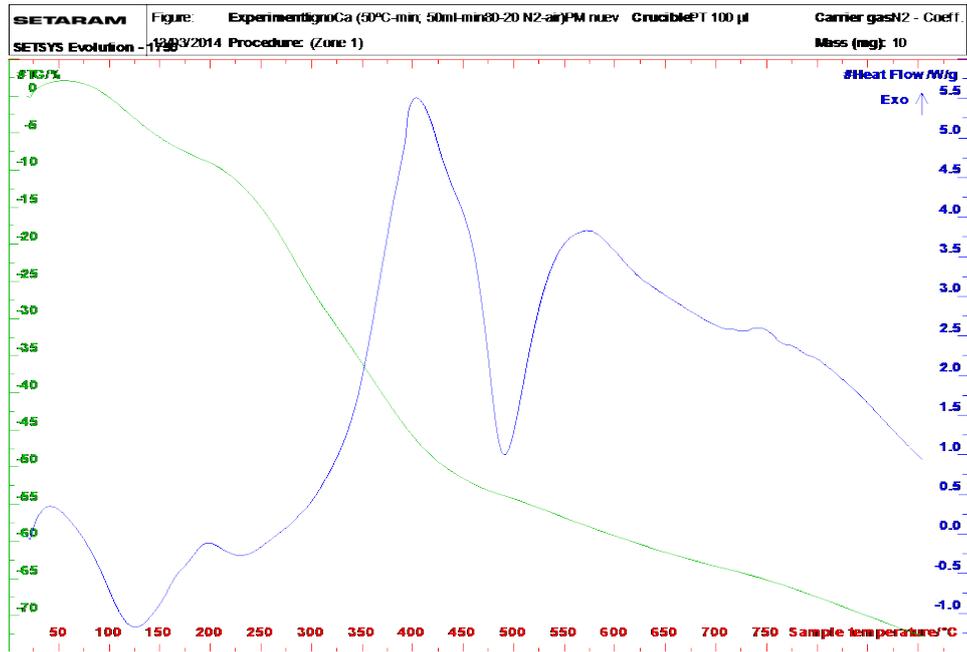


Figura 4.8.2.2 Comparación TG-DSC 80-20% N₂-Aire (50°C/min)

- 80°C/min

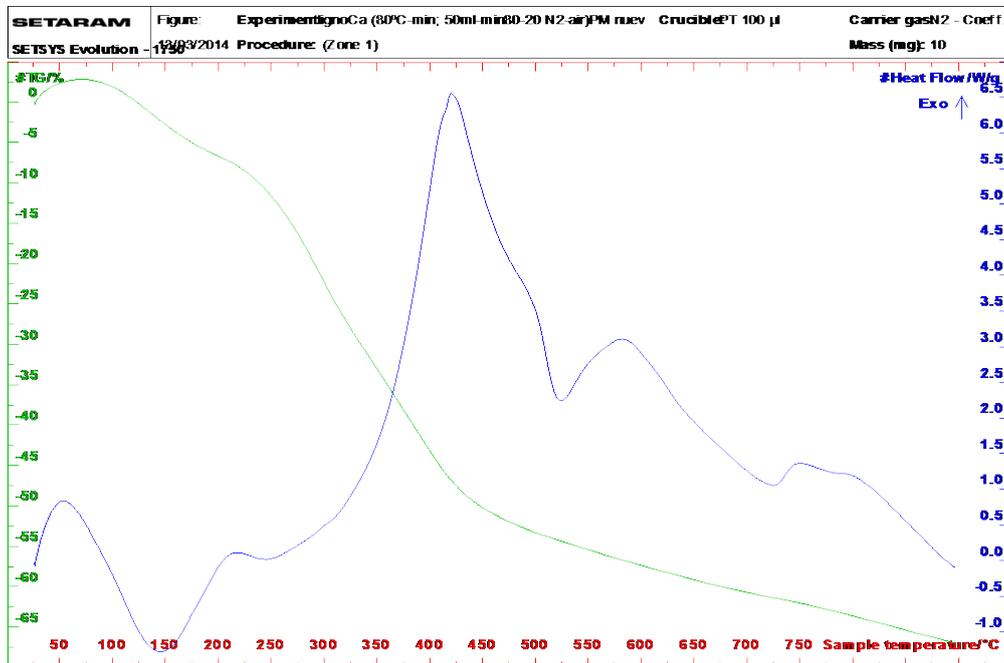


Figura 4.8.2.3 Comparación TG-DSC 80-20% N₂-Aire (80°C/min)

- 100°C/min

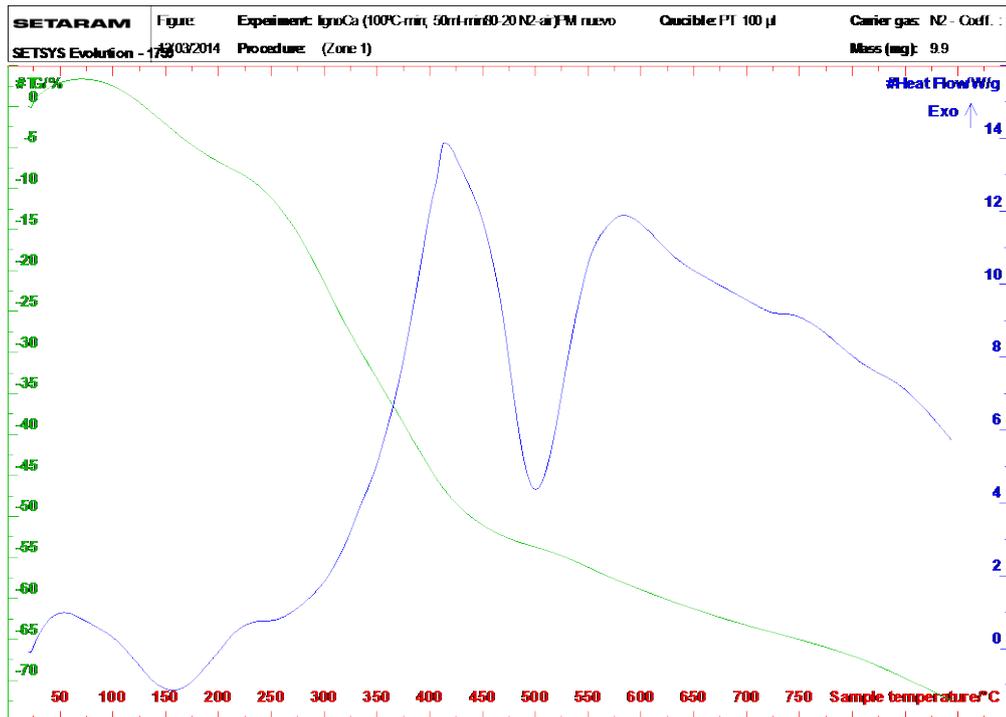


Figura 4.8.2.4 Comparación TG-DSC 80-20% N₂-Aire (100°C/min)

A 50°C/min, 80°C/min y 100°C/min puede observarse diferente perfil tanto de pérdida de masa como de calor intercambiado con relación a la velocidad de desprendimiento de 10°C/min mostrada, observándose el pico entre 600°C y 900°C que es cada vez menos exotérmico.

4.8.3 100% He

- 10°C/min

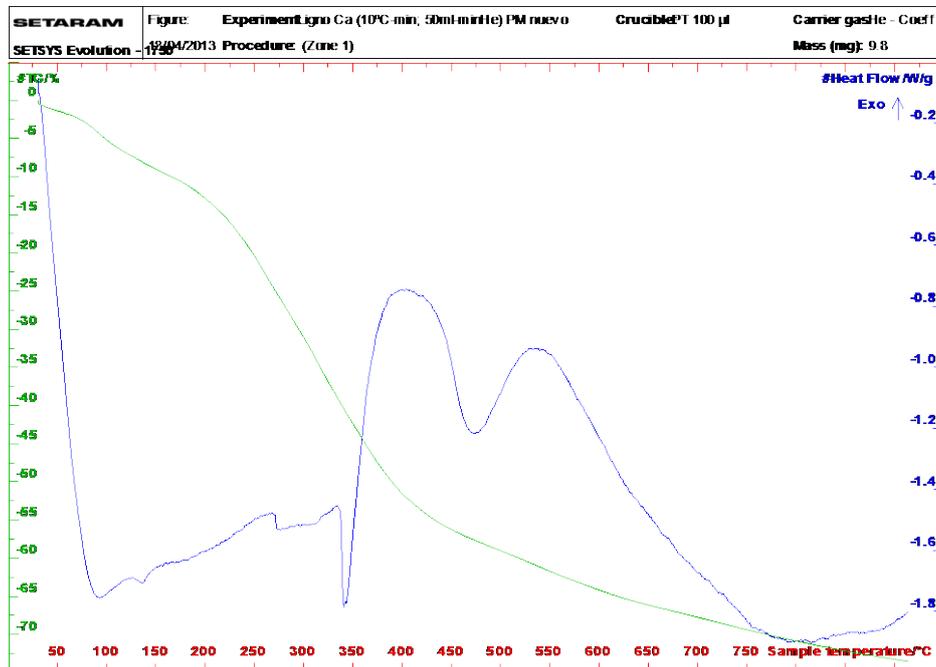
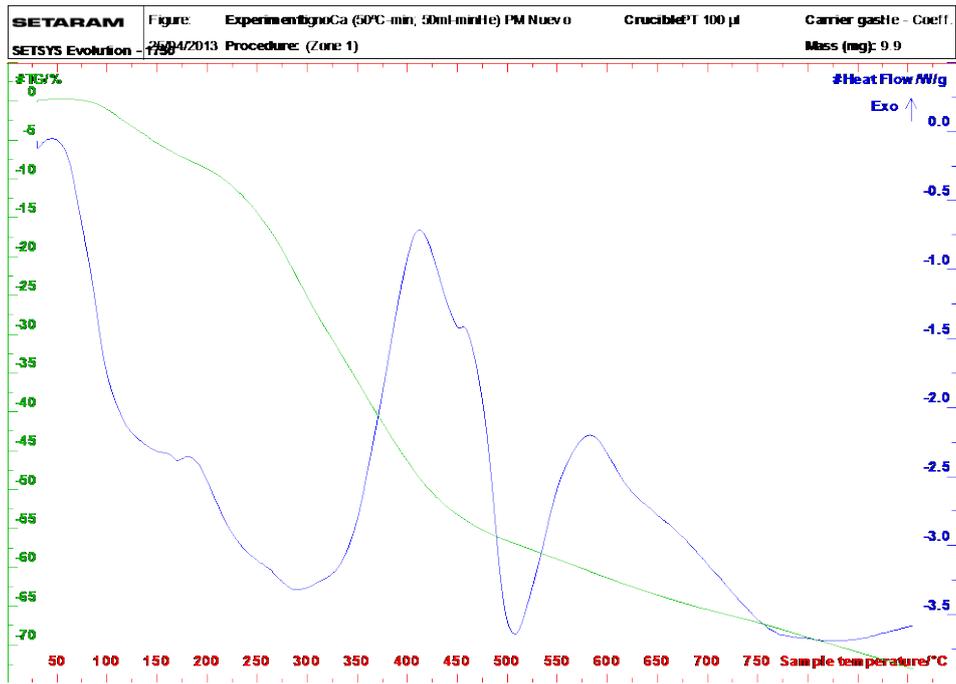


Figura 4.8.3.1 Comparación TG-DSC 100%He (10°C/min)

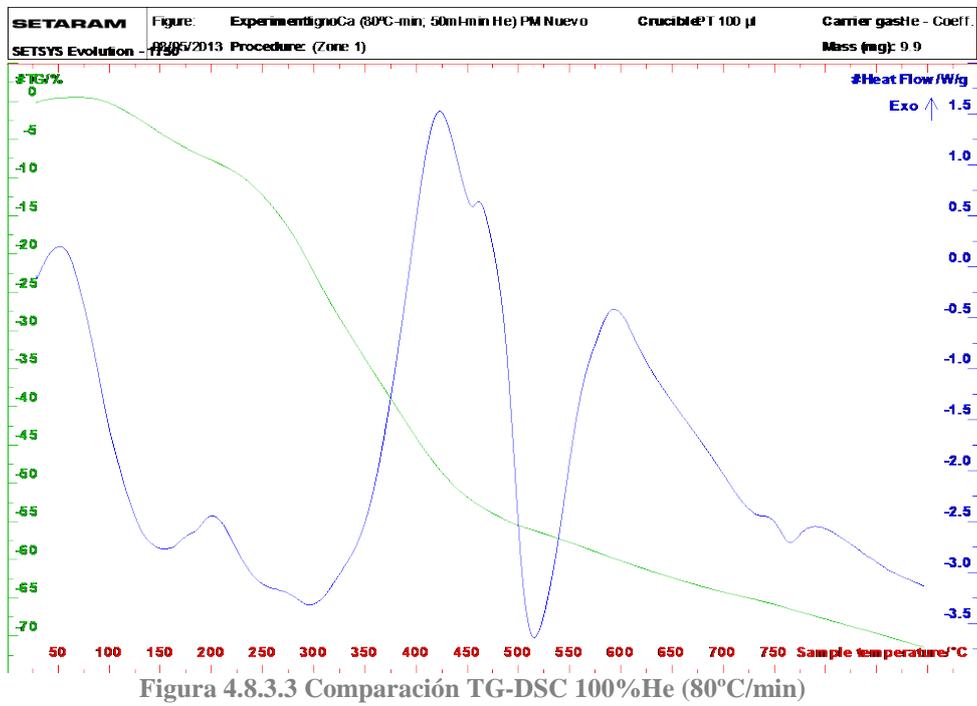
Para el caso de la pirólisis, las reacciones, que son endotérmicas de descomposición, se producen en un rango más amplio de temperaturas, en concreto hasta unos 750°C. La primera parte no es más que la eliminación de agua de humedad, que es endotérmica.

Se puede observar que la pérdida de masa se produce de forma continua en todo el intervalo de temperaturas, siendo dicha pérdida algo menor que para el caso de la combustión, tal y como hemos visto en la comparación anterior. El proceso globalmente es endotérmico.

- 50°C/min



- 80°C/min



- 100°C/min

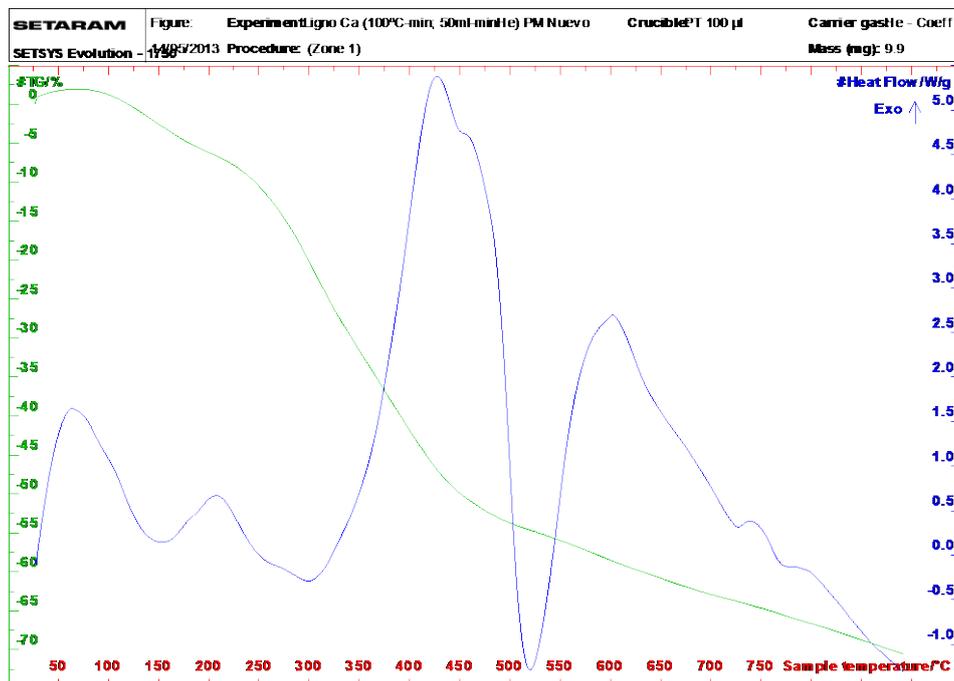


Figura 4.8.3.4 Comparación TG-DSC 100%He (100°C/min)

Nuevamente el comportamiento del TG-DSC a 10°C/min es diferente al correspondiente a velocidades de calentamiento mayores. Para un mejor análisis de los resultados de calculas os calores intercambiado y se comparan n el apartado siguiente.

4.9 DETERMINACIÓN DEL CALOR INTERCAMBIADO EN LAS DIFERENTES ATMÓSFERAS

El calor intercambiado se ha calculado a partir de los datos obtenidos con la calorimetría diferencial de barrido (DSC) a las distintas velocidades de calentamiento. Para ello se calcula el área bajo la curva.

Se ha calculado el área integrando exclusivamente el “pico”. Con esto se puede saber si se producen reacciones con desprendimiento de calor, exotérmica, o consumo: endotérmica.

4.9.1 Calor intercambiado Aire 100%

- 10°C/min

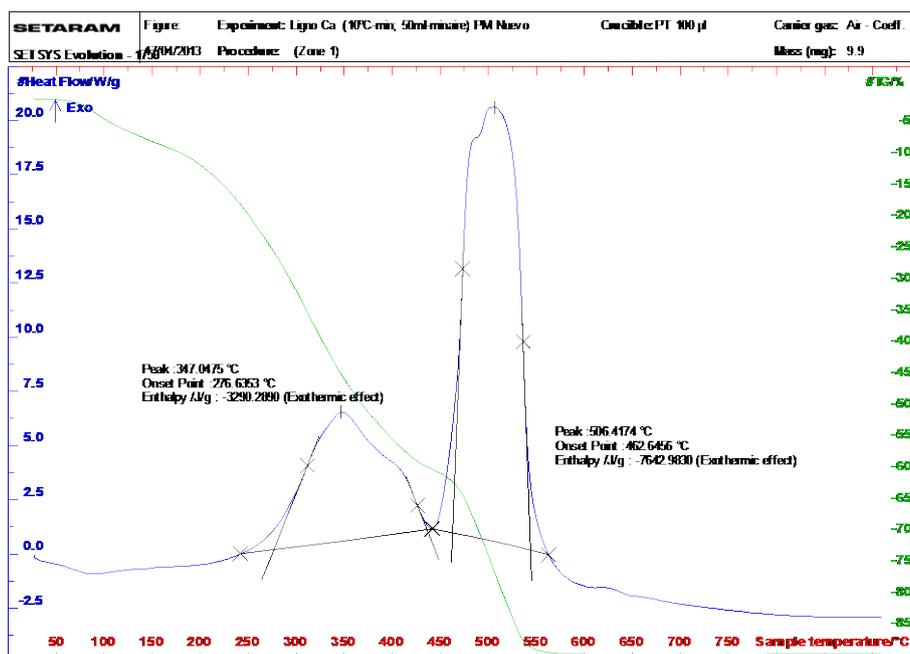


Figura 4.9.1.1 Calor intercambiado experimental global 100% Aire

Para calcular el calor intercambiado global se calcula el área bajo la curva restando los picos endotérmicos, en este caso hay dos picos exotérmicos, resultando un calor intercambiado exotérmico. Calculamos el calor intercambiado en los dos experimentos realizados y calculamos la media.

Tabla 4.9.1.1 Calor intercambiado experimental global 100% Aire

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	-10933	-11069	-11001

4.9.2 Calor intercambiado 80%-20% N₂-Aire

- 10°C/min

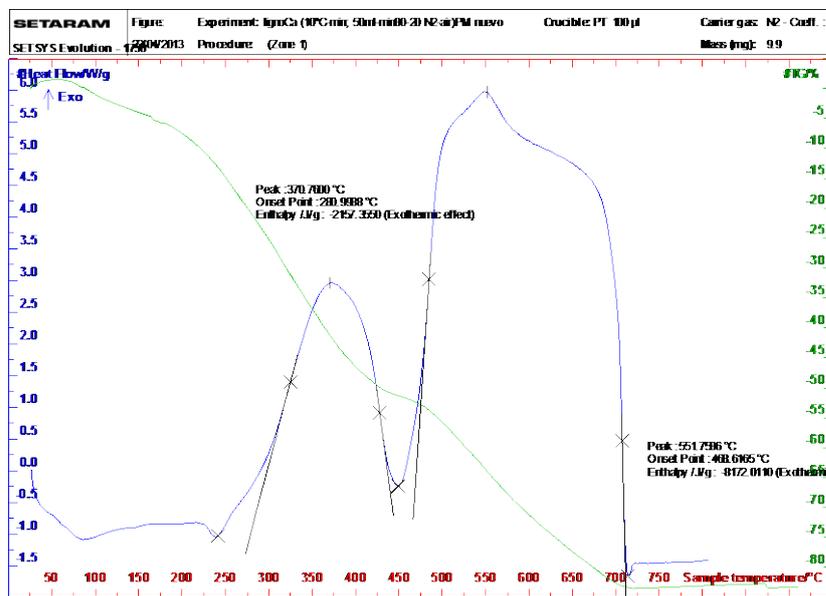


Figura 4.9.2.1 Calor intercambiado experimental global 80%-20% N₂-Aire 10°C/min

En este caso y volviendo a sumar los picos exotérmicos, el calor intercambiado global es exotérmico.

Tabla 4.9.2.1 Calor intercambiado experimental global 80-20% N₂-Aire 10°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	-10329	-12150	-11240

■ 50°C/min

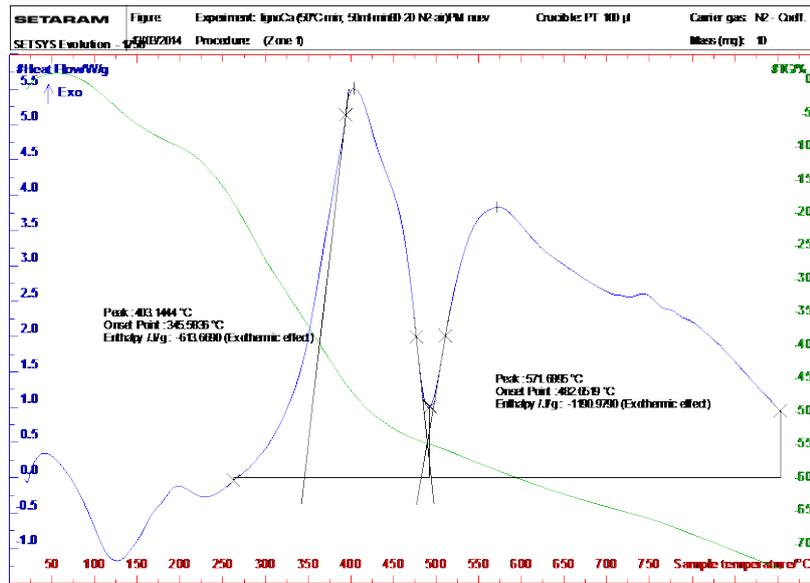


Figura 4.9.2.2 Calor intercambiado experimental global 80%-20% N₂-Aire 50°C/min

Tabla 4.9.2.2 Calor intercambiado experimental global 80-20% N₂-Aire 50°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	-1805	-1262	-1533

■ 80°C/min

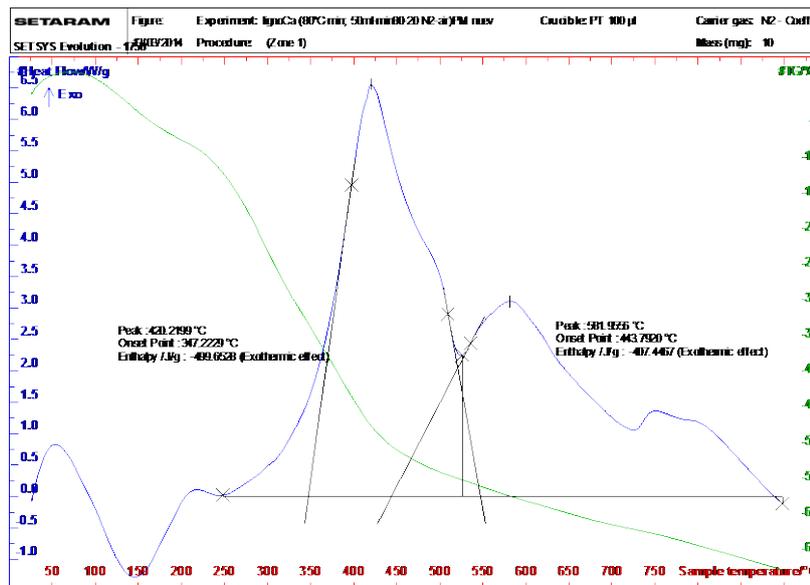


Figura 4.9.2.3 Calor intercambiado experimental global 80%-20% N₂-Aire 80°C/min

Tabla 4.9.2.3 Calor intercambiado experimental global 80-20% N₂-Aire 80°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	-897	-869	-883

■ 100°C/min

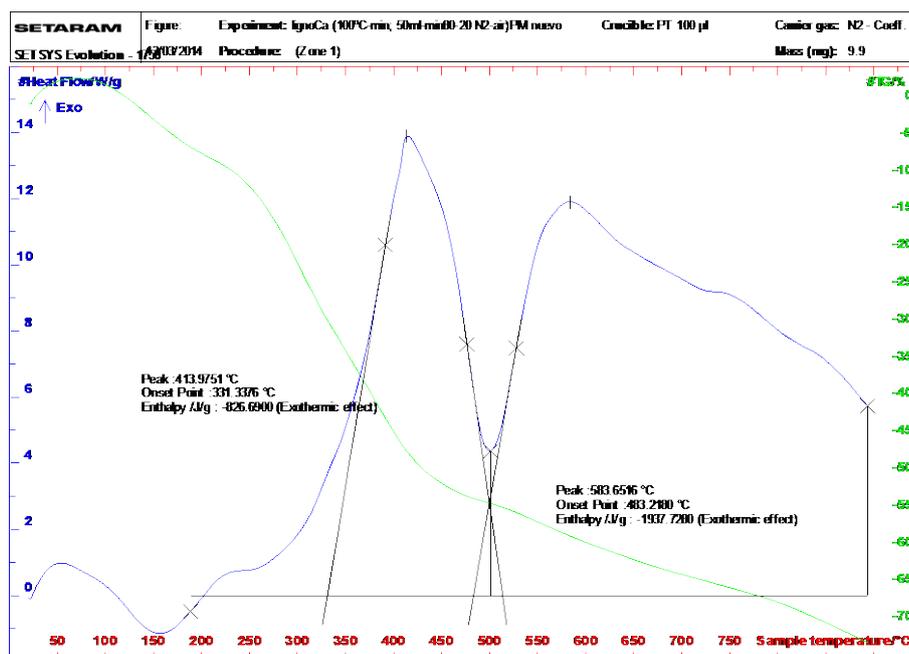


Figura 4.9.2.4 Calor intercambiado experimental global 80%-20% N₂-Aire 100°C/min

Tabla 4.9.2.4 Calor intercambiado experimental global 80-20% N₂-Aire 100°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	-2764	-1893	-2328

Como puede observarse a 10°C/min el calor intercambiado, aunque en un rango de temperaturas más amplio, es similar al de las condiciones de combustión, mientras que a mayor velocidad de calentamiento el calor intercambiado es casi dos veces menos, aunque sigue siendo un proceso ligeramente exotérmico.

