Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

# Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y formación de contaminantes

Julia Moltó Berenguer

Tesis Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

ISBN: 978- 84- 690- 7105- 2 · Depósito Legal: A- 1080- 2007

Tesis Doctorales

UNIVERSIDAD de ALICANTE

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Ingeniería Química

# DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS TEXTILES: ESTUDIO CINÉTICO Y FORMACIÓN DE CONTAMINANTES

ISBN: 978- 84- 690- 7105- 2 · Depósito Legal: A- 1080- 2007

Julia Moltó Berenguer

Alicante, 2007

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

UNIVERSIDAD de ALICANTE

1. RESUMEN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 PROBLEMÁTICA GLOBAL DE LOS RESIDUOS

2.2 RESIDUOS TEXTILES

2.3 LA INDUSTRIA TEXTIL

2.4 RESIDUOS TEXTILES

2.4.1 Tratamiento de los residuos textiles

2.4.1.1 Reciclado y reutilización de residuos textiles

2.4.1.2 Tratamiento térmico de residuos textiles

2.5 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS

2.5.1 Pirólisis de residuos

2.5.2 Combustión de residuos

2.6 PLANTAS DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.7 FORMACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

2.7.1 Partículas sólidas

2.7.2 Gases ácidos ($CO_2$, $NO_x$, $SO_2$, HCl, HF)

2.7.3 Metales pesados

2.7.4 Productos de combustión incompleta

2.8 PCDDs/Fs Y COMPUESTOS SIMILARES

2.8.1 Formación de PCDDs/Fs en procesos de combustión

2.8.2 Policlorobifenilos (PCBs) similares a dioxinas

2.8.3 Polibromo dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos

2.9 SISTEMAS DE LIMPIEZA Y PURIFICACIÓN DE LOS GASES DE SALIDA

2.9.1 Sistemas de eliminación de partículas sólidas

2.9.2 Sistemas de eliminación de distintos contaminantes

2.9.2.1 Siistemas de lavado básico

2.9.2.2 Sistemas específicos de eliminación de NOx

2.9.2.3 Procesos específicos para la eliminación de dioxinas

2.10 CONTROL DE LAS EMISIONES

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. OBJETIVOS Y FASES DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 OBJETIVOS

3.2 FASES DE LA INVESTIGACIÓN

4. MATERIALES Y EQUIPOS

4.1 TELA DE ALGODÓN

4.2 TELA DE POLIÉSTER

4.3 TERMOBALANZA

4.4 REACTOR HORIZONTAL ESCALA LABORATORIO

4.4.1 Análisis de EOX de las telas y de los HX obtenidos en su combustión

4.5 BALANZA, EXTRACTOR SOXHLET Y ROTAVAPOR

4.6 EQUIPO POWER-PREP™

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

# 5. MÉTODOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES

## 5.1 TOMA DE MUESTRAS

## 5.2 ANÁLISIS DE LOS GASES Y VOLÁTILES RECOGIDOS EN LAS BOLSAS TEDLAR®

5.2.1 Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD)

5.2.2 Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID)

## 5.3 MUESTRAS GASEOSAS RECOGIDAS EN RESINA

5.3.1 Pretratamiento

5.3.2 Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)

5.3.3 Análisis y cuantificación de semivolátiles

## 5.4 ANÁLISIS DE PCDDs/Fs Y PCBs SIMILARES A DIOXINAS

5.4.1 Cromatografía de gases de alta resolución-espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS)

5.4.2 Método EPA1613 para el ánalisis de PCDDs/Fs

5.4.3 Método para el análisis de PCBs similares a dioxinas

5.4.4 Tela de algodón

5.4.5 Tela de poliéster

5.4.6 Cuantificación mediante el método de dilución isotópica

5.4.7 Control de calidad

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

# 6. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS Y LA COMBUSTIÓN


## 6.1 INTRODUCCIÓN

## 6.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA TELA DE ALGODÓN

6.2.1 Procedimiento experimental

6.2.2 Estudio termogravimétrico

6.2.3 Modelo cinético en ausencia de oxígeno

6.2.4 Modelo cinético en presencia de oxígeno

6.2.5 Procedimiento de cálculo

6.2.6 Discusión de los resultados obtenidos

6.2.7 Estudio TG-MS de la pirólisis y combustión de la tela de algodón

## 6.3 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA TELA DE POLIÉSTER

6.3.1 Procedimiento experimental

6.3.2 Estudio termogravimétrico

6.3.3 Modelo cinético en ausencia de oxígeno

6.3.4 Modelo cinético en presencia de oxígeno

6.3.5 Procedimiento de cálculo

6.3.6 Discusión de los resultados obtenidos

6.3.6.1 Modelo simplificado

6.3.7 Estudio TG-MS de la pirólisis y combustión de las telas de poliéster usadas


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.4 CONCLUSIONES

7. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN

7.1 INTRODUCCIÓN

7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

7.3 PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LA TELA DE ALGODÓN

7.3.1 Resultados y discusión

7.3.1.1 Gases y compuestos volátiles

7.3.1.2 Compuestos semivolátiles

7.3.1.3 Comparación de los experimentos de pirólisis y combustión

7.3.1.4 Efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis

7.3.1.5 Efecto de la temperatura en el proceso de combustión

7.4 PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LA TELA DE POLIÉSTER

7.4.1 Resultados y discusión

7.4.1.1 Gases y compuestos volátiles

7.4.1.2 Compuestos semivolátiles

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.4.1.3 Comparación de los experimentos de pirólisis y combustión

7.4.1.4 Efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis

7.4.1.5 Efecto de la temperatura en el proceso de combustión

7.5 PCDDS/FS EN LA TELA DE ALGODÓN Y EN SU COMBUSTIÓN

7.5.1 Combustión de la tela de algodón

7.6 PCDDs/Fs Y PCBs SIMILARES A DIOXINAS EN LA TELA DE POLIÉSTER Y EN SU COMBUSTIÓN

7.6.1 Combustión de la tela de poliéster

7.7 COMPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA COMBUSTIÓN DE DISTINTOS RESIDUOS

7.8 CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES FINALES

9. BIBLIOGRAFÍA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

# 10. APÉNDICE

10.1 GASES Y COMPUESTOS VOLÁTILES

10.2 COMPUESTOS SEMIVOLÁTILES

10.3 PCDDs/Fs Y PCBs SIMILARES A DIOXINAS

10.4 TRABAJOS PUBLICADOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*D. Rafael Font Montesinos*, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, y

*D. Juan Antonio Conesa Ferrer*, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante,

*Certifican:*

Que *Julia Moltó Berenguer*, Ingeniera Química, ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título: "DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS TEXTILES: ESTUDIO CINÉTICO Y FORMACIÓN DE CONTAMINANTES", constituye su memoria para aspirar al grado de Doctora en Ingeniería Química, reuniendo a su juicio las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Alicante, a 8 de febrero de 2007.

Rafael Font Montesinos  Juan Antonio Conesa Ferrer

*A mi reina*

A mis directores de tesis: Rafael Font y Juan A. Conesa, les agradezco la confianza depositada en mi y el que hayan sido mis maestros durante estos últimos años.

Le doy gracias a Pilar no sólo por saber venderme tan bien, sino por haberme ayudado siempre, y mimar con tanto esmero al masas de alta. A Jordi Sauló le agradezco que me haya enseñado tanto sobre el maravilloso mundo de las dioxinas.

Estos agradecimientos no terminarían nunca si tuviera que dar las gracias a cada uno de mis compañeros del departamento de Ingeniería Química por todas las veces que me han ayudado a lo largo de estos años. A todos ellos sólo puedo decirles que les tengo mucho cariño y que es un placer trabajar con gente así.

A Andrés y Paqui les agradezco el que me hayan enseñado tantas cosas del laboratorio. A Nacho, “mi cuñao”, le agradezco su paciencia y amabilidad. A Rosa, mi colega de agobios, le doy las gracias por ayudarme siempre que se lo he pedido. Gracias a Ricardo el mes de septiembre ya no suena a la “vuelta al cole”, sino a “moros i cristians”. A Alicia le doy las gracias por saber escuchar y estar siempre dispuesta a ayudar. Agradezco a Pepe su curso acelerado de informática para adultos, además espero que se haya acordado de borrar de esta tesis todas sus simpáticas anotaciones. A Mª Dolores le agradezco su compañía, porque de hablar ya me encargo yo.

Le doy gracias a “mi Ara” por ser mi mano derecha, porque entre las dos hemos conseguido que tiemblen los Manolos, pero sobretodo por ser tan especial. A Mª Jesús le agradezco el que juntas hayamos pasado de ser Thelma y Louise a ser “las mamis”. A Bea le doy gracias por saberme escuchar.

Gracias a Concha, Rafael, la Lala, Inma, José Ramón, Pepe, Cris y Adrián sé que mi tesoro es una niña feliz, ya que con ellos los cuidados y mimos nunca le faltan. A Carla le agradezco cada uno de sus besos y abrazos, así como las carcajadas que provoca en mi reina. A Inma le doy las gracias por haberse leído esta tesis, y quiero aprovechar para decirles a ella y a María que son las mejores “tele-tías” del mundo.

A mi padre le doy las gracias por sus consejos y el interés que ha mostrado en esta tesis. A mi madre quiero agradecerle que esté siempre a mi lado y me haga sentir afortunada por poder compartir mi vida con personas tan especiales y maravillosas como ella.

A Casera le agradezco su paciencia y ánimos en estos últimos meses de duro trabajo, así como el cariño con que me prepara sus deliciosas cenas.

Desde hace unos meses ya no necesito despertador, pero no importa, porque un MAMÁ hace que comience el día con un beso, un abrazo y una sonrisa. Por ello: María, mi reina, esta tesis está dedicada a ti.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Pirámide de gestión sostenible de residuos.

Figura 2.2. Evolución de la gestión de RSU en España, según el PNIR (1996-2006).

Figura 2.3. Distribución geográfica de las instalaciones de tratamiento térmico de RSU.

Figura 2.4. Esquema del proceso de transformación textil.

Figura 2.5. Producción mundial de fibras textiles durante el periodo de 1999-2005.

Figura 2.6. Distribución de la producción mundial de fibras textiles de algodón y poliéster.

Figura 2.7. Principales municipios con actividad industrial textil de la Comunidad Valenciana.

Figura 2.8. Imágenes de borra de algodón y maquinaria empleada en el reciclado de fibras textiles.

Figura 2.9. Fotografía de fibras de carbón activo obtenidas a partir de la pirólisis de residuos textiles (Williams y Reed, 2003).

Figura 2.10. Esquema de una planta de gasificación-combustión (Bébar y col., 2005).

Figura 2.11. Esquema general de una planta de combustión de residuos con recuperación de energía.

Figura 2.12. Algunos ejemplos de cámaras de combustión (Rodríguez e Irabien, 1999).

Figura 2.13. Clasificación de los tipos de productos de combustión incompleta

Figura 2.14. Estructura química de las dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs).

Figura 2.15. Estructura general de los PCBs.

Figura 2.16. Estructura química de las polibromodibenzo-p-dioxinas (PBDDs) y polibromodibenzofuranos (PBDFs).

Figura 2.17. Esquema de funcionamiento del ciclón y del filtro electrostático.

Figura 2.18. Esquema de funcionamiento de un filtro de mangas.

Figura 2.19. Diagrama de flujo de un sistema seco de limpieza de gases.

Figura 2.20. Diagrama de flujo de un sistema semi-seco de limpieza de gases.

Figura 2.21. Esquema del funcionamiento de una torre de absorción.

Figura 2.22. Diagrama del proceso SNCR de eliminación de $NO_x$.

Figura 2.23. Diagrama del proceso SCR de eliminación de $NO_x$.

Figura 2.24. Esquema del tren de muestreo isocinético.

Figura 2.25. Fotografía de un equipo de muestreo isocinético.

Figura 4.1. Fórmula del PET.

Figura 4.2. Esquema de las termobalanzas.

Figura 4.3. Esquema del reactor horizontal escala laboratorio.

Figura 4.4. Perfil de temperaturas en el horno a las diferentes temperaturas nominales.

Figura 4.5. Navecillas de cuarzo utilizadas para los experimentos con tela de algodón (A) y poliéster (B).

Figura 4.6. Módulo del equipo AOX Euroglass 1600 para la determinación de HX.

Figura 4.7. Esquema y fotografía de un extractor Soxhlet.

Figura 4.8. Fotografía del rotavapor utilizado.

Figura 4.9. Esquema y fotografía de los distintos módulos que constituyen el equipo PowerPrep™.

Figura 4.10. Software Power-Prep DMS, programa utilizado para el llenado de las líneas.

Figura 4.11. Esquema del funcionamiento del sistema PowerPrep™.

Figura 5.1. Componentes principales de un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).

Figura 5.2. Ejemplos de compuestos que pueden co-eluir con las dioxinas (www.waters.com.).

Figura 5.3. Resolución a 10 % de valle.

Figura 5.4. Esquema del método EPA 1613 para el análisis de PCDDs/Fs.

Figura 5.5. Esquema del método para el análisis conjunto de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas.

Figura 5.6. Separación cromatográfica aceptable para la 2,3,7,8-TCDD en una columna DB-5 MS.

Figura 6.1. Comparación de las curvas de TG obtenidas en pirólisis de algodón a 10 ºC/min usando nitrógeno o helio.

Figura 6.2. TG del algodón en He a 5, 10 y 20 ºC/min.

Figura 6.3. TG del algodón en He:$O_2$ (20 % $O_2$) a 5, 10 y 20 ºC/min.

Figura 6.4. TG del algodón en He:$O_2$ (10 % $O_2$) a 5, 10 y 20 ºC/min.

Figura 6.5. TG del algodón a distintas atmósferas a 5 ºC/min.

Figura 6.6. TG del algodón a distintas atmósferas a 10 ºC/min.

Figura 6.7. TG del algodón a distintas atmósferas a 20 ºC/min.

Figura 6.8. Gráficos de TG y DTA experimentales para la pirólisis del algodón a 5 ºC/min.

Figura 6.9. Gráficos de TG y DTA experimentales para la combustión del algodón con 20 % de oxígeno a 5 ºC/min.

Figura 6.10. Fracción másica experimental y calculada de los volátiles obtenidos en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.

Figura 6.11. Factores de conversión calculados en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.

Figura 6.12. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la pirólisis de la tela de algodón usada.

Figura 6.13. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la pirólisis de la tela de algodón usada.

Figura 6.14. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la pirólisis de la tela de algodón usada.

Figura 6.15. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la combustión de la tela de algodón.

Figura 6.16. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la combustión de la tela de algodón.

Figura 6.17. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la combustión de la tela de algodón.

Figura 6.18. TG de la tela de poliéster en $N_2$ a 5, 10 y 20 ºC/min.

Figura 6.19. Datos experimentales y calculados para la pirólisis dinámica (10 ºC/min) y "dinámica + isoterma" (10 ºC/min, 427 ºC) de la tela de poliéster.

Figura 6.20. Datos experimentales y calculados para la pirólisis dinámica (20 ºC/min) y "dinámica + isoterma" (20 ºC/min, 455 ºC) de la tela de poliéster.

Figura 6.21. Combustión (20 % oxígeno) de la tela de poliéster a diferentes velocidades de calefacción. Curvas experimentales y calculadas.

Figura 6.22. Combustión (10 % oxígeno) de la tela de poliéster a diferentes velocidades de calefacción. Curvas experimentales y calculadas.

Figura 6.23. Datos experimentales y calculados para la combustión (20 % oxígeno) en experimento dinámico (20 ºC/min) y experimentos "dinámicos + isotermos" (20 ºC/min, 417, 457 y 497 ºC) de la tela de poliéster.

Figura 6.24. Gráficos de TG experimentales, para la pirólisis y combustión con 20 y 10 % de oxígeno, a 10 ºC/min de la tela de poliéster.

Figura 6.25. Gráficos de TG y DTA experimentales para la combustión del poliéster con 20 % de oxígeno a 5 ºC/min.

Figura 6.26. Fracción másica experimental y calculada de los volátiles obtenidos en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.

Figura 6.27. Ampliación de la Figura 6.26. Fracción másica experimental y calculada de los volátiles obtenidos en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.

Figura 6.28. Factores de conversión calculados en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.

Figura 6.29. Curva de TG y análisis de distintos iones para la pirólisis de la tela de poliéster.

Figura 6.30. Curva de TG y análisis de distintos iones para la pirólisis de la tela de poliéster.

Figura 6.31. Curva de TG y análisis de distintos iones para la combustión de la tela de poliéster.

Figura 6.32. Curva de TG y análisis de distintos iones para la combustión de la tela de poliéster.

Figura 6.33. Curva de TG y evolución de distintos iones para la combustión de la tela de poliéster.

Figura 7.1. Evolución de los 7 PAHs posiblemente cancerígenos, pirólisis y combustión de de algodón. (BaA=benzo(a)antraceno, Chr=criseno, BbF=benzo(b)fluoranteno, BkF=

benzo(k)fluoranteno, BaP=benzo(a)pireno, Icd=indeno(1,2,3-cd)pireno, DbA= dibenzo(a,h)antraceno).

Figura 7.2. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la pirólisis de la tela de algodón.

Figura 7.3. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M750, en la pirólisis de la tela de algodón.

Figura 7.4. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850, en la pirólisis de la tela de algodón.

Figura 7.5. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la combustión de la tela de algodón.

Figura 7.6. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M750, en la combustión de la tela de algodón.

Figura 7.7. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M950, en la combustión de la tela de algodón.

Figura 7.8. Evolución de los 7 PAHs posiblemente cancerígenos, pirólisis y combustión de de poliéster. (Ba A = benzo(a)antraceno, Chr = criseno, BbF = benzo(b)fluoranteno, BkF = benzo(k)fluoranteno, BaP = benzo(a)pireno, Icd = indeno(1,2,3-cd)pireno, DbA = dibenzo(a,h)antraceno).

Figura 7.9. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la pirólisis de la tela de poliéster.

Figura 7.10. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo A, en la pirólisis de la tela de poliéster.

Figura 7.11. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M750, en la pirólisis de la tela de poliéster.

Figura 7.12. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850, en la pirólisis de la tela de poliéster.

Figura 7.13. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la combustión de la tela de poliéster.

Figura 7.14. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850, en la combustión de la tela de poliéster.

Figura 7.15. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M950, en la combustión de la tela de poliéster.

Figura 7.16. Perfil de PCDDs/Fs totales, obtenido para la tela de algodón.

Figura 7.17. Transferencia de PCDDs/Fs (McLachlan y col., 1996).

Figura 7.18. Comparación del perfil de 2,3,7,8-sustituidos PCDDs/Fs en la tela de algodón (presente trabajo) y en el aire (Martínez y col., 2006).

Figura 7.19. Isómeros 2,3,7,8-sustituidos de PCDDs/Fs obtenidos para la tela de algodón y la combustión a 850 ºC.

Figura 7.20. PCDDs/Fs totales obtenidos para la tela de algodón y la combustión a 850 ºC.

Figura 7.21. Comparación del perfil de PCDDs/Fs en la tela de algodón y en la tela de poliéster.

Figura 7.22. Comparación del perfil (pg I-TEQ/g) de 2,3,7,8-sustituidos PCDDs/Fs en residuos sólidos urbanos y en la tela de algodón y poliéster.

Figura 7.23. Comparación del perfil de PCBs similares a dioxinas en la tela de poliéster y en los residuos sólidos urbanos (Sakai y col., 2001).

Figura 7.24. Isómeros 2,3,7,8-sustituidos de PCDDs/Fs obtenidos para la tela de poliéster y la combustión a 850 ºC.

Figura 7.25. PCDD/Fs totales obtenidos para la tela de poliéster y la combustión a 850 ºC.

Figura 7.26. Perfil relativo de pg /g para los PCDDs/Fs obtenidos en la combustión de la tela de algodón (AC850), tela de poliéster (PC850) y residuos sólidos urbanos (CRSU, Abad y col., 2006).

Figura 7.27. PCBs similares a dioxinas obtenidos para la tela de poliéster y la combustión a 850 ºC.

Figura 7.28. Comparación del perfil de 2,3,7,8-sustituidos PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC de distintos residuos.

Figura 10.1. Ejemplo de cromatograma obtenido mediante CG-TCD.

Figura 10.2. Ejemplo de cromatograma obtenido mediante GC-FID.

Figura 10.3. Cromatograma obtenido en la combustión a 850 ºC de la tela de algodón.

Figura 10.4. Rectas de calibrado de los 16 PAHs y factores de respuesta calculados.