4.9.3 Calor intercambiado Helio 100%

- 10°C/min

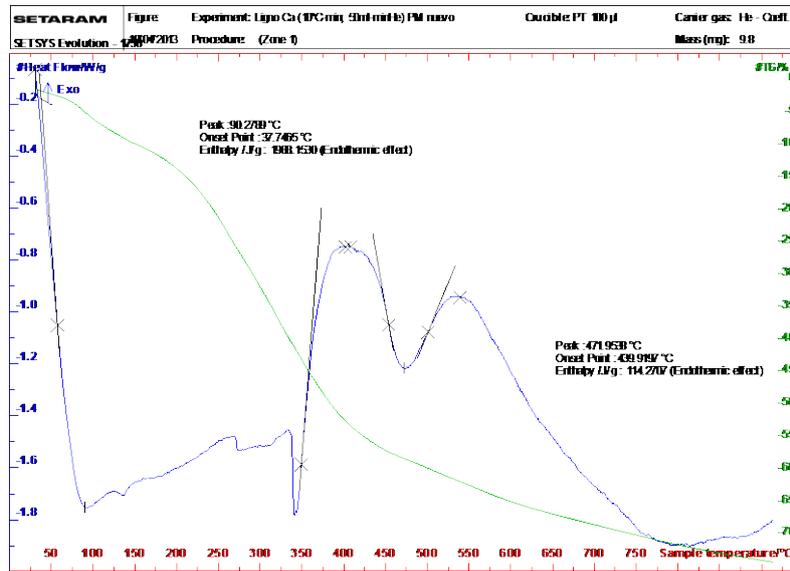


Figura 4.9.3.1 Calor intercambiado experimental global 100% He 10°C/min

Como era de esperar, en ausencia de oxígeno, el proceso es endotérmico.

Tabla 4.9.3.1 Calor intercambiado experimental global 100% Helio 10°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	2002	1879	1940

- 50°C/min

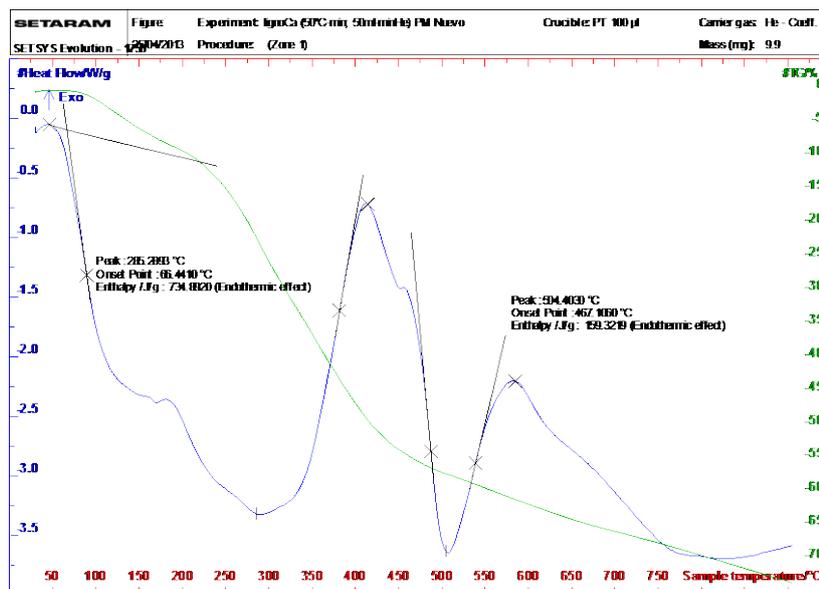


Figura 4.9.3.2 Calor intercambiado experimental global 100% He 50°C/min

Tabla 4.9.3.2 Calor intercambiado experimental global 100% Helio 50°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	894	490	692

- 80°C/min

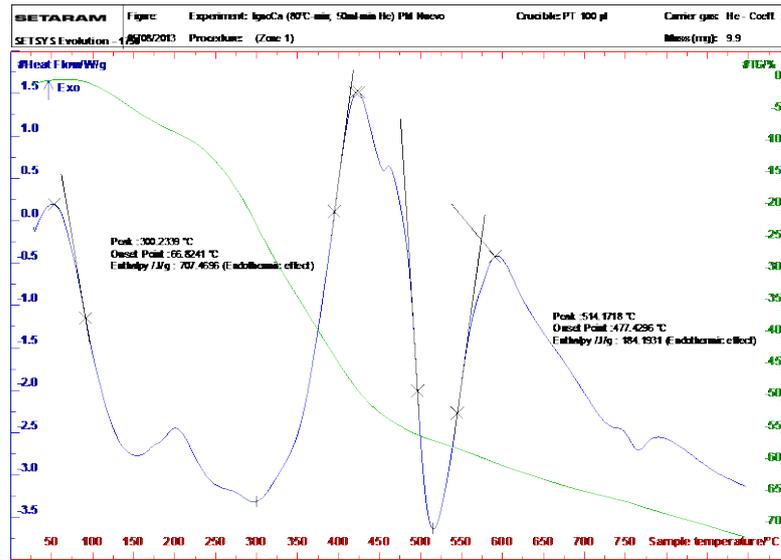


Figura 4.9.3.3 Calor intercambiado experimental global 100% He 80°C/min

Tabla 4.9.3.3 Calor intercambiado experimental global 100% Helio 80°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	892	677	785

■ 100°C/min

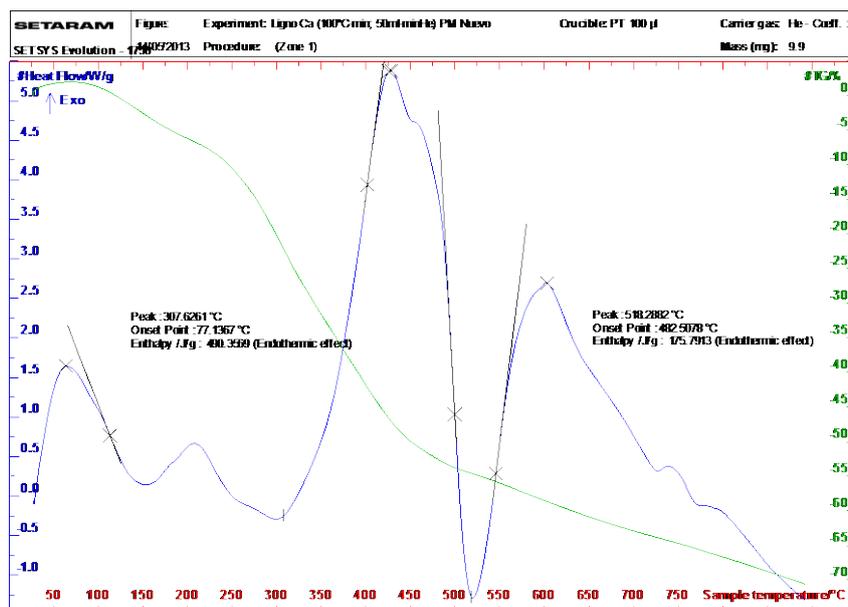


Figura 4.9.3.4 Calor intercambiado experimental global 100% He 100°C/min

Tabla 4.9.3.4 Calor intercambiado experimental global 100% Helio 100°C/min

	Exp 1	Exp 2	Media
Calor intercambiado (J/gr)	663	282	473

Al aumentar la velocidad de calentamiento, se observa también una ligera reducción del calor intercambiado.

A continuación, se muestra una tabla con los valores medios de calor calculados en las distintas atmósferas y velocidades de calentamiento.

Tabla 4.9.3.5 Calores intercambiados a diferentes atmósferas

	10°C/min	50°C/min	80°C/min	100°C/min
100% Aire (J/gr)	-11001	-	-	-
80-20% N ₂ -Aire (J/gr)	-11240	- 1533	-833	-2328
100% Helio (J/gr)	1940	692	785	473

Como era de esperar el calor intercambiado en la atmósfera de pirolisis es endotérmica en las diferentes velocidades de calentamiento. Para el resto de las atmósferas el calor intercambiado es exotérmico para todas las velocidades de calentamiento.

- Desviación estándar

X_i = Valor medición

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{N(N-1)}}$$

X= Media

N= n° de datos

	10°C/min	50C/min	80°C/min	100°C/min
100% Aire (J/gr)	-11000 ±70	-	-	-
80-20% N₂-Aire (J/gr)	-11200±900	- 1500±300	-830±10	-2300 ±400
100% Helio (J/gr)	1940 ±60	700±200	800±100	500±200

Así pues, el proceso es ligeramente endotérmico para la atmósfera que simula pirolisis (100% Helio), disminuyendo este carácter con la velocidad de calentamiento.

Las condiciones de gasificación a velocidad de conducen a un proceso ligeramente exotérmico, y las condiciones de combustión y gasificación a la velocidad de calentamiento de 10°C/min, provocan un desprendimiento de calor del orden de los 11000 J/gr.

4.9.4 Comparación de los calores intercambiados en las distintas atmósferas.

Se comparan estos calores en el experimento llevado a cabo a 10°C/min.

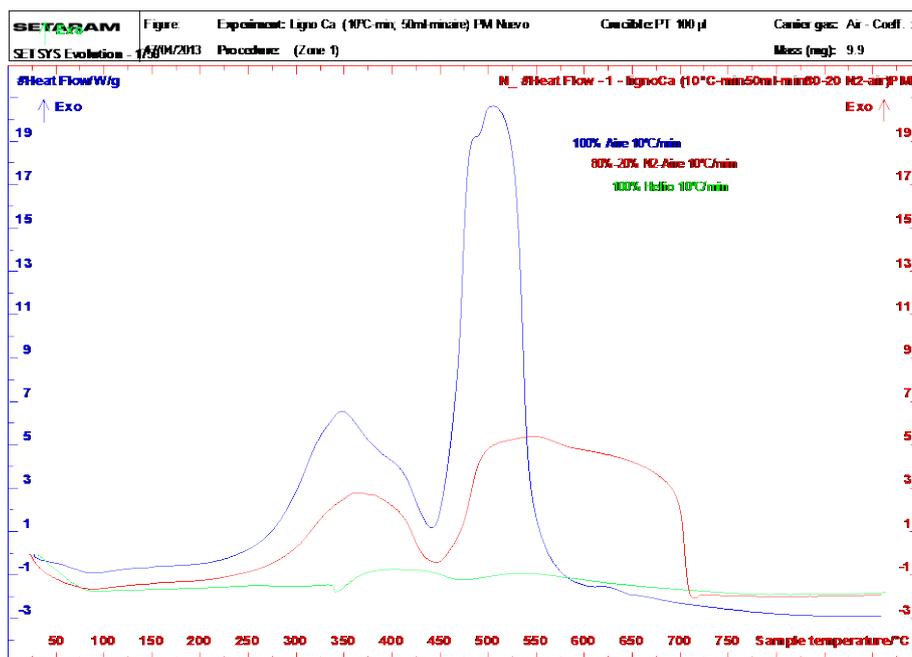


Figura 4.9.4 Comparación DSC 100% He 100%, Aire y 80% N₂-20% Aire

Pueden observarse picos exotérmicos destacables en atmósferas de combustión y gasificación. En las condiciones que simulan pirólisis se observan muy levemente endotérmicos.

En el caso de la combustión, se observan picos exotérmicos desde 250 a unos 550°C aproximadamente, zona donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación mostrándose dos zonas de desprendimiento que se corresponden con las dos zonas de pérdida de masa observadas en TG-DTG: entre 250°C y 450°C y entre 450°C y 550°C.

Las reacciones de oxidación en la gasificación son también exotérmicas y se prolongan hasta temperaturas un poco más altas como también se observaba en el termograma. La curva realizada en atmósfera 80/20 N₂-Aire está desplazada hacia la derecha respecto a la de 100% aire, esto se debe a la menor presencia de oxígeno que provoca que la atmósfera sea menos reactiva y se retrasen las reacciones de oxidación. El calor

desprendido, comparando a la misma velocidad de calentamiento, es similar en combustión y gasificación. En pirólisis los cálculos dan un valor sólo ligeramente endotérmico. Es probable que el desprendimiento de agua puede provocar en la propia termobalanza ciertas condiciones de gasificación que provocan que casi parezca un proceso endotérmico.

4.9.5 Comparación de los calores intercambiados en pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento

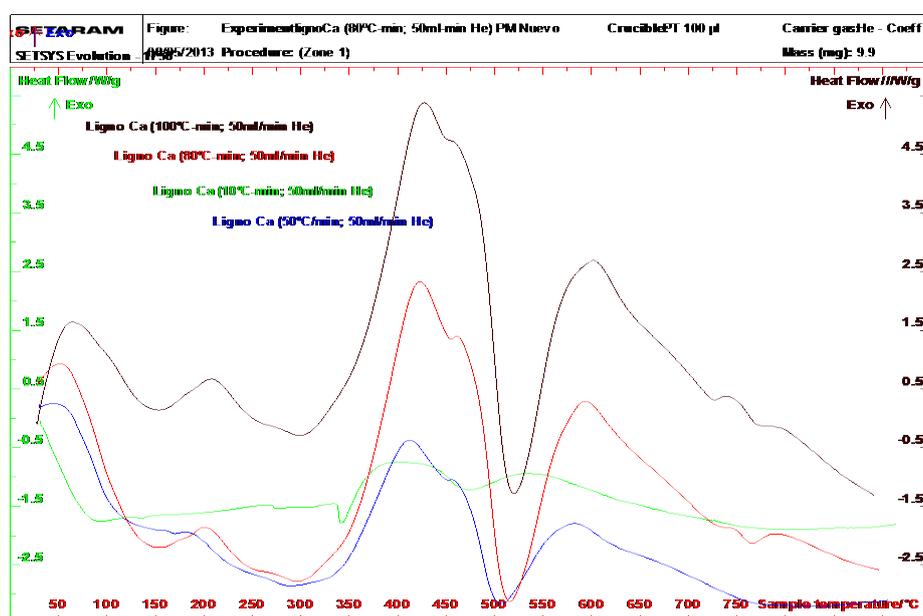


Figura 4.9.5 Comparación DSC para ensayos de pirólisis (10°C/min; 50°C/min; 80°C/min; 100°C/min)

Puede verse una mayor fluctuación de la línea base, pero en general se observan similares picos endotérmicos a aproximadamente 150°C, 300°C y 500°C cuando la velocidad de calentamiento es 50°C/min, 80°C/min y 100°C/min, si bien la línea base en este último está muy desplazada respecto a las otras. La curva DSC que se obtiene a 10°C/min es la que más difiere.

Al ser mayor la velocidad de calentamiento, y el flujo de gas similar, parece que la evacuación del calor de las reacciones será mejor cuanto menor es la velocidad de calentamiento, por eso aparecen picos mayores (aparentemente exotérmicos) a mayor velocidad de calentamiento.

4.9.6 Comparación de los calores intercambiados en gasificación a diferentes velocidades de calentamiento

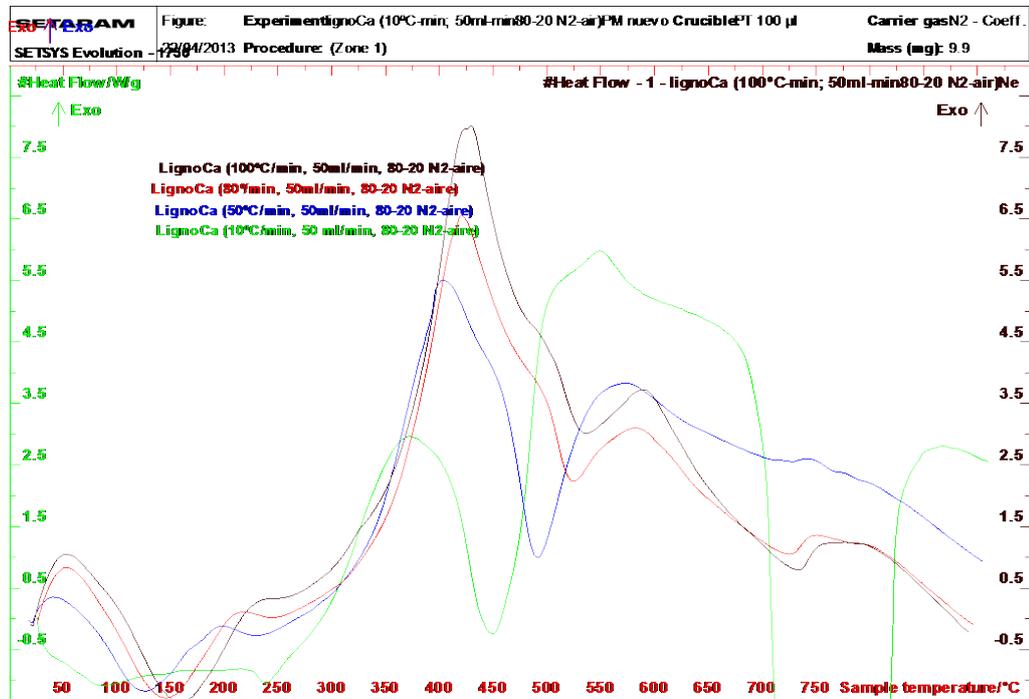


Figura 4.9.6 Comparación DSC para ensayos de gasificación (10°C/min; 50°C/min; 80°C/min; 100°C/min)

El pico exotérmico aparece hacia 350°C (10°C/min) y aumenta y se desplaza a temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calentamiento, como también se observaba en las pérdidas de masa en este rango de temperatura.

Como en el caso anterior, parece que aumenta aparentemente el calor intercambiado a mayor velocidad de calentamiento, que se deberá a una peor evacuación del calor ya que cuando la velocidad de calentamiento va siendo más alta todas las reacciones exotérmicas se producen en un intervalo de tiempo más corto. Puesto que el flujo de gas es el mismo, “la evaporación de calor” en este caso será menor y por eso aparentemente aparecen picos más exotérmicos. El comportamiento de 2º pico es muy distinto a 10°C/min que a las restantes velocidades de calentamiento.

La comparación más adecuada es por tanto la llevada a cabo a 10°C/min a las distintas atmosferas ensayadas.

4.10 DETECCIÓN DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DURANTE EL CALENTAMIENTO.

Al equipo de termogravimetría se ha conectado en serie un espectrómetro de masas ThermoStar/Omnistar Prisma que va a permitir seguir los gases que se han volatilizado mientras la muestra ha sido calentada progresivamente y ver su evolución con el aumento de temperatura, al menos cualitativamente. Dicha técnica está basada en la posibilidad de separar especies moleculares (y atómicas) según su masa.

Se siguen principalmente dos tipos de gases, los que teóricamente deben predominar al realizar los ensayos de pirolisis; y los posibles compuestos contaminantes que se pueden encontrar en el lignosulfonato y que hay que controlar sus emisiones.

El principal problema que se produce con este método es que en algunos casos un mismo pico puede corresponder con varios compuestos. Debido a esto no sólo se sigue el ión molecular sino también los picos secundarios correspondientes a distintos fragmentos iónicos del compuesto.

Para todos los compuestos se va a seguir el mismo procedimiento, en un principio se seguirá el ión molecular (igual al peso molecular del compuesto), en el caso que éste coincida con el de otro compuesto se seguirán los picos secundarios mayoritarios.

Los picos o señales que se siguieron se seleccionaron de acuerdo con los productos, encontrados en la diferente bibliografía consultada, que se obtienen en los calentamientos para los diferentes gases comburentes.

El número de señales m/z seleccionadas fueron las siguientes, aunque se puede ver mejor explicado en el apartado de detección de compuestos volátiles:

m/z	Probable molécula
2	Hidrógeno, H ₂
15	CH ₃ ⁺ correspondiente al metano, CH ₄ , se evita las interferencias con el O (16)
18	H ₂ O
28	CO, C ₂ H ₄ (etileno), N ₂ ...
30	C ₂ H ₆ (etano), NO
44	CO ₂
64	SO ₂
80	SO ₃

Para poder llevar a cabo la comparativa, se ha tenido que poner los compuestos de las diferentes atmósferas en la misma escala, para así poder ver lo que sale y a qué temperaturas.

A continuación se presentan los espectros de masas de los gases que se han estudiado.

4.10.1 Lignosulfonato en 100% Aire

Al analizar los compuestos que se desprenden de este ensayo hay que tener muy presente en la atmósfera que se realizan, aire, de composición estándar 79% N₂ y 21% O₂. Debido a esto, los compuestos en los que está implicado el peso molecular PM=16 (como el del O y del CH₄) y el PM=28 (como el del N₂ y de CO, C₂H₄) van a estar enmascarados con la masa del gas portador, encontrándose picos superiores a los restantes.

4.10.1.1 Espectro de masas del hidrógeno

En la figura 3.8.1 se puede observar el espectro de masas del hidrógeno. Se ve claramente como el peso molecular del compuesto, que corresponde con el último pico es 2.

El pico base del espectro, el cual es el pico con mayor abundancia coincide con el peso molecular. Por ello, a la hora de seguir este compuesto se ha seleccionado el pico con relación masa/carga=2.

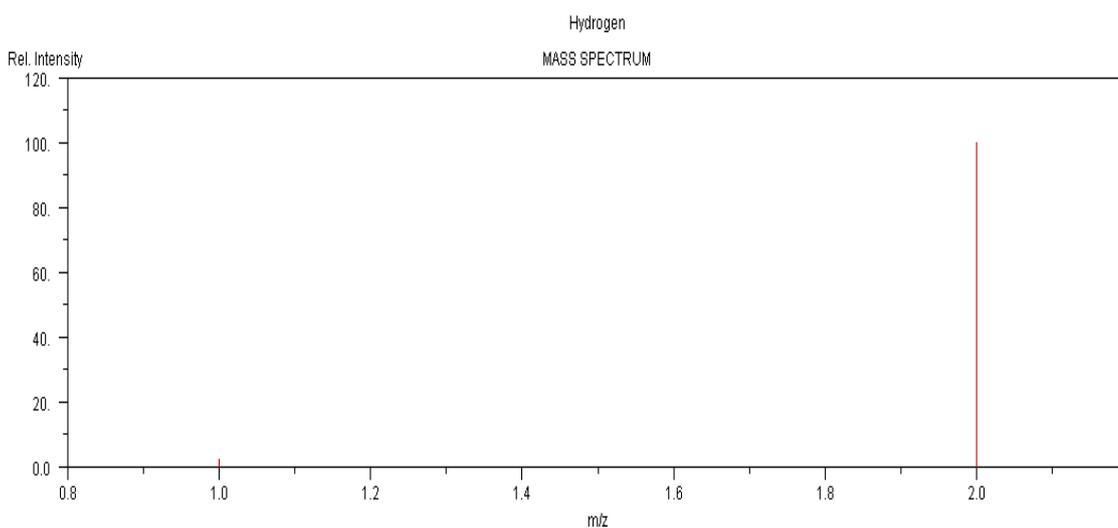


Figura 4.10.1.1 Espectro de masas del hidrógeno

A continuación se muestra el espectro de masas tridimensional obtenido para las distintas temperaturas a las que se llevó a cabo el termograma para relaciones m/z 0 y 3. Este termograma corresponde a la muestra de ligosulfonato sometida a una atmosfera de 100% aire. Se observan picos a m/z 1 y 2.

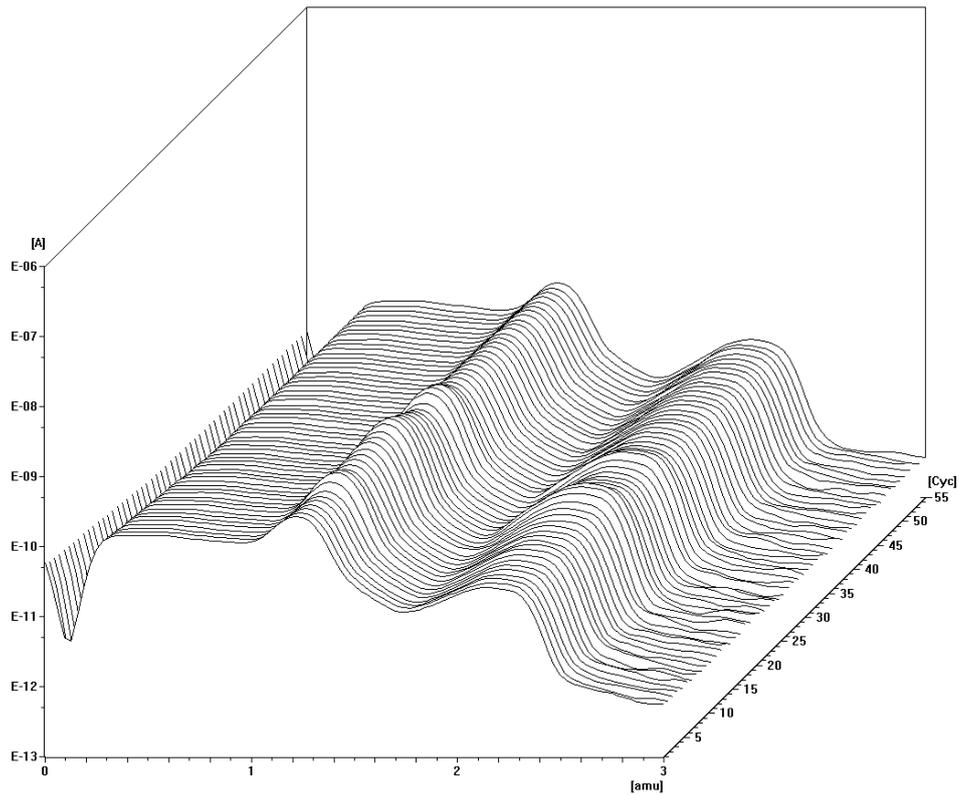


Figura 4.10.1.2 Relación m/z de 2, 100% aire

A continuación tomando las intensidades encontradas a $m/z=2$ a las distintas temperaturas se construye el siguiente diagrama bidimensional

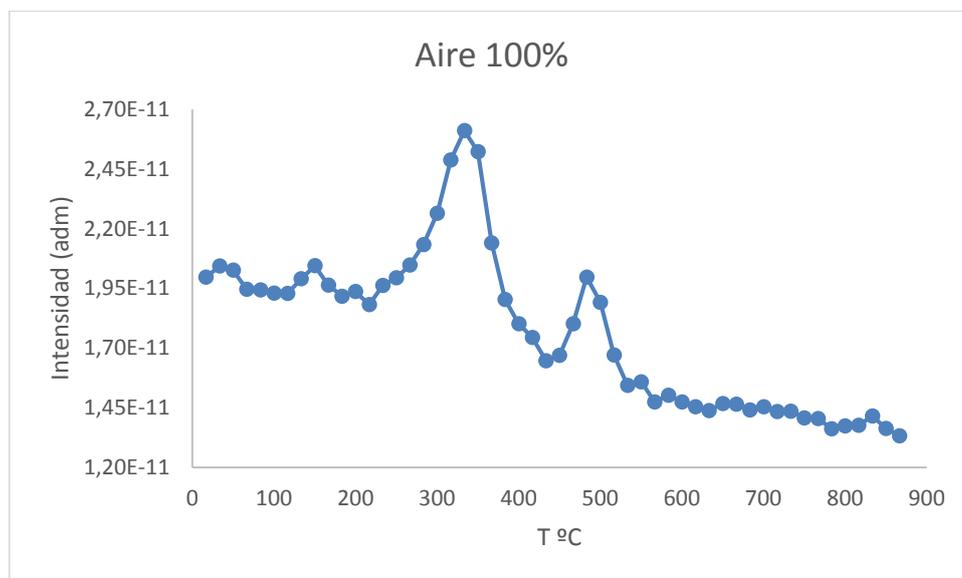


Figura 4.10.1.3 Relación m/z=2 con la temperatura

Fundamentalmente puede verse que el hidrógeno se desprende a temperatura entre 200 y 600°C, aunque a una intensidad muy baja que casi coincide con los valores encontrados a bajas temperaturas.