Figura 10.5. Primera ventana cromatográfica (congéneres tetraclorados) del patrón de PCDDs/Fs denominado CS3.

Figura 10.6. Primera ventana cromatográfica (congéneres tetra y pentaclorados) del patrón de PCBs denominado WP-CS4.

Figura 10.7. Cromatograma obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de algodón.

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.Clasificación y tratamiento de los residuos recogidos en España en el año 2003.

Tabla 2.2. Compuestos pertenecientes a la lista de 16 PAHs (US EPA, 1998).

Tabla 2.3. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 isómeros 2,3,7,8-PCDDs/Fs.

Tabla 2.4. Principales fuentes de producción de PCDDs/Fs.

Tabla 2.5. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas.

Tabla 2.6. Valores de límite de emisión a la atmósfera para instalaciones de incineración de residuos (Anexo V, Directiva 2000/76/CE).

Tabla 2.7. Esquema de las distintas técnicas para el control y eliminación de PCDDs/Fs.

Tabla 4.1. Características de la tela de algodón (material seco).

Tabla 4.2. Análisis elemental de la celulosa (papel de celulosa sin cenizas, Whatman. García y col. (2003)).

Tabla 4.3. Análisis de Fluorescencia de Rayos-X de la tela de algodón.

Tabla 4.4. Características de la tela de poliéster (material seco).

Tabla 4.5. Análisis de Fluorescencia de Rayos-X de la tela de poliéster.

Tabla 4.6. Programa de presiones utilizado para la digestión con microondas.

Tabla 4.7. Programa de velocidades para la introducción de la muestra en el reactor.

Tabla 5.1. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de $N_2$, $O_2$, $CO_2$ y CO.

Tabla 5.2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de hidrocarburos ligeros.

Tabla 5.3. Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de los compuestos semivolátiles.

Tabla 5.4. Rampa de temperatura en el cromatógrafo GC-MS.

Tabla 5.5. Orden de aparición y masas de los iones principales de los 16 PAHs y de los patrones deuterados analizados en modo SIR.

Tabla 5.6. Condiciones de operación del equipo HRGC-HRMS.

Tabla 5.7. Rampa de temperaturas en el cromatógrafo HRGC-HRMS para análisis de PCDDs/PCDFs.

Tabla 5.8. Rampa de temperaturas en el cromatógrafo HRGC-HRMS para análisis de PCBs similares a dioxinas.

Tabla 5.9. Patrones utilizados en el análisis de PCDDs/Fs según el método de la EPA 1613.

Tabla 5.10. Relación de masas exactas de PCDDs/Fs analizadas en el HRGC-HRMS.

Tabla 5.11 Recuperaciones de los distintos isómeros contempladas en el método de la EPA 1613.

Tabla 5.12. Patrones utilizados en el análisis de PCBs similares a dioxinas.

Tabla 5.13. Relación de masas exactas de PCBs similares a dioxinas, analizadas en el HRGC-HRMS.

Tabla 5.14. Patrones de calibrado utilizados en el análisis de PCDDs/Fs.

Tabla 5.15. Patrones de calibrado utilizados en el análisis de PCBs similares a dioxinas.

Tabla 5.16. Material de referencia analizado.

Tabla 5.17. Resultado del ejercicio de intercalibrado 2006.

Tabla 5.18. Resultado del ejercicio de intercalibrado 2006.

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos obtenidos para la descomposición térmica de la tela de algodón ($k'_{10}$ y $k'_{20}$ en $s^{-1}$, $k'_{30}$, $k'_{40}$, y $k'_{50}$ $s^{-1} \cdot atm^{-bi}$, $E_i$ en kJ/mol).

Tabla 6.2. Compuestos analizados mediante TG-MS, en la pirólisis y combustión de las telas de algodón usadas.

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos obtenidos para la descomposición térmica de la tela de poliéster ($k'_{1o}$ y $k'_{2o}$ en $s^{-1}$, $k'_{3o}$ y $k'_{ijo}$, en $s^{-1} \cdot atm^{-bi}$, $E_i$, $E_{ij}$ en kJ/mol).

Tabla 6.4. Parámetros cinéticos obtenidos para el modelo simplificado de la descomposición térmica de la tela de poliéster ($k'_{io}$ en $s^{-1}$, $k'_{3*o}$ en $s^{-1} \cdot atm^{-bi}$, $E_i$ en kJ/mol).

Tabla 6.5. Compuestos analizados mediante TG-MS, en la pirólisis y combustión de la tela de poliéster.

Tabla 7.1. Condiciones de operación en los experimentos realizados con la tela de algodón.

Tabla 7.2. Rendimientos de gases y volátiles analizados para la tela de algodón.

Tabla 7.3. Rendimientos de semivolátiles analizados para la tela de algodón.

Tabla 7.4. Rendimientos totales (mg compuesto/kg muestra) de los 16 PAHs, en los distintos experimentos de pirólisis y combustión de la tela de algodón.

Tabla 7.5. Condiciones de operación en los experimentos realizados con la tela de poliéster.

Tabla 7.6. Rendimientos de gases y volátiles analizados, para la tela de poliéster.

Tabla 7.7. Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.

Tabla 7.8. Rendimientos totales (mg compuesto/kg muestra) de los 16 PAHs, en los distintos experimentos de pirólisis y combustión de la tela de poliéster.

Tabla 7.9. Contenido de PCDDs/Fs de la tela de algodón.

Tabla 7.10. PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC en defecto de oxígeno ($R_{CO}$= 0.22) de la tela de algodón.

Tabla 7.11. Contenido de PCDDs/Fs de la tela de poliéster.

Tabla 7.12. Contenido de PCBs similares a dioxinas de la tela de poliéster.

Tabla 7.13. PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC en defecto de oxígeno ($R_{CO}$= 0.11) de la tela de poliéster.

Tabla 7.14. PCBs similares a dioxinas obtenidos en la combustión a 850 ºC de la tela de poliéster.

Tabla 7.15. Comparación de la combustión de distintos residuos.

Tabla 7.16. Concentración de PCDDs/Fs en distintos residuos y en la combustión a 850 ºC, empleando el mismo reactor horizontal de laboratorio.

Tabla 10.1. Calibrado de los patrones de gases y compuestos volátiles.

Tabla 10.2. Ejemplo de resultados obtenidos para un patrón CS3.

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

| | |
|---|---|
| AOX | Haluros Orgánicos Adsorbibles |
| BaA | Benzo(a)antraceno |
| BaP | Benzo(a)pireno |
| BbF | Benzo(b)fluoranteno |
| BkF | Benzo(k)fluoranteno |
| CER | Catálogo Europeo de Residuos |
| Chr | Criseno |
| CRTG | Termogravimetría de Velocidad Controlada |
| CV | Coeficiente de Variación |
| DbA | Dibenzo(a,h)antraceno |
| DDs/Fs | Dibenzodioxinas y Dibenzofuranos |
| DTG | Termogravimetría Derivada |
| EDTA | Ácido etilendiamina tetracético |
| EGA | Evolved Gas Analysis |
| EOX | Haluros Orgánicos Extraíbles |
| FID | Detector de Ionización de Llama |
| FO | Función Objetivo |
| GC | Cromatografía de Gases |
| GC-MS | Cromatógrafo de Gases con Espectrómetro de Masas |
| HBCD | Hexabromo ciclodecano |
| HpCDD | Heptaclorodibenzo-p-dioxina |
| HpCDF | Heptaclorodibenzofurano |
| HRGC-HRMS | Cromatografía de Gases de Alta Resolución-Espectrometría de Masas de Alta Resolución |
| HxCDD | Hexaclorodibenzo-p-dioxina |
| HxCDF | Hexaclorodibenzofurano |
| Icd | Indeno(1,2,3-cd)pireno |
| ICP-MS | Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo |
| LOD | Límite de Detección |
| MS | Espectrometría de Masas |
| NIST | Nacional Institute of Standards and Technology |
| NTA | Ácido nitriloacético |
| OCDD | Octaclorodibenzo-p-dioxina |
| OCDF | Octaclorodibenzofurano |
| OMS o WHO | Organización Mundial de la Salud |
| PACs | Compuestos Aromáticos Policíclicos |
| PAHs | Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos |
| PANCs | Compuestos Poliaromáticos Nitrogenados |
| PASCs | Compuestos Poliaromáticos Sulfurados |
| PBB | Polibromobifenilo |

| | |
|---|---|
| PBDDs | Polibromodibenzo-p-dioxionas |
| PBDE | Polibromo difenil éter |
| PBDFs | Polibromodibenzofuranos |
| PCBs | Policlorobifenilos |
| PCDDs | Policlorodibenzo-p-dioxinas |
| PCDDs/Fs | Policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos |
| PCDFs | Policlorodibenzofuranos |
| PCDPEs | Éteres bifenilos policlorados |
| PCNs | Policloronaftalenos |
| PCP | Pentaclorofenol |
| PE | Punto de Ebullición |
| PeCDD | Pentaclorodibenzo-p-dioxina |
| PeCDF | Pentaclorodibenzofurano |
| PET | Poli(etilen-tereftalato) |
| PFK | Perfluoroqueroseno |
| PM | Peso Molecular |
| PNIR | Plan Nacional Integral de Residuos |
| PVC | Policloruro de vinilo |
| RSU | Residuos Sólidos Urbanos |
| % Rec | % Recuperación |
| SCR | Reducción Selectiva Catalítica |
| SIR | Registro Selectivo de Iones |
| SNCR | Reducción Selectiva No Catalítica |
| TBBP-A | Tetrabromobisfenol A |
| TCD | Detector de Conductividad Térmica |
| TCDD | Tetraclorodibenzo-p-dioxina |
| TCDF | Tetraclorodibenzofurano |
| TDI | Ingesta Diaria Tolerable |
| TEF | Factor de Equivalencia Tóxica |
| TEQ | Equivalente Tóxico Total |
| TG-ADT | Termogravimetría – Análisis Térmico Diferencial |
| TG-ADT-MS | Termogravimetría - Análisis Térmico Diferencial acoplada a Espectrometría de Masas |
| TG-FTIR | Termogravimetría acoplada a Espectrometria Infrarroja por Transformada de Fourier |
| US EPA | Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de América |

## 1. RESUMEN

A lo largo del presente trabajo se estudia la descomposición térmica de residuos textiles de algodón y poliéster, desde el punto de vista cinético y de formación de contaminantes, con el objeto de aportar un mayor conocimiento del comportamiento de estos residuos en instalaciones de combustión y en procesos de valorización energética.

Se han caracterizado los residuos textiles de algodón y poliéster empleados en esta investigación, determinando entre otras propiedades; la humedad, el poder calorífico inferior, la composición química elemental, el contenido en cenizas y los haluros orgánicos extraibles.

Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica sobre el estado actual del conocimiento con respecto a los modelos cinéticos referentes a la descomposición térmica de los residuos textiles estudiados, así como de los contaminantes formados en procesos de tratamiento térmico de pirólisis y combustión. También se ha recopilado información acerca de los métodos analíticos utilizados en la identificación y cuantificación de estos compuestos.

Mediante análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo el estudio de la degradación térmica, en distintas atmósferas y bajo distintas condiciones de calentamiento, de los residuos textiles de algodón y poliéster, formulándose y probándose modelos cinéticos capaces de simular todos los experimentos realizados. Además, se han llevado a cabo experimentos de termogravimetría acoplada a la espectrometría de masas con el objeto de poder conocer mejor el mecanismo de descomposición de los distintos materiales, e identificar algunas de las especies emitidas durante el calentamiento controlado en pirólisis y en combustión.

Empleando un reactor horizontal de laboratorio, se han identificado y cuantificado para la pirólisis y combustión de los residuos textiles de algodón, más de 90 compuestos distintos, y más de 160, para los residuos textiles de poliéster. Trabajando a distintas temperaturas nominales de 650, 750, 850, 950 y

1050 ºC y en atmósferas de nitrógeno y aire, se ha estudiado la influencia de la atmósfera y la temperatura en la formación de los gases, compuestos volátiles y semivolátiles.

Todos los experimentos de combustión se han llevado a cabo con oxígeno en cantidades subestequiométricas, con el objeto de realizar el estudio en condiciones de formación de productos de combustión incompleta.

Para completar el estudio de los compuestos semivolátiles obtenidos en la combustión, para los residuos textiles de algodón se han determinado las dioxinas y furanos presentes en el material analizado y en los productos de combustión. Para los residuos textiles de poliéster se ha desarrollado la metodología necesaria para el análisis conjunto de dioxinas y furanos y los 12 policlorobifenilos similares a dioxinas, tanto para la muestra como para los productos de la combustión.

Por último, considerando los resultados obtenidos en el análisis de los distintos contaminantes formados como consecuencia del tratamiento térmico de los residuos textiles de algodón y poliéster se ha valorado, desde el punto de vista medioambiental, el uso de estos residuos en instalaciones de combustión.

# 2. INTRODUCCIÓN

## 2.1 PROBLEMÁTICA GLOBAL DE LOS RESIDUOS

En la sociedad actual en la que vivimos la generación de residuos constituye un grave problema debido a las características cada vez más contaminantes y el elevado volumen de producción de los mismos. Las políticas de residuos desarrolladas en los países más industrializados han evolucionado a medida que avanzaban los conocimientos científicos y la conciencia ciudadana en temas de medioambiente. El 6º Programa de Acción Medioambiental de la Unión Europea, que abarca el período 2002 - 2012 (http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l28027.htm) establece un orden de prioridades en materia de gestión de residuos, que puede esquematizarse con la pirámide mostrada en la Figura 2.1.

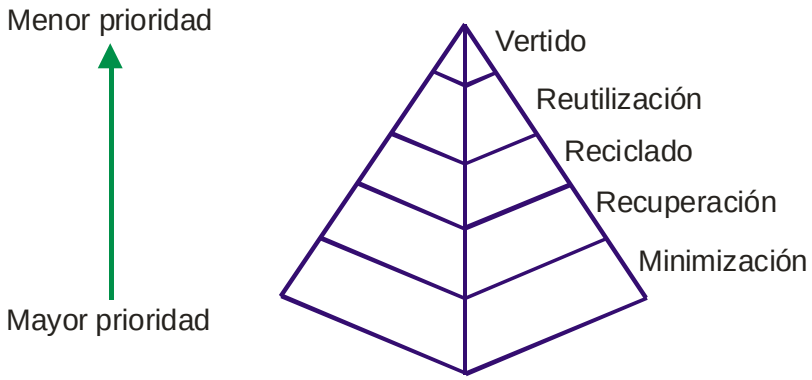



*Figura 2.1. Pirámide de gestión sostenible de residuos.*

El primer paso debe ser la minimización mediante la prevención o reducción en origen de la generación de residuos, introduciendo cambios en los procesos de producción, materias primas e incluso en los hábitos de los consumidores, olvidando la vieja filosofía de usar y tirar. Una vez producido el residuo se debe recurrir a su valorización mediante las llamadas 3R: la Recuperación de todas aquellas materias que puedan volver a usarse; el Reciclaje por medio de las numerosas técnicas existentes y la

Reutilización, directa o indirecta del material. Por último, el tratamiento y eliminación de los residuos inevitables y no reciclables, siendo la opción menos deseable el vertido en vertederos controlados.

Según datos del Instituto Nacional de Estadística (Encuesta de recogida y tratamiento de residuos 2003) en el año 2003 se recogieron en España un total de 61.745.093 toneladas de residuos, cuya clasificación y tratamiento se muestra en la Tabla 2.1. Los residuos no peligrosos engloban los siguientes tipos de residuos: residuos metálicos, residuos no metálicos, equipos desechados, residuos animales y vegetales, residuos corrientes mezclados, residuos minerales y residuos solidificados. Mientas que los residuos peligrosos comprenden los siguientes tipos de residuos: residuos de compuestos químicos, residuos de preparados químicos, otros residuos químicos, residuos metálicos, residuos no metálicos, equipos desechados, residuos minerales y residuos solidificados.

*Tabla 2.1.Clasificación y tratamiento de los residuos recogidos en España en el año 2003.*

| | | Tratamiento (%) | | |
|---|---|---|---|---|
| Clasificación | Toneladas/año | Reciclado | Valorización energética | Vertido |
| Residuos no peligrosos | 31.988.531 | 51.1 | 2.8 | 46.1 |
| Residuos peligrosos | 2.169.860 | 53.7 | 9.8 | 36.5 |
| Residuos sólidos urbanos | 27.586.702 | 36.6 | 6.3 | 57.2 |

Según estos datos en el año 2003, los vertederos controlados eran el destino final para más de la mitad de los residuos sólidos urbanos (RSU) recogidos en nuestro país. Sin embargo, el Plan Nacional Integral de Residuos (PNIR) del Ministerio de Medio Ambiente para el período 2000-2006 establecía como objetivo, para el año 2006, reducir este porcentaje. En el nuevo Plan Nacional Integral del Residuos (PNIR) para el periodo 2006-2015, se sigue persiguiendo el objetivo de minimización del vertido. En la Figura 2.2. se muestra la evolución en la gestión de residuos sólidos urbanos, según el PNIR (1996-2006).

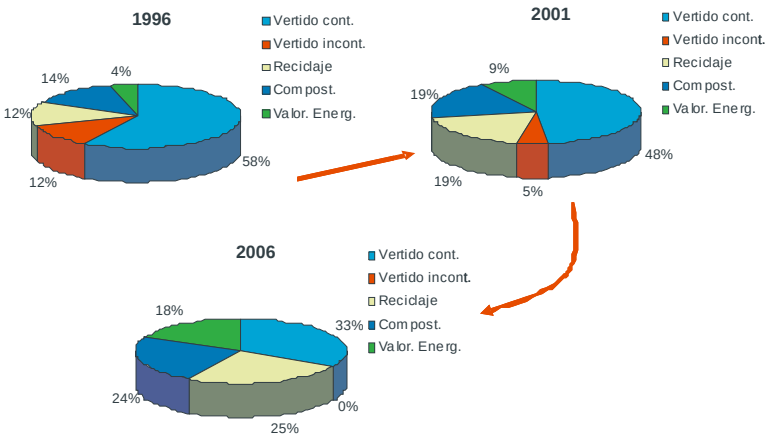



*Figura 2.2. Evolución de la gestión de RSU en España, según el PNIR (1996-2006).*

Por otra parte, la directiva de la Unión Europea sobre vertederos (Directiva 1999/31/CE) impone serias limitaciones para reducir la cantidad de residuos depositados en vertederos. Algunos países como Dinamarca han alcanzado el último objetivo de reducción, mediante la prohibición de vertido de todos los residuos que se prestan a un tratamiento térmico.

La incineración/combustión es uno de los procesos térmicos que pueden aplicarse al tratamiento y eliminación de los residuos para disminuir su cantidad y aprovechar el porcentaje energético que contienen. Durante las últimas décadas, la mayoría de los países industrializados con densidades de población elevadas han empleado la combustión como procedimiento, alternativo al vertido controlado, para el tratamiento de los residuos sólidos urbanos. La utilización de esta tecnología permite reducir en gran medida el peso y el volumen de los residuos a tratar y, además, obtener energía.

Son precisamente el poder calorífico del material a tratar y el potencial contaminante de las emisiones dos de los motivos que han hecho evolucionar los sistemas de incineración hacia procedimientos capaces de alcanzar mayores rendimientos en la combustión y mayor eficacia en la eliminación de contaminantes. Es por ello, que en la actualidad se desea sustituir, en ciertos ámbitos, el

término tradicional de “incineración” por el de “reciclado térmico”, y el de “incineradoras” por el de “instalaciones de combustión de residuos con aprovechamiento energético”.

Actualmente en España están funcionando 10 plantas de combustión de residuos sólidos urbanos con aprovechamiento energético, cuya distribución geográfica se muestra en la Figura 2.3. A mediados del año 2007, tiene previsto ponerse en marcha una nueva planta en la provincia de Guipúzcoa.

*Figura 2.3. Distribución geográfica de las instalaciones de tratamiento térmico de RSU.*

Con respecto al resto de países de Europa, España es uno de los países donde menor es el porcentaje de RSU reciclados térmicamente. En Europa existen alrededor de 400 plantas de tratamiento térmico de residuos con una capacidad global de tratamiento que ronda los 55 millones de toneladas al año, siendo Francia, Alemania e Italia los países con mayor número de plantas de tratamiento.

## 2.2 RESIDUOS TEXTILES

La valorización energética de residuos consiste en la obtención de energía a partir de su combustión para obtener vapor de agua, que a su vez se utiliza para generar energía eléctrica, mediante

sistemas de cogeneración. Dentro de la Unión Europea la aceptación social del empleo de residuos como combustible alternativo a los combustibles tradicionales es muy desigual, así por ejemplo en países como Suiza, Francia y Austria el uso de residuos como combustible representa alrededor del 30 % del consumo calorífico total, mientras que en España y Portugal sólo supone el 1 %.