4.10.1.2 Espectro de masas del metano

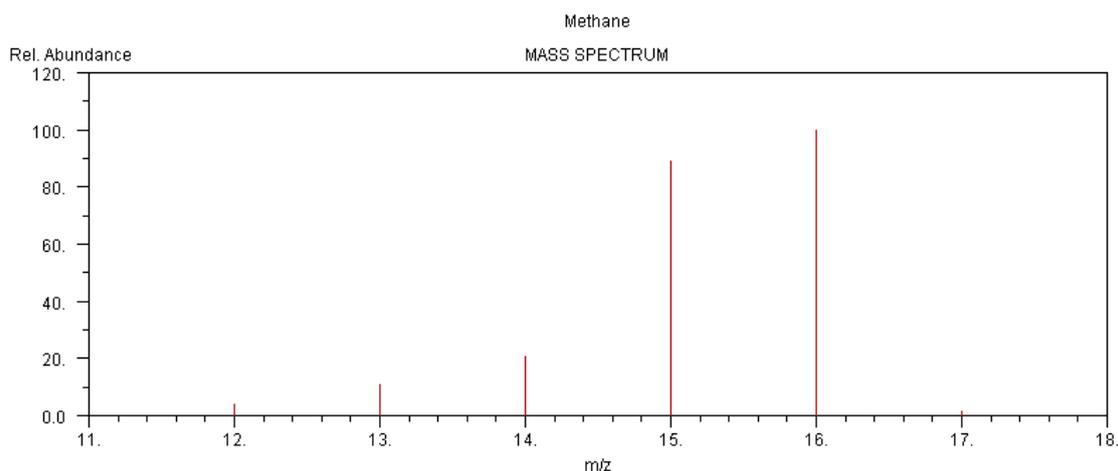


Figura 4.10.1.4 Espectro de masas del metano

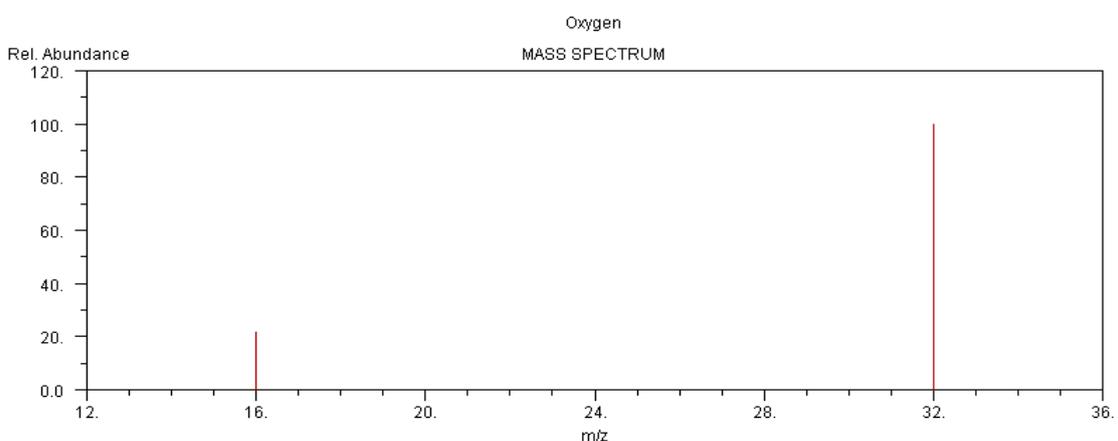


Figura 4.10.1.5 Espectro de masas del oxígeno

Un problema surgido fue el caso del seguimiento del metano, el cual tiene el mismo peso molecular que el oxígeno. Si se observa la figura 4.10.1.4, puede verse el espectro de masas del metano, cuyo peso molecular y pico base vienen caracterizados por el pico 16 apareciendo también un pico importante a masa 15; a la vez observando la figura 4.10.1.5, la cual representa el espectro de masas del oxígeno, se observa que para este

caso, el pico base y el peso molecular corresponden al pico 32; pero también aparece el pico 16.

Dado que en el espectro del oxígeno no aparece el pico 15 y en el del metano aparece el pico 15 y el 16, podemos concluir que dichos picos corresponden preferentemente a la presencia del metano (o bien otros hidrocarburos). Observando dicha figura, se puede observar cómo para el caso del pico de masa 16, se detecta la señal del O₂ como mayoritaria; por lo que sería mejor seguir la señal del pico 15 para evaluar el metano (CH₄) que se va formando; aunque otros hidrocarburos den también MS=15.

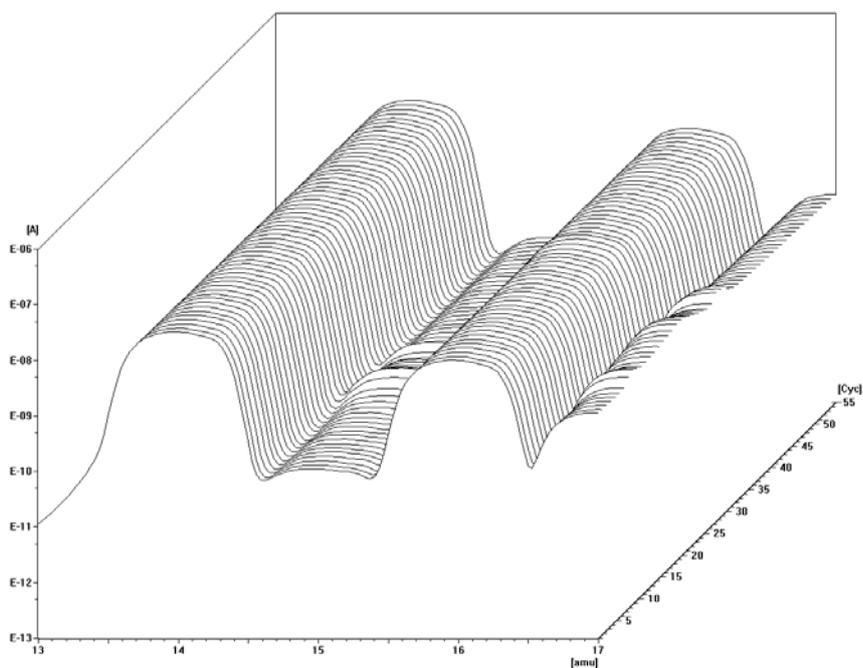


Figura 4.10.1.6 Relación m/z de 15, 100% aire

En esta figura tridimensional pueden observarse tanto el pico a $m/z=14$ que corresponde al nitrógeno como a $m/z=16$ correspondiente al oxígeno. Ambos presentes en el aire que se utiliza como atmósfera en la termogravimetría.

La representación de la intensidad de señal a $m/z=15$ a distintas temperaturas da el gráfico siguiente:

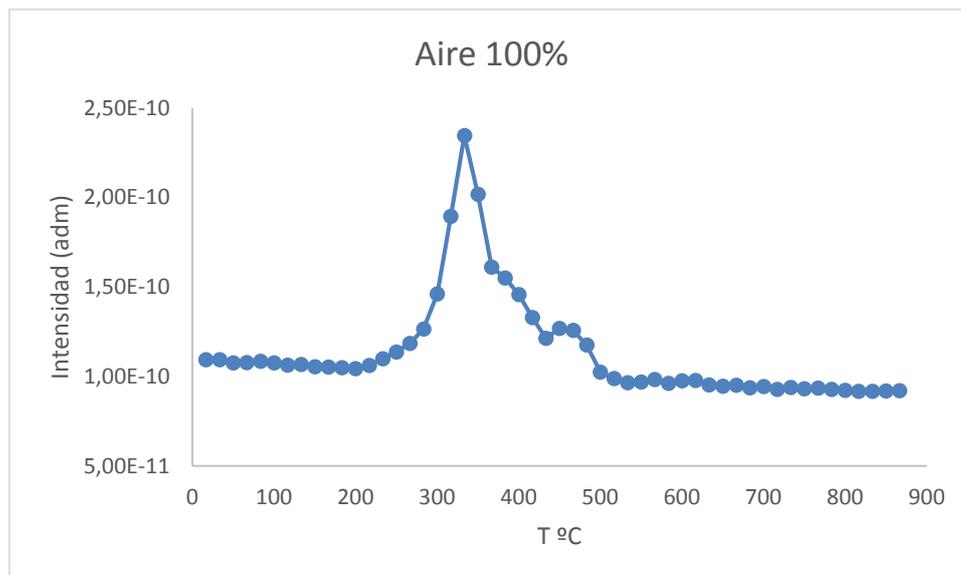


Figura 4.10.1.7 Relación $m/z=15$ con la temperatura, 100% aire

El estudio realizado muestra la presencia del $PM=15$, CH_3^+ , con lo que se puede deducir que puede desprenderse CH_4 o bien otros hidrocarburos. Aparece un pico a partir de los $300^\circ C$ el cual se corresponde con las pérdidas de masa encontradas en el TG entre 300 y $500^\circ C$. Lo que indica que este pico se deberá en parte a la descomposición de materia orgánica y no a su oxidación.

La presencia de CH_4 que no es un producto de oxidación (CO_2 y H_2O lo son) indica que en la oxidación se produce también pirólisis de algunos compuestos, originando CH_4 o CH_3^+ de otros hidrocarburos.

4.10.1.3 Espectro de masas del agua

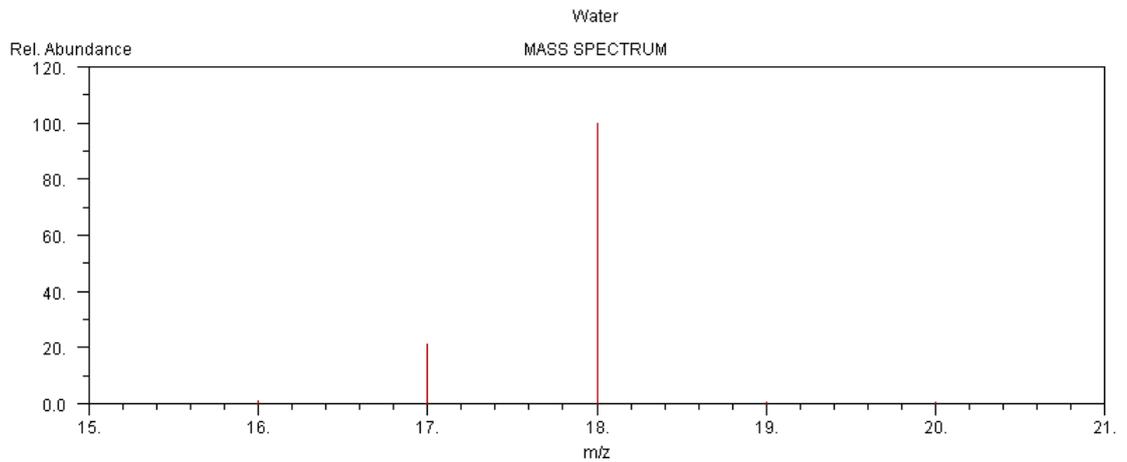


Figura 4.10.1.8 Espectro de masas del agua

En la figura 4.10.1.8 se puede ver el espectro de masas del agua, cuyo peso molecular y pico base coinciden con el pico 18 y como pico secundario el 17 pero en una abundancia mucho menor.

Al no haber ningun otro elemento con este PM se puede seguir la relación $m/z=18$ para tener una idea de las temperaturas a las que se produce eliminación de agua. Con el SCAN (experimento tridimensional) se puede ver la evolución de ambos picos en la siguiente figura.

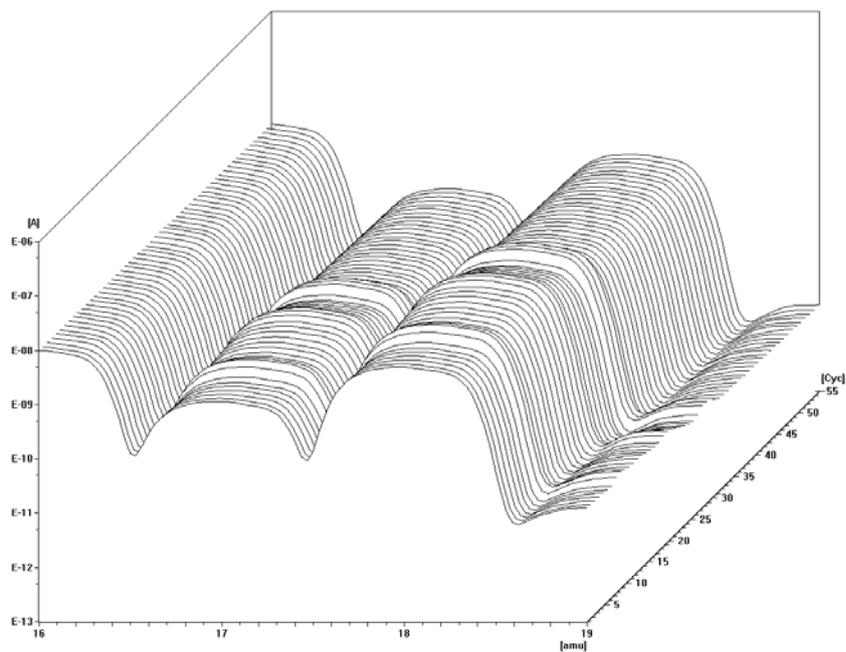


Figura 4.10.1.9 Relación m/z de 18, 100% aire

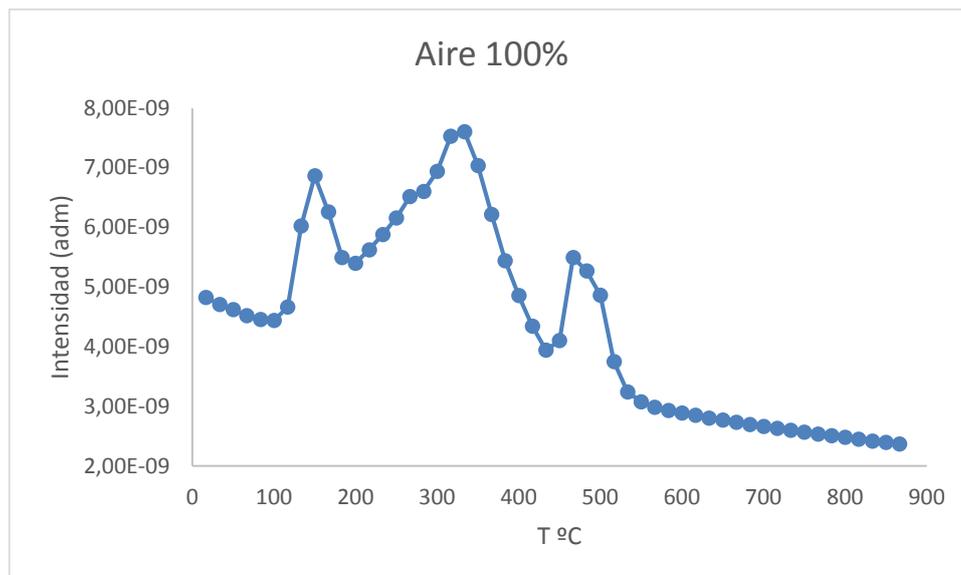


Figura 4.10.1.10 Relación m/z=18 con la temperatura, 100% aire

En la gráfica se observa el agua desprendida durante el experimento. El primer pico aparece entre 100 y 200°C, el segundo pertenece a la zona de 200 a 400°C y el tercero aparece entre 400 y 500°C.

El primer pico corresponde al desprendimiento de humedad de la muestra, el segundo a la combustión de materias más fácilmente degradables y el tercero a la combustión de compuestos orgánicos más refractarios que requieren más altas temperaturas para que se lleven a cabo.

Comparando estos intervalos de temperatura con las pérdidas de masa en el termograma puede verse que se corresponden exactamente con las principales pérdidas observadas.

4.10.1.4 Espectro de masas del monóxido de nitrógeno

Otro de los compuestos que se estudió fue el monóxido de nitrógeno, cuyo peso molecular 30 coincide con el etano (C₂H₆).

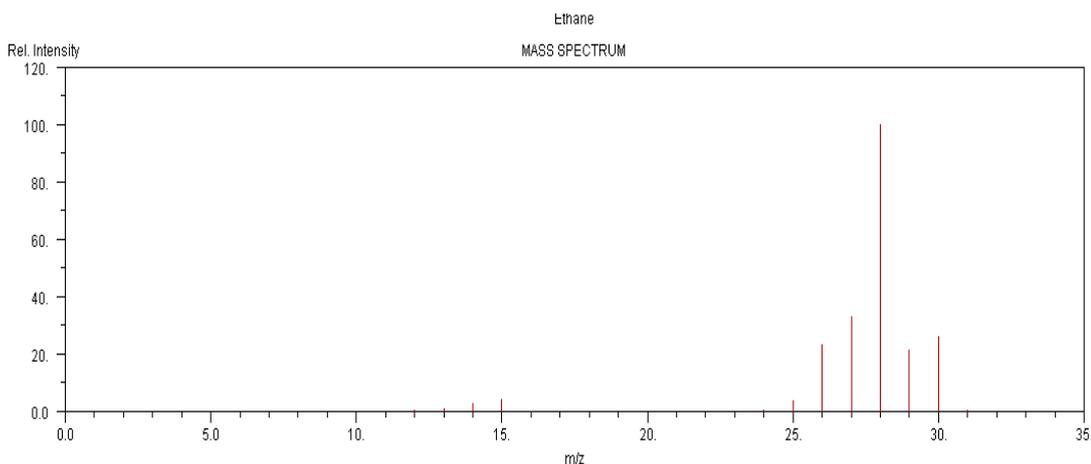


Figura 4.10.1.11 Espectro de masas del etano

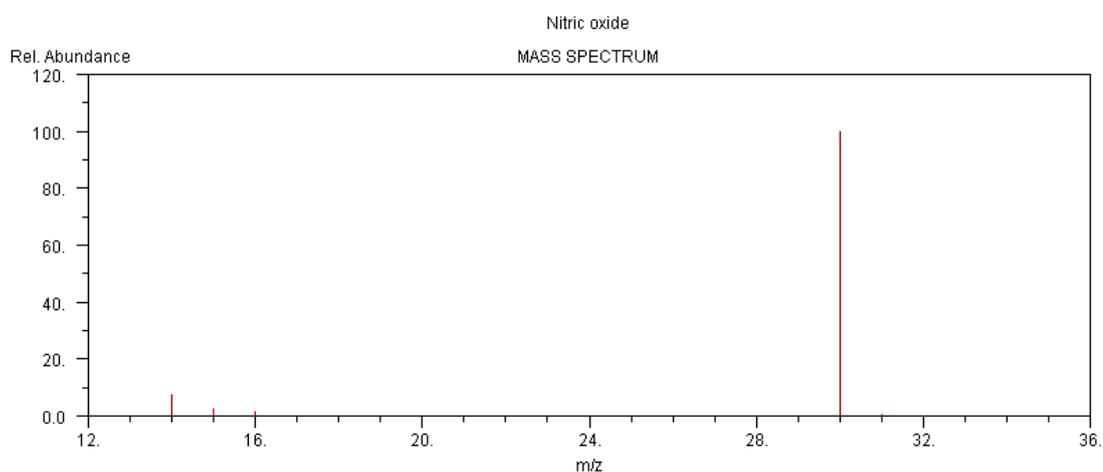


Figura 4.10.1.12 Espectro de masas del monóxido de nitrógeno

En la figura 4.10.1.11, se puede observar el espectro de masas del monóxido de nitrógeno, el cual tiene un pico base de valor $m/z=30$. Para el caso del etano, el pico base tiene un valor 28, pero aparecen picos también mayoritarios de valor 26, 27, 29 y 30.

La masa 29 no se compara ya que corresponde al pico (M+1) del N_2 y aparecerá en muy poca cantidad.

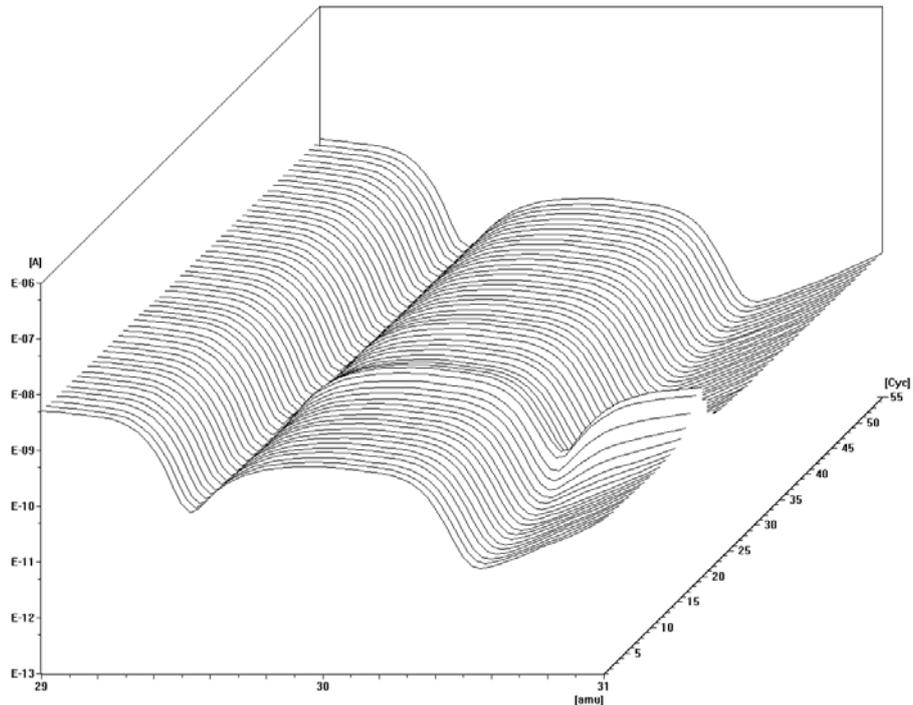


Figura 4.10.1.13 Relación m/z de 30, 100% aire

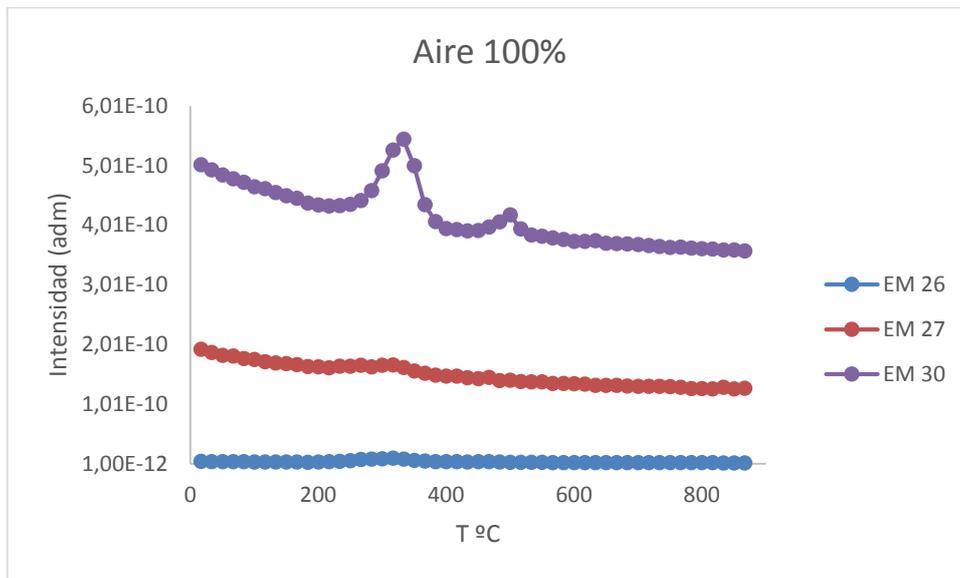


Figura 4.10.1.14 Comparación masas 26, 27, 29 y 30 para 100% aire

Si se observa esta gráfico, eliminando el pico 29, dado que la diferencia entre el pico 26, 27 y el 30 en el espectro del etano no es importante, si vemos la figura 4.10.1.14, obtenida a partir del espectro tridimensional 4.10.1.13, en que los picos a $m/z=27$ y $m/z=30$ tienen intensidades muy distintas, no se podrá deducir que lo que se desprende en la oxidación no etano.

Tampoco se parece al espectro del NO, porque entonces la intensidad de las señales de $m/z=30$ serían mayores que las de $m/z=29$, y debido a la presencia del N_2 y del pico (M+1) a 29, no puede compararse. Además la presencia de señales a $m/z=29$ de los compuestos, como metanol, etanol, etc, hacen que no se puedan hacer afirmaciones con rotundidad.

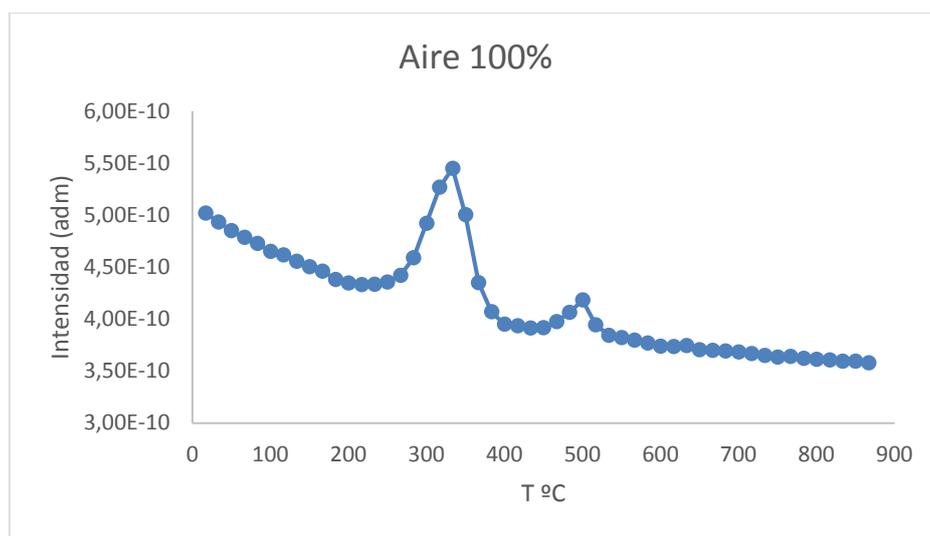


Figura 4.10.15 Relación $m/z=30$ con la temperatura

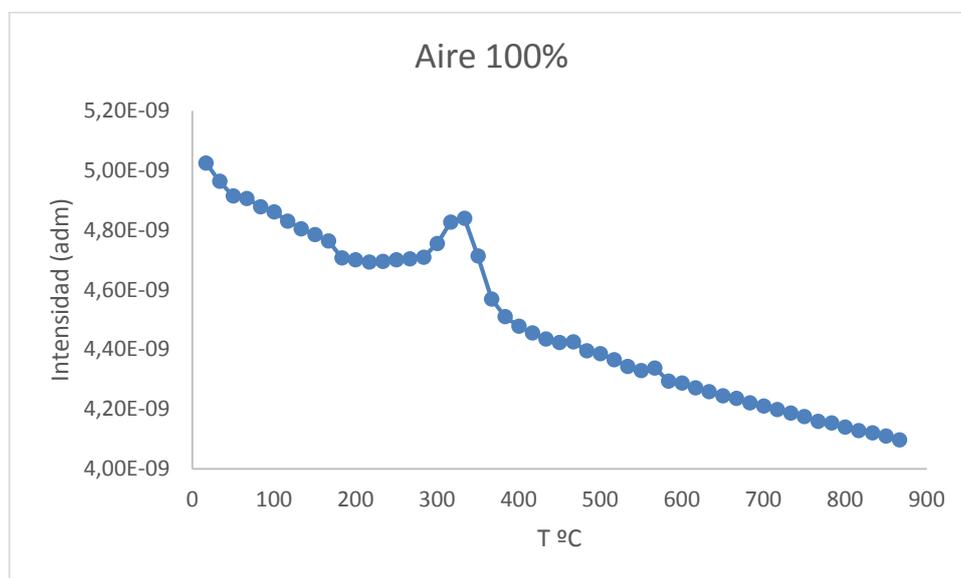


Figura 4.9.1.16 Relación $m/z=29$ con la temperatura

4.10.1.5 Espectro de masas del dióxido de carbono

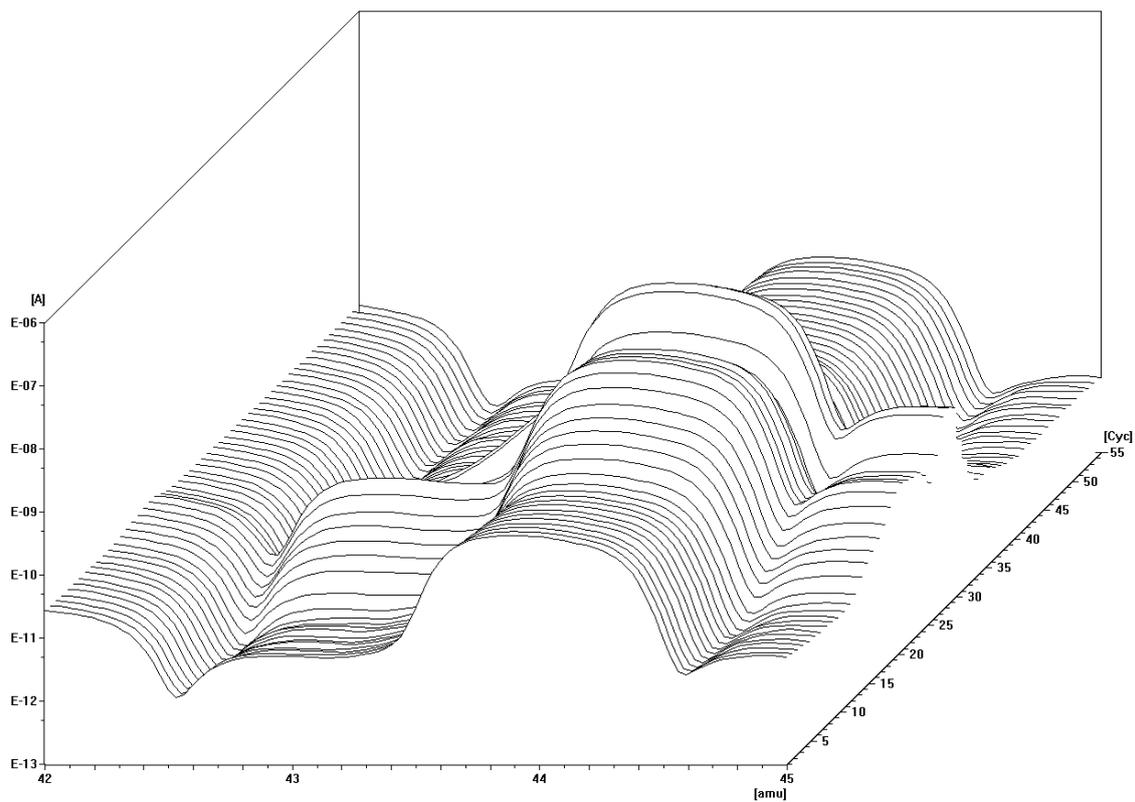


Figura 4.10.1.17 Relación m/z de 44, 100% aire

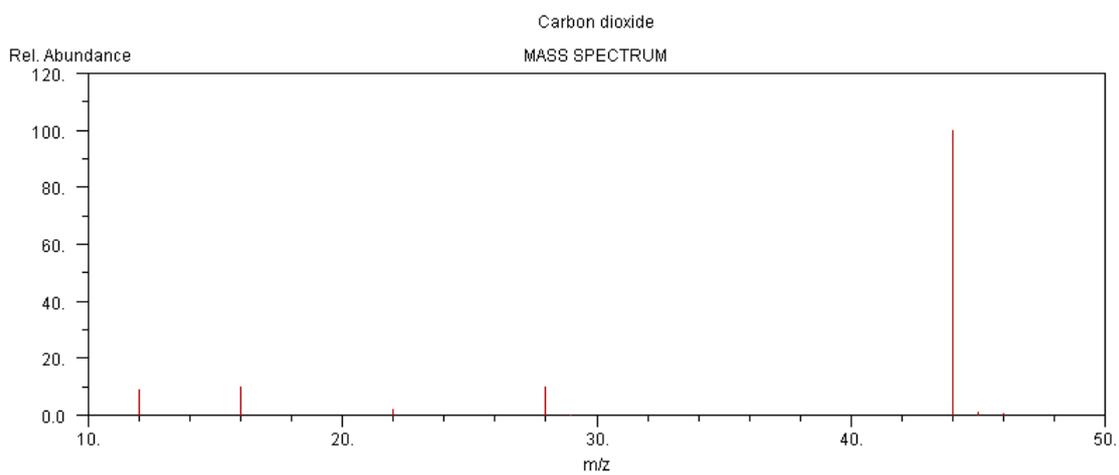


Figura 4.10.1.18 Espectro de masas del dióxido de carbono

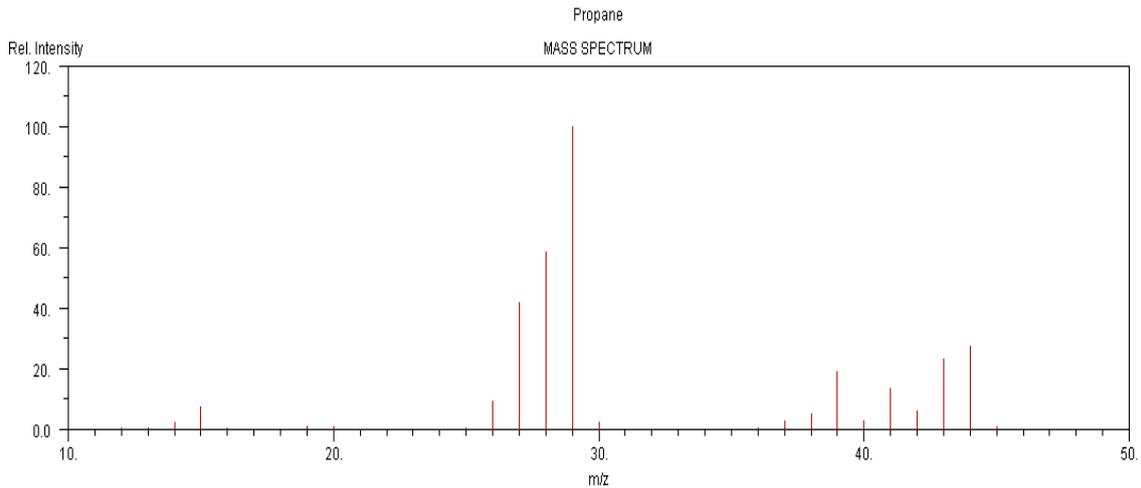


Figura 4.10.1.19 Espectro de masas del propano

Con el caso del dióxido de carbono, se tuvo el mismo problema que para el caso del metano, ya que su peso molecular coincide con el del propano (C_3H_8). En la figura 4.10.1.18 se puede ver el espectro de masas del dióxido de carbono, el peso molecular y el pico base coinciden con el pico 44.

En la figura 4.10.1.19, se ve el espectro de masas del propano, para este caso, se observa que el pico base corresponde con el pico 29.

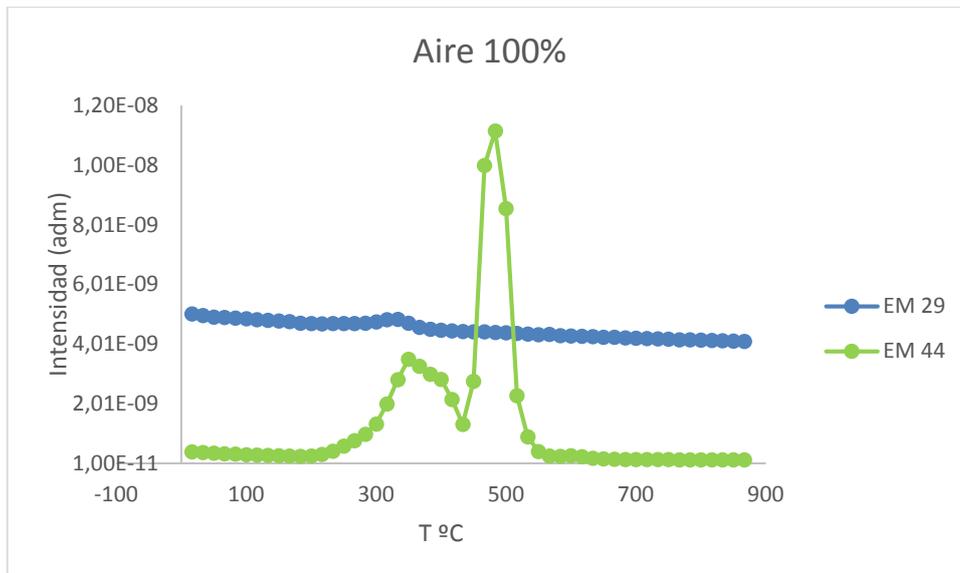


Figura 4.10.1.20 Comparación masas 29 y 44 para 100% aire

Se realizó un seguimiento, para el caso del 100% de aire, del pico 44 y del 29. La figura indica que el pico $m/z=29$ apenas tiene variación con la temperatura y el 44 se produce cuando se alcanza la temperatura de combustión de los compuestos orgánicos; además el pico 44 aumenta a la misma temperatura en la que se obtiene el pico 18 del agua y se corresponde con los rangos de pérdida de masa en el termograma, por ello consideramos que el pico de masa 44 corresponde fundamentalmente al CO_2 .

La gran intensidad observada para el pico $m/z=29$ se debe a que, como se ha comprobado, muchos hidrocarburos como el metanol, etanol, etano, butano, propano... presentan este pico.

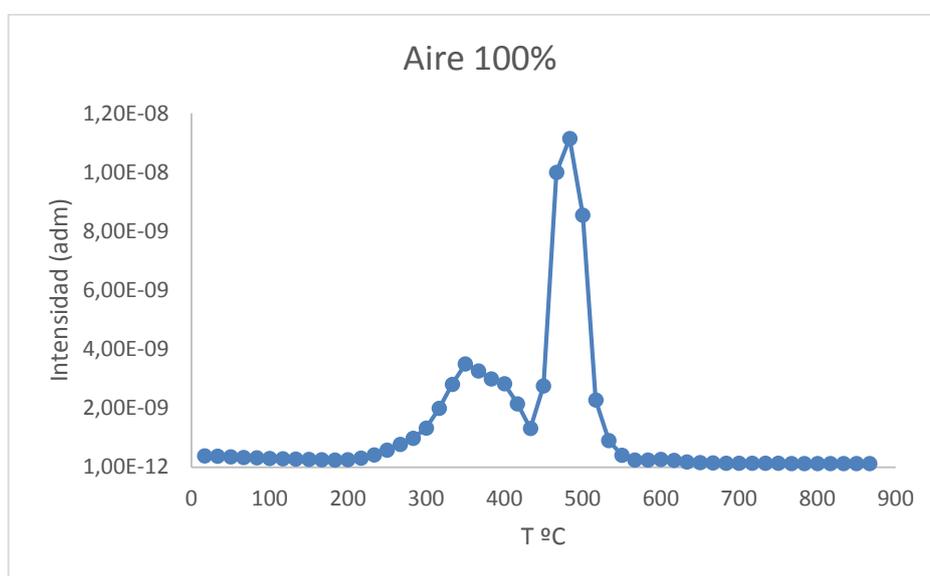


Figura 4.10.1.21 Relación $m/z=44$ con la temperatura

La intensidad de CO_2 generado aumenta a partir de los 500°C , temperatura donde se produce mayor pérdida de masa.

Así pues, se produce CO_2 en los dos intervalos de temperatura en que se producen las mayores pérdidas de masa, entre 200°C y unos 400°C y entre 450°C y 600°C . A pesar de que estos análisis no son cuantitativos, parece que la cantidad de CO_2 generado entre 450°C y 600°C alcanza mayor intensidad que la generada entre 200°C y 400°C mientras que en el caso del pico m/z 18 correspondiente al agua parece al contrario.

Esto puede tener relación con la combustión más fácil de compuestos con mayor proporción de hidrógeno entre 200°C y 450°C ; mientras que los compuestos mas

refractarios, con mas anillos aromáticos condensados, tienen menos proporción de hidrógeno, originando menos H₂O y más CO₂ en la combustión.

4.9.1.6 Espectro de masas del dióxido de azufre

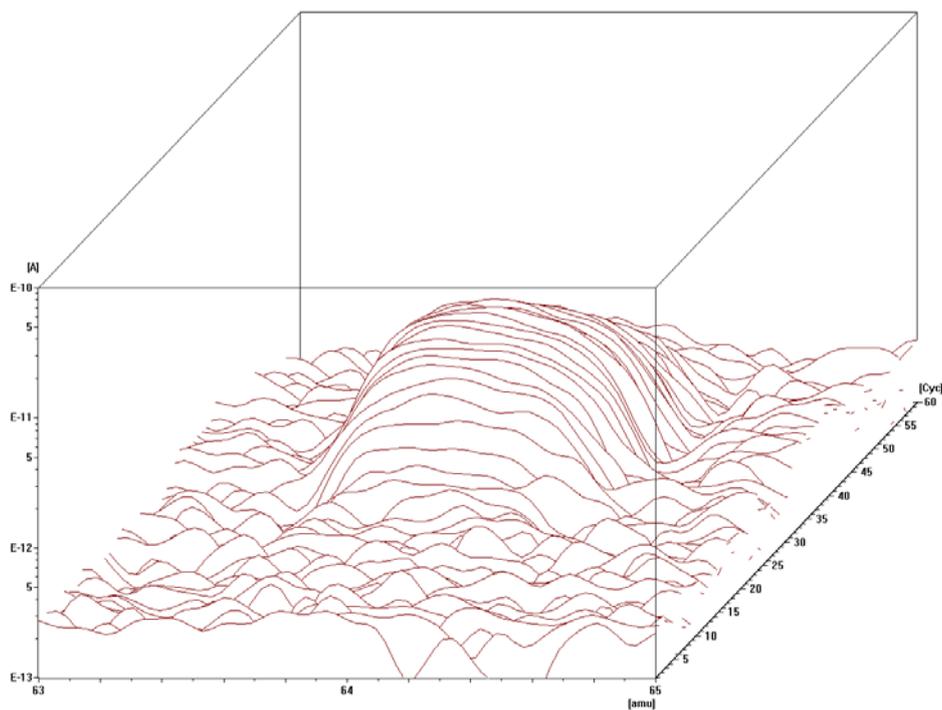


Figura 4.10.1.22 Relación m/z de 64, 100% Aire

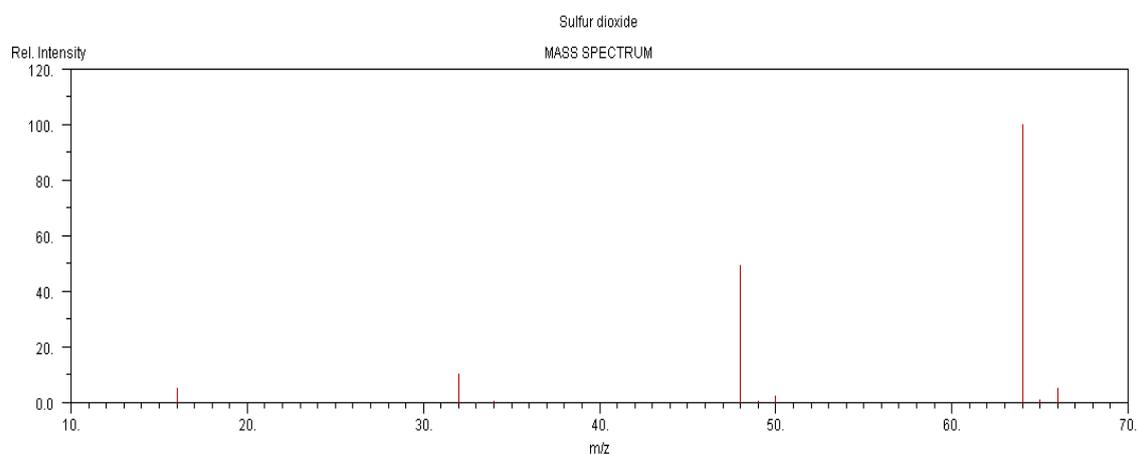


Figura 4.10.1.23 Espectro de masas del dióxido de azufre

En la figura se puede ver el espectro de dióxido de azufre, cuyo peso molecular y pico base coinciden con el pico 64.

Al no haber ningun otro elemento con este PM se puede seguir al 64.

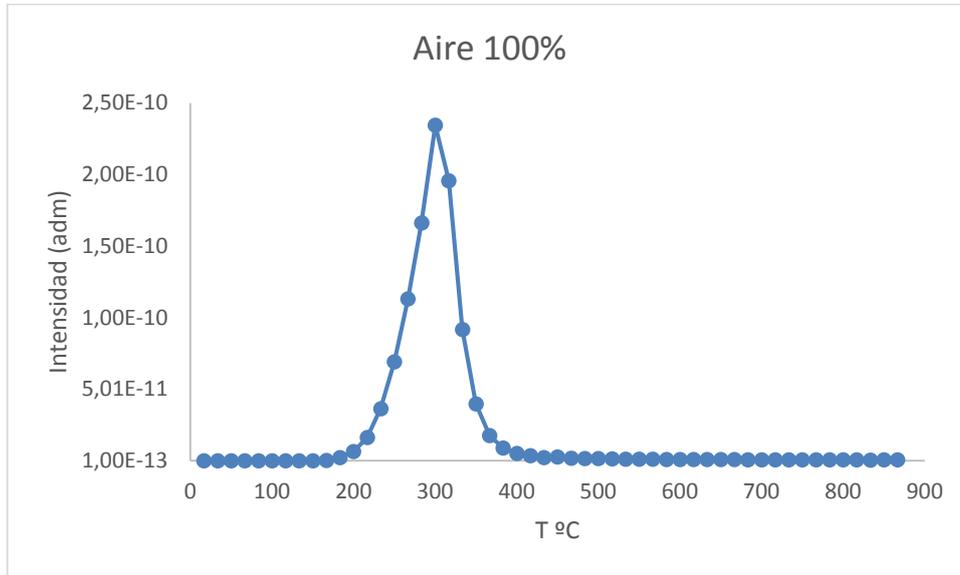


Figura 4.10.1.24 Relación m/z=64 con la temperatura

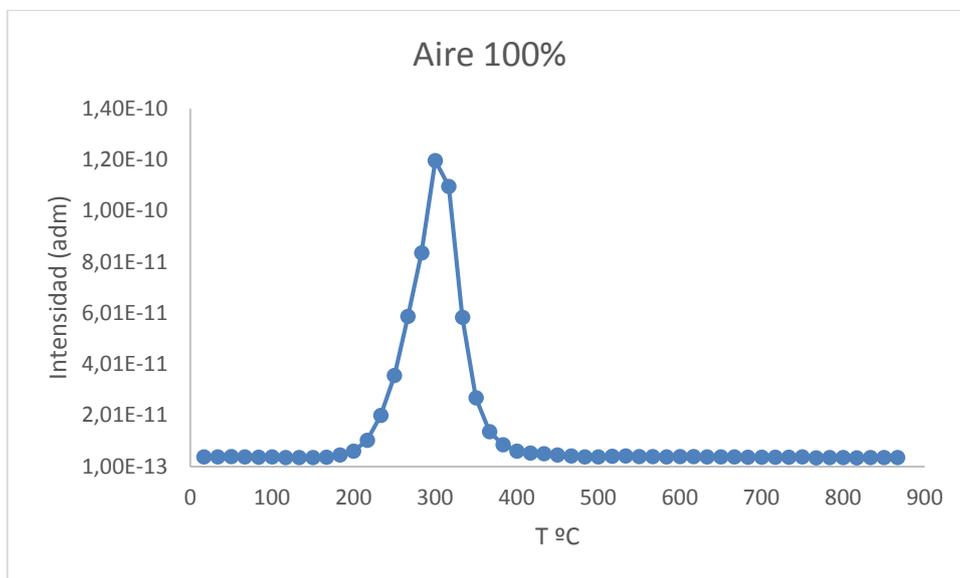


Figura 4.10.1.25 Relación m/z=48 con la temperatura

Se desprende SO_2 en el rango de temperaturas de 200 a 400°C. Ya que la muestra es un lignosulfonato de calcio es razonable que se desprenda SO_2 y parece que esto se produce

en el intervalo de temperatura en el que se oxidan los compuestos orgánicos mas fácilmente oxidables.

4.10.1.7 Espectro de masas del trióxido de azufre

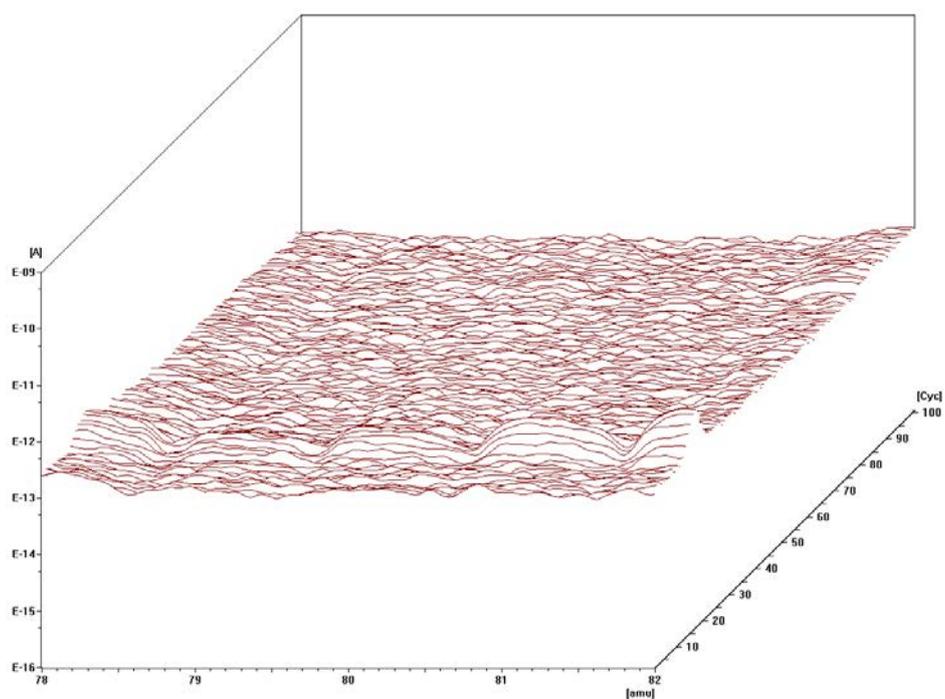


Figura 4.10.1.26 Relación m/z de 80, 100% Aire

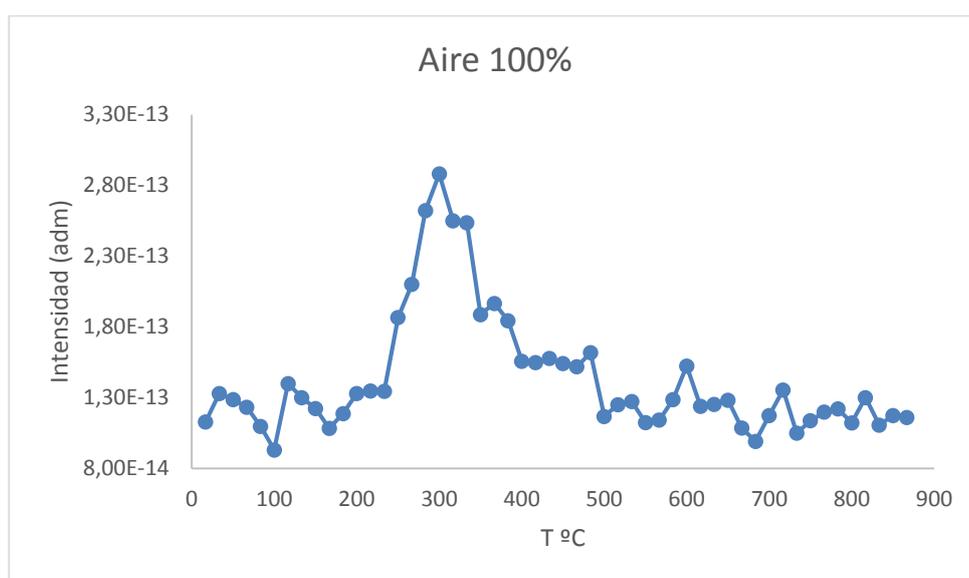


Figura 4.10.1.27 Relación m/z=80 con la temperatura

A pesar de la baja intensidad con que se registra este compuesto (SO_3) parece que aparece un desprendimiento en el mismo intervalo (200°C a 400°C). La descomposición de los lignosulfonatos puede justificar el desprendimiento de SO_3 en los sólidos.