El uso de residuos como combustible en industrias con un gran gasto energético, como es el caso de la industria cementera o cerámica, es una práctica asentada en la mayoría de los países desarrollados (Japón, Suiza, Estados Unidos, Bélgica, Alemania y Francia) desde hace más de veinte años y en los últimos años está adquiriendo importancia en nuestro país. El sector cementero español utilizó en el año 2001 unas 52.000 toneladas de residuos como combustibles alternativos, que supusieron poco más del 1 % del consumo teórico de los hornos de clínker (Guía de mejores técnicas disponibles en España de fabricación de cemento, Ministerio de Medio Ambiente, 2003). Los principales residuos utilizados fueron: neumáticos, harinas animales, disolventes, residuos de madera y aceites usados.

## 2.3 LA INDUSTRIA TEXTIL

Los textiles han acompañado siempre al hombre a lo largo de su existencia, cubriendo en un principio necesidades muy básicas y evolucionando a lo largo de los años, hasta llegar al nivel de sofisticación de los distintos tipos y usos de los textiles de hoy en día.

La industria textil engloba un amplio conjunto de empresas que realizan el proceso de transformación textil; desde la materia prima inicial hasta la obtención de un producto acabado. Este proceso se puede representar mediante el esquema mostrado en la Figura 2.4.

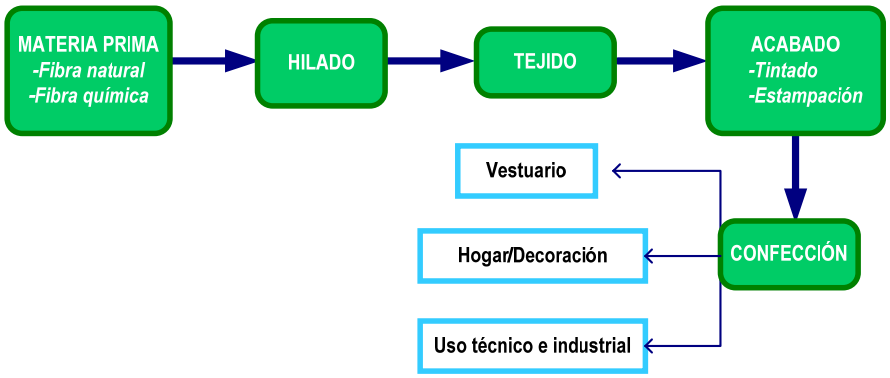



*Figura 2.4. Esquema del proceso de transformación textil.*

De forma muy general se puede decir que las fibras textiles se transforman en hilos mediante los cuales se fabrican los distintos tejidos y telas para posteriormente pasar a la confección de una gran variedad de productos que dependiendo de su uso final, se pueden dividir en tres grandes grupos: textiles destinados a vestuario, textiles empleados en la fabricación de productos para el hogar y /o decoración, y textiles de uso técnico e industrial.

La materia prima a partir de la cual se obtienen los distintos textiles son las denominadas fibras textiles, que se clasifican en fibras naturales y fibras químicas. Las fibras naturales pueden ser de *origen animal* (seda, cuero, lana y pelos), *origen vegetal* (algodón, lino, cáñamo, esparto) y *origen mineral* (amianto, fibra de vidrio). Las fibras químicas pueden ser de dos tipos: *artificiales*, si se obtienen mediante transformación química de polímeros naturales como la celulosa (rayón y acetato), o *sintéticas* si se obtienen directamente por síntesis química (poliéster, poliamidas, acrílicas, fibras de polivinilo, fibras de poliolefinas y poliuretanos, etc.)

En la Figura 2.5 se muestra la evolución de la producción mundial de fibras textiles (millones de toneladas) en el período de 1999 a 2005. La producción mundial de fibras textiles ha crecido aproximadamente un 30 % en este periodo de tiempo, pasando de unos 47 millones de toneladas en 1999 a unos 61 millones de toneladas en 2005. Como puede observarse, la producción de fibras químicas representa alrededor del 60 % de la producción mundial de fibras textiles, manteniéndose

prácticamente constante este porcentaje a lo largo de este periodo de tiempo (Informe de la Asociación Japonesa de Fibras Químicas, http://www.jcfa.gr.jp).

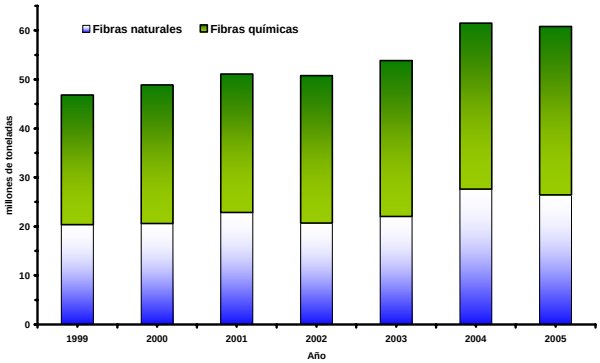



*Figura 2.5. Producción mundial de fibras textiles durante el periodo de 1999-2005.*

El poliéster y el algodón son las fibras textiles de mayor producción mundial, fabricándose prácticamente en la misma proporción y representando aproximadamente el 82 % de la producción mundial (http://www.yarnsandfibers.com). Dicha producción está bastante centralizada, según se observa en la Figura 2.6, siendo China el principal productor a nivel mundial de ambos tipos de fibras textiles.

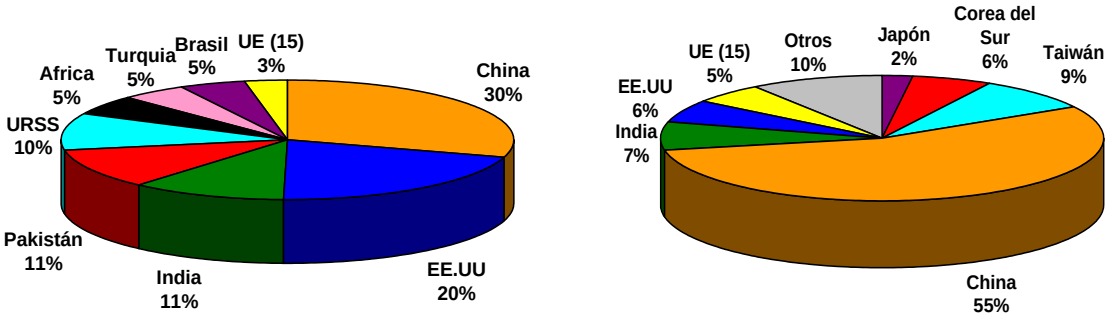



*Figura 2.6. Distribución de la producción mundial de fibras textiles de algodón y poliéster.*

En España el consumo total de fibras textiles en el año 2002, alcanzó el valor de 704.700 toneladas, siendo el poliéster, con un 38 % del consumo total, la fibra más consumida, seguida por el algodón con un porcentaje sobre el consumo total del 23 % (http://www.cityc.es).

El sector textil y de la confección ocupa un lugar importante dentro de la estructura industrial española, con más de 6350 empresas y con un gran número de trabajadores, que representan el 8 % del empleo industrial. Dentro de la Unión Europea, España produce una décima parte de la producción textil europea, ocupando la quinta posición dentro del conjunto de los países comunitarios después de Alemania, Italia, Reino Unido y Francia. La actividad textil de cabecera (hilados y tejidos), está fuertemente concentrada en Cataluña y la Comunidad Valenciana, mientras que la confección y el género de punto están distribuidos por todo el territorio español (http://www.cityc.es).

La industria textil en la Comunidad Valenciana es uno de los sectores industriales más importantes, con un 11 % del total de industrias y con un porcentaje de ocupación industrial del 10% (Instituto Valenciano de Estadística, http://ive.infocentre.gva.es). El sector textil y de la confección está muy centralizado en la comarca valenciana del Valle de Albaida y las comarcas alicantinas de El Alcoyano y El Comtat, siendo Onteniente, Alcoy, Cocentaina y Muro de Alcoy los municipios con mayor actividad textil. Por otra parte, Crevillente, en la comarca alicantina del Bajo Vinalopó, es líder nacional en la producción de alfombras. En el mapa mostrado en la Figura 2.7 aparece la localización de los principales municipios con actividad textil industrial de la Comunidad Valenciana.

*Figura 2.7. Principales municipios con actividad industrial textil de la Comunidad Valenciana.*

## 2.4 RESIDUOS TEXTILES

Debido a la gran diversidad de actividades que engloba, la industria textil genera varios tipos de residuos, pudiendo clasificarlos del siguiente modo (Orden MAM/304/2002), y con el correspondiente código del Catálogo Europeo de Residuos (CER):

04 02 Residuos de la industria textil.

04 02 09 Residuos de materiales compuestos (tejidos impregnados, elastómeros, plastómeros).

04 02 10 Materia orgánica de productos naturales (por ejemplo grasa, cera).

04 02 14* Residuos de acabado que contienen disolventes orgánicos.

04 02 15 Residuos del acabado distintos de los especificados en el código 04 02 14.

04 02 16* Colorantes y pigmentos que contienen sustancias peligrosas.

04 02 17 Colorantes y pigmentos distintos de los mencionados en el código 04 02 16.

04 02 19* Lodos del tratamiento in situ de efluentes que contienen sustancias peligrosas.

04 02 20 Lodos del tratamiento in situ de efluentes distintos de los mencionados en el código 04 02 19.

04 02 21 Residuos de fibras textiles no procesadas.

04 02 22 Residuos de fibras textiles procesadas.

04 02 99 Residuos no especificados en otra categoría.

Los residuos señalados con * se consideran peligrosos según la Directiva de la Unión Europea 91/689/CEE.

A lo largo de este trabajo, el término de residuos textiles se aplica tanto a los residuos de fibras textiles procesadas y los residuos de materiales acabados generados en la industria textil, como a los residuos textiles generados a nivel doméstico, es decir todos aquellos textiles usados (ropa, trapos, sábanas, cortinas, alfombras, etc.) que son depositados junto con la basura doméstica.

El porcentaje de textiles presentes en los residuos sólidos urbanos varía entre un 4 y un 7% en peso, según las fuentes consultadas (Informe Medio Ambiente en España, 2003, Abad y col., 2002). En el año 2003 en nuestro país las empresas gestoras de RSU recogieron 27.586.702 toneladas de residuos mezclados, de los cuáles entre 1.103.468 y 1.931.069 toneladas serían textiles.

El consumo de productos textiles viene marcado por la renta per capita de los países, así los países más desarrollados del mundo son los que concentran la mayor parte del consumo textil. Estados Unidos, Japón y la Unión Europea, con un 13 % de la población mundial, son responsables del 40 % de dicho consumo. En Europa se consumen 22 kg de fibras textiles por habitante y año, frente a los 7 kg de China.

En los últimos años se ha observado un incremento en el consumo de prendas textiles procedentes de países asiáticos, principalmente China, caracterizadas por su bajo precio pero también menor calidad. Esto unido a los hábitos consumistas de nuestra sociedad actual, en la que las modas y las tendencias cambias a un ritmo frenético, podría provocar que en los próximos años aumentara el porcentaje de residuos textiles generados a nivel doméstico.

### 2.4.1 Tratamiento de los residuos textiles

#### *2.4.1.1 Reciclado y reutilización de residuos textiles*

Los residuos de fibras textiles procesadas y los residuos de materiales acabados generados en la industria textil cuentan con un nivel de aprovechamiento considerable. Normalmente, los desperdicios más largos de hilo se empalman y se vuelven a bobinar, en el caso de los hilos de algodón se vuelven a trituran obteniéndose una borra cuya consistencia es similar a la del algodón en rama y que es utilizado para la fabricación de lo que se denomina “algodón regenerado”.

Por lo que respecta a los residuos de materiales acabados, o desperdicios de confección, éstos se pueden triturar y obtener una borra a partir de la cual se vuelve a obtener hilo, o bien se pueden utilizar como materia prima en la fabricación de distintos productos de menor calidad o como materiales de relleno para la industria automovilística, del mueble, de las alfombras u otras industrias.

En la Figura 2.8 se muestran imágenes de borra de algodón y de maquinaria empleada en el reciclado de fibras textiles.

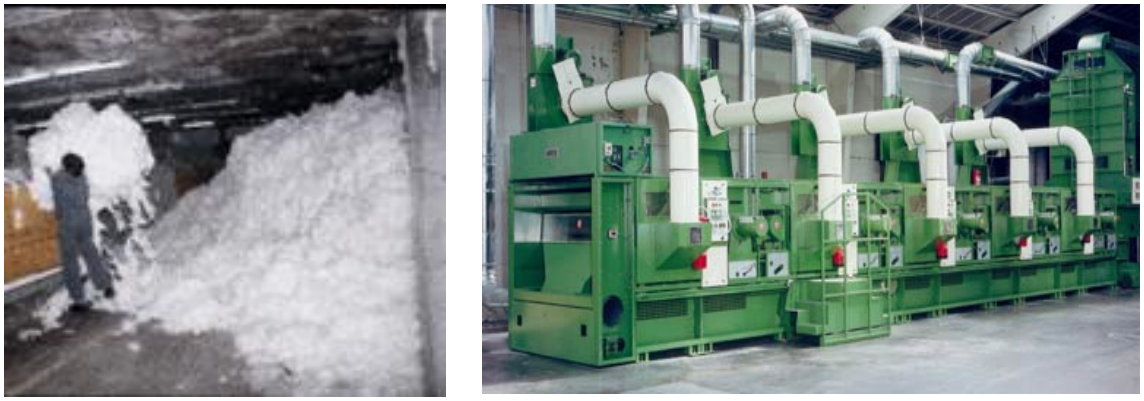


*Figura 2.8. Imágenes de borra de algodón y maquinaria empleada en el reciclado de fibras textiles.*

Los residuos textiles generados a nivel doméstico, fundamentalmente la ropa usada, son reciclados mediante recogida selectiva en los portales de las viviendas o en contenedores específicos cuya gestión corre a cargo de organizaciones no gubernamentales (ONGs). Estas organizaciones se encargan de clasificar la ropa usada recogida, de forma que la ropa de buena calidad se destina bien a tiendas de ropa de segunda mano o se envía a países del Tercer Mundo, especialmente países africanos. La ropa de peor calidad se destina al reciclaje industrial (fabricación de útiles de limpieza, trapos, borras, etc.) y a trabajos artesanales (jarapas, traperas, etc.). Según datos del Instituto Nacional de Estadística sobre tratamiento y recogida de residuos urbanos en España, en el año 2000 existían 1700 contenedores específicos para ropa y textiles en los que se recogieron 2833 toneladas.

#### *2.4.1.2 Tratamiento térmico de residuos textiles*

Al igual que otros tipos de residuos, el tratamiento térmico de residuos textiles engloba dos tipos de procesos: procesos de pirólisis y procesos de combustión, descritos detalladamente en el siguiente apartado 2.5.

Mediante la pirólisis de residuos de fibras textiles naturales en un reactor de lecho fijo, Williams y Reed (2003) obtuvieron un residuo carbonoso cuya activación en corriente de gas produce unas fibras de carbón activo con unas buenas características de flexibilidad, tamaño y distribución de poros, que permiten emplear este material como carbón activo en los sistemas de limpieza de gases contaminados. En la Figura 2.9 se muestra una fotografía del material obtenido.

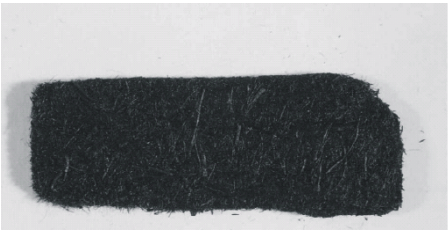


*Figura 2.9. Fotografía de fibras de carbón activo obtenidas a partir de la pirólisis de residuos textiles (Williams y Reed, 2003).*

Bébar y col. (2005) han desarrollado a escala planta piloto un proceso de gasificación-combustión con recuperación de energía para el tratamiento térmico conjunto de residuos textiles y neumáticos, que permite tratar 40 Kg de residuo/hora y cuyo esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 2.10. Este sistema de dos etapas pretende, entre otros objetivos, reducir el consumo energético con respecto a un proceso único de combustión. La gasificación se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, en defecto de oxígeno y a temperatura entre 800 y 860 ºC.

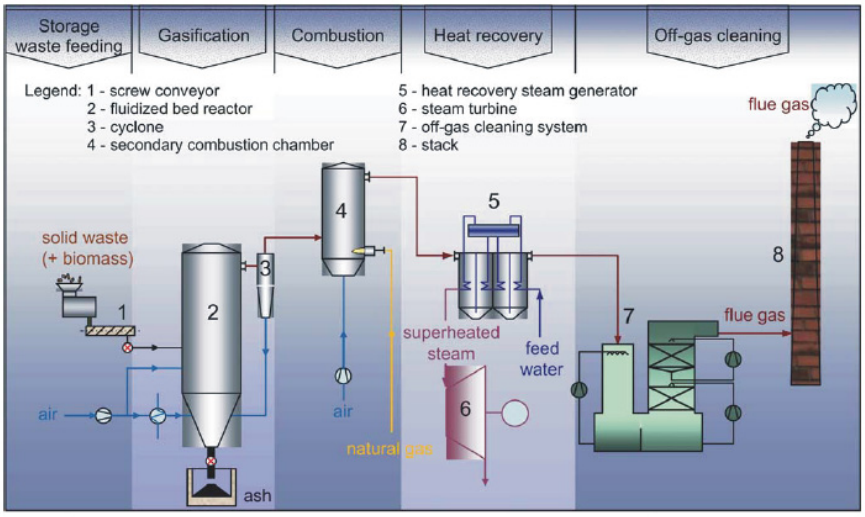



*Figura 2.10. Esquema de una planta de gasificación-combustión (Bébar y col., 2005).*

En Alemania, Campbell y col. (2000) estudiaron la viabilidad económica de la co-combustión con recuperación energética de carbón con residuos textiles, en un reactor de lecho fluidizado. En su estudio de viabilidad encontraron que el uso de textiles reducía la eficiencia energética del proceso, pero sin embargo los costes de gestión de estos residuos hacían el proceso económicamente viable. Además, este estudio de viabilidad incluía una estimación de costes de transporte, con el objeto de optimizar el tamaño y distribución geográfica de las plantas de tratamiento.

Empleando como combustible complementario al gas natural, Mueller y col. (2003) llevaron a cabo la combustión de distintos tipos de residuos textiles de algodón, lana y fibras sintéticas, centrándose

este estudio en el análisis de los niveles de distintos contaminantes en los gases de salida y en las cenizas.

## 2.5 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS

### 2.5.1 Pirólisis de residuos

La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. En el sentido más estricto el proceso de pirólisis debe realizarse en ausencia de oxígeno. Sin embargo, actualmente se utiliza el término de pirólisis en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos provocados por la acción del calor, incluso con aire u otros aditivos.

Como productos de la pirólisis se obtienen gases ($H_2$, $CH_4$, $C_2H_6$, CO y otros), líquidos (alquitranes, aceites, acetona, ácido acético, metanol, compuestos oxigenados complejos, etc.) y un residuo carbonoso, cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades del residuo a tratar y de los parámetros de operación seleccionados.

Cuando la pirólisis pretende optimizar la producción de carbón, se lleva a cabo muy lentamente con tiempos de residencia de horas o incluso días. Si la reacción transcurre en unos pocos segundos a temperatura inferior a 650 ºC y con enfriamiento rápido de los productos generados se favorece el rendimiento de líquidos. A temperaturas elevadas y con tiempos de residencia altos se maximiza la producción de gas.

La pirólisis se ha utilizado durante siglos en la producción de carbón y de forma extensiva en la industria química, siendo durante bastante tiempo la pirólisis de la madera el principal método para obtener carbón, ácido acético, metanol y acetona. En el tratamiento térmico de residuos, la pirólisis se emplea para reducir el volumen de los mismos y producir combustibles como subproductos. En la última

década la termólisis, o pirólisis a temperatura inferior a 500 ºC, se ha impuesto como una de las tecnologías más interesantes para el reciclado a gran escala de plásticos de diferente naturaleza.

La gasificación se realiza en condiciones de presión y temperatura más severas que las de pirólisis y lleva implícita una combustión parcial con defecto de aire para la obtención de gas de síntesis convertible en metanol. Los elevados requerimientos energéticos de la pirólisis, debido a la baja capacidad calorífica de los materiales plásticos y a la necesidad de calentar el nitrógeno, hacen necesaria la combustión parcial de los plásticos, de forma que la pirólisis se pueda mantener autotérmicamente en el intervalo de 600 – 800 ºC.