4.10.2 Lignosulfonato en 100% He

La atmósfera de He es idónea para llevar a cabo experimentos en atmósfera inerte (no oxidante) e identificar algunos compuestos como el CO cuyo peso molecular coincide con el del Nitrógeno.. Hay que tener en cuenta que en una atmósfera de He se producirán fundamentalmente reacciones de pirólisis, no de oxidación.

4.10.2.1 Hidrógeno

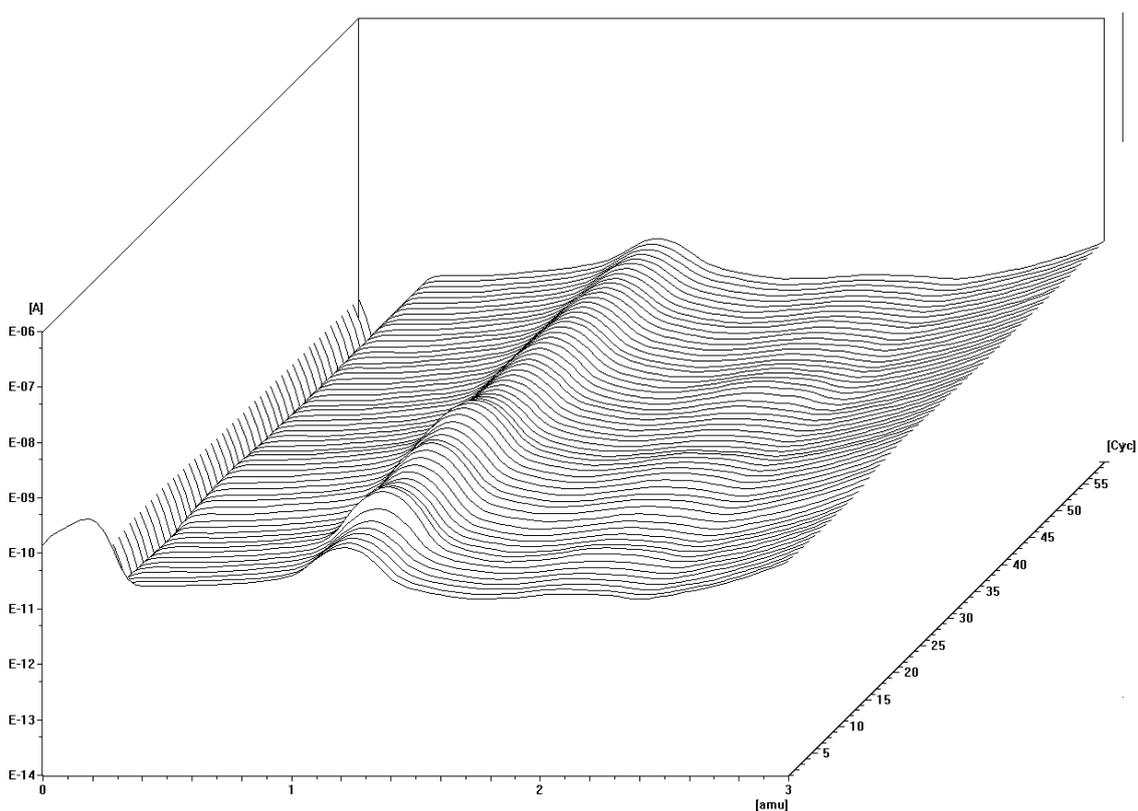


Figura 4.10.2.1 Relación m/z de 2, 100% He

A continuación tomando las intensidades encontradas a $m/z=2$ a las distintas temperaturas se construye el siguiente diagrama bidimensional:

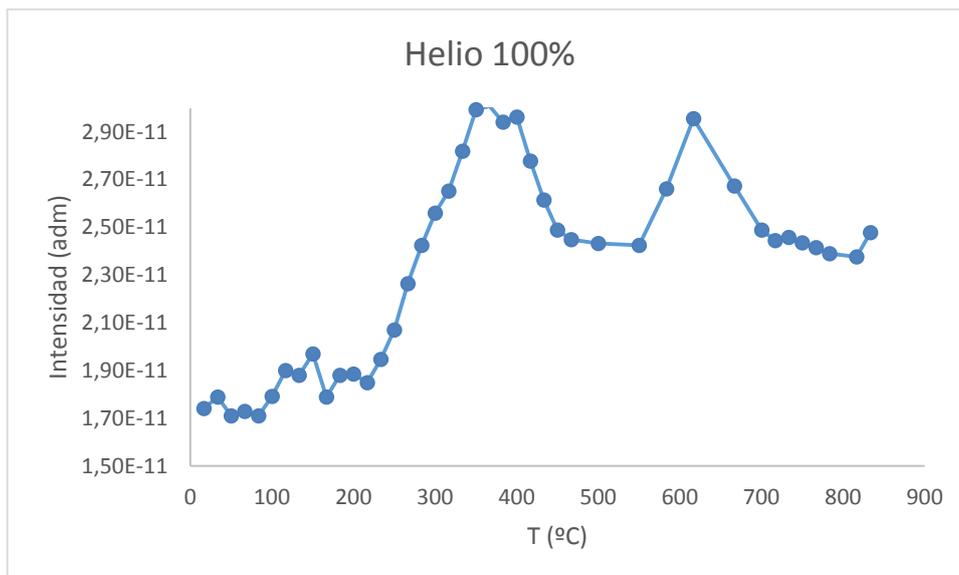


Figura 4.10.2.2 Relación m/z=2 con la temperatura

Puede verse que el hidrógeno se desprende a temperaturas entre 200 y 700°C, aunque a una intensidad muy baja. Se aprecian dos intervalos de pérdida de H₂, entre 200 y 500°C y entre 500°C y 700°C, aproximadamente similares a las pérdidas de masa observadas en el termograma.

Para la pirólisis, el hidrógeno no puede reaccionar con el oxígeno (ya que no está presente en el gas portador) y por tanto se mantiene como hidrógeno hasta altas temperaturas. En la figura se aprecia cómo se emite hidrógeno con mayor intensidad a altas temperaturas a partir de 300°C=18 ciclos.

Aunque este estudio es solo cualitativo, parece apreciarse mayores desprendimientos en la atmósfera de He (pirólisis) que en aire (combustión) y en mayor intervalo de temperaturas.

4.10.2.2 Metano

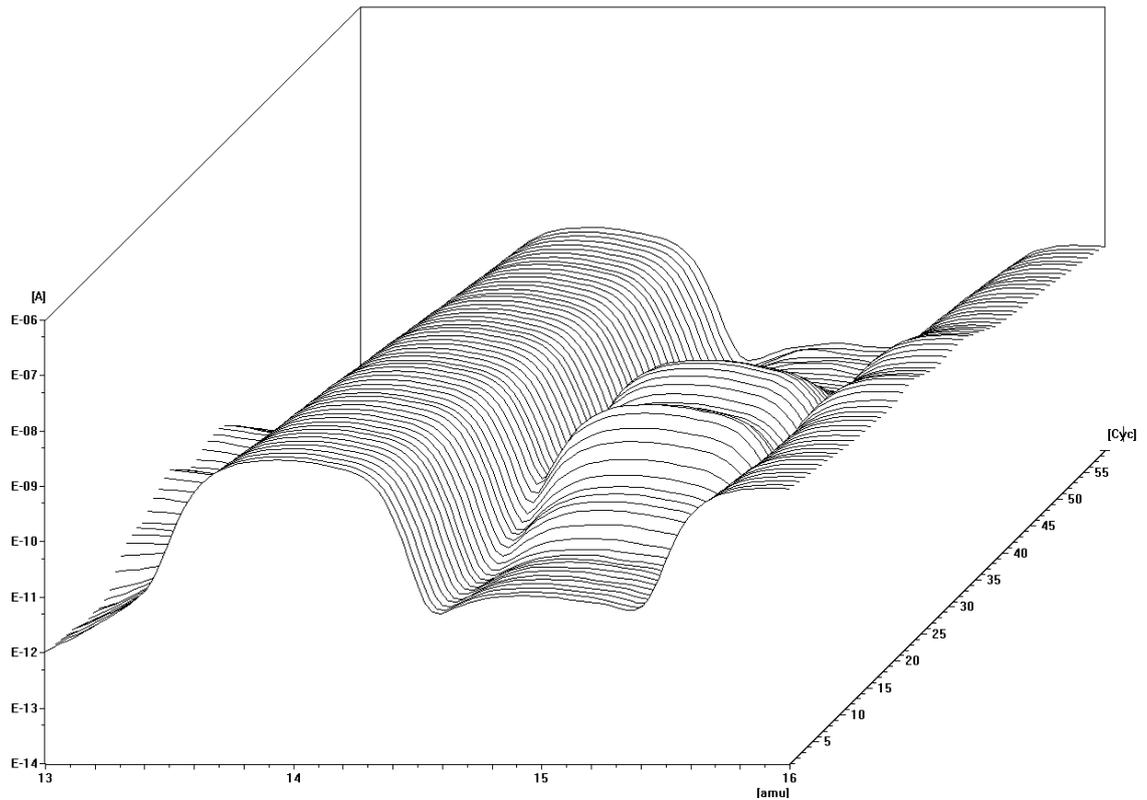


Figura 4.10.2.3 Relación m/z de 15, 100% He

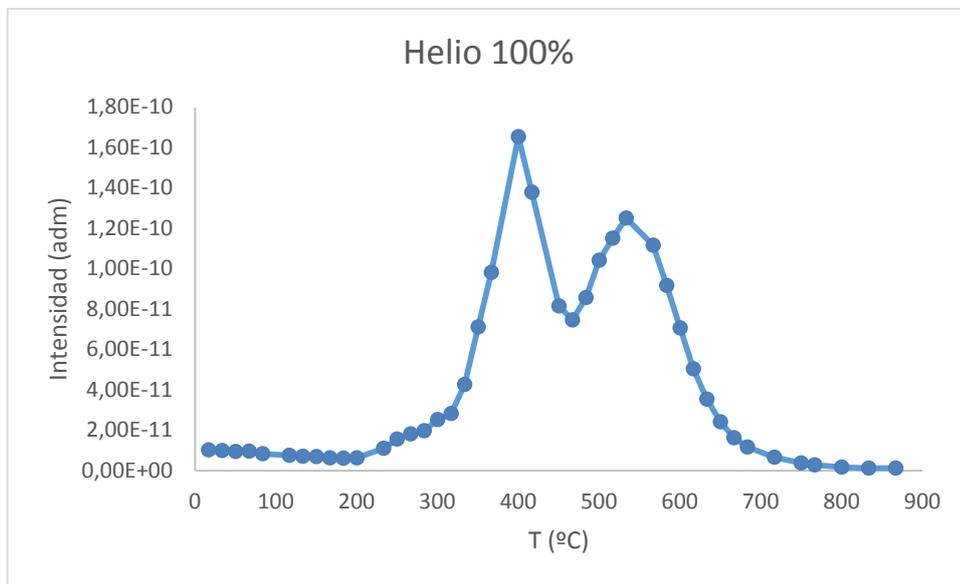


Figura 4.10.2.4 Relación $m/z=15$ con la temperatura

En la figura se aprecian dos picos de mayor emisión de metano. Uno a los aproximadamente $300^{\circ}\text{C}=18$ ciclos y otro a los $500^{\circ}\text{C}=30$ ciclos, zona de pérdida de masa de la materia orgánica.

La intensidad de la emisión del metano es muy baja y coincide con los rangos de pérdida de masa explicados anteriormente.

4.10.2.3 Agua

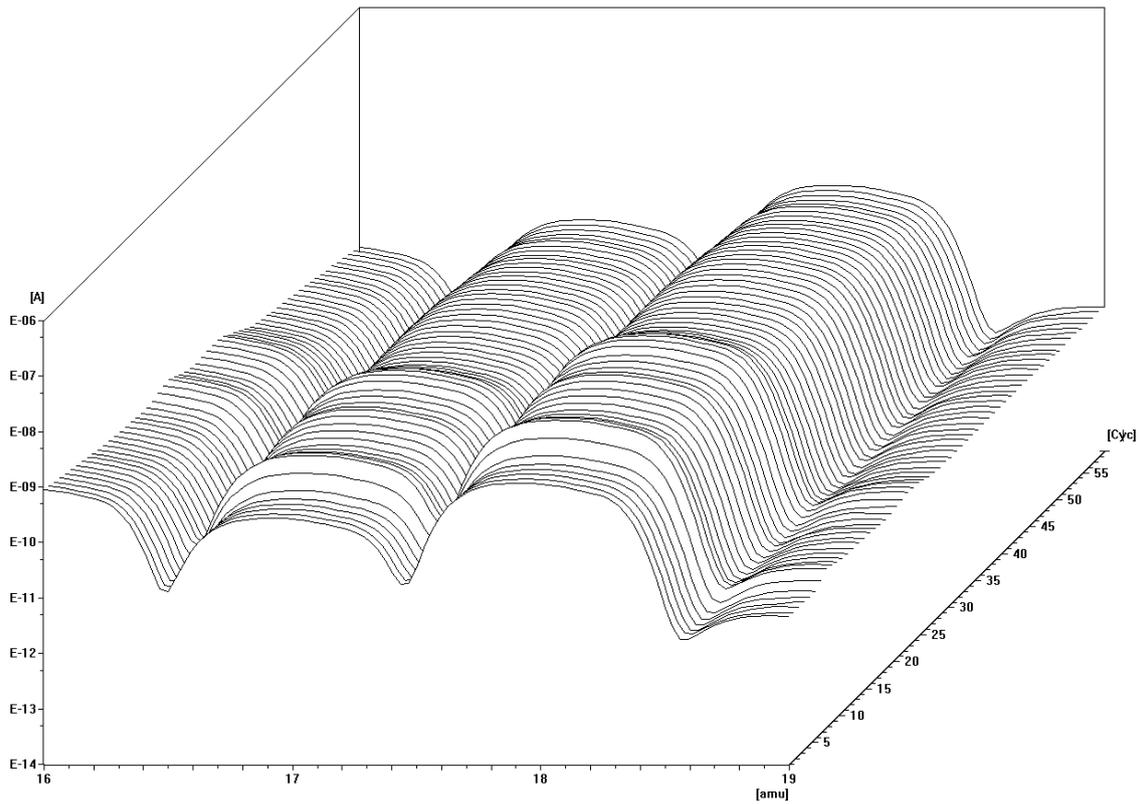


Figura 4.10.2.5 Relación m/z de 18, 100% He

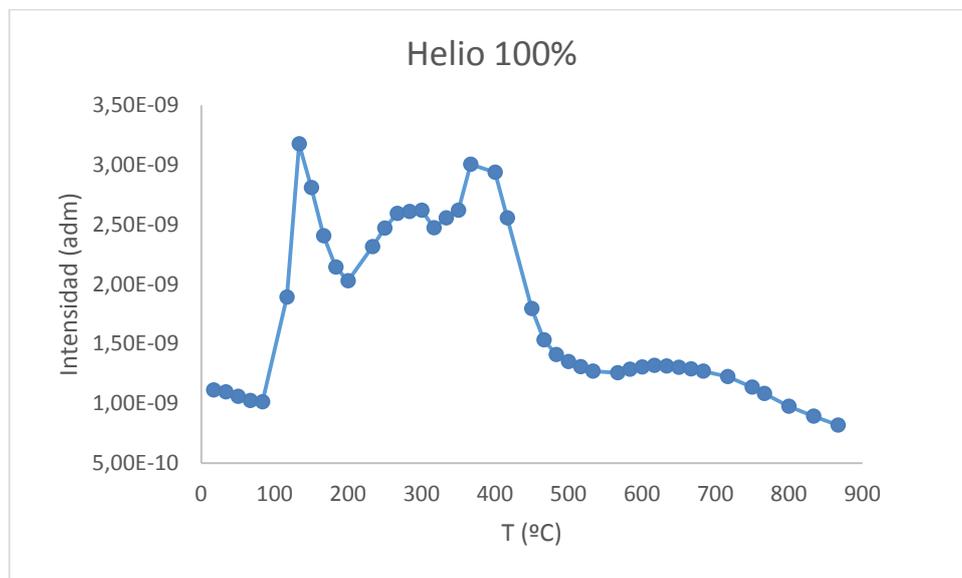


Figura 4.10.2.6 Relación m/z=18 con la temperatura

Se pueden ver dos picos bien diferenciados. El primer pico que aparece a los 100°C=6 ciclos pertenece a la humedad que hay en el lignosulfonato, el siguiente a los 400°C=24 ciclos pertenece a la zona de descomposición de material fácilmente degradable.

Como se trata de experimentos en atmósfera inerte, esta agua se producirá por descomposición de materia orgánica que lo elimina (deshidratación de alcoholes a alquenos, etc.).

4.10.2.4 Monóxido de carbono

Otro de los compuestos que se estudió fue el monóxido de carbono, cuyo peso molecular coincide con el nitrógeno (N_2) y con el etileno (C_2H_4); por lo que se buscó sus respectivos espectros de masas.

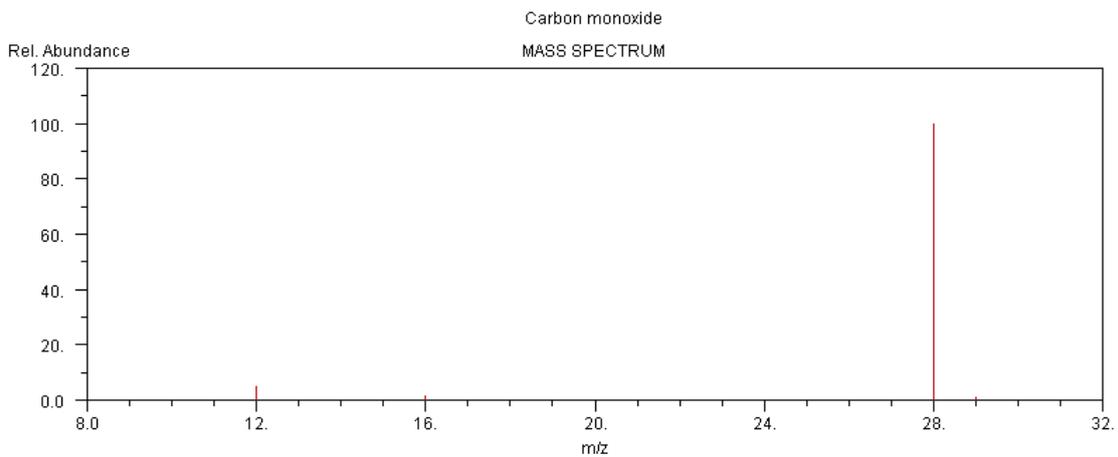


Figura 4.10.2.7 Espectro de masas del monóxido de carbono

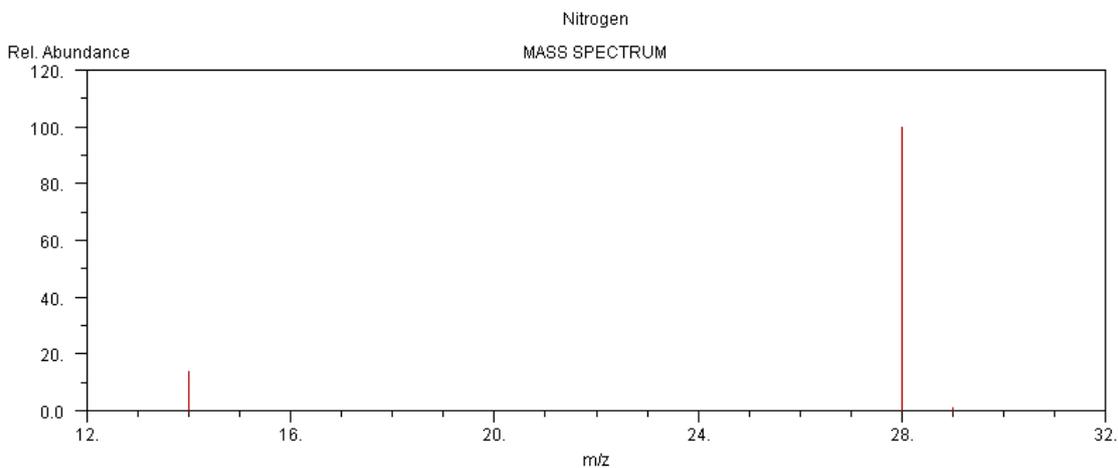


Figura 4.10.2.8 Espectro de masas del nitrógeno

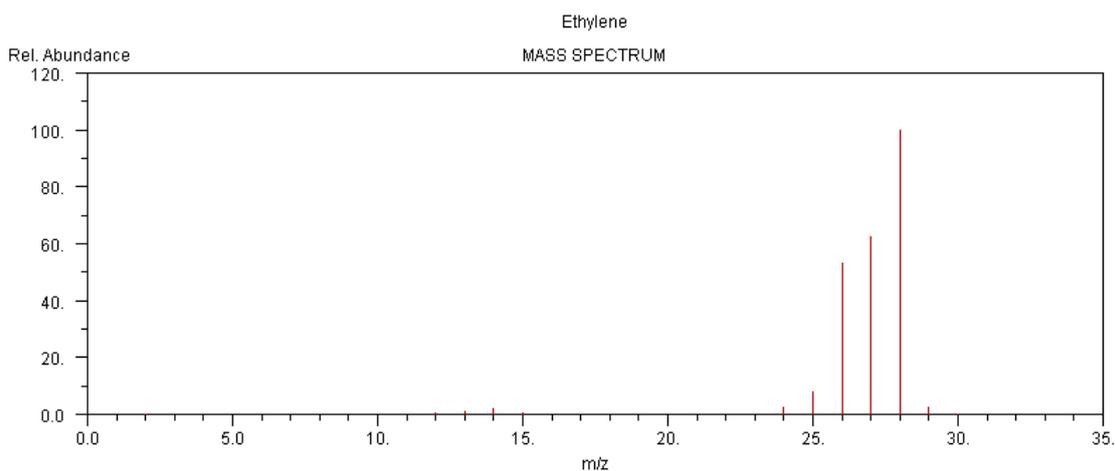


Figura 4.10.2.9 Espectro de masas del etileno

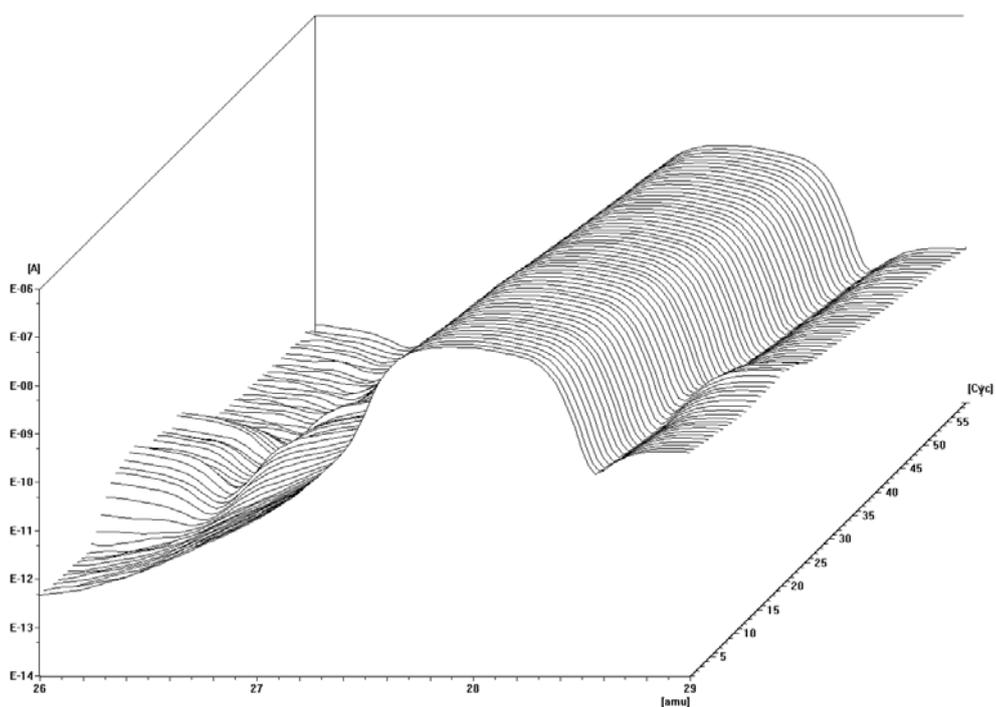


Figura 4.10.2.10 Relación m/z de 28, 100% He

En la figura 3.8.50, se puede observar el espectro de masas del monóxido de carbono, el cual tiene un pico base de valor 28. Para el caso del nitrógeno, el pico base también tiene un valor 28, aunque aparece una señal correspondiente al pico 14.

Respecto al etileno, el espectro de masas es algo más complicado, ya que el pico base corresponde también al pico 28; pero aparecen picos también mayoritarios de valor 26 y 27.

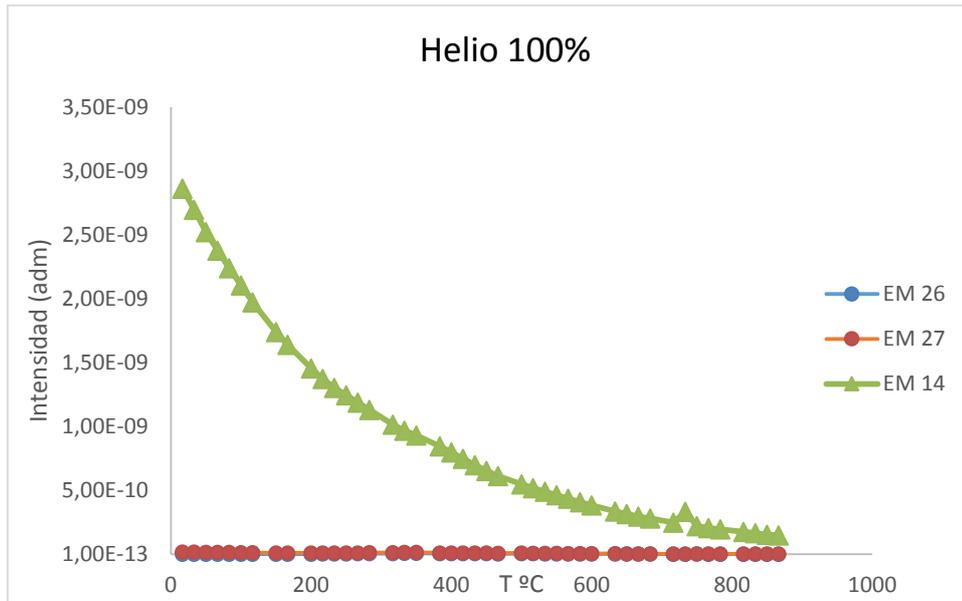


Figura 4.10.2.11 Comparación masas 14, 26 y 27 para 100% He

Se quiso proceder de forma análoga a los casos anteriores; y se siguieron las masas 14, 26 y 27. Se observa que hay un barrido insuficiente de la atmosfera anterior en el equipo.