Los reactores de lecho fluidizado ofrecen condiciones muy adecuadas para la pirólisis de plásticos como el polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, poliestireno y cloruro de polivinilo (Kaminsky, 1991). En la optimización del proceso de pirólisis se pretende conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos (Kamisnsky y Rössler, 1992). El uso de catalizadores en los procesos de pirólisis, craqueo catalítico, presenta una serie de ventajas además de la reducción de la temperatura del proceso, como son el control de la selectividad hacia productos utilizados como combustible o como materia prima para la industria petroquímica.

### 2.5.2 Combustión de residuos

La combustión es un proceso en el que se hace reaccionar un material con oxígeno a altas temperaturas. Durante la reacción se libera energía química del combustible en forma de calor. La reacción general de combustión para un residuo que contiene C, H, O, N, S y Cl se representa de la siguiente forma:

$$C_aH_bO_cN_dS_eCl_f + (a+(b-f)/4+e-(c/2))\ O_2 \xrightarrow{\text{calor}} a\ CO_2 + (b-f)/2\ H_2O + d/2\ N_2 + e\ SO_2 + f\ HCl$$

Pudiéndose formar también en el proceso de combustión CO, $SO_3$ y $Cl_2$.

Para los residuos sólidos urbanos, conociendo el análisis elemental de los mismos se puede calcular el volumen de aire teórico necesario para su combustión, mediante la siguiente fórmula:

$$Aire_{mínimo}\ (Nm^3/kg\ de\ RSU) = 8.8766\ (\%C) + 26.44333\ (\%H_2) + 3.3248\ (\%S) - 3.3319\ (\%O_2)$$

Para que un residuo pueda ser reciclado térmicamente el contenido en humedad no debe sobrepasar el 65 %, el contenido en compuestos inorgánicos debe ser menor del 15 % y la fracción combustible ha de ser como mínimo del 30 % (porcentajes aproximados).

## 2.6 PLANTAS DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS

Las plantas de combustión de residuos pueden emplear distintas tecnologías de combustión, así como distintos tipos de tratamiento de limpieza de los humos, de forma que en realidad cada planta presenta un diseño diferente. Sin embargo, pueden describirse mediante el esquema general mostrado en la Figura 2.11.

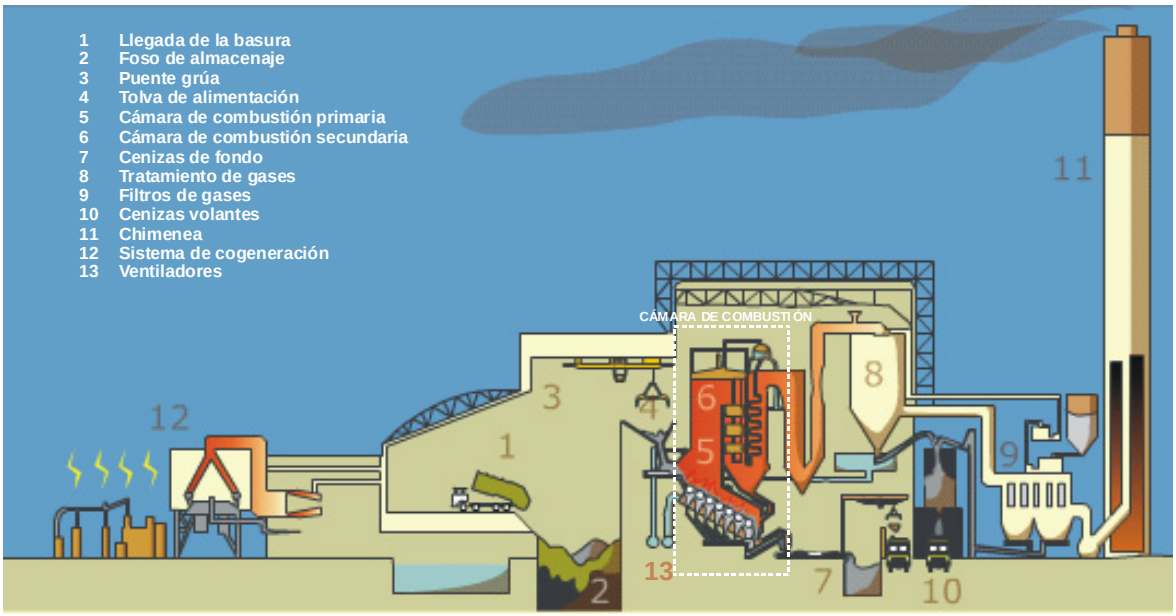



*Figura 2.11. Esquema general de una planta de combustión de residuos con recuperación de energía.*

Desde la llegada de los residuos a la planta de tratamiento hasta su transformación en un material inerte, el material sufre una serie de procesos que se pueden agrupar en las siguientes etapas:

A.- *Fosa de almacenaje y alimentación de residuos*. En el esquema aparece una planta de combustión de residuos sólidos donde éstos se almacenan en una fosa y se alimentan al horno mediante un puente grúa, en caso de que los residuos a tratar fueran líquidos se emplearían tanques de almacenamiento y se inyectarían en el horno.

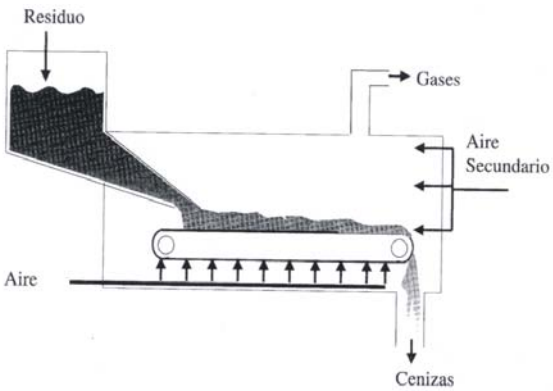
B.- *Sistemas de ventilación.* Se utilizan para conseguir que las corrientes gaseosas (tanto de aire de entrada como de los gases de combustión de salida) circulen de forma correcta. Los ventiladores suministran aire en varios puntos, y se utilizan en presión positiva para la introducción de aire al sistema y en presión negativa para forzar la salida de los gases de combustión.

C.- *Cámara de combustión*. En esta cámara se sitúa el horno de combustión por el que va pasando el residuo, y que está constituida en realidad por dos cámaras de combustión.

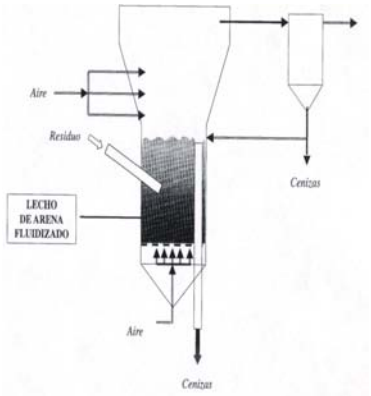
En la cámara primaria se produce normalmente una combustión en defecto de oxígeno y se mantiene la temperatura de combustión controlada y no muy alta para evitar la sinterización de las cenizas, lo cual produciría la formación de grandes bloques de escoria e impedirían el avance de los residuos a través de la gradilla del horno. En esta cámara el residuo normalmente sufre una descomposición pirolítica en una atmósfera pobre de oxígeno, donde se va a producir un residuo carbonoso que a medida que avanza a través de la gradilla, va a continuar quemándose para formar las denominadas cenizas de fondo. En la cámara primaria la temperatura varía entre 800 y 1000 ºC, siendo el intervalo más frecuente el comprendido entre 800 y 900 ºC, y los tiempos de residencia varían entre 20 minutos y 1 hora.

En la cámara secundaria se introduce aire en exceso para conseguir una destrucción de los compuestos orgánicos volátiles formados como consecuencia de la combustión incompleta del residuo. En esta cámara secundaria el tiempo de residencia debe ser superior a 2 segundos, la temperatura mayor de 850 ºC y debe haber un buen mezclado de aire para que el porcentaje de oxígeno sea como mínimo del 6 % en base seca.

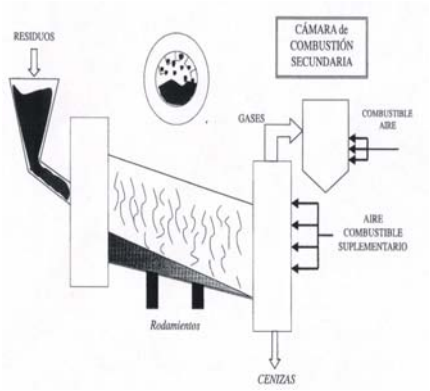
Existen distintos tipos de hornos, los más utilizados se muestran en la Figura 2.12.




HORNO DE PARRILLA MÓVIL




HORNO DE LECHO FLUIDIZADO




HORNO ROTATORIO

HORNO DE PISOS

*Figura 2.12. Algunos ejemplos de cámaras de combustión (Rodríguez e Irabien, 1999).*

En los *hornos de parrilla móvil* el residuo sólido se desplaza sobre una cinta transportadora de acero u otro sistema mecánico similar. Bajo la base del mismo se alimenta el aire, que atraviesa la capa de residuos. En la zona superior, o bien en una cámara de postcombustión, se inyecta aire secundario para completar la combustión en la fase gas. Este proceso en dos etapas permite una reducción de las emisiones en la chimenea. El aire en exceso total varía entre el 100 y el 200%. El tiempo de residencia de

los sólidos se ajusta mediante la velocidad del mecanismo de transporte sobre el que descansan y puede variar entre márgenes tan amplios como 10 min y 3 h, aunque lo más frecuente es de 20 a 30 min.

Los *hornos rotatorios* pueden trabajar en distintas condiciones de operación y son capaces de procesar cualquier tipo de residuos. Constan de un armazón cilíndrico dispuesto horizontalmente con una suave pendiente entre la entrada y la salida para facilitar el desplazamiento de los residuos. El cuerpo cilíndrico descansa sobre rodamientos o engranajes que controlan la velocidad de giro del mismo, que suele variar entre 0.5 y 3 rpm e influye, junto con la longitud e inclinación del horno, en el tiempo de residencia medio de los sólidos en el mismo. En la cámara de combustión secundaria se produce la mayor parte de la combustión de los productos gaseosos que se obtienen en el horno, con el objeto de garantizar la combustión completa de los residuos.

Los *hornos de lecho fluidizado* permiten un rápido transporte de materia y energía lo que permite operar a temperaturas más bajas, trabajar con tiempos de residencia de los sólidos menores y no tener que forzar el exceso de aire para asegurar la combustión completa de los residuos. El caudal de aire debe, en todo caso, proveer una velocidad del gas por encima de la mínima de fluidización. En los últimos años la implantación de este tipo de hornos ha aumentado debido a su coste comparativamente bajo, su relativa simplicidad de diseño y construcción y su flexibilidad operativa. Su principal limitación procede de la necesidad de ajustar el tamaño de los sólidos a las exigencias de la fluidización (0.3-1.5 mm). A la salida del horno se coloca un ciclón que asegura la retención de las partículas de mayor tamaño y que son recirculadas al lecho.

Los *hornos de pisos* se utilizan sobre todo en la combustión de lodos de depuradoras. El sistema consiste básicamente en una cámara vertical con una serie de plataformas ligeramente inclinadas a las que va cayendo el sólido, que se alimenta por la parte superior. Un sistema de brazos unidos a un eje central va removiendo la capa de sólidos en cada piso y empujándola a la sección de caída. El aire circula en contracorriente, de forma que la combustión se produce en los pisos intermedios, la zona superior es de secado/calentamiento y en la inferior se enfrían las cenizas y se precalienta el aire. Una de las ventajas más importantes de este sistema es su eficiencia térmica, que hace del mismo una opción interesante para el tratamiento de residuos con un alto contenido de humedad.

D.- *Sistema de limpieza y depuración de los gases de salida.* Estos sistemas incluyen la recogida de partículas y el lavado de los gases previamente a su salida a través de la chimenea, en el apartado 2.9 se describen detalladamente.

E.- *Sistema de cogeneración.* El calor desprendido en la cámara de combustión se utiliza para generar energía eléctrica, aprovechada para el funcionamiento de la planta y en el caso de que haya excedente éste se vende a la red pública de abastecimiento eléctrico.

Como resultado del proceso de combustión se obtienen principalmente los siguientes tipos de residuos:

- Aguas residuales, que dependiendo de sus características deben ser sometidas a distintos procesos de depuración.
- Residuos sólidos de los sistemas de limpieza de gases: cenizas volantes y mezclas de partículas sólidas con los distintos reactivos empleados en los distintos sistemas de limpieza de los gases de salida.
- Escorias o cenizas de fondo, procedentes de la cámara de combustión. Estos materiales junto con las cenizas volantes se pueden emplear en la fabricación de distintos materiales de construcción como son hormigón, arcillas, zeolitas o como material de relleno y firmes de carreteras para la estabilización del subsuelo en obras de ingeniería civil (Querol y col., 1995). Las cenizas volantes son potencialmente catalogables como residuos peligrosos por lo que deben ser convenientemente tratadas antes de su deposición final. Existen diversas vías de tratamiento, entre las que cabe destacar las siguientes: inertizacion/estabilización, tratamiento térmico y extracción seguida de tratamiento térmico (Rodríguez e Irabién, 1999).

## 2.7 FORMACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Los contaminantes derivados de los procesos de combustión se pueden dividir en tres grandes grupos:

1. Emisiones a la atmósfera.
2. Residuos acuosos.
3. Residuos sólidos o cenizas: cenizas de fondo o escorias y cenizas volantes.

Los residuos acuosos tienen su principal origen en los sistemas de limpieza de los gases de salida, por lo que los contaminantes que aparecen son los mismos que los presentes en los gases de combustión. Los residuos sólidos o cenizas se pueden clasificar en dos grupos, dependiendo de su origen: *cenizas de fondo o escoria* y *cenizas volantes.* Las primeras son las de mayor volumen y proceden de la parrilla del horno de combustión, contienen contaminantes inorgánicos de baja volatilidad presentes en el residuo original pero con la particularidad de que al eliminarse un porcentaje importante de volumen aparecen con mayor concentración. Las cenizas volantes proceden de los sistemas de eliminación de partículas de los gases por vía seca (ciclones, precipitadotes electrostáticos y filtros), además de las partículas inorgánicas pueden contener metales pesados volátiles, PACs (compuestos aromáticos policíclicos) y PCDDs/Fs (dioxinas y furanos) en cantidades importantes.

Las emisiones a la atmósfera son la fuente de contaminación más importante de las instalaciones de combustión y las responsables, entre otros factores de diversa índole, del rechazo social hacia este tipo de instalaciones. Los compuestos emitidos a la atmósfera se pueden clasificar del siguiente modo:

A) PARTÍCULAS SÓLIDAS
B) GASES ÁCIDOS
C) METALES PESADOS
D) PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN INCOMPLETA

### 2.7.1 Partículas sólidas

Las partículas sólidas emitidas por las instalaciones de combustión tienen varios orígenes:

- cenizas que por su diámetro son arrastradas por los gases de emisión.
- hollín y condensación de los metales evaporados.
-restos de residuos emitidos en los procesos de reducción mecánica de tamaño (molienda…).

Las partículas emitidas no tienen un diámetro uniforme y según su tamaño se clasifican en partículas gruesas o finas, siendo el tamaño un factor muy importante a la hora de evaluar los posibles efectos tóxicos de las mismas. Las partículas más grandes se depositan en la parte exterior del sistema respiratorio, mientras que las partículas de diámetro menor a 10 micras, denominadas PM10 o material particulado respirable, pueden introducirse en la parte más interna del sistema respiratorio produciendo enfermedades respiratorias. También existen las denominadas PM2.5 o partículas finas, estas partículas pueden permanecer en el ambiente durante más tiempo que las PM10 y se adhieren en las paredes más estrechas del sistema respiratorio. Por viajar más profundamente en los pulmones y por estar compuestas de elementos más tóxicos, las partículas PM2.5 pueden tener efectos más severos a la salud que las partículas más grandes.

Desde el punto de vista de contaminación atmosférica, las partículas de menor tamaño pueden producir efectos contaminantes por sí mismas (aumento del efecto invernadero, dificultan la fotosíntesis…) y las de mayor tamaño sirven de medio de transporte de otros contaminantes.

### 2.7.2 Gases ácidos ($CO_2$, $NO_x$, $SO_2$, HCl, HF)

Los gases ácidos son consecuencia de la presencia de cloro, flúor y azufre en los residuos y en los combustibles empleados. Se trata de productos de combustión completa, por lo que son productos deseables cuando hay una combustión, pudiendo reducir su emisión mediante el tratamiento de los gases de salida o el control de los materiales y combustibles utilizados. Por otra parte, los $NO_x$ se producen como consecuencia de la oxidación del nitrógeno presente en los compuestos orgánicos, pudiéndose formar también en la combustión a temperaturas elevadas (superiores a 1100 ºC) mediante la oxidación del nitrógeno atmosférico. La formación de estos gases ácidos tiene un efecto negativo sobre la atmósfera y sobre los seres vivos (formación del denominado “smog” y de la lluvia ácida), por lo que su emisión está limitada.

### 2.7.3 Metales pesados

Los metales pesados (cadmio, talio, mercurio, antimonio, arsénico, plomo, cromo, cobalto, cobre, manganeso, níquel, vanadio…) se encuentran presentes en un gran número de residuos, muchos de ellos y sus compuestos pueden evaporarse a las temperaturas a las que trabajan los hornos de combustión, emitiéndose a la atmósfera en forma de aerosoles o micropartículas. Se les se atribuyen, en general, efectos de contaminación ambiental, toxicidad y ecotoxicidad.

### 2.7.4 Productos de combustión incompleta

Los productos de combustión incompleta se pueden dividir en dos grandes grupos, dependiendo de la concentración en la que se encuentren en los gases de salida: *macrocontaminantes*, generados en mayores concentraciones y *microcontaminantes*, que se forman en menores cantidades pero debido a su alta toxicidad tienen una gran importancia medioambiental.

En la Figura 2.13 se muestra un esquema de la clasificación de los distintos tipos de productos de combustión incompleta.

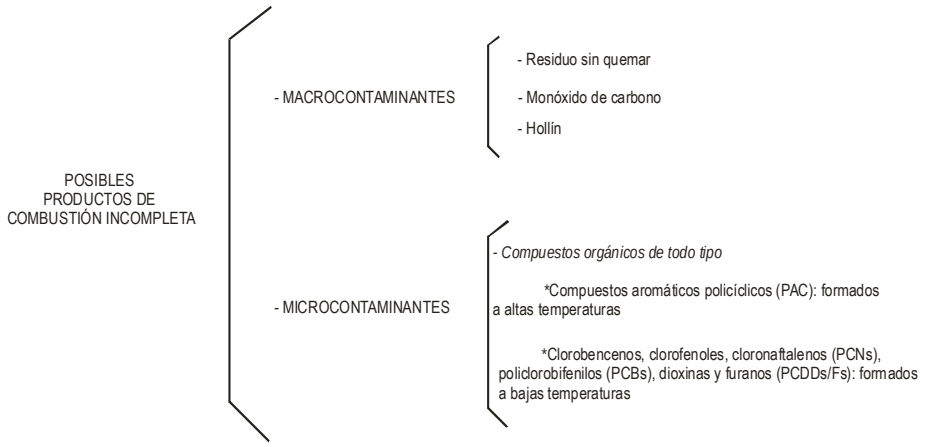



*Figura 2.13. Clasificación de los tipos de productos de combustión incompleta*

El monóxido de carbono es el producto de combustión incompleta obtenido en mayor volumen, este compuesto se utiliza como indicador de la eficacia de la combustión, trabajándose en las instalaciones de combustión en condiciones tales que no se supere el 0.1% de CO en volumen. Los otros productos de combustión incompleta obtenidos en volúmenes importantes (macrocontaminantes) son el hollín y restos de residuos sin quemar.

Los microcontaminantes pueden tener dos orígenes: pueden proceder del residuo incinerado y no haber sido destruidos en la combustión, lo cual es bastante difícil ya que a las temperaturas normales de la combustión se produce la degradación de la mayoría de compuestos y solamente aquellos compuestos intermedios del proceso de pirólisis/combustión resisten estas condiciones térmicas, o bien pueden haberse formado como consecuencia de los procesos térmicos que suceden en el horno.

Los microcontaminantes generados en el proceso de combustión, se clasifican en:

- *Compuestos de degradación térmica y reacciones de pirosíntesis.* Pueden incluir moléculas sencillas como el metano, hasta compuestos de alto peso molecular.

- *Compuestos formados en la zona de alta temperatura*. Se trata de compuestos aromáticos policíclicos (PACs) con dos o más anillos de benceno, formados como consecuencia de reacciones de pirosíntesis o craqueo de los compuestos orgánicos pesados. Se considera que están en un grado medio entre los compuestos ligeros y el hollín. Los hidrocarburos ligeros (metano, etileno, acetileno, etc.) son capaces de reaccionar entre sí para dar compuestos aromáticos de un anillo (benceno, tolueno, estireno, etc.). Una vez formado el primer anillo éste es capaz de crecer reaccionando con más hidrocarburos ligeros o con otros anillos formando hidrocarburos aromáticos con varios anillos (PACs). Cuando los PACs alcanzan tamaños mayores (varios cientos de uma) se unen entre ellos mediante fuerzas de coalescencia formando el hollín. Si los PACs están formados únicamente por hidrógeno y carbono se les denomina PAHs; si contienen azufre se denominan PASCs y si contienen nitrógeno PANCs.

- *Compuestos formados en la zona de post-combustión*. Estos compuestos se forman a temperaturas de entre 250 y 400 ºC mediante reacciones catalizadas en la superficie de las partículas sólidas presentes en el gas. Entre estos compuestos destacan los microcontaminantes clorados más

importantes son: clorofenoles, clorobencenos, cloronaftalenos (PCNs), policlorobifenilos (PCBs), dioxinas y furanos (PCDDs/Fs).

De los PACs, los compuestos más estudiados son los PAHs. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos está constituido por más de 100 sustancias químicas diferentes, algunas de las cuales se emplean en la fabricación de: asfalto, combustibles, grasas, colorantes, plásticos y pesticidas. En lo que respecta al control de emisiones, normalmente se cuantifican los 16 PAHs considerados como más peligrosos según la Agencia estadounidense de Protección del Medio Ambiente (US EPA, 1998). En la Tabla 2.2 se muestra la estructura de esos 16 PAHs, de los cuáles 7 son considerados como posiblemente cancerígenos y se han señalado con un *, siendo el benzo(a)pireno el más peligroso.

*Tabla 2.2. Compuestos pertenecientes a la lista de 16 PAHs (US EPA, 1998).*

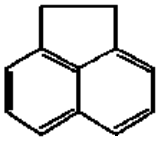
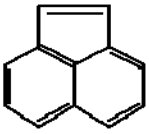
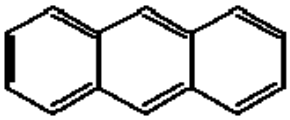
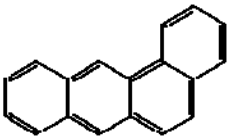
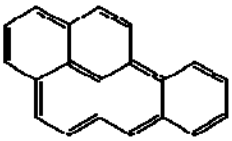
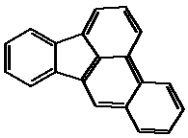
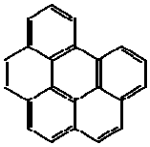
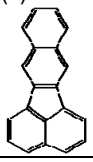
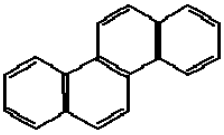
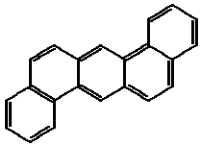
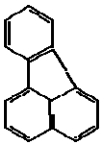
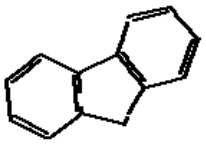
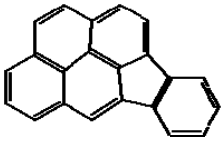
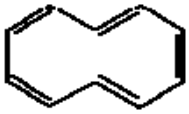
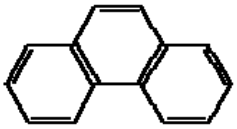
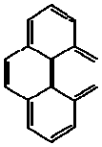
| | | |
|---|---|---|
| Acenafteno  | acenaftileno  | antraceno  |
| benzo(a)antraceno*  | benzo(a)pireno*  | benzo(b)fluoranteno*  |
| benzo(ghi)perileno  | benzo(k)fluoranteno*  | criseno*  |
| dibenzo(a,h)antraceno*  | fluoranteno  | fluoreno  |

*Tabla 2.2 (cont.). Compuestos pertenecientes a la lista de 16 PAHs (US EPA, 1998).*

| | | |
|---|---|---|
| indeno(1,2,3-cd)pireno*  | naftaleno  | fenantreno  |
| pireno  | | |

De los microcontaminantes clorados los más importantes, debido a su gran toxicidad y problemática medioambiental, son las dioxinas y furanos (PCDDs/Fs). Por ello, en el siguiente apartado se tratan con más detalle las principales características de los PCDDs/Fs y algunos compuestos similares a dioxinas como: los PCBs y las "dioxinas bromadas".

## 2.8 PCDDs/Fs Y COMPUESTOS SIMILARES

Las dioxinas y furanos (PCDDs/Fs), o simplemente dioxinas, son los nombres comunes por los que se conoce a dos grupos de sustancias organocloradas: las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs).

La estructura química de las dioxinas y furanos (PCDDs/Fs) se muestra en la Figura 2.14. Dependiendo del número de átomos de cloro unidos a cada molécula de PCDF o de PCDD tendremos diferentes congéneres u homólogos; desde monoclororados hasta octaclorados. Para un mismo grado de cloración o grupo de homólogos, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono dando lugar a un gran número de combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponderá a un ísómero. El número total de compuestos posibles de PCDDs/Fs es de 210, de los cuales 75 corresponden a los PCDDs y 135 a los PCDF.

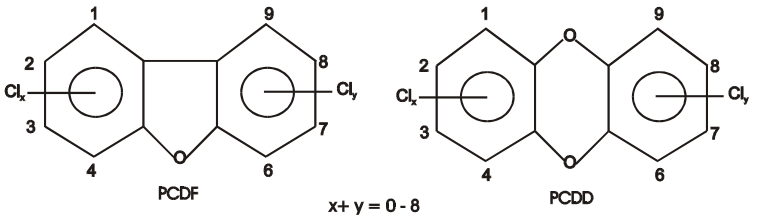



*Figura 2.14. Estructura química de las dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs).*

Debido a su similitud estructural las PCDDs/Fs tienen propiedades físico-químicas semejantes, ambos tipos de compuestos son sólidos cristalinos de color blanco con puntos de fusión y ebullición relativamente elevados. Presentan una gran estabilidad térmica, así por ejemplo la descomposición térmica de la 2,3,7,8-TCDD solamente sucede a temperaturas superiores a 750 ºC. Otra características importantes son: su elevada estabilidad química, que les convierte en contaminantes muy persistentes cuando son liberados al medio ambiente, y su gran lipofília, que contribuye a su acumulación en los tejidos ricos en lípidos de los seres vivos.

La posición y el grado de cloración determinan la toxicidad de las dioxinas y furanos. Se ha comprobado mediante estudios toxicológicos con animales que los compuestos más tóxicos son aquellos que tienen ocupadas simultáneamente las posiciones 2, 3, 7 y 8. Por lo que de los 210 dioxinas y furanos, únicamente 17 (10 PCDFs y 7 PCDDs) presentan esta configuración y son los que presentan mayor interés toxicológico y analítico. La 2,3,7,8-TCDD es el compuesto más tóxico y el más ampliamente estudiado.

La toxicidad de las dioxinas se debe a que actúan en el organismo con un mecanismo similar al de las hormonas, pero sin el control que el organismo establece sobre ellas, por lo que su acción provoca enfermedades relacionadas con una excesiva producción o un déficit de producción de hormonas. Esta toxicidad se manifiesta, dependiendo de la dosis y tiempo de exposición, en forma de alteraciones en el cuerpo humano que van desde anorexia hasta carcinogénesis. El cloracné es el efecto observado más fácilmente en humanos expuestos a dioxinas. El posible envenenamiento por dioxinas del presidente de Ucrania, Victor Yúschenko, en noviembre de 2004, se manifestó mediante la aparición de esta enfermedad, que provocó un cambio radical en su imagen.

Cuando se analiza el contenido en dioxinas de una muestra real normalmente no se obtiene un solo compuesto, sino que tenemos varios en diferentes cantidades y cada uno de ellos con diferente toxicidad. Por lo que conocer la concentración absoluta de cada compuesto no proporciona mucha información cuantitativa a cerca de las características toxicológicas de la muestra.

Para poder relacionar las toxicidades de los distintos compuestos con la de la 2,3,7,8-TCDD se utilizan los Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs). Estos factores se asignan a cada uno de los isómeros y consisten en un factor de ponderación en relación a un isómero que se toma como referencia, la 2,3,7,8-TCDD cuyo TEF es igual a 1. La utilización de estos factores presupone que la toxicidad es aditiva, y que no hay efectos antagonistas. Al multiplicar cada una de las cantidades absolutas de cada compuesto por su TEF correspondiente se obtiene un valor TEQ (cantidad de equivalente tóxico) que representa la cantidad de 2,3,7,8-TCDD que produciría los mismos efectos tóxicos que el compuesto analizado. La suma de todos los TEQs de los distintos isómeros analizados en la muestra nos daría el valor de toxicidad equivalente total de la muestra (TEQ total), que permite a través de un valor numérico expresar el grado de toxicidad de una muestra y poder compararla con otras.

A lo largo de los años, diferentes organizaciones han propuesto distintos valores de TEF, por lo que durante algunos años el uso de diferentes TEF causó bastante confusión. En 1989, la Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO) sugirió la necesidad de unificar criterios y a partir de ahí surgieron los I-TEF (Factores de Equivalencia Tóxica Internacionales). Los valores de estos factores son periódicamente revisados por organismos como la US EPA y la OMS, de ahí que los I-TEF y los WHO-TEF, cuyos valores se muestran en la Tabla 2.3, sean actualmente los más utilizados. La última revisión de los WHO-TEF está basada en las conclusiones de la reunión de la OMS celebrada en Génova (Suecia) del 28 al 30 de junio de 2005 (Van den Berg y col., 2006).

*Tabla 2.3. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 isómeros 2,3,7,8-PCDDs/Fs.*

| Isómero | I-TEF (1999) | WHO-TEF (1998) | WHO-TEF (2005) |
|---|---|---|---|
| 2,3,7,8-TCDF | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.05 | 0.05 | 0.03 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| OCDF | 0.001 | 0.0001 | 0.0003 |
| 2,3,7,8-TCDD | 1 | 1 | 1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.5 | 1 | 1 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| OCDD | 0.001 | 0.0001 | 0.0003 |

A diferencia de otros contaminantes que se pueden encontrar en el medio ambiente, las dioxinas y furanos no tienen ninguna aplicación industrial, a excepción de uso en investigación y en la obtención de patrones analíticos, por lo que nunca se han comercializado y fabricado a escala industrial. Sin embargo se obtienen como subproductos indeseables en cantidades traza en los procesos de combustión y en una gran variedad de procesos industriales. En la Tabla 2.4. se resumen las principales fuentes de producción de dioxinas según su origen.

*Tabla 2.4. Principales fuentes de producción de PCDDs/Fs.*

1. ORIGEN NATURAL
- Incendios
- Erupciones volcánicas
- Reacciones enzimáticas
- Reaccciones fotolíticas

2. ORIGEN ANTROPOGÉNICO

*A) Procesos de combustión*

Combustiones a gran escala:
- Incineradoras de residuos sólidos urbanos
- Incineradoras de residuos industriales
- Incineradoras de residuos hospitalarios
- Centrales térmicas que utilizan combustibles fósiles

Combustibles a pequeña escala:
- Motores de combustión de los automóviles
- Sistema de calefacción domésticos
- Combustiones de cigarrillos, barbacoas
- Combustión al aire libre de rastrojos y residuos agrícolas

*B) Procesos químicos e industriales varios*
- Fabricación de compuestos organoclorados
- Producción y reciclaje de metales
- Blanqueo de pasta de papel con cloro
- Producción electroquímica de cloro con electrodos de grafito
- Fabricación de retardantes de llama
- Industria textil, fabricación de tintes
- Plantas de producción de coque

*C) Accidentes*
- Incendios de plásticos o de materiales organoclorados
- Incendios/explosión de transformadores con PCBs

*D) Productos de desecho*
- Lodos de depuradoras y potabilizadoras
- Lixiviados de vertederos
- Aguas residuales domésticas

Cada una de las distintas fuentes de emisión genera un perfil de familia de homólogos ("huella dactilar") característico, lo cual puede ser útil en la identificación del origen de determinadas contaminaciones. En los procesos de combustión se generan todos los isómeros posibles de PCDDs/Fs, sin predominio de ningún compuesto en particular, en cambio en fuentes relacionadas con procesos

químicos o industriales, por lo general se forman sólo unos determinados grupos de homólogos, dando unos perfiles propios de cada proceso (Ministerio de Obras Públicas, 1996).

Hoy en día toda la población humana está expuesta en mayor o menor medida a las dioxinas y furanos. Por efecto de los diferentes procesos de transporte y transformación, los PCDDs/Fs liberados en el medio se distribuyen en el ecosistema, existiendo niveles residuales de fondo en el aire, agua y suelo. De las tres vías (ingestión oral, inhalación y contacto dérmico) por las que el hombre puede entrar en contacto con estos contaminantes e incorporarlos a su organismo, la ingestión oral es aproximadamente la responsable del 90 – 95 % de las dioxinas presentes en el organismo, mientras que el contacto dérmico es la minoritaria, salvo en algunas excepciones. Por ello, distintos organismos han propuesto para el hombre valores de ingesta diaria tolerable (TDI) para dioxinas y PCBs similares a dioxinas. Por ejemplo, la Comunidad Europea en su estrategia sobre las dioxinas, furanos y policlorobifenilos se ha propuesto el objetivo cuantitativo de disminuir los niveles de ingesta por debajo de 14 pg WHO-TEQ/kg peso corporal y semana. Aunque para muchos expertos la carga corporal en dioxinas puede ser un mejor indicador de la toxicidad que la ingesta diaria, por otra parte factores como el tabaco pueden aumentar notablemente la exposición a este tipo de contaminantes.

Según el Inventario europeo de emisión de dioxinas, Fase II año 2001, durante la última década se ha producido una importante reducción de las emisiones de dioxinas a la atmósfera, debido a las amplias medidas de reducción de emisiones aplicadas en los países más industrializados, alcanzándose para varias fuentes industriales (centrales térmicas que utilizan combustibles fósiles, incineradoras de residuos sólidos urbanos y hospitalarios, producción de zinc…) el objetivo propuesto por la Comunidad Europea de reducir en 2005 un 90 % las emisiones de 1985 (Estrategia comunitaria sobre las dioxinas, furanos y policlorobifenilos, 2001/C322/02). De este inventario se deduce que la reducción de emisiones debidas a procesos no industriales (tales como incendios, quema incontrolada de residuos domésticos, estufas de carbón domésticas) son las que menores reducciones han alcanzado.

### 2.8.1 Formación de PCDDs/Fs en procesos de combustión.

Los mecanismos mediante los cuales las dioxinas y furanos se forman y posteriormente se emiten en los sistemas de combustión han sido y siguen siendo objeto de un gran número de investigaciones (Stanmore, 2004). A partir de los distintos estudios realizados tanto de incineradoras de residuos urbanos como de estudios de laboratorio, se pueden considerar 4 grandes vías de formación de PCDDs/Fs en procesos de combustión, estas vías no deben ser consideradas mutuamente excluyentes, ya que en un mismo proceso de combustión se pueden dar todas:

*Vía 1. Las dioxinas y furanos se encuentran presentes en los materiales que se incineran.* Esta vía parece la menos probable, ya que si las condiciones de combustión son las adecuadas los niveles de dioxinas en los gases de salida pueden reducirse hasta un 0.001 % de la concentración presente en los residuos incinerados. Además, los perfiles de dioxinas y furanos obtenidos en los procesos de combustión son diferentes de los del residuo de partida. Los niveles de PCDDs/Fs en las cenizas volantes y en las cenizas de fondo pueden ser mayores que los del residuo, únicamente si el proceso de combustión sobre la gradilla no ha sido adecuado ya que las cenizas de fondo podrían contener parte de las dioxinas del material de partida.

*Vía 2. Formación homogénea en fase gas, a partir de precursores.*
Las dioxinas y furanos se forman por ruptura térmica a altas temperaturas (entre 500 y 800 ºC) y reordenación de compuestos precursores (hidrocarburos aromáticos clorados). La reacción general que podría tener lugar sería una interacción entre compuestos aromáticos con estructura fenólica (fenol, fenoles clorados) y alguna especie química que pueda actuar como donante de cloro (HCl, PVC). Los clorofenoles y los clorobencenos han sido identificados como precursores ideales para estas reacciones. Esta vía, aunque no es la predominante, no puede ser ignorada.

*Vía 3. Formación catalítica a través de precursores.*
Las PCDDs/Fs se forman por ruptura térmica y reordenación de compuestos precursores aromáticos adsorbidos sobre partículas catalíticas depositas en las cenizas volantes y/o en las paredes de los

conductos, después de la cámara secundaria y a temperaturas entre 200 y 400 ºC. La presencia de $CuCl_2$ dentro de las cenizas volantes favorece considerablemente estas reacciones.

*Vía 4. Síntesis de novo o síntesis catalítica.*

Esta síntesis tiene lugar a través de la formación de PCDDs/Fs a partir de materiales y/o compuestos que no están relacionados con la estructura de las dioxinas y furanos, tales como estructuras carbonosas como la del hollín. Este mecanismo de formación se genera cuando los gases se están enfriando en la zona de postcombustión, donde se alcanzan temperaturas que están dentro del rango de formación favorable de dioxinas, entre 300 y 350 ºC. La síntesis de novo se puede dividir en tres etapas:

1) Adsorción y difusión de reactantes gaseosos: adsorción sobre la estructura carbonosa o metálica para luego difundir a la carbonosa de átomos de oxígeno, provocando la oxidación del carbono.
2) Formación de dibenzodioxinas y difenzofuranos (DDs/Fs) a partir de compuestos oxigenados: la oxidación del carbono puede producir compuestos aromáticos (benceno, fenol, naftaleno,…) de 1 o 2 anillos que en la fase sólida, en contacto con el catalizador, pueden experimentar reacciones de acoplamiento dando lugar a estructuras DDs/Fs sin clorar.
3) Halogenación/deshalogenación: puede ocurrir antes o después de la formación de DD/F mediante la sustitución de hidrógeno por un halógeno. Se ha descubierto que el cobre es uno de los catalizadores más activos para la halogenación de compuestos aromáticos.

El HCl es el único compuesto clorado que existe a altas temperaturas, en fase gas, pero su capacidad de cloración es menor que la del $Cl_2$. La formación de $Cl_2$ tiene lugar, en presencia de oxígeno y catalizada mediante cobre o hierro, en la superficie de las cenizas volantes mediante el proceso Deacon:

$$2HCl + \frac{1}{2}O_2 \xleftrightarrow{Cu,\,Fe} Cl_2 + H_2O$$

La reacción anterior se favorece en el intervalo de temperatura entre 250 y 350 ºC, lo que justifica que el rango de formación favorable de dioxinas y furanos, mediante las Vías 3 y 4, se encuentre entre 300 y 350 ºC.

El conocimiento de los mecanismos detallados de formación de PCDDs/Fs puede servir para mejorar los sistemas de incineración: minimizando la formación de precursores y de dioxinas, inhibiendo la formación de dioxinas, favoreciendo la destrucción catalítica de las mismas y capturándolas en los sistemas de limpieza de gases.

### 2.8.2 Policlorobifenilos (PCBs) similares a dioxinas

Los policlorobifenilos (PCBs) son un grupo de hidrocarburos aromáticos halogenados que engloba un total de 209 compuestos. Su estructura general se muestra en la Figura 2.15.

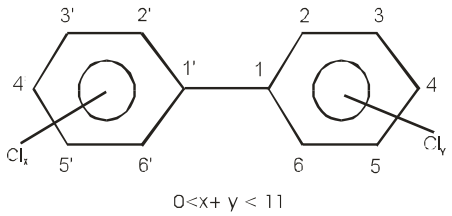



*Figura 2.15. Estructura general de los PCBs.*

Dentro de estos compuestos existe un conjunto de 12 PCBs coplanares denominados "PCBs similares a dioxinas" que presentan una configuración espacial plana, que les confiere propiedades parecidas a las dioxinas, sobre todo en cuanto a la toxicidad. Los 12 PCBs similares a dioxinas se dividen en dos grupos: PCBs no-*orto* (más tóxicos) y PCBs mono-*orto*. Los PCBs no-*orto*, no tienen átomos de cloro en las posiciones *orto*- (2, 2', 6, 6'), tienen átomos de cloro en las dos posiciones *para*- (4, 4') y al menos un átomo de cloro en una posición *meta*- (3, 3', 5, 5'). Los PCBs *mono-orto* son clorosubstituidos en una posición *orto* y derivados de los PCBs no-*orto*. En la Tabla 2.5 se muestran los factores de equivalencia tóxicos para estos contaminantes.