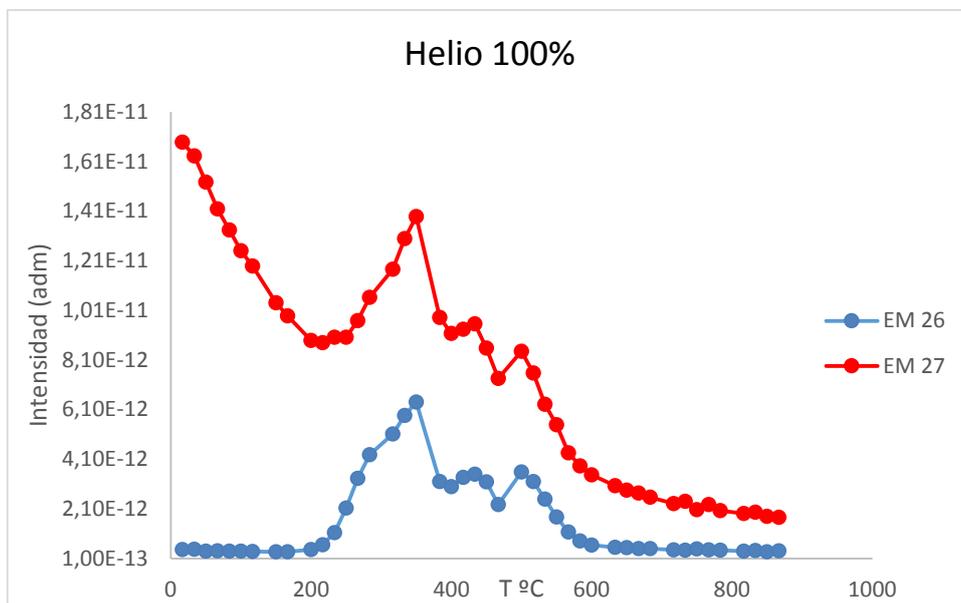


Figura 4.10.2.12 Comparación masas 26 y 27 para 100% He

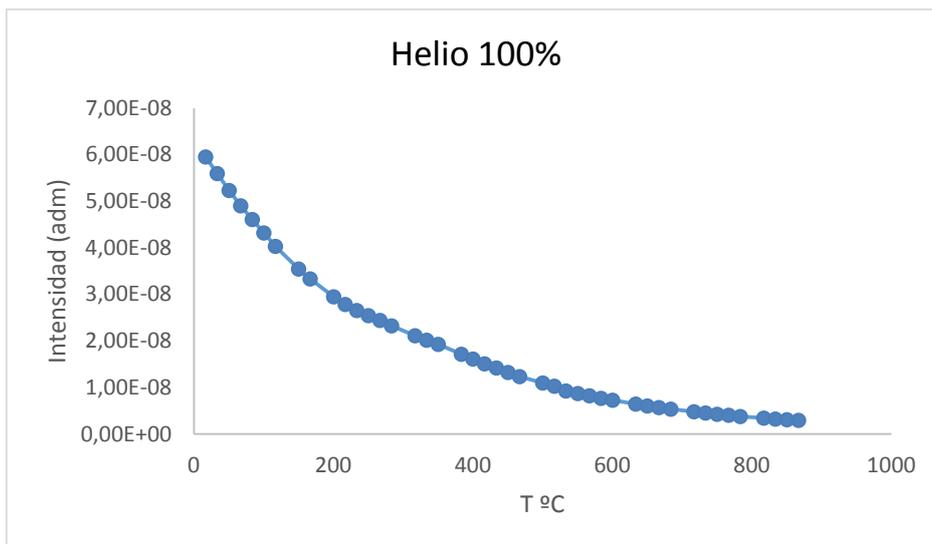


Figura 4.10.2.13 Relación m/z=28 con la temperatura

Dado que la diferencia entre el pico 26, el 27 y el 28 en el espectro del etileno no es importante y en cambio los picos 26 y 27 no se han podido detectar junto con el pico 28 podría parecer que no se trata de etileno.

El pequeño tamaño y baja densidad del Helio podría justificar que a pesar de que se barrió la atmósfera de aire con He no se consiguió desplazar completamente y aparece como impureza, no pudiéndose detectar el pico correspondiente al CO como se pretende. Los picos 26 y 27 sí que parecen indicar presencia de compuestos tipo etileno.

4.10.2.5 Monóxido de nitrógeno

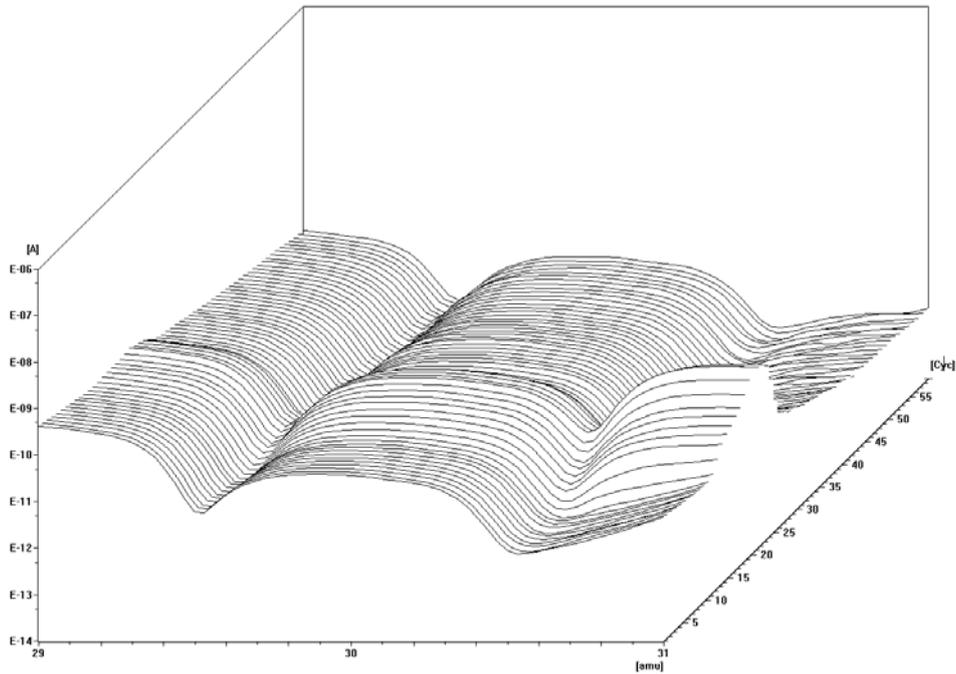


Figura 4.10.2.14 Relación m/z de 30, 100% He

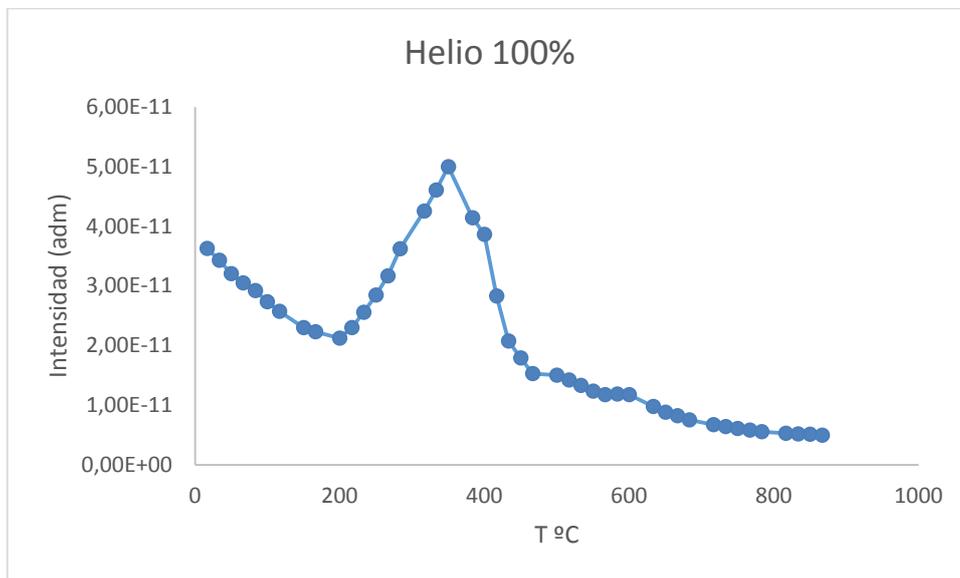


Figura 4.10.2.15 Relación m/z=30 con la temperatura

Se puede observar cómo podría desprenderse NO en bajísima intensidad. Hay un aumento en la emisión de NO entre los 200 y 400°C pero no se aprecia a mayor temperatura. Puesto que no hay atmósfera con N₂ y O₂ ni alta temperatura para

producirse NO_x en la forma habitual en las instalaciones de combustión, esta emisión podría deberse a la presencia de los compuestos orgánicos con NO en su estructura.

4.10.2.6 Dióxido de carbono

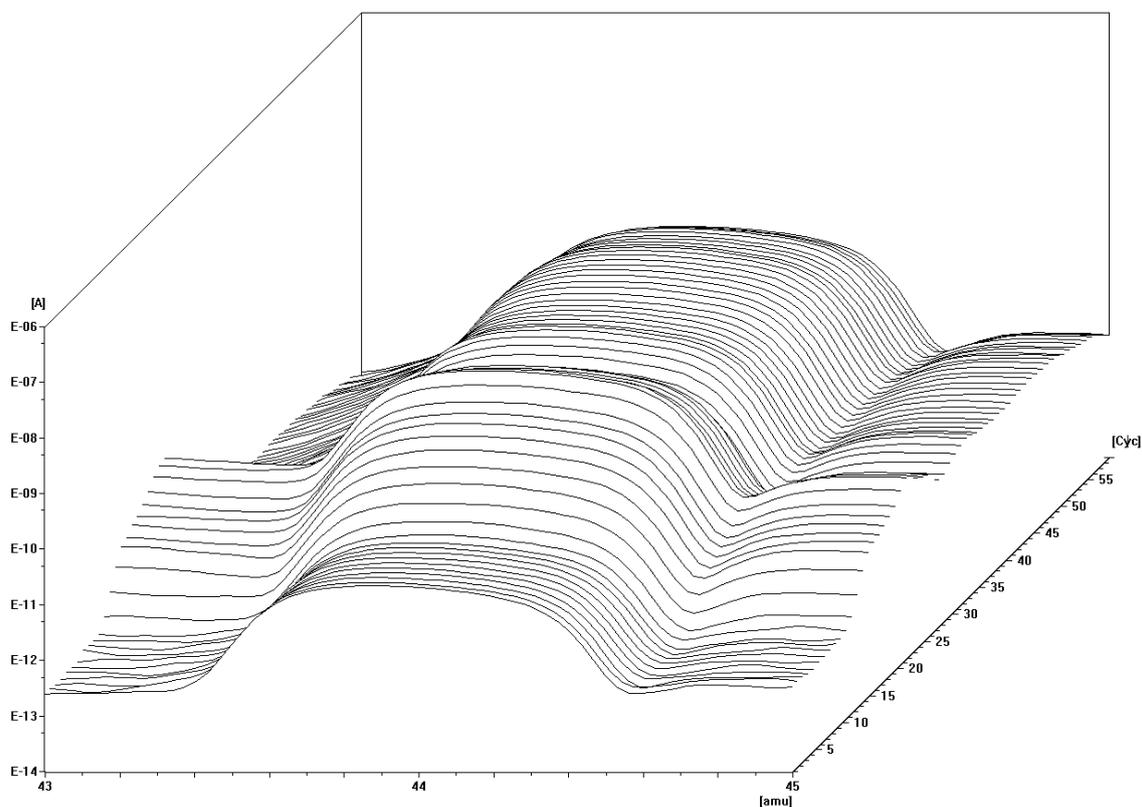


Figura 4.10.2.16 Relación m/z de 44, 100% He

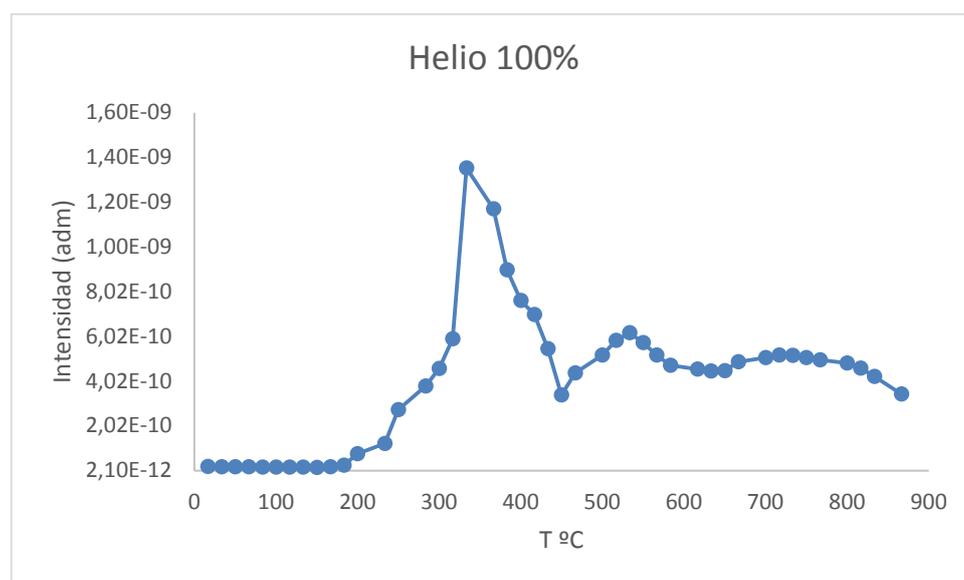


Figura 4.10.2.17 Relación m/z=44 con la temperatura

Se produce la emisión de CO₂ más intensa entre 200°C y 400°C y menos intensa pero de forma continua entre 450°C y 800°C. Tiene su máximo en 333.33°C.

En esta atmósfera inerte de He, refleja cómo se producen reacciones de descomposición de materia orgánica emitiendo CO₂ a temperaturas superiores a las que se producen cuando se ha simulado combustión.

4.10.2.7 Dióxido de azufre

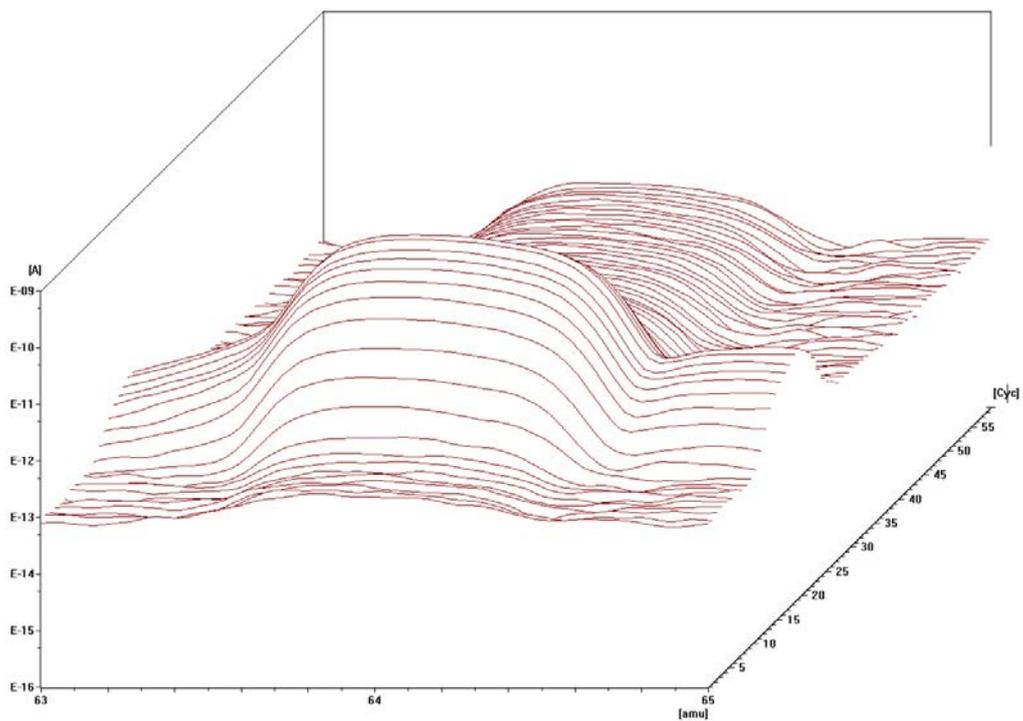


Figura 4.10.2.18 Relación m/z de 64, 100% He

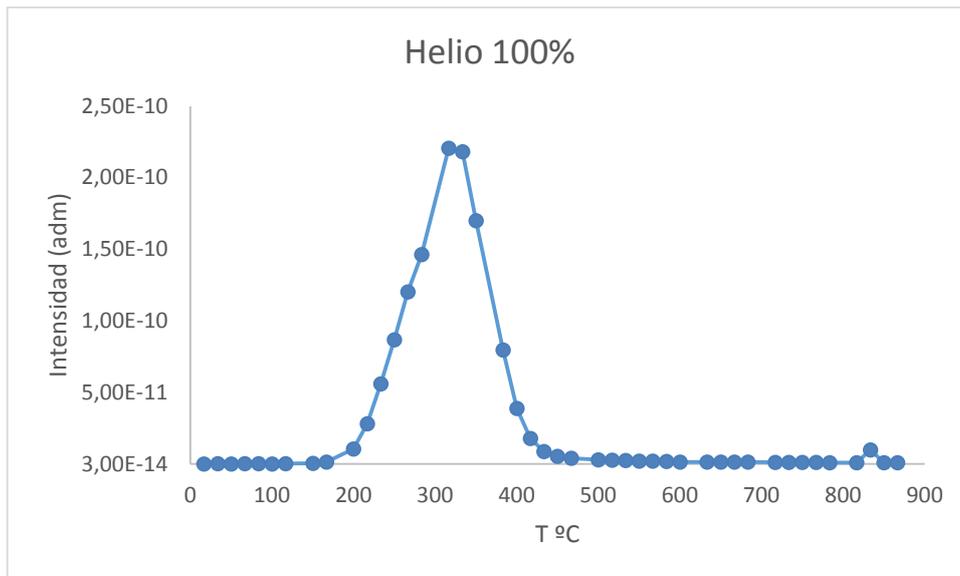


Figura 4.10.2.19 Relación $m/z=64$ con la temperatura

Su presencia parece clara y se produce su desprendimiento entre 200°C y 450°C pero no a temperaturas superiores. Se deberá, como en la atmósfera de aire, la descomposición de los sulfonatos presentes en los lignosulfonatos.

4.10.2.8 Trióxido de azufre

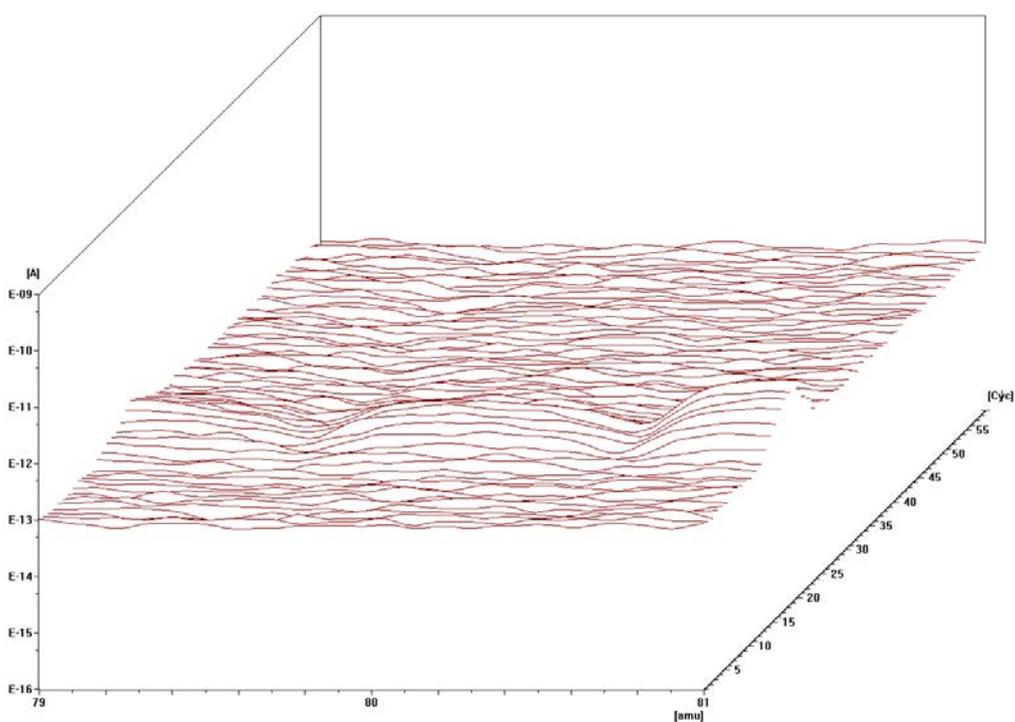


Figura 4.10.2.20 Relación m/z de 80, 100% He

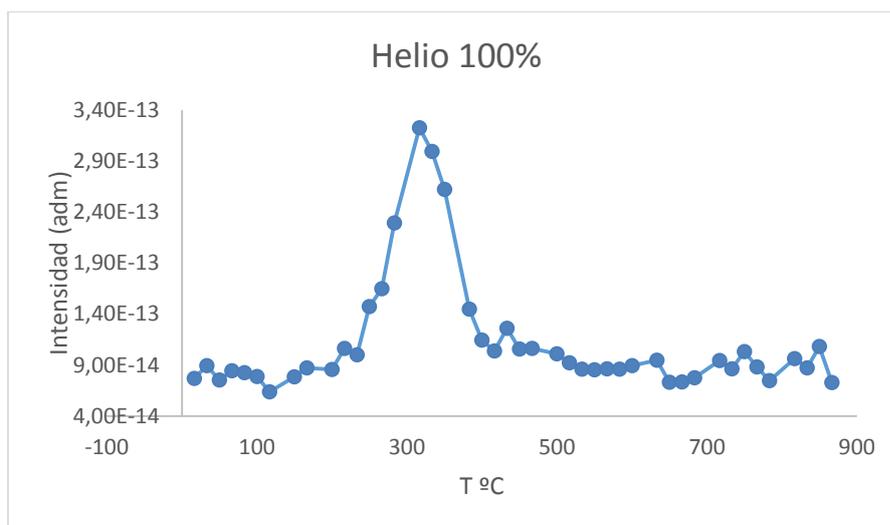


Figura 4.10.2.21 Relación m/z=80 con la temperatura

Igual que en el caso anterior se deberá a la descomposición de los lignosulfonatos pero parece que, a pesar de que el análisis es cualitativo, parece de menor importancia el desprendimiento que para el caso del SO₂.

4.10.3 Lignosulfonato en 80/20 N₂-Aire

A continuación se muestran, siguiendo el mismo esquema de los apartados anteriores, los principales picos en un intervalo de m/z determinado y el seguimiento con la temperatura de algunos picos que se han considerado más importantes.

4.10.3.1 Hidrógeno

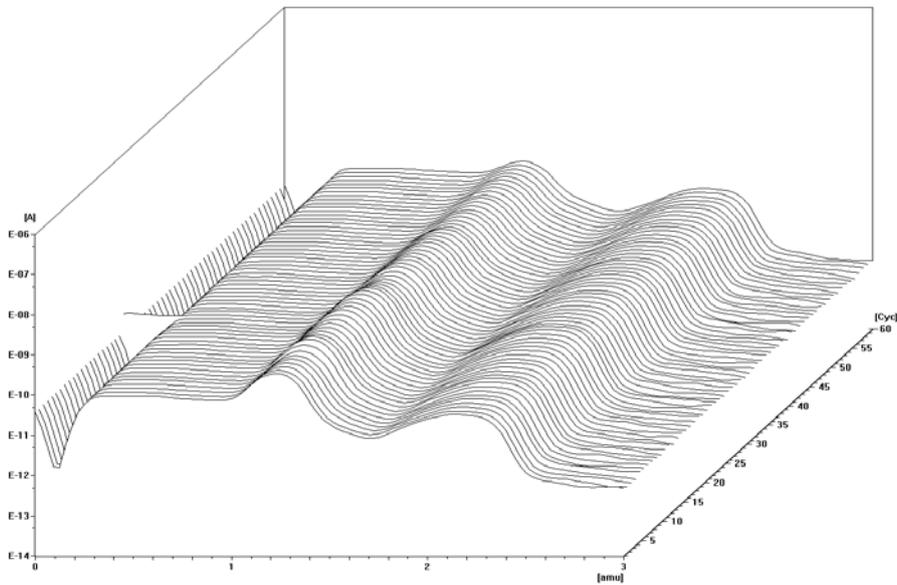


Figura 4.10.3.1 Relación m/z de 2, 80%N₂-20%Aire

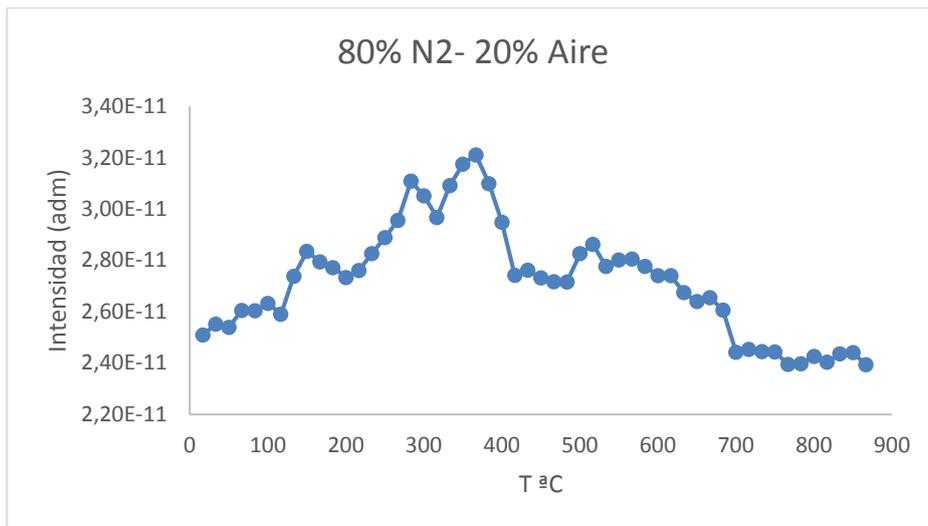


Figura 4.10.3.2 Relación m/z=2 con la temperatura

4.10.3.2 Metano

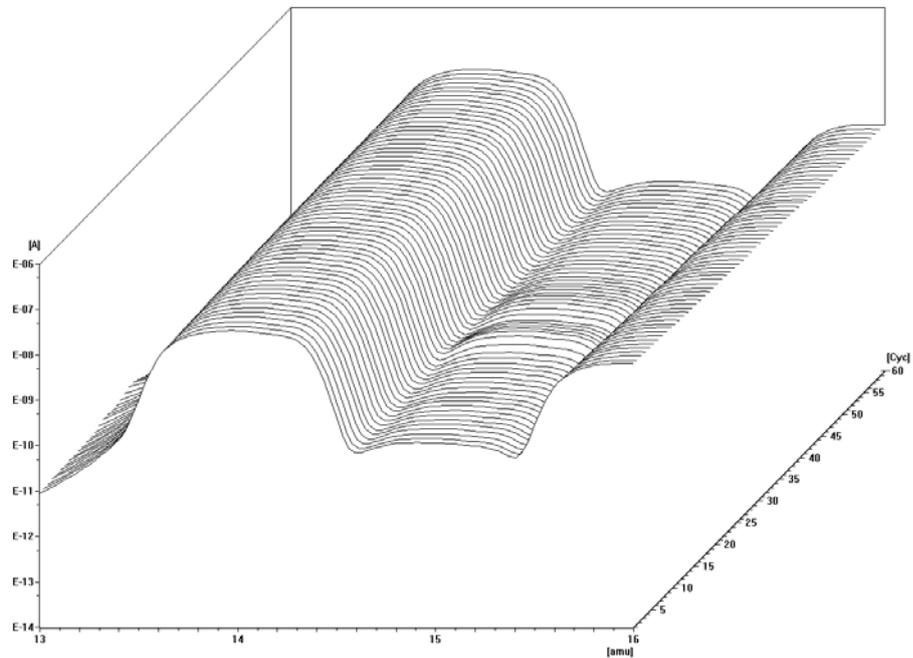


Figura 4.10.3.3 Relación m/z de 15, 80%N₂-20%Aire

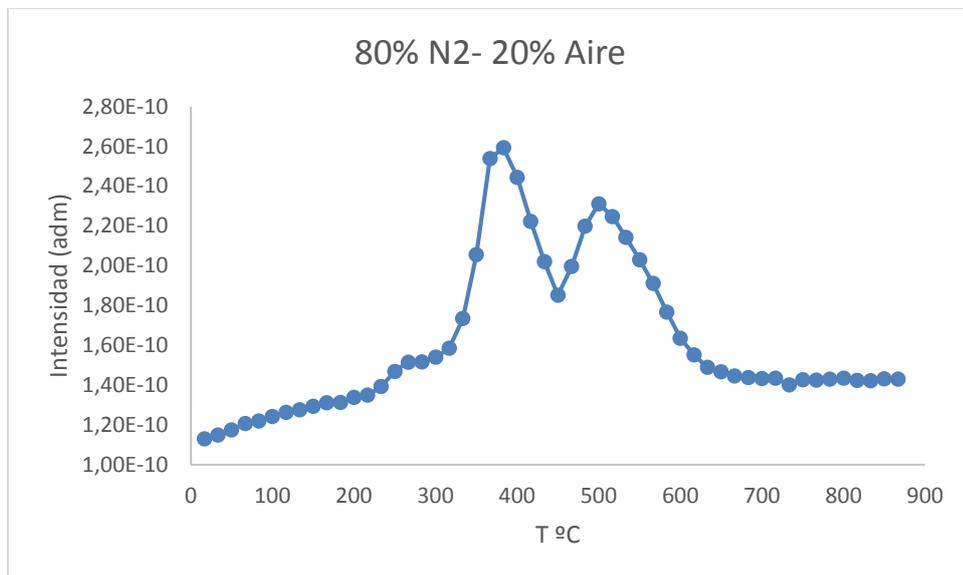


Figura 4.10.3.4 Relación m/z=15 con la temperatura

Se emite CH₄ como se observa al aparecer una señal en m/z=15 (no se sigue su pico base m/z=16 por la presencia de oxígeno que se ha utilizado como comburente).