*Tabla 2.5. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas.*

| Nomenclatura IUPAC | Isómero | WHO-TEF (1998) | WHO-TEF (2005) |
|---|---|---|---|
| PCBs mono-*orto* | | | |
| PCB-81 | 3,4,4',5-Tetraclorobifenilo | 0.0001 | 0.0003 |
| PCB-77 | 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo | 0.0001 | 0.0001 |
| PCB-126 | 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo | 0.1 | 0.1 |
| PCB-169 | 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo | 0.01 | 0.03 |
| PCBs no-*orto* | | | |
| PCB-105 | 2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo | 0.0001 | 0.00003 |
| PCB-114 | 2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo | 0.0005 | 0.00003 |
| PCB-118 | 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo | 0.0001 | 0.00003 |
| PCB-123 | 2',3,4,4',5-Pentaclorobifenilo | 0.0001 | 0.00003 |
| PCB-156 | 2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo | 0.0005 | 0.00003 |
| PCB-157 | 2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo | 0.0005 | 0.00003 |
| PCB-167 | 2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo | 0.00001 | 0.00003 |
| PCB-189 | 2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo | 0.0001 | 0.00003 |

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos dependen del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro. Por lo general son compuestos muy estables, difícilmente biodegradables, insolubles en agua, resistentes al fuego y muy buenos aislantes eléctricos.

A diferencia de las dioxinas, los PCBs son productos químicos producidos intencionadamente, que se han fabricado durante décadas antes de la prohibición de su comercialización y utilización en 1985. La Unión Europea mediante la Directiva del Consejo 96/59/EC fija para la descontaminación y/o eliminación de los equipos que contengan PCBs como fecha límite el final del año 2010.

Se distinguen dos tipos de usos de los PCBs:

-*usos cerrados*: fluidos dieléctricos en equipos eléctricos, principalmente transformadores; a partir de estos usos, las principales fuentes de emisión son: escapes, incendios, vertidos ilegales y eliminación inadecuada.

-*usos abiertos*: plaguicidas, materiales ignífugos, aislantes, pinturas, etc.; siendo las principales fuentes de emisión: los vertederos, la migración y las emisiones a la atmósfera debidas a la evaporación.

Otras fuentes menos significativas son la incineración de residuos, la aplicación a las tierras de lodos de aguas residuales y la combustión de residuos de aceites.

Los PCBs casi siempre se encuentran en forma de mezclas denominadas Aeroclor® y contienen ciertas cantidades de dioxinas formadas como productos no deseados durante su síntesis. Además hay que tener en cuenta que aunque las dioxinas son más tóxicas que los PCBs, las cantidades de PCBs emitidas al medio ambiente son varias veces superiores.

### 2.8.3 Polibromo dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos

Las polibromodibenzo-p-dioxionas (PBDDs) y los polibromodibenzofuranos (PBDFs) son un grupo de compuestos aromáticos bromados, también denominados “dioxinas bromadas” debido a sus características y propiedades semejantes a la de las dioxinas y furanos. En la Figura 2.16 se muestra su estructura.

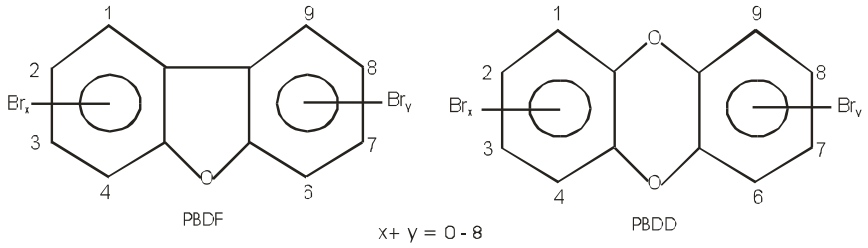



*Figura 2.16. Estructura química de las polibromodibenzo-p-dioxinas (PBDDs) y polibromodibenzofuranos (PBDFs).*

Existen un total de 210 compuestos posibles, de los cuales 17 tienen átomos de bromo en las posiciones 2,3,7,8, mostrando propiedades tóxicas similares a las de las dioxinas. Además también se pueden formar mezclas de bromo-cloro dioxinas y furanos, siendo teóricamente posibles 1550 bromo-cloro dioxinas y 3050 bromo-cloro furanos.

Los PBDDs/Fs tienen pesos moleculares superiores a los de las PCDDs/Fs, altos puntos de fusión, presiones de vapor bajas y poca solubilidad en agua, siendo bastantes solubles en grasas, aceites y disolventes orgánicos. La degradación fotoquímica ocurre con mayor rapidez en las dioxinas bromadas que en las cloradas.

Debido a su similitud con las dioxinas y furanos es posible que compartan con estos contaminantes un mecanismo de acción similar sobre el organismo. Aunque la falta de patrones analíticos de determinados PBDDs/Fs y la necesidad de mejorar los métodos de análisis existentes, hace que los datos referentes a los niveles de estos contaminantes en el medio ambiente sean escasos y no existan o sean muy escasos los datos de toxicidad en los seres humanos.

Los retardantes de llama son compuestos que se añaden a un gran número de materiales con el objeto de reducir el riesgo de incendio. Los retardantes de llama bromados están presentes en muchos artículos de uso frecuente como textiles, plásticos y aparatos electrónicos, siendo los más utilizados: tetrabromobisfenol A (TBBP-A), polibromobifenilos (PBB), policromo difenil éteres (PBDE), hexabromo ciclodecano (HBCD), bromo fenil éteres y éteres de Bisfenol A. A pesar de la prohibición de alguno de estos retardantes, las cantidades de estos compuestos en los residuos que llegan a las incineradoras son bastante elevadas. Los retardantes de llama bromados parecen ser la principal fuente de policromo dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PBDDs/Fs) en las incineradoras de residuos sólidos urbanos, aunque no se conoce con exactitud su mecanismo de formación (Söderström y Marklund (2002)).

## 2.9 SISTEMAS DE LIMPIEZA Y PURIFICACIÓN DE LOS GASES DE SALIDA

El Real Decreto 653/2003 de 30 mayo sobre incineración de residuos, que es una transposición de la Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo, obliga a que las instalaciones de incineración de residuos se diseñen, equipen y funcionen de modo que en los gases de salida, no se superen los límites de emisión establecidos en el Anexo V de esta directiva, cuyo contenido se muestra en la Tabla 2.6.

*Tabla 2.6. Valores de límite de emisión a la atmósfera para instalaciones de incineración de residuos (Anexo V, Directiva 2000/76/CE).*

| Contaminante ($mg/Nm^3$) | Valor límite | Contaminante ($mg/Nm^3$) | Valor límite |
|---|---|---|---|
| Partículas totales | 10 | CO | 50 |
| Carbono orgánico total | 10 | Cd + Tl | 0.05 |
| HCl | 10 | Hg | 0.05 |
| HF | 1 | Sb,As,Pb,Cr,Co,Cu,Mn,Ni,Va | 0.05 |
| $SO_2$ | 50 | PCDD/F (ng I-TEQ/$Nm^3$) | 0.1 |
| $NO_x$ | 200 | | |

Estos valores límites están referidos a las siguientes condiciones: temperatura 273 K, presión 1 atmósfera, 10 % de oxígeno y gas seco.

Según esta directiva europea, la diferencia entre una instalación de incineración y una de coincineración reside en que las instalaciones de coincineración tienen como finalidad principal la generación de energía o la fabricación de productos materiales, mediante el uso de residuos como combustible habitual o complementario, o mediante la eliminación de los residuos a través de un tratamiento térmico, mientras que las instalaciones de incineración tienen como objetivo el tratamiento térmico de los residuos con o sin aprovechamiento energético. Esta diferencia se traduce en unos límites de emisión diferentes según se trate de una instalación de incineración o de coincineración, cuyos factores límites de emisión se establecen en el Anexo V y el Anexo II, respectivamente. Para las instalaciones de coincineración los valores límites dependen de la capacidad energética y de la tecnología empleada en la planta.

Los sistemas de control de emisión de contaminantes son complejos, por un lado se deben eliminar las partículas sólidas y por otro se deben eliminar los productos de combustión no deseados, así como reducir al máximo los productos de combustión incompleta. Por lo general, a medida que disminuye el límite fijado por la legislación aumenta la complejidad del proceso de depuración. Por ello, la partida

más costosa en una instalación de reciclado térmico suele ser la destinada a la limpieza y purificación de los gases de salida. Los distintos sistemas que pueden utilizarse en la limpieza y purificación de los gases procedentes de una instalación de reciclado térmico se describen en los apartados siguientes.

### 2.9.1 Sistemas de eliminación de partículas sólidas

Los principales sistemas de eliminación de partículas sólidas pueden ser de varios tipos: cámaras de sedimentación por gravedad, separadores inerciales y de choque, separadores ciclónicos y centrífugos, colectores húmedos, filtros de mangas y filtros electrostáticos. En las instalaciones de combustión de residuos los sistemas más empleados son: los ciclones, los filtros de manga y los filtros electrostáticos.

Los *ciclones* se utilizan para la eliminación de las partículas de mayor tamaño, utilizándose como proceso de prefiltrado. Su fundamento consiste en que el gas es introducido por la parte superior de un cono y es obligado a circular en forma helicoidal, las partículas son empujadas por la fuerza centrífuga y son obligadas a circular hacia las paredes, cayendo al fondo por gravedad.

Los *filtros electrostáticos* son sistemas de eliminación de partículas más complejos. Mediante la aplicación de campos eléctricos se ionizan las partículas del gas que son arrastradas hacia las paredes exteriores de las placas, para finalmente caer por gravedad. Estos filtros pueden trabajar en frío o en caliente, pero debido a que en estos últimos se ha observado la formación de dioxinas y furanos mediante síntesis de novo, hoy en día no se utilizan en caliente.

En la Figura 2.17 se muestra el esquema de funcionamiento de los ciclones y los filtros electrostáticos.

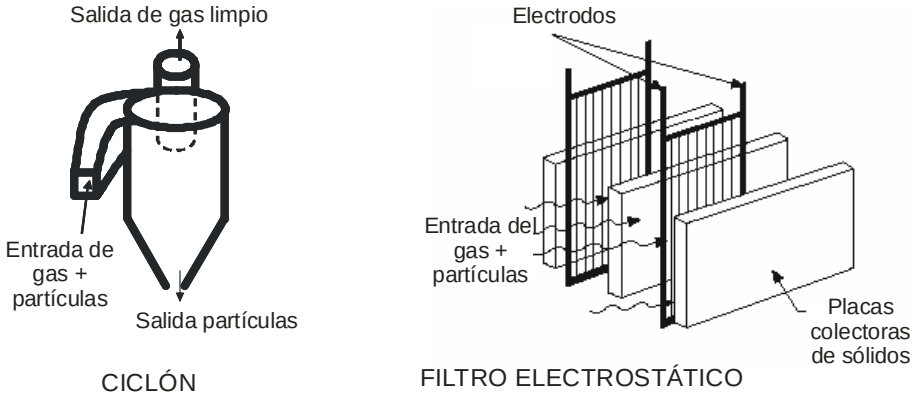



*Figura 2.17. Esquema de funcionamiento del ciclón y del filtro electrostático.*

Los filtros de mangas se emplean para la eliminación de partículas de menor tamaño. En ellos la separación del sólido se efectúa haciendo pasar el gas que contiene las partículas en suspensión mediante un ventilador a través de la tela que forma la bolsa (en forma de mangas), de esa forma las partículas quedan retenidas entre los intersticios de la tela formando una torta filtrante. La torta va engrosando con lo que aumenta la pérdida de carga del sistema, para evitar disminuciones en el caudal se ha de efectuar una limpieza periódica de las mangas. El gas limpio fluye por el espacio exterior de los sacos y se lleva por una serie de conductos hacia la chimenea de escape. En la Figura 2.18 se muestra un esquema de su funcionamiento.

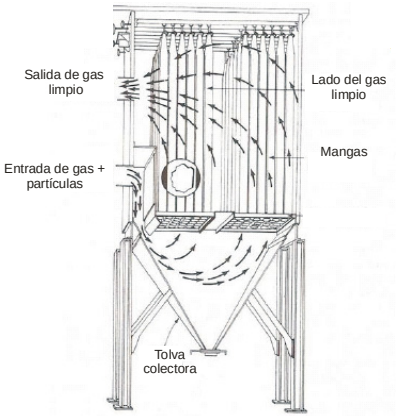



*Figura 2.18. Esquema de funcionamiento de un filtro de mangas.*

### 2.9.2 Sistemas de eliminación de distintos contaminantes

Dependiendo de los contaminantes que se quieran eliminar se aplicarán unos procesos u otros, pudiéndose distinguir los siguientes sistemas:

- Sistemas de lavado básico, para la eliminación de partículas sólidas, gases ácidos y metales pesados.
- Sistemas específicos de eliminación de $NO_x$.
- Sistemas específicos de eliminación de dioxinas y furanos.

#### *2.9.2.1 Sistemas de lavado básico*

Mediante estos sistemas se eliminan partículas, gases ácidos (HCl, HF, $SO_2$) y metales pesados, y se clasifican en tres grupos según la depuración se lleve a cabo mediante vía seca, vía semi-seca o vía húmeda.

SISTEMA SECO

La Figura 2.19 presenta un esquema de tratamiento de los gases por vía seca. La primera etapa suele ser la eliminación de los gases ácidos por reacción con $Ca(OH)_2$ o $CaCO_3$, que se inyectan en polvo o en suspensión, en forma de gotas finas. Los sólidos procedentes de esta etapa, junto con las cenizas volantes del propio gas, se retienen mediante un sistema de retención de partículas sólidas, normalmente un filtro de mangas. Este tipo de tratamientos presenta la ventaja de que evita la producción de aguas residuales (siempre que el enfriamiento de las cenizas fijas se lleve a cabo con aire), pero el volumen de residuos sólidos resulta mayor.

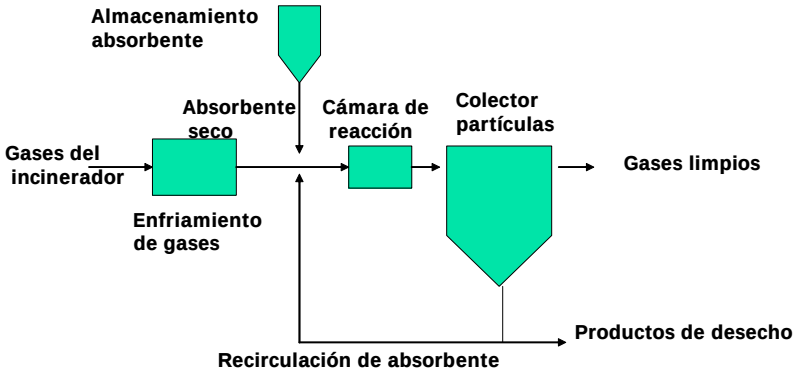



*Figura 2.19. Diagrama de flujo de un sistema seco de limpieza de gases.*

SISTEMA SEMI-SECO

En este sistema se hace reaccionar una lechada de cal con el gas que contiene las partículas sólidas. Este tipo de tratamientos presenta la ventaja de que evita la producción de aguas residuales, ya que parte del agua introducida se retiene en sales en forma de agua de cristalizacion y otra parte se evapora debido a las temperaturas que se alcanzan en la reacción, además presenta un consumo menor de reactivos, por lo que es el sistema más empleado en España. En la Figura 2.20 se muestra un esquema del tratamiento de gases por este sistema.

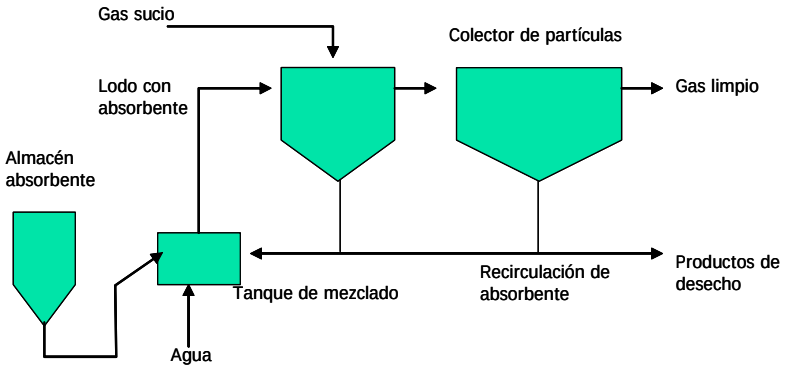



*Figura 2.20. Diagrama de flujo de un sistema semi-seco de limpieza de gases.*

SISTEMA HÚMEDO

Este sistema es el más eficaz para la eliminación de gases ácidos, pero no evita la producción de residuos sólidos y genera aguas residuales que deben someterse a un tratamiento de depuración. La corrosión y una menor eficacia para la eliminación de partículas son otros de los aspectos desfavorables que presenta.

Estos sistemas consisten en una primera etapa de retención de partículas en la que se consigue una disminución parcial de HCl, a continuación los gases pasan a través de una torre de absorción, bien de relleno o de platos, en la que se hace circular un líquido en contracorriente. El empleo de una disolución alcalina es preferible si las concentraciones de gases ácidos son mayores o hay $Cl_2$ presente (en este último caso conviene utilizar NaOH), mientras que si los gases están contaminados por Hg es preferible utilizar agua, pues la eficacia de retención del mismo mejora a pH menores. Por otro lado, la retención de $SO_2$ se puede llevar a cabo en la misma torre de absorción que la del HCl, en cuyo caso se utilizan torres de platos y disoluciones de $Ca(OH)_2$. En la Figura 2.21 se muestra el esquema de funcionamiento de una torre de absorción.

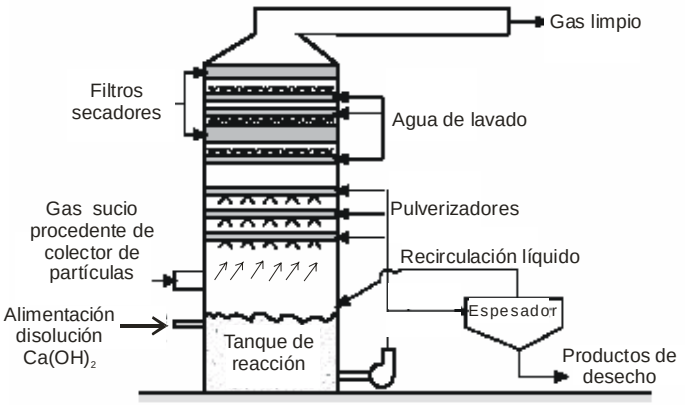



*Figura 2.21. Esquema del funcionamiento de una torre de absorción.*

*2.9.2.2 Sistemas específicos de eliminación de $NO_x$*

Estos procesos se basan en la transformación de los $NO_x$ en nitrógeno y agua, mediante el empleo de $NH_3$ para la reducción de los $NO_x$ a $N_2$. Existen dos tipos de procesos: reducción selectiva no catalítica (SNCR) y reducción selectiva catalítica (SCR). En el primer proceso, el amoniaco en exceso se añade directamente en la zona de post-combustión a temperaturas superiores a 850 ºC, ver Figura 2.22. En la reducción selectiva catalítica se emplea un catalizador, que permite operar a temperaturas entre 240 y 300 ºC, llevándose a cabo el proceso en la zona de limpieza de los gases de salida, como se muestra en la Figura 2.23.

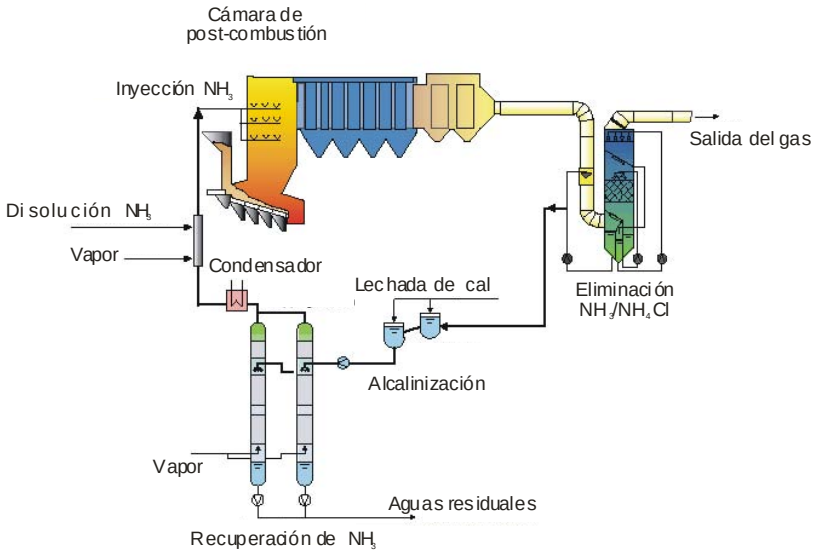



*Figura 2.22. Diagrama del proceso SNCR de eliminación de $NO_x$.*

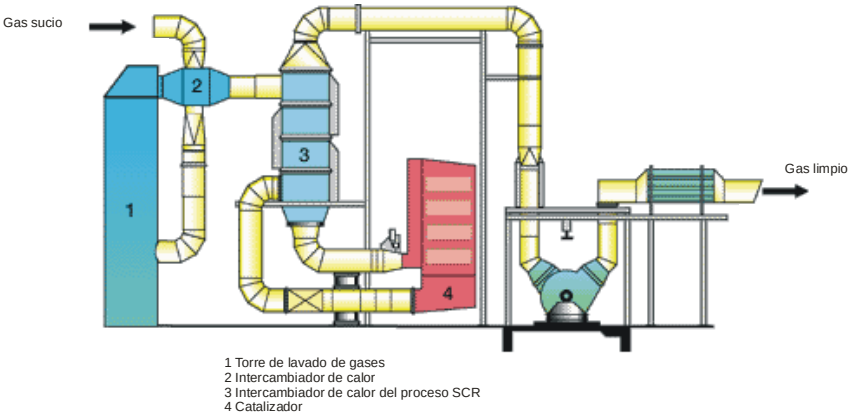



*Figura 2.23. Diagrama del proceso SCR de eliminación de $NO_x$.*

*2.9.2.3 Procesos específicos para la eliminación de dioxinas*

En la Tabla 2.7 se esquematizan las distintas técnicas aplicables para el control y eliminación de dioxinas y furanos en la combustión de residuos (Buekens y Huang, 1998).

*Tabla 2.7. Esquema de las distintas técnicas para el control y eliminación de PCDDs/Fs.*

| Medida | Tecnología |
|---|---|
| *Control de la composición y propiedades de los residuos* | -Separación del PVC<br>-Introducción de aditivos |
| *Mejora de las condiciones de combustión* | -Optimización de los parámetros de combustión<br>-Inyección de aditivos<br>-Diseño óptimo del horno de combustión<br>-Sistemas de control automático de la combustión |
| *Prevención de la formación de PCDDs/Fs en la zona de post-combustión* | -Control de la temperatura y el tiempo de residencia<br>-Separación de las cenizas volantes a temperatura elevada<br>-Introducción de aditivos inorgánicos<br>-Tratamiento con inhibidores |

*Tabla 2.7 (cont.). Esquema de las distintas técnicas para el control y eliminación de PCDDs/Fs.*

| Medida | Tecnología |
|---|---|
| *Tratamiento de las cenizas volantes para la eliminación de PCDDs/Fs* | -Tratamiento térmico<br>-Tratamiento catalítico<br>-Irradiación ultravioleta<br>-Tratamiento con inhibidores<br>-Tratamiento con ultrasonidos |
| *Eliminación de PCDDs/Fs en los gases de salida* | -Sistema de lavado seco, semi-seco, o húmedo + filtro de carbón activo.<br>-Descomposición catalítica<br>-Tratamiento con inhibidores |

Mediante una combustión óptima es posible conseguir la destrucción de las dioxinas y furanos a temperaturas de combustión mayores de 850 ºC, para ello es esencial una minuciosa mezcla de gases junto con una distribución uniforme de temperaturas en todo el horno.

Las condiciones que favorecen la formación de dioxinas son temperaturas entre 250 y 350 ºC en presencia de cloruros, compuestos de carbono, cenizas volantes, oxígeno y compuestos de metales catalíticos, así como un tiempo de reacción suficientemente largo. Estas condiciones coinciden con las que se dan en la zona de enfriado de los gases, desde la caldera de vapor hasta la primera fase del tratamiento de gases.

El efecto catalítico de las cenizas volantes juega un papel decisivo en la formación de dioxinas. Por lo tanto, en la zona de la caldera la formación de dioxinas puede ser inhibida mediante eliminación de las cenizas volantes a temperaturas superiores de 400 ºC. Sin embargo, estos sistemas de limpieza a alta temperatura presentan varios problemas técnicos y de construcción, ya que sufren bastantes incrustaciones debido a que a estas temperaturas se puede producir el ablandamiento o fusión de las cenizas.

Como inhibidores, se han ensayado diferentes sustancias: EDTA (etilendiamina tetracético ácido), NTA (ácido nitriloacético), sulfuro de sodio, aminas, urea, amoníaco, amidas de ácido sulfúrico. Las aminas parece ser que desactivan el cobre superficial. Entre otros inhibidores cabe considerar el $SO_2$ por su reacción con el cloro molecular y por los posibles efectos del azufre sobre el catalizador de cobre. La adición de $Ca(OH)_2$ en experimentos de novo-síntesis disminuye la formación de dioxinas/furanos clorados por su carácter básico. Por otra parte también retiene el HCl, y en este sentido se está investigando el $CaCO_3$, que aunque menos efectivo que el $Ca(OH)_2$ también retiene el HCl.

Otra solución simple sería enfriar los gases calientes (400ºC hasta los 200 ºC) mediante el rociado de agua, de forma que el tiempo de reacción requerido para la formación de dioxinas se reduzca al mínimo.

El método húmedo de tratamiento de gases, mediante absorbedores, es uno de los mejores sistemas para el tratamiento de gases, ya que mediante esta técnica pueden producirse una mayor cantidad de residuos reutilizables. Esto incluye no sólo la recuperación de yeso y posiblemente ácido sulfúrico, sino también en particular la producción de ácido clorhídrico del agua de lavado de la primera fase de absorción cuando existe una etapa anterior de apagado de gases. El agua de lavado circulante de la primera etapa, rica en cloro, aporta cloro a las dioxinas presentes, convirtiendo a las dioxinas menos cloradas (tetra, penta) en congéneres menos tóxicos con mayor grado de cloración (octa). La etapa posterior de condensación de los gases húmedos y eliminación de partículas sólidas en el precipitador electrostático húmedo, conlleva una reducción de las emisiones de dioxinas mediante la introducción de distintos aditivos.

En las instalaciones de eliminación de $NO_x$ y empleando los mismos catalizadores, se consigue una reducción de los niveles de dioxinas y furanos.

Después del tratamiento global de los gases, se pueden utilizar lechos fijos de coque o carbón/coque activo, en los que se absorben las dioxinas y las emisiones residuales de polvo, $SO_2$, HCl y mercurio, son eliminadas. Los principales inconvenientes de este proceso son la disposición de estos

residuos de carbón activo contaminado, el gran espacio requerido y la posibilidad de ignición espontánea del lecho de carbón, en caso de ventilación insuficiente.

Como alternativa a este proceso de lecho fijo de carbón, en los procesos secos y semi-secos equipados con filtros de mangas, se puede introducir en el gas una mezcla de carbón activo y lechada de cal, consiguiéndose de este modo eliminar dioxinas y también mercurio. Como residuo sólido de este proceso se obtiene una mezcla de carbón/polvo/sal y cal que ha de ser depositada en vertederos de residuos especiales o peligrosos.

Previamente a la salida del gas por la chimenea, la instalación de un filtro de mangas en el que se adicione carbón activo a la temperatura entre 100 y 140 ºC, reduce el nivel de polvo residual así como de contaminantes orgánicos, HF, HCl y $SO_2$.

En las instalaciones de combustión de residuos el diseño de las distintas etapas de la depuración de los gases de salida no solamente debe considerar el grado de reducción de las emisiones y los costes, además deberá tener en cuenta el tipo de residuos generados y su posible reutilización, tratamiento y vertido, así como la seguridad del proceso.

## 2.10 CONTROL DE LAS EMISIONES

El objetivo de la Directiva 2000/76/CE, relativa a la incineración de residuos, es limitar en la medida de lo posible los efectos negativos sobre el medio ambiente, especialmente la contaminación causada por las emisiones a la atmósfera, el suelo y las aguas superficiales y subterráneas, así como los riesgos para la salud humana, derivados de la incineración y co-incineración de residuos. Para asegurar el cumplimiento de este objetivo, establece los siguientes controles y mediciones:

- Mediciones continuas de: $NO_x$, CO, partículas totales, carbono orgánico total, HCl, HF y $SO_2$.
- Mediciones continuas de los siguientes parámetros del proceso: temperatura cerca de la pared interna de la cámara de combustión, concentración de oxígeno, presión, temperatura y contenido de vapor de agua de los gases de escape.

- Como mínimo, dos mediciones anuales de metales pesados, dioxinas y furanos. Durante los 12 primeros meses de funcionamiento de la planta se realizará una medición como mínimo cada tres meses.

Las mediciones de metales pesados, dioxinas y furanos se llevan a cabo mediante el muestreo en régimen isocinético del gas que circula por la chimenea, siguiendo distintas normativas. Debido a que los contaminantes además de estar disueltos en el gas, pueden estar presentes en las partículas en suspensión, la muestra a analizar debe contener la cantidad de sólidos suspendidos correcta, y esto sólo puede realizarse mediante una sonda de medida en condiciones isocinéticas. Para conseguir el régimen isocinético es necesario un equipo de captación provisto de un sistema que controle el flujo al que debe de absorber la bomba y por tanto consigue que la velocidad a la que sale el gas por la chimenea sea igual a la velocidad con la que entra el gas en el sistema de captación.

El tren de muestreo consiste en una serie de piezas ensambladas por las que va a ir pasando el gas procedente de la chimenea, desembocando por último en el equipo medidor para conocer el caudal de gas muestreado. Según puede observarse en el esquema de la Figura 2.24, el equipo consta de varias partes: el tren de muestreo, la consola de medición y control, la bomba de vacío y el cordón de unión. Las piezas de que consta en el orden en que serán atravesadas por el gas son:

a) Una sonda de vidrio de 1.83 metros en cuyo extremo se encuentra una boquilla también de vidrio que se introduce en la chimenea. La sonda va recubierta por una vaina de acero inoxidable a la cual va acoplada una resistencia para calentar la sonda a 120 ºC. En paralelo con la sonda se encuentra un tubo de pitot para medir la velocidad del gas en la chimenea y conseguir que el sistema tome muestra de manera isocinética. El diámetro de la boquilla debe elegirse según sean las condiciones de la chimenea (caudal, temperatura, humedad del gas, contenido en $O_2$, presión, diámetro de la chimenea).
b) Un filtro de cuarzo situado en un contenedor de vidrio y calentado a 120 ºC.
c) Un módulo donde se pueden introducir condensadores, porta-resinas y tantos frascos lavadores como el método de muestreo indique.

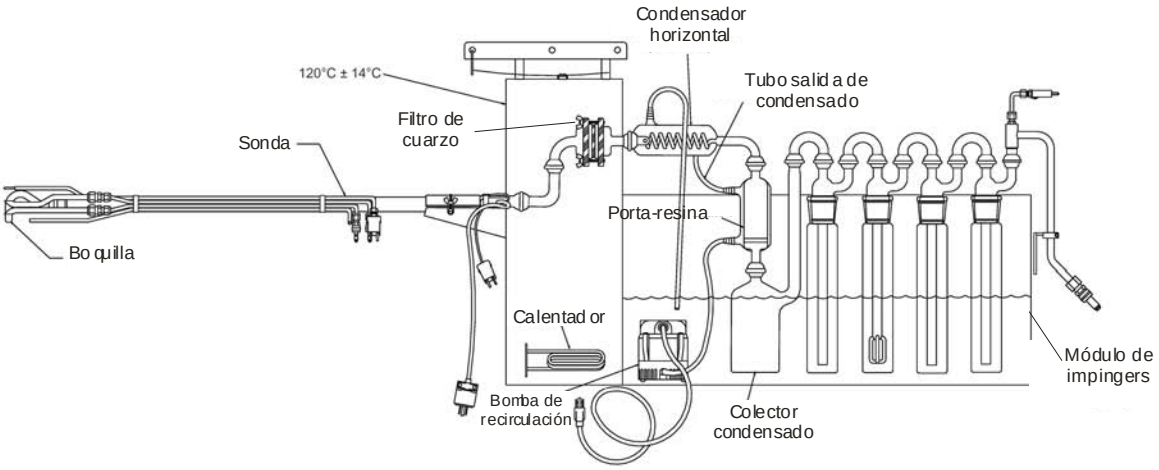



*Figura 2.24. Esquema del tren de muestreo isocinético.*

La consola de medición está conectada tanto con la bomba de vacío como con el tren de muestreo por medio del cordón de unión, y está formada por una serie de instrumentos que miden los parámetros a controlar durante el muestreo:

- Temperatura de: la sonda, el filtro, la corriente de la chimenea y la del medidor.
- El caudal de gas que se está haciendo pasar por el tren.
- La presión antes de la bomba y el incremento de presión en el tubo de pitot. Estos dos parámetros son cruciales para, a partir de las lecturas manométricas, ajustar los flujos mediante las válvulas y conseguir las condiciones isocinéticas.

En la Figura 2.25 se muestra una fotografía del equipo que dispone el grupo de investigación "residuos, pirólisis y combustión" del departamento de ingeniería química de la universidad de Alicante, para el muestreo isocinético.

*Figura 2.25. Fotografía de un equipo de muestreo isocinético.*

# 3. OBJETIVOS Y FASES DE LA INVESTIGACIÓN

## 3.1 OBJETIVOS

El presente trabajo pretende aportar un mayor conocimiento de la descomposición térmica, así como de la formación de contaminantes obtenidos como consecuencia del tratamiento de los residuos textiles de algodón y poliéster, en instalaciones de combustión y en procesos de valorización energética.

Los principales objetivos que se desea conseguir son:

- Estudiar la descomposición térmica y elaborar, para cada uno de los residuos textiles estudiados, un modelo cinético de correlación, con el consiguiente cálculo de parámetros cinéticos, en distintas atmósferas y en diferentes condiciones de calefacción.

- Analizar e identificar el mayor número posible de compuestos producidos en la descomposición térmica de los residuos textiles de algodón y poliéster, especialmente aquellos compuestos contaminantes como: hidrocarburos aromáticos policíclicos, dioxinas y furanos y policlorobifenilos similares a dioxinas.

- Estudiar la influencia de la atmósfera y la temperatura en la producción de los compuestos tóxicos generados en la pirólisis y la combustión de los residuos textiles de algodón y poliéster.

- Valorar, desde el punto de vista medioambiental, el uso de los residuos textiles de algodón y poliéster en instalaciones de combustión.

## 3.2 FASES DE LA INVESTIGACIÓN

La realización de este trabajo se puede dividir en dos etapas principales, correspondientes cada una de ellas a los dos tipos de residuos textiles estudiados. En una primera etapa se estudiaron los residuos textiles de algodón, y finalizada ésta se realizó el estudio de los residuos textiles de poliéster.

En la primera etapa se llevó a cabo la caracterización del residuo de algodón, el estudio cinético de la descomposición térmica, empleando el análisis termogravimétrico y posteriormente, se utilizó un reactor horizontal de laboratorio, con el objeto de analizar los gases y compuestos volátiles y semivolátiles formados en la descomposición térmica del algodón, estudiando la influencia de la atmósfera y la temperatura en la evolución del rendimiento de los distintos compuestos. El estudio de los compuestos semivolátiles se completó con la determinación de las dioxinas y furanos formados en la combustión. Para ello, se desarrolló e implantó la metodología necesaria para el análisis de este tipo de contaminantes.

En la segunda etapa de esta investigación, al igual que para el algodón, se caracterizó el residuo de poliéster, mediante el análisis termogravimétrico en diversas condiciones de temperatura se realizó el estudio cinético de la descomposición térmica del poliéster, y también se estudió la influencia de la atmósfera y la temperatura en la evolución del rendimiento de los distintos compuestos obtenidos empleando el reactor horizontal de laboratorio. Por último, se desarrolló la metodología para el análisis conjunto de dioxinas y furanos y policlorobifenilos similares a dioxinas, tanto para la muestra de poliéster como para la matriz en la que se adsorben los productos de combustión.

# 4. MATERIALES Y EQUIPOS

En este capítulo se van a describir los materiales estudiados y los equipos usados en los diferentes experimentos de descomposición térmica y en la preparación de las muestras obtenidas para su posterior análisis. Los principales equipos analíticos se describirán junto con las condiciones de análisis correspondientes en el capítulo siguiente de métodos analíticos y experimentales.

## 4.1 TELA DE ALGODÓN

En la presente investigación se ha utilizado una camiseta usada de color azul, 100 % algodón, con el objeto de representar a los residuos textiles de algodón. Previamente a la realización de los experimentos, la camiseta fue cortada en pequeños trozos con un tamaño medio de 1 cm x 1 cm.

En la Tabla 4.1 aparecen los resultados de caracterización del material empleado. El análisis elemental de la muestra seca se realizó en un equipo Carlo Erba Flash EA 1112. Esta técnica está basada en la oxidación completa e instantánea de la muestra por combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 ºC. Los diferentes productos de combustión $CO_2$, $H_2O$ y $N_2$, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después son separados selectivamente en columnas específicas, para ser luego desorbidos térmicamente y analizados mediante cromatografía de gases con un detector de conductividad térmica. La humedad se determinó mediante la pérdida de peso a 105 ºC durante 12 horas en una estufa, obteniéndose una humedad del 5 % en peso. El poder calorífico inferior de la muestra seca se determinó en una bomba calorimétrica AC-350 de la compañía Leco. El residuo sólido se obtuvo por calcinación en mufla a 850 ºC.

*Tabla 4.1. Características de la tela de algodón (material seco).*

| Elemento | % en peso |
|---|---|
| Carbono | 45.5 |
| Hidrógeno | 6.6 |
| Nitrógeno | 0.3 |
| Oxígeno (por diferencia) | 47.5 |
| Cenizas (por calcinación en mufla) | <0.1 |
| Poder calorífico inferior (kJ/kg) | 17100 |

Dado que el algodón está constituido aproximadamente por un 95 % de celulosa, el análisis elemental de la tela de algodón es muy semejante al de la celulosa, como se puede comprobar al compararlos con los datos que aparecen en la Tabla 4.2.

*Tabla 4.2. Análisis elemental de la celulosa (papel de celulosa sin cenizas, Whatman. García y col. (2003)).*

| Elemento | % en peso |
|---|---|
| Carbono | 42.1 |
| Hidrógeno | 6.2 |
| Nitrógeno | 0.24 |
| Oxígeno (por diferencia) | 49.4 |

Mediante la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X se puede conocer con rapidez la composición química elemental de un material. Esta técnica se basa en el hecho de que el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, se descompone en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa o

semicuantitativa de la muestra. En la Tabla 4.3 aparece el resultado del análisis de la muestra realizado mediante un espectrómetro secuencial automático de Fluorescencia de Rayos X Philips modelo MagiX Pro.

*Tabla 4.3. Análisis de Fluorescencia de Rayos-X de la tela de algodón.*

| Elemento | % en peso | Elemento | % en peso |
|---|---|---|---|
| Na | 0.18 | Ca | 2.04 |
| Mg | 0.05 | Fe | 0.07 |
| Al | 0.10 | Ni | 0.17 |
| Si | 0.29 | Cu | 0.05 |
| P | 0.02 | Zn | 0.07 |
| S | 0.71 | Cl | 0.12 |
| K | 0.04 | | |

## 4.2 TELA DE POLIÉSTER

Como representación de los residuos textiles de poliéster se utilizó un pantalón usado de deporte de color negro, 100 % poliéster, cortado en trozos de un tamaño medio de 1 cm x 1 cm.

Las fibras de poliéster se obtienen mediante la reacción de policondensación de un dialcohol y un ácido dicarboxílico. El poli(etilen-tereftalato) (PET) es el poliéster más ampliamente utilizado, tanto para la obtención de fibras textiles como para la fabricación de envases. En la Figura 4.1 se muestra su fórmula.