Se producen 2 picos significativos entre los ciclos 300°C y 600°C, temperaturas donde se produce la volatilización de parte de la materia orgánica.

4.10.3.3 Agua

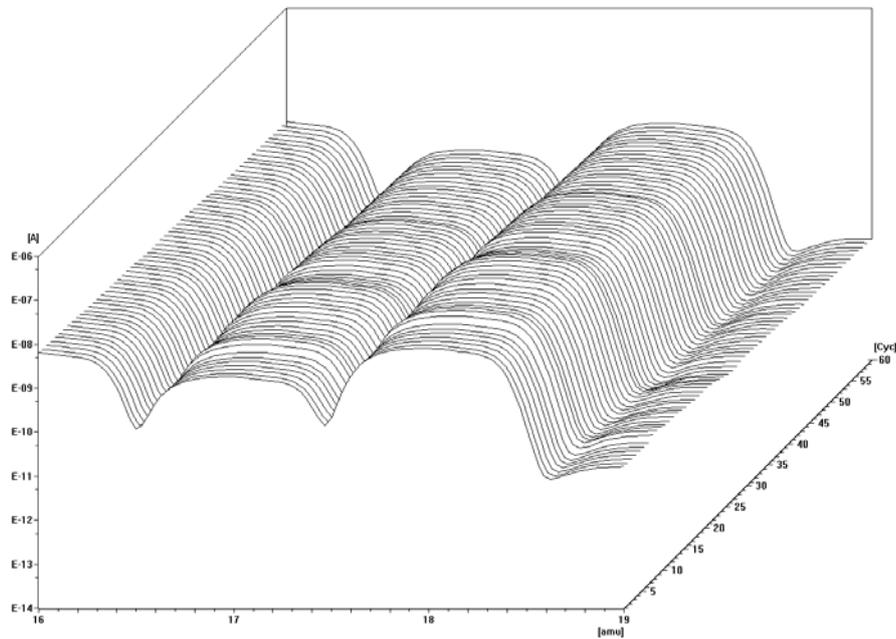


Figura 4.10.3.5 Relación m/z de 18 80%N₂-20%Aire

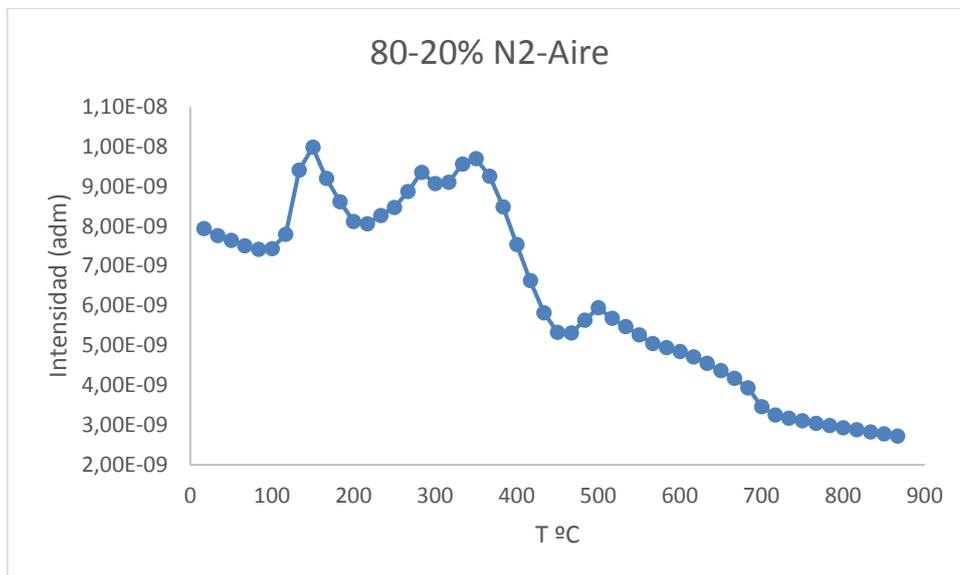


Figura 4.10.3.6 Relación m/z=18 con la temperatura, 80%N₂-20%Aire

Se observa cómo se produce la pérdida de agua por la humedad presente en el lignosulfonato a partir de los 100°C y la emisión de vapor de agua debido a las reacciones de oxidación de la materia orgánica que se producen en gasificación y dan como resultado la emisión de agua, fundamentalmente hasta 450°C.

4.10.3.4 Monóxido de nitrógeno

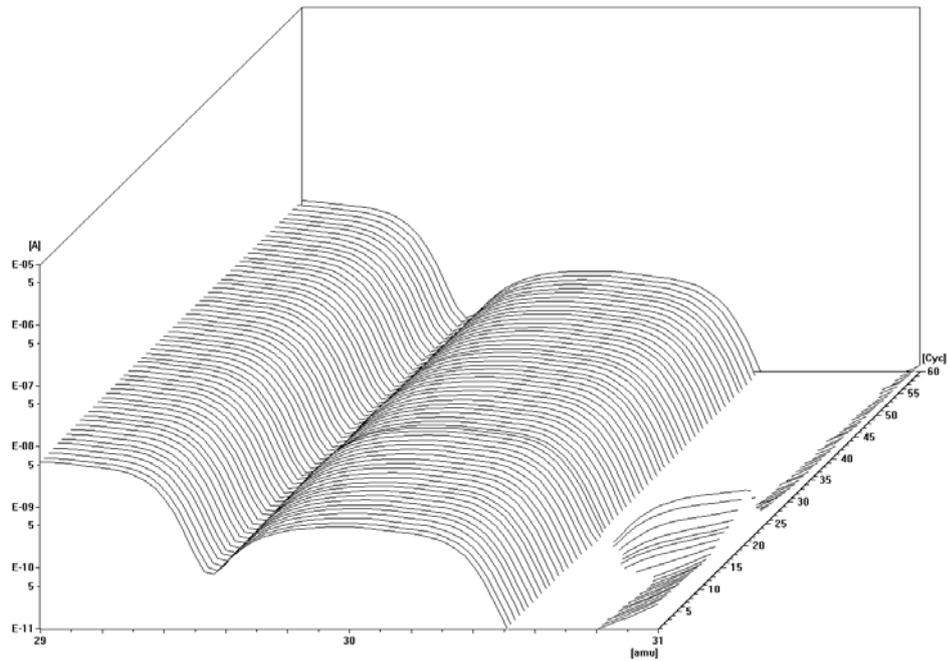


Figura 4.10.3.7 Relación m/z de 30, 80%N₂-20%Aire

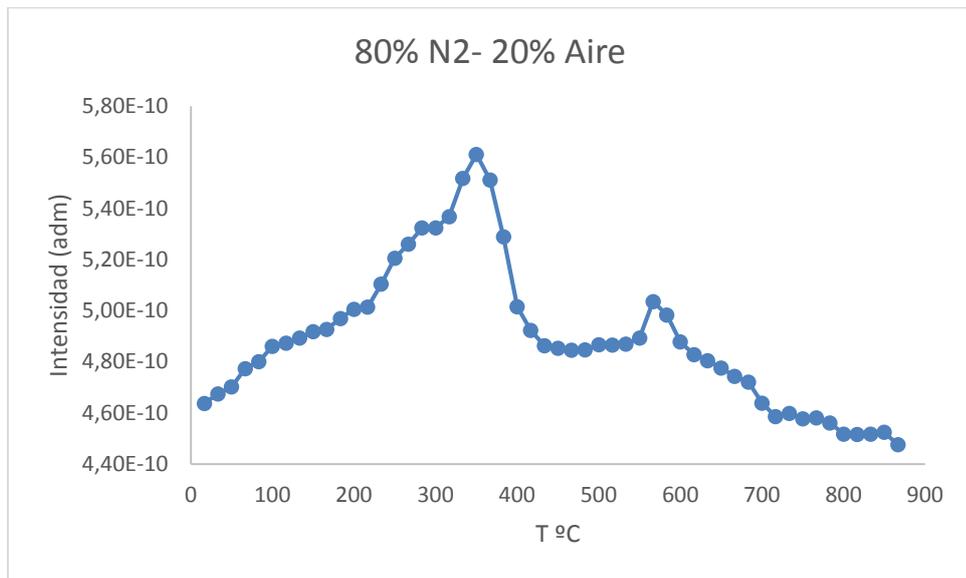


Figura 4.10.3.8 Relación m/z=30 con la temperatura

En la figura anterior se muestra una masa en m/z=30, produciéndose una mayor intensidad a los 350°C=24 ciclos temperatura a la que se produce la oxidación de la materia orgánica.

4.10.3.5 Dióxido de carbono

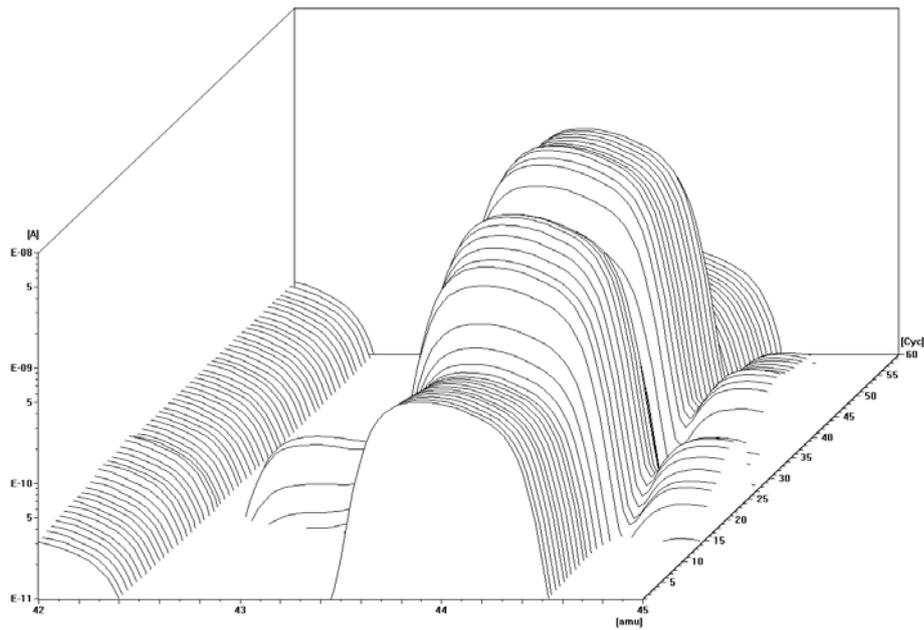


Figura 4.10.3.9 Relación m/z de 44, 80%N₂-20%Aire

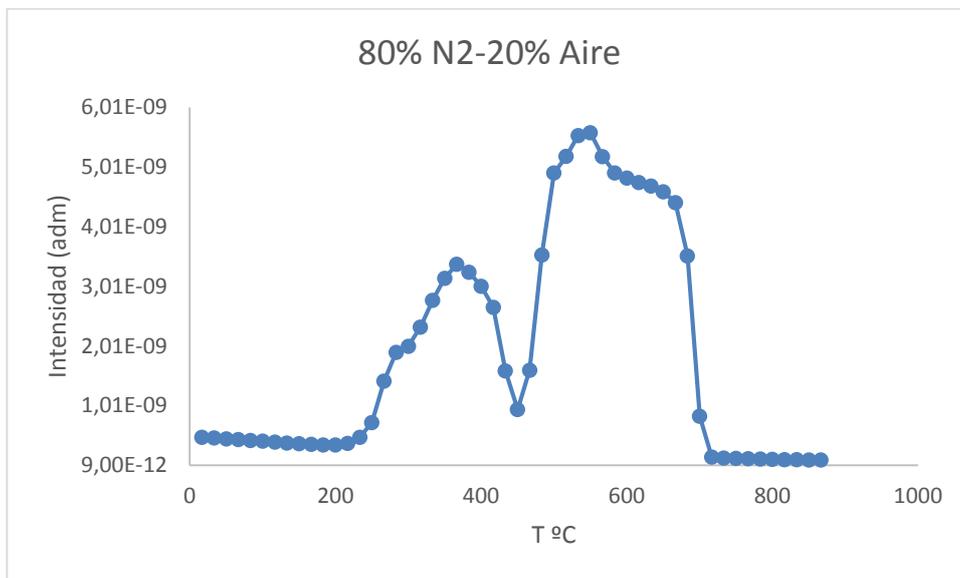


Figura 4.10.3.10 Relación m/z=44 con la temperatura

Se produce la emisión de CO₂ debido a las reacciones de oxidación de la materia orgánica, pero en un rango de temperaturas superior en el caso de la gasificación que en la oxidación en el caso de los desprendimiento por encima de los 450°C.

Se aprecia mayor desprendimiento de CO₂ correspondiente a los compuestos más refractarios que se pueden gasificar por encima de los 450°C.

4.10.3.6 Dióxido de azufre

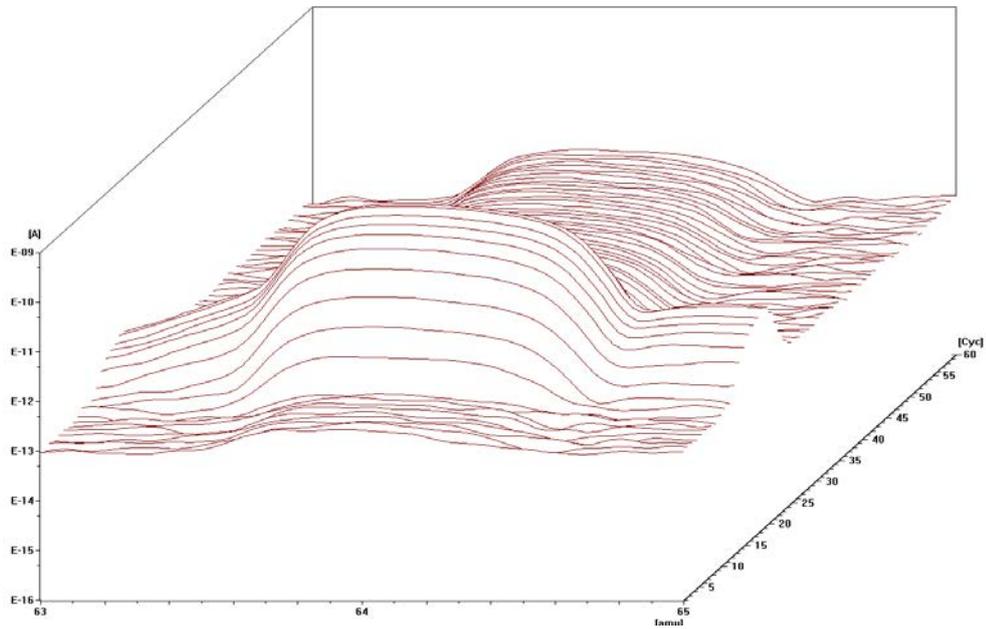


Figura 4.10.3.11 Relación m/z de 64, 80%N₂-20%Aire

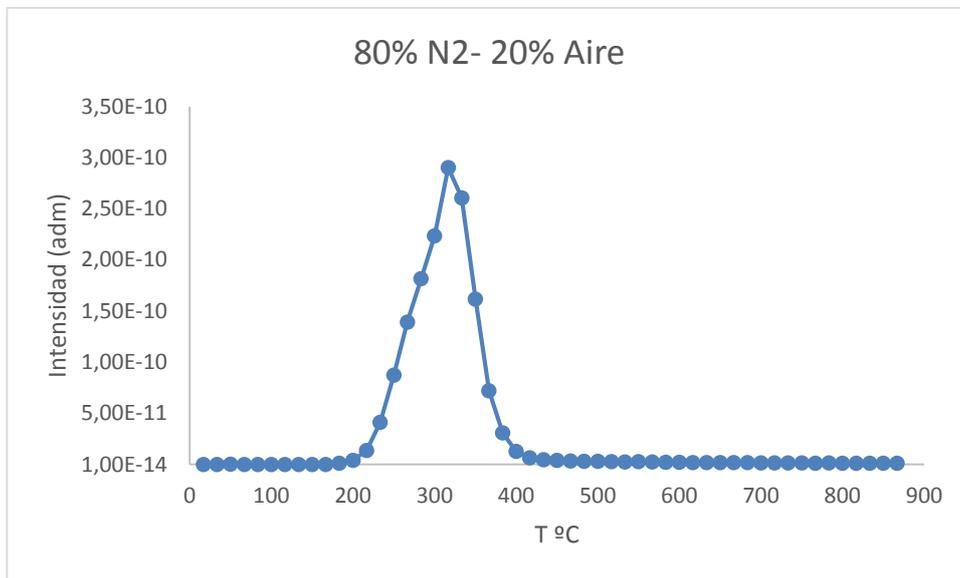


Figura 4.10.3.12 Relación m/z=64 con la temperatura

Igual que en las atmósferas de aire y helio se asocian a la descomposición del SO₂ de los lignosulfonatos.

4.10.3.7 Trióxido de azufre

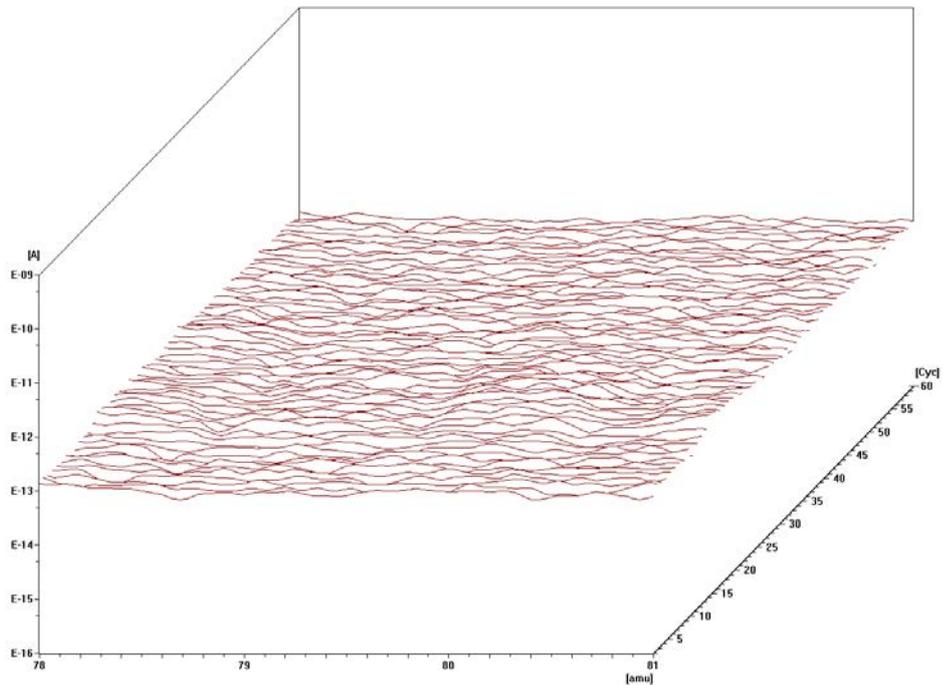


Figura 4.10.3.13 Relación m/z de 80, 80%N₂- 20%Aire

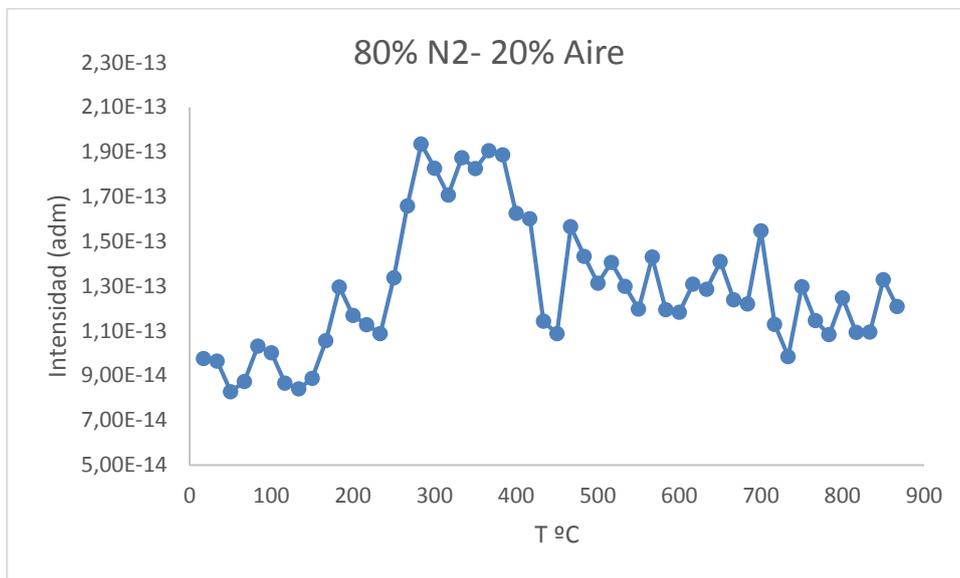


Figura 4.10.3.14 Relación m/z=80 con la temperatura

Parece que la presencia de emisiones de SO₃ sería muy baja y debido al alto ruido de fondo, no puede verse claramente.

4.10.4 Comparación de los gases emitidos en las distintas atmósferas.

- **Hidrógeno (H₂)**

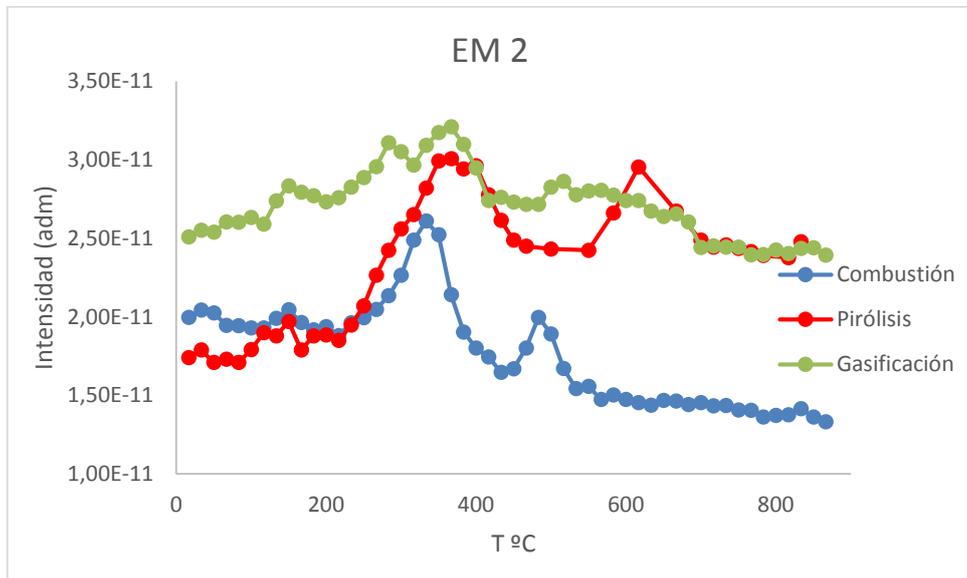


Figura 4.10.4.1 Comparación de m/z=2 en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N₂-aire (verde)

El hidrógeno podría producirse en todas las atmósferas. En la pirolisis se obtiene con mayor intensidad en los dos rangos de pérdida de temperatura. Las condiciones de gasificación ensayadas no parece que produzcan mayores cantidades de H₂ que en las condiciones de pirolisis.