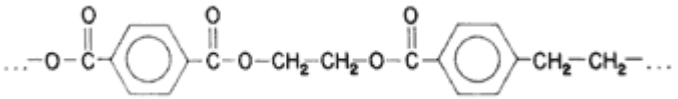


*Figura 4.1. Fórmula del PET.*

El poliéster empleado tiene una humedad del 0.7 % en peso, el resto de características de la muestra aparecen en las Tablas 4.4 y 4.5. Las propiedades se han determinado del mismo modo que para la tela de algodón.

*Tabla 4.4. Características de la tela de poliéster (material seco).*

| Elemento | % en peso |
|---|---|
| Carbono | 62.6 |
| Hidrógeno | 4.6 |
| Nitrógeno | 0.4 |
| Oxígeno (por diferencia) | 32.4 |
| Cenizas (por calcinación en mufla) | <0.1 |
| Poder calorífico inferior (kJ/kg) | 22869 |

*Tabla 4.5. Análisis de Fluorescencia de Rayos-X de la tela de poliéster.*

| Analito | % en peso | Analito | % en peso |
|---|---|---|---|
| Na | 0.10 | Ti | 0.54 |
| Mg | 0.06 | Fe | 0.45 |
| Al | 0.22 | Zn | 0.08 |
| Si | 0.86 | Sr | 0.05 |
| P | 0.03 | Sb | 0.11 |
| S | 0.57 | Cl | 0.08 |
| K | 0.05 | Br | 2.2 |
| Ca | 2.81 | | |

A diferencia de la tela de algodón donde el bromo de la muestra está por debajo del límite de detección del equipo, en la tela de poliéster el bromo aparece como uno de los elementos mayoritarios detectados por Fluorescencia de Rayos X (aproximadamente un 2 %). Debido a que la Fluorescencia de Rayos X es una técnica semi-cuantitativa, con el objeto de confirmar el porcentaje de bromo presente en

la muestra, se llevaron a cabo dos determinaciones adicionales empleando como técnica analítica la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Mediante la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratraza, partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argon. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argon a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra.

Por una parte, siguiendo el método de la EPA 3051A (Método de digestión ácida con microondas para sedimentos, fangos, suelos y sólidos) se realizó una digestión ácida de 0.5 gramos de tela, empleando 10 mL de $HNO_3$ y 2 mL $H_2O_2$ y a continuación se completó la digestión con un microondas O. I. Analytical modelo 7295 de potencia máxima 950 watios, usando el programa de presiones mostrado en la Tabla 4.6.

*Tabla 4.6. Programa de presiones utilizado para la digestión con microondas.*

| Paso | Potencia (%) | Presión (psi) | Tiempo (min) |
|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 20 | 5 |
| 2 | 50 | 40 | 6 |
| 3 | 50 | 60 | 3 |
| 4 | 60 | 80 | 3 |
| 5 | 60 | 100 | 3 |
| 6 | 70 | 100 | 16 |

Una vez digerida, la muestra se filtró con un filtro de fibra de vidrio y se diluyó con agua hasta un volumen conocido. Para el análisis del contenido de bromo se empleó un espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) Thermo Elemental modelo VG PQ-ExCell.

Por otra parte, el contenido en bromo en la tela de poliéster se determinó mediante la oxidación (con oxígeno a presión) de 0.5 gramos de muestra en la bomba calorimétrica, absorbiendo los compuestos halógenos liberados en 10 mL de disolución de carbonato de sodio/bicarbonato de sodio, siguiendo el método de la EPA 5050, y analizando el bromo mediante ICP-MS.

Para los dos procedimientos empleados se obtuvo el mismo resultado, obteniendo en ambos casos que el contenido de bromo en la tela de poliéster era próximo al 1.0 % en peso, considerándose como válido este valor, en lugar del porcentaje semicuantitativo obtenido por Fluorescencia de Rayos-X.

El bromo presente en la tela de poliéster puede proceder de algún retardante de llama bromado o del tinte utilizado en la fabricación de la tela. Los retardantes de llama bromados parecen ser la principal fuente de polibromo dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PBDDs/Fs) en las instalaciones de combustión. Los PBDDs/Fs han sido considerados contaminantes del medioambiente debido a su persistencia y toxicidad, similar a la de las dioxinas y furanos, si bien no hay propuestos límites para su emisión, en la normativa medioambiental vigente. En esta investigación no se ha estudiado la formación de PBDDs/Fs en la degradación térmica de las telas. Sin embargo, en un futuro próximo se tiene previsto desarrollar una metodología para el análisis de este tipo de contaminantes.

## 4.3 TERMOBALANZA

Se han utilizado dos tipos de termobalanzas. Los análisis termogravimétricos para el estudio cinético de la pirólisis y combustión de la tela de algodón se han llevado a cabo en una termobalanza TG-ATD (Termogravimetría – Análisis Térmico Diferencial) simultáneo, SETARAM modelo 92-16.18. La termobalanza incorpora un detector óptico que registra la desviación de la torsión del portamuestras y

envía una señal eléctrica a un motor de torsión, el cual corrige la posición. Este sistema permite realizar la pesada sin que varíe la posición de la muestra. En la termobalanza el portamuestras se encuentra en el interior de un horno cilíndrico vertical por el que se pueden hacer circular los gases (He o He + $O_2$). El control de la temperatura se realiza mediante un termopar situado en la parte inferior del portamuestras a la menor distancia posible (evitando que toque a éste y que produzca errores en la pesada).

Para el estudio cinético de la tela de poliéster, así como para la realización de los distintos experimentos de TG-MS (Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas) para la pirólisis y combustión de las telas de algodón y poliéster usadas, se ha utilizado un equipo simultáneo TG-ATD, de la marca METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, acoplado a un espectrómetro de masas (TG-ATD-MS). Para el estudio cinético de la tela de poliéster se utilizó $N_2$ y distintas mezclas de $N_2$:$O_2$, mientras que para los experimentos de TG-MS del algodón y el poliéster se empleó He y mezcla He:$O_2$. El equipo TG-ATD es capaz de trabajar entre temperatura ambiente y 1600 ºC. En este equipo el sistema portamuestras y el horno tienen disposición horizontal. La conexión entre la termobalanza y el espectrómetro de masas se realiza mediante un capilar calefactado a 200 ºC, que va desde encima del cubilete hasta la fuente de ionización del espectrómetro de masa. En cuanto al espectrómetro de masas, se trata de un equipo cuadrupolo de la marca PFEIFFER VACUUM modelo THERMOSTAR GSD301T, con un rango de masas de hasta 300 uma.

Previamente a la realización de los distintos experimentos y con el objetivo de comprobar el buen funcionamiento de las termobalanzas empleadas, se ha llevado a cabo un experimento de pirólisis (en He) con Avicel celulosa PH-105, a una velocidad de calefacción de 5 ºC/min. Los resultados obtenidos para cada una de las dos termobalanzas muestran buena concordancia con la evaluación cinética, a esa misma velocidad de calentamiento, de las curvas de TG de Avicel celulosa presentada por Grønli y col. (1999) en su estudio de intercalibrado.

En la Figura 4.2 puede observarse un esquema de las termobalanzas empleadas.

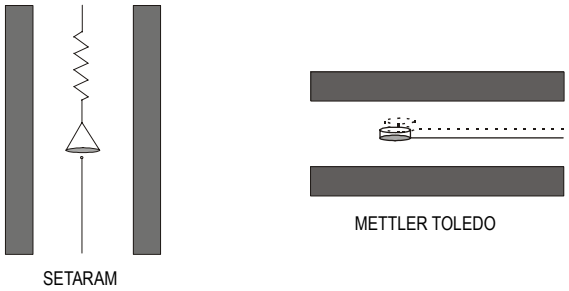



*Figura 4.2. Esquema de las termobalanzas.*

## 4.4 REACTOR HORIZONTAL ESCALA LABORATORIO

Los distintos experimentos realizados para la determinación de los compuestos producidos en la pirólisis y combustión de la tela de algodón y poliéster se llevaron a cabo en un reactor horizontal de cuarzo escala laboratorio. El reactor consiste en un tubo cilíndrico que ha sido modificado para adaptarlo a las necesidades del estudio. En la Figura 4.3 se muestra un esquema del funcionamiento del reactor y muestreo de gases y semivolátiles.

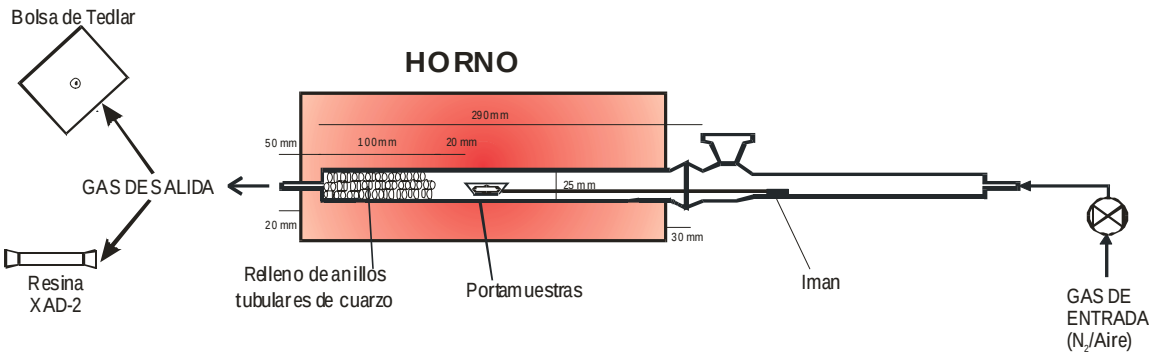



*Figura 4.3. Esquema del reactor horizontal escala laboratorio.*

Se ha utilizado el horno del equipo AOX Euroglass 1600, modificado según las necesidades de los experimentos realizados. Este horno está constituido por una serie de resistencias eléctricas que rodean el hueco en el que se introduce el reactor de cuarzo y está dividido en dos zonas de calefacción

independientes y de igual tamaño que permiten obtener diferentes perfiles de temperatura. Cuando la temperatura nominal de las dos zonas es la misma, el perfil de temperaturas que se obtiene es bastante uniforme (ver Figura 4.4). En el extremo de salida del reactor se ha colocado un relleno de anillos tubulares de cuarzo, con el objeto de asegurar la mezcla de los productos de descomposición primaria de la muestra y así favorecer la posibilidad de que sufran reacciones secundarias y den lugar a nuevos productos.

En la Figura 4.4 se muestra el perfil longitudinal de temperaturas del horno, medido con ayuda de un termopar, correspondiente a las cuatro temperaturas nominales en las que se realizaron los distintos experimentos. En la gráfica, en el eje de las abscisas se representa la posición del termopar respecto del final del horno (extremo izquierdo), de este modo el punto d = -20 mm corresponde al extremo final del reactor donde se toma la muestra de gas y volátiles, y el d = 290 mm representa el punto de entrada de la muestra al horno, tal y como se muestra en la Figura 4.3. Para las distintas temperaturas de operación, la zona central del horno presenta una temperatura uniforme y muy próxima a la temperatura nominal.

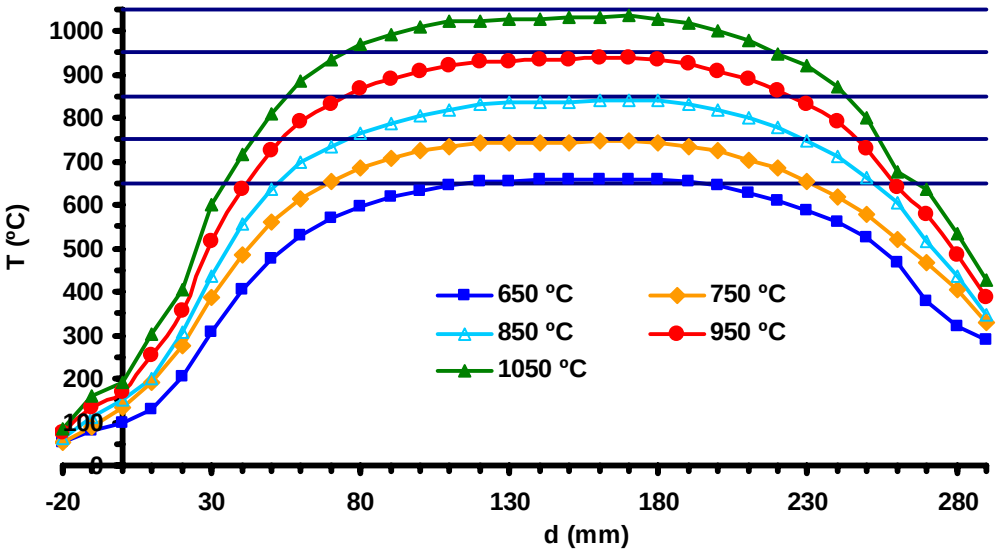



*Figura 4.4. Perfil de temperaturas en el horno a las diferentes temperaturas nominales.*

Los experimentos se llevaron a cabo del siguiente modo: en primer lugar se enciende el equipo, se hace pasar aire sintético (en los experimentos de combustión) o nitrógeno (en los de pirólisis) y se fija la temperatura nominal, esperando a que se estabilicen la temperatura y el flujo de gas correspondientes. La muestra se introduce en una navecilla, y ésta a su vez se coloca en un portamuestras que va unido a un extremo de una varilla. En el extremo opuesto, la varilla lleva un imán que permite moverla al ser empujado por otro imán externo accionado con un pequeño motor, de este modo, la muestra se puede introducir en el reactor en varios pasos y a distintas velocidades.

Para todos los experimentos se empleó el mismo programa para la introducción de muestra en el reactor: En una primera etapa, la muestra avanza a 50 mm/s hasta la entrada del horno, donde permanece 10 s. A continuación se introduce hasta aproximadamente la mitad del reactor a 1 mm/s, permaneciendo allí otros 100 s para asegurar la descomposición total del material. Por último, la navecilla regresa a la posición inicial de partida. En la Tabla 4.7 se muestra el programa utilizado.

*Tabla 4.7. Programa de velocidades para la introducción de la muestra en el reactor.*

| Etapa | Posición inicial | Posición final | v (mm/s) | Tiempo de espera (s) |
|---|---|---|---|---|
| EVAPORACIÓN | Inicio | Entrada horno | 5 | 10 |
| COMBUSTIÓN | Entrada horno | Mitad del horno (d=150 mm) | 1 | 100 |
| REGRESO | Mitad del horno (d=150 mm) | Inicio | 5 | - |

Para los experimentos con la tela de algodón se utilizó una navecilla cilíndrica, mientras que para la tela de poliéster se empleó una navecilla ovalada, de mayor capacidad de volumen de muestra. Las dimensiones de ambas se muestran en la Figura 4.5.

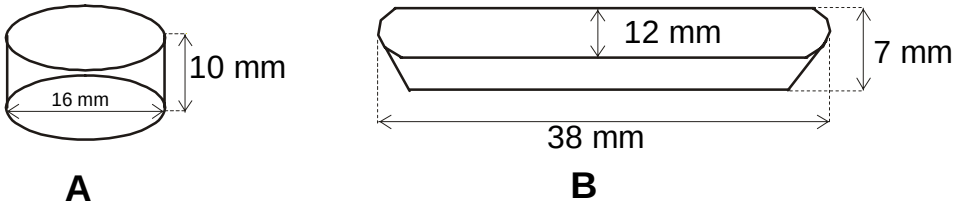



*Figura 4.5. Navecillas de cuarzo utilizadas para los experimentos con tela de algodón (A) y poliéster (B).*

### 4.4.1 Análisis de EOX de las telas y de los HX obtenidos en su combustión

Para el análisis de los haluros orgánicos extraíbles (EOX) de las telas y la determinación de los HX (X: Halógeno) producidos en la combustión de la tela de algodón y poliéster, se empleó el módulo del equipo AOX Euroglass 1600, cuyo esquema puede observarse en la Figura 4.6. Los compuestos organohalogenados formados en la combustión se transforman sucesivamente en su halogenuro de hidrógeno (HCl + HBr) y posteriormente en su hidrácido, siendo determinados mediante valoración electroquímica con un electrodo de plata.

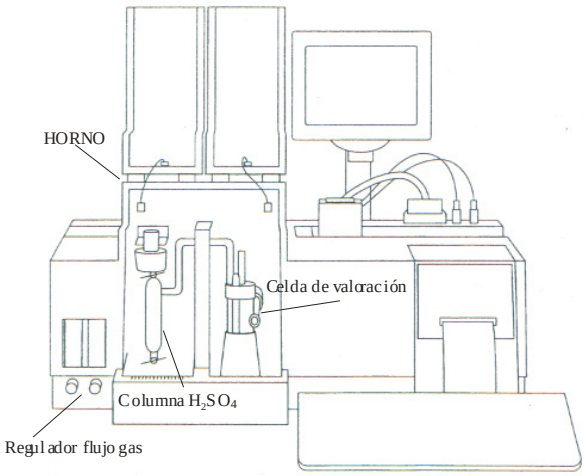



*Figura 4.6. Módulo del equipo AOX Euroglass 1600 para la determinación de HX.*

En este módulo, a la salida del reactor horizontal (ver Figura 4.3) se acopla un tubo calefactado para evitar la condensación de los gases de salida, una columna de ácido sulfúrico para la deshidratación de los gases de combustión, varias piezas de seguridad para evitar el derrame del ácido sulfúrico y una celda de valoración electroquímica, que contiene una disolución al 70 % en volumen de ácido acético en agua, y en la que están sumergidos los distintos electrodos. La integración de la corriente a través del tiempo proporciona la cantidad de carga empleada en la valoración de los haluros. A partir de la curva de valoración, el equipo realiza automáticamente todos los cálculos y expresa los haluros obtenidos en forma de cloro.

La determinación del EOX en las telas se llevó a cabo siguiendo la norma DIN 38 409 parte 8. Se realizó una extracción Soxhlet de 1 gramo de tela, utilizando como disolvente acetato de etilo. Según Reemtsma y Jekel (1996), empleando este disolvente en lugar de otros como el hexano, tolueno, o mezclas hexano/acetona y hexano/diclorometano, se obtiene una mayor eficiencia en la extracción Soxhlet. El extracto de las muestras se concentró en el rotavapor hasta un volumen del orden de 5 mL. Se inyectaron 100 µL de los extractos concentrados directamente en el horno del equipo Euroglass, con una velocidad de inyección de 0.3 µL/s. La combustión se realizó con oxígeno puro a 900 ºC, se usaron como patrón distintas disoluciones de pentaclorofenol. Los valores de EOX obtenidos para la tela de algodón y poliéster fueron 76 y 521 mg de cloro/kg muestra, respectivamente

Mediante valoración columbiométrica también se han determinado los HX obtenidos en la combustión a 850 ºC de la tela de algodón y poliéster, obteniéndose para la combustión de la tela de algodón 27.7 mg HCl/kg muestra, y para la tela de poliéster 104 mg HCl/kg muestra.

## 4.5 BALANZA, EXTRACTOR SOXHLET Y ROTAVAPOR

Se ha utilizado una balanza Ohaus Adventurer™ modelo AR2140, con una capacidad máxima de 210 g y sensibilidad de 0.1 mg.

La extracción Soxhlet es una técnica de extracción sólido-líquido, utilizada en distintas ocasiones a lo largo de este trabajo. En la Figura 4.7 se muestra un esquema y fotografía de un extractor Soxhlet.

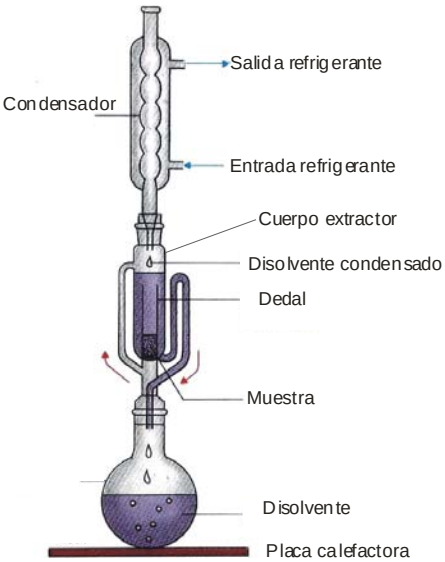


*Figura 4.7. Esquema y fotografía de un extractor Soxhlet.*

La muestra sólida a extraer se mezcla son sulfato de sodio anhidro y se coloca en un dedal que se introduce en el cuerpo extractor, el disolvente con el que se quiere realizar la extracción se sitúa en el matraz esférico, de modo que al calentarse los vapores ascienden hasta condensar en la zona del condensador y caen en forma de gotas sobre el material sólido. El líquido inunda la muestra y sube de nivel hasta que alcanza una altura determinada y vuelve a caer al matraz esférico, realizando así un ciclo