- **Metano (CH₄) e hidrocarburos (m/z=15)**

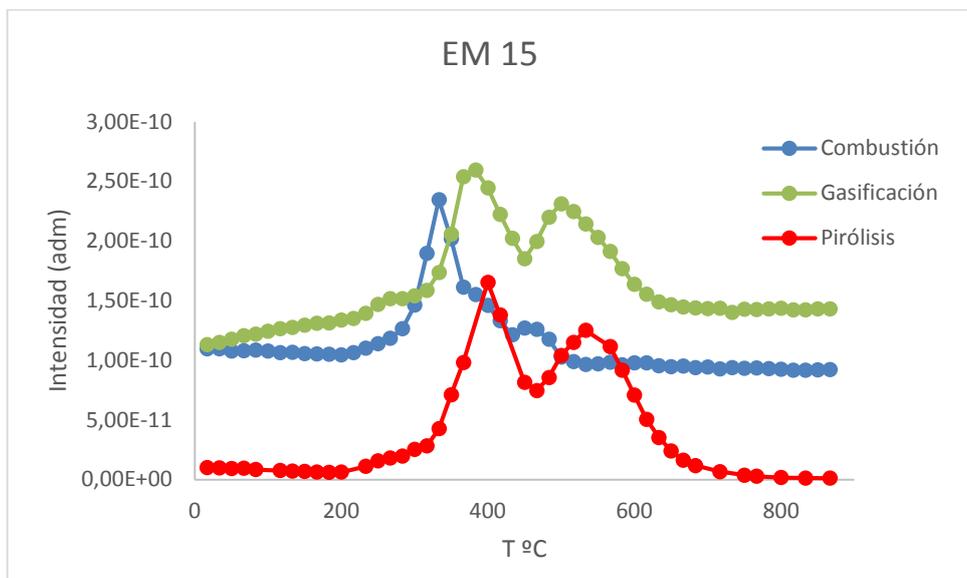


Figura 4.10.4.2 Comparación de m/z=15 en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N₂-aire (verde)

La figura 4.10.4.2, muestra los perfiles de $m/z=15$ obtenidos por espectrometría de masas a medida que aumenta la temperatura. Podemos observar, cómo las condiciones de combustión (100% aire) producen metano a aproximadamente 350°C . Este producto, es usual en las primeras etapas de la combustión.

Cuando el aire no está presente en el flujo de gas (100% He), la línea de base para el metano es menor, como muestra la figura. Este resultado es debido a que probablemente la detección de cantidades más altas de la $EM=16$ en la línea de base corresponde al oxígeno cuando el aire está presente.

La gasificación y pirolisis producen metano (o CH_3^+ de la descomposición de hidrocarburos) a temperatura superiores a 450°C , a diferencia de lo que ocurre en la combustión, además de en el intervalo de 200°C a 400°C .

- **Agua (H_2O)**

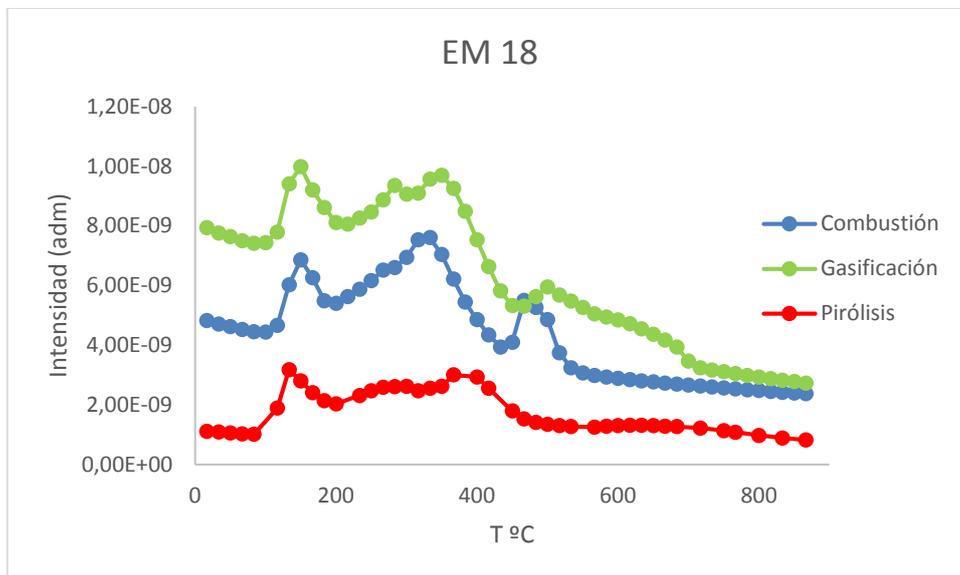


Figura 4.10.4.3 Comparación de $m/z=18$ en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N_2 -aire (verde)

En todos se desprende agua de la humedad aproximadamente en 100°C. Se observa que los perfiles en las diferentes atmósferas son similares, el perfil es el mismo solo variando las intensidades pero de manera proporcional.

A pesar de la diferente línea base en cada atmósfera, puede apreciarse en pirólisis, como es de esperar, parece haber menor intensidad de desprendimiento de agua hasta 450°C y apenas nada por encima de esta temperatura. En oxidación y gasificación el desprendimiento parece similar hasta 450°C, si bien a partir de esta temperatura, en la gasificación, se produce hasta los 700°C y en oxidación se produce hasta 500°C, como ocurre en las pérdidas de masa.

Puede apreciarse también como es más intensa la pérdida de agua hasta los 450°C. La oxidación de los compuestos orgánicos más fácilmente oxidables, con mayor proporción de hidrógeno que en los compuestos más refractarios (con mayor proporción de compuestos aromáticos y menor hidrógeno) justificaría esa mayor intensidad de pérdida de H₂O hasta los 400°C.

- **Monóxido de nitrógeno (NO)**

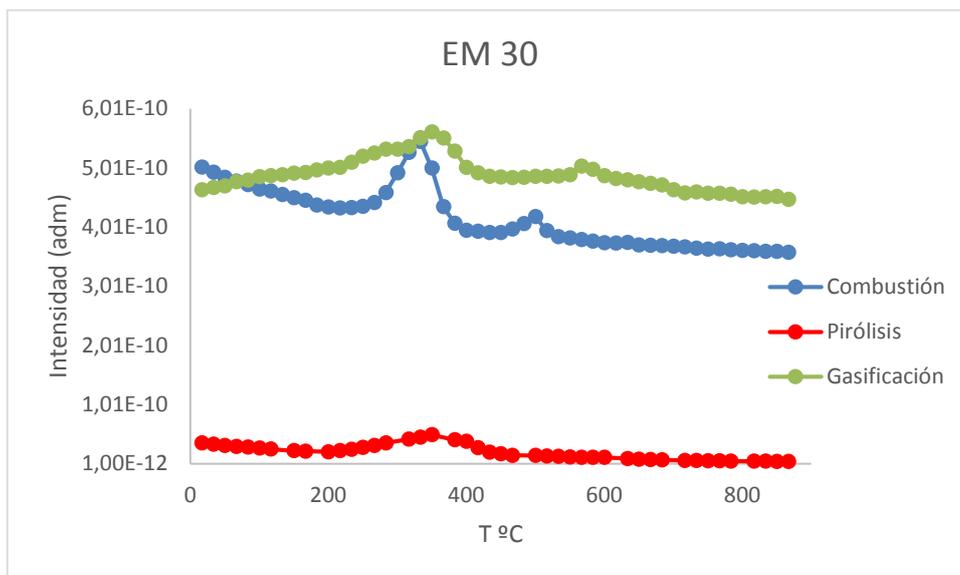


Figura 4.10.4.4 Comparación de m/z=30 en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N₂-aire (verde)

En la figura se puede observar, cómo para las condiciones de combustión (100% aire) y gasificación no se puede descartar la presencia de monóxido de nitrógeno, si bien esta masa puede deberse a otros fragmentos de descomposición de compuestos orgánicos oxidados, como metano o etanol. En pirolisis, la línea base es muy distinta, lo cual hace pensar la influencia de la atmósfera en el resultado. Quizás la presencia del isótopo de nitrógeno sea responsable de un pico (M+2). A pesar de esto, sigue apareciendo un desprendimiento con esta masa también en pirolisis y fundamentalmente hasta los 450°C.

Por tanto no se puede descartar su presencia pero no parece que la composición de los lignosulfonatos explique su aparición.

- **Dióxido de carbono (CO₂)**

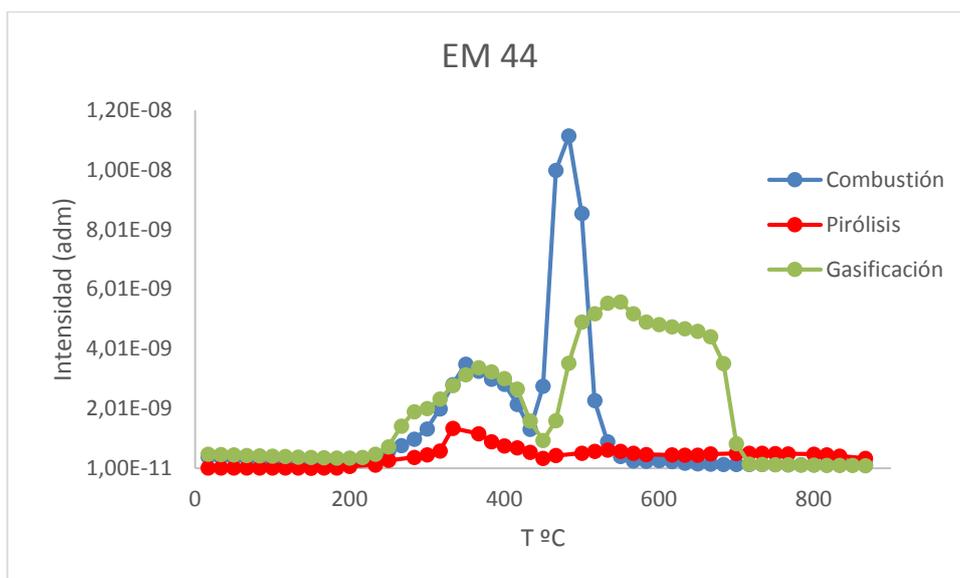


Figura 4.10.4.5 Comparación de m/z=44 en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N₂-aire (verde)

En todos los casos se produce la emisión de CO₂, siendo claramente menos en las condiciones de pirolisis y similar hasta los 450°C en gasificación y combustión. Para el experimento de combustión se da una más intensa y concentrada liberación de CO₂ en un intervalo menor de temperatura (hasta 550°C) debido a las reacciones de combustión de materiales más refractarios que se producen más fácilmente cuando hay más oxígeno a partir de los 450°C.

- **Dióxido de azufre (SO₂)**

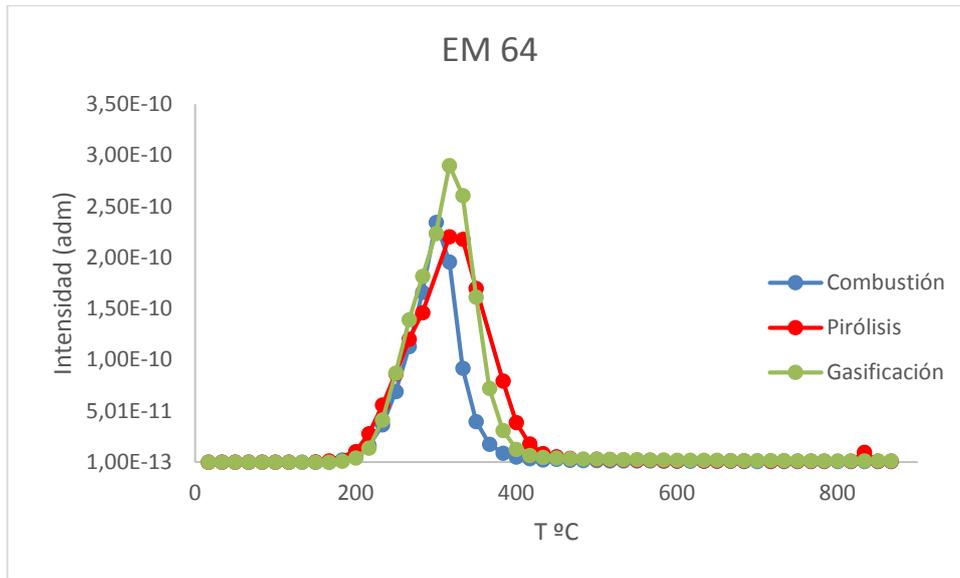


Figura 4.10.4.6 Comparación de m/z=64 en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N2-aire (verde)

El dióxido de azufre parece producirse en todas las atmósferas con intensidades similares y a la misma temperatura hasta los 500°C, debido como se ha indicado, a la descomposición de los lignosulfonatos.

- **Trióxido de azufre (SO₃)**

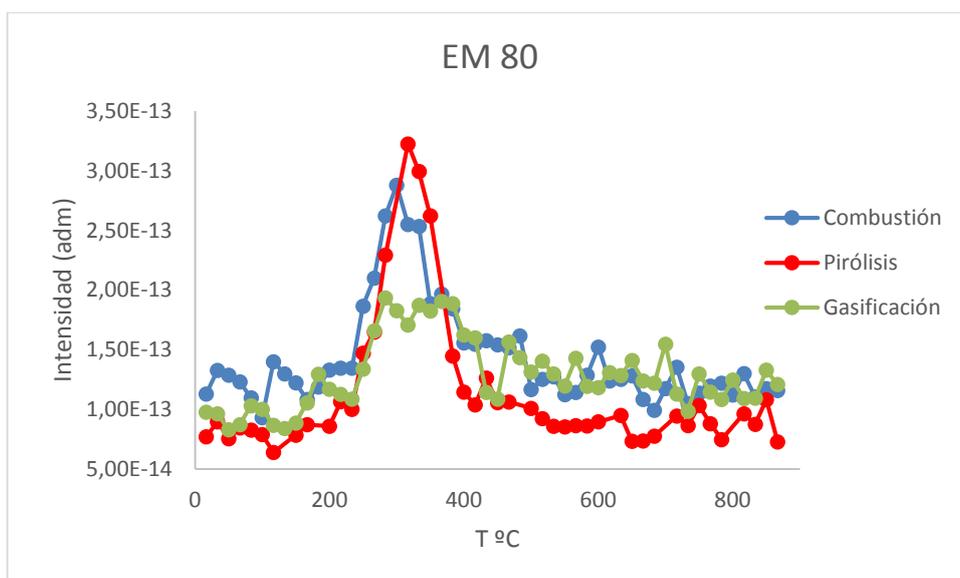


Figura 4.10.4.7 Comparación de m/z=80 en 100% aire (azul), 100% He (rojo) y N2-aire (verde)

Aunque en menor intensidad, se obtiene en todas las atmósferas (ya que depende de la muestra) y se debe a la descomposición del lignosulfonato.

4.10.5 Comparación de cada compuesto en las diferentes atmósferas

❖ 100% He

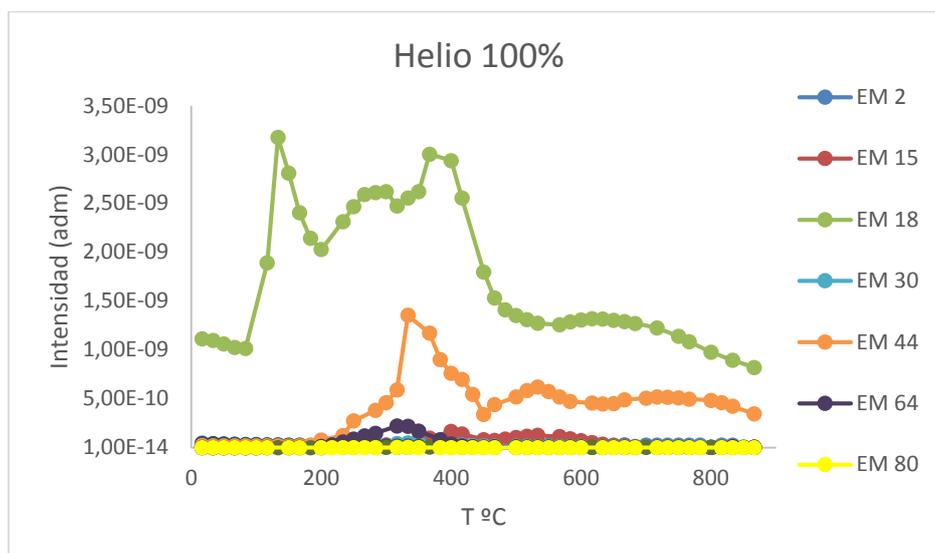


Figura 4.10.5.1 m/z 2, 15, 18, 30, 34, 44, 46, 64 y 80 en 100% He

En el ensayo de pirólisis se produce mayor intensidad de agua y dióxido de carbono frente a los demás compuestos. Esto es debido a la ausencia de aire en esta atmósfera 100% He.

❖ 80% He-20%Aire

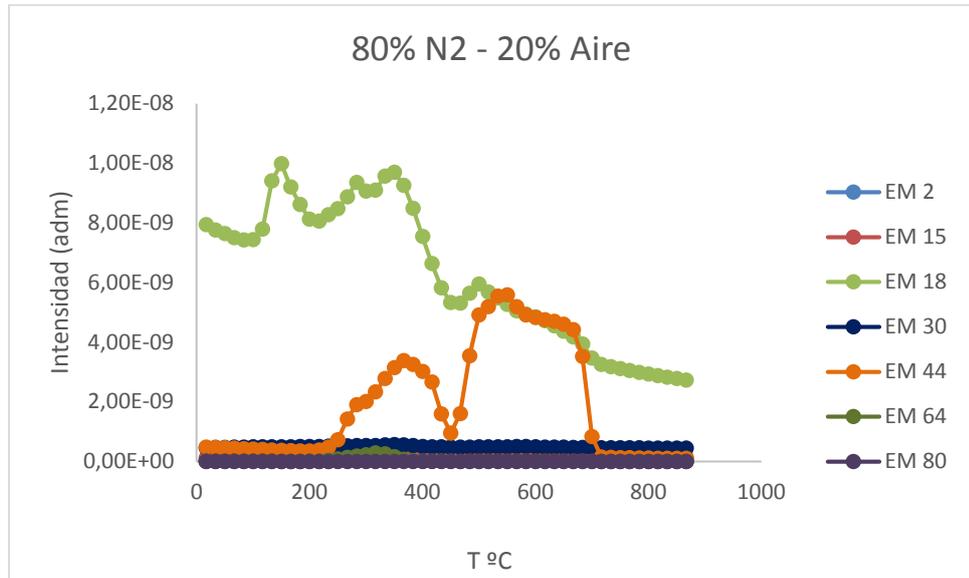


Figura 4.10.5.2 m/z 2, 15, 18, 30, 34, 44, 46, 64 y 80 en 80% N2-20%Aire

En el caso de gasificación se producen en mayor intensidad el agua y el CO₂ como era de esperar, debido a las reacciones de combustión que se producen.

❖ 100% Aire

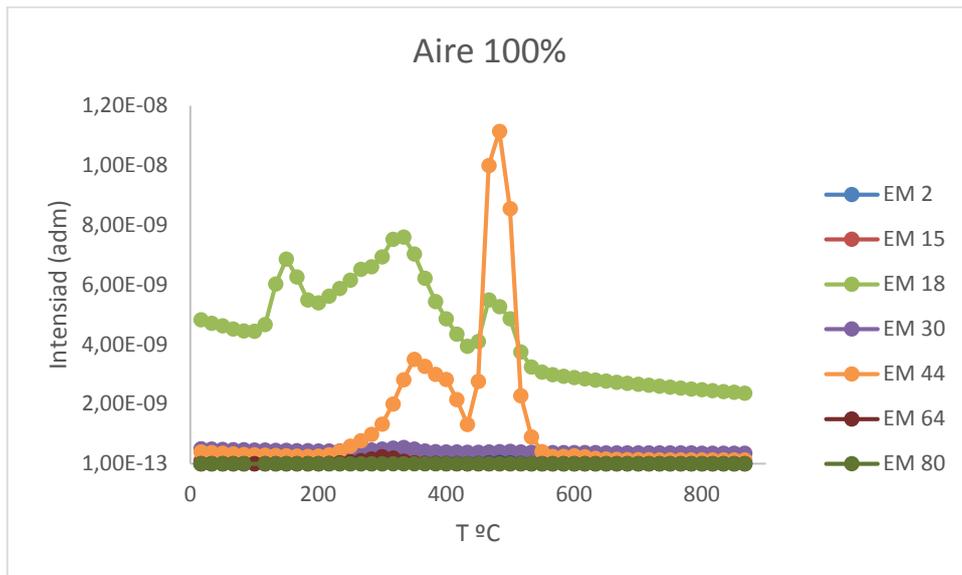


Figura 4.9.5.3 m/z 2, 15, 18, 30, 34, 44, 46, 64 y 80 en 100% Aire

Se puede ver como la emisión de compuestos en el caso de la combustión se produce con una intensidad mayor, es decir, hay una mayor emisión, esto coincide con las conclusiones obtenidas en los apartados de pérdida de masa y de intercambio de calor. Además se producen al igual que en el caso anterior mayor cantidad de agua y de CO₂, como era de esperar. En el intervalo de temperaturas en que se producen las pérdidas de masa.

Se observa por tanto una buena correlación entre los intervalos de temperatura que se observa desprendimiento de masas y los encontrados en los termogramas.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se han encontrado han sido:

- La pirólisis, la combustión y la gasificación tiene lugar en tres etapas:
Entre temperatura ambiente y unos 200°C, se produce la evaporación del agua y de los compuestos volátiles de la muestra. Es un proceso endotérmico en todos los casos.
Las pérdidas más importantes de masa se producen entre 200°C y 450°C en todas las atmósferas, y corresponden a procesos exotérmicos en combustión y gasificación mientras que es endotérmico en pirolisis. Se atribuye a la oxidación o descomposición de material orgánico más fácilmente degradable como los azúcares, así como a la pérdida del SO₂ del grupo sulfónico.
Entre 450°C y 550°C (en combustión) y 450°C y 750°C (en gasificación) y 450°C y 900°C en pirolisis se producen oxidaciones o descomposiciones de, material orgánico más refractario, que se atribuyen a anillos aromáticos condensados del lignosulfonato o al material carbonoso “char” formado en las etapas previas, según procesos exotérmicos en combustión y gasificación y endotérmicos en pirolisis.
- Tanto en gasificación como en pirolisis, un aumento en la velocidad de calentamiento produce una pérdida de masa a temperaturas ligeramente superiores. Esta pérdida de masa se produce en tiempos mucho más cortos, por lo tanto el aumento de la velocidad de calentamiento beneficia a ambos procesos acortándolos.
- En pirolisis, a altas velocidades de calentamiento, las pérdidas de agua parecen provocar condiciones de gasificación, encontrándose similares perfiles de pérdida de masa a partir de 50°C/min.
- En cuanto al intercambio de calor, al aumentar la velocidad de calentamiento, el proceso de gasificación es menos exotérmico y en el proceso de pirolisis resulta menos endotérmico.

- El estudio TG-MS se llevó a cabo a 10°C/min y revela que en todas las atmósferas se obtienen CO₂, H₂O, SO₂, CH₄ y H₂, en diferentes proporciones según la atmósfera. El mayor contenido en H₂ y CH₄ se encuentra en gasificación y pirólisis pero estos gases no están ausentes en la combustión. En todas las atmósferas la mayor proporción de H₂O se desprende antes de los 450°C, mientras que el CO₂ se desprende en proporciones mayores a partir de los 450°C en combustión y gasificación.
- El SO₂ proveniente del lignosulfonato se desprende entre 200°C y 400°C en todas las atmósferas.

BIBLIOGRAFÍA

➤ PROYECTOS Y TESIS:

- Villanueva Jorrín, Luis Ángel. 2013. Origen, Obtención y aplicaciones de ligninas técnicas y lignosulfonatos. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.
- Hidalgo, Laura 2013. Estudio del comportamiento térmico del lodo de Reocín mediante TG-SC-MS. Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación de la Universidad de Cantabria.
- Pedraja Santiago, Ana. 2014. “Estudio cinético de la Combustión, Gasificación y Pirólisis del Lignosulfonato de Calcio”. Universidad de Cantabria
- Llano Astuy, Tamara. 2016. “Mejoras de un proceso de Pasteado al Sulfito para el aprovechamiento de Carbohidratos dentro del concepto de Biorefinería. Universidad de Cantabria.

➤ LIBROS Y REVISTAS:

- Metcalf & Eddy. (1995). “Ingeniería de las aguas residuales: tratamiento vertido y reutilización”. 3ª ed. Editorial McGraw-Hill. 1485 pp.
- Xavier Elías. (2005). “Tratamiento y valorización energética de residuos”. Madrid: Díaz de Santos. 1228 pp.
- Moilanen, A. (2006). “Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasificación processes “. Espoo 2006.
- Stanley E. Manahan. (2007). “Introducción a la Química Ambiental”. 1ª ed. Reverté S.A. 760 pp.

- Renedo M.J; Fernández J. 2008. Influence of different lignosulphonates of the properties of desulfurant sorbents prepared by hydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and fly ash. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, n.6(1331-1335).
- Huang Y.F.; Kuan W.H.; Chiueh P.T.; Lo S.L. 2011. Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS). *Bioresource Technology* 102, (3527-3534)
- Huang Y.F.; Kuan W.H.; Chiueh P.T.; Lo S.L. 2011. Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS). *Bioresource Technology* 102, (3527-3534).
- Sánchez-Silva L.; López-González D.; Villaseñor J. ; Sánchez P.; Valverde J.L. 2012. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology* 109, (163-172).
- Renedo M.J; Fernández J. 2012. Structural Changes in the Preparation or Use of Desulfurant Sorbentss Prepared with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Smectite/Lignosulfonates. *International Review of Chemical Engineering (I.RE.C.H.E.)*, Vol.4, N.6
- Parparita E; Brebu M, Uddin Md; Yanik J; Vasile C. 2014. Pyrolysis behaviors of various biomasses. *Polymer Degradation and Stability* 100, (1-9).
- Yu H.; Zhang Z.; Li Z; Chen Z.; 2013. “Characterisitcs of tar formation during cellulose, hemicellulose, and lignin gasification”. *Fuel*
- Zhang M.; L.P Resende F.; Moutsoglou A.; 2014 “Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS”. *Fuel* 116, (359-369)

➤ PÁGINAS WEB:

- Libro del Web de Química del NIST. Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69 [en línea]. <<http://webbook.nist.gov/chemistry>> [Consulta: 21-3-2013]

- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente [en línea]. <http://www.mma.es/secciones/calidad_contaminacion/residuos/planificacion_residuos/pdf/borradorpnir_anexo5.pdf> [Consulta: 7-3-2013]
- Medio ambiente, Agua, Residuos y Energía de Cantabria [en línea]. <www.mare.es> [Consulta: 25-4-2013]
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente [en línea]. <www.marm.es>. [Consulta: 21-3-2013]
- Otto Lindner y Lars Rodefeld (2000). Benzenesulfonic Acids and Their Derivatives. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry [en línea]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a03_507/full> [Consulta: 10-5-2013]
- Plan de residuos de Cantabria 2006-2010 [en línea]. (2006). <http://www.medioambientecantabria.com/documentos_contenidos/6591_1.Plan_Residuos_Cantabria.pdf> [Consulta: 6-2-2013]
- TECNOVAC Bonsai Advanced Technologies [en línea]. <<http://www.tecnovac.es>> [Consulta:13-3-2013]
- USC Investigación [en línea]. <<http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/analise/index.html>> [Consulta: 10-5-2013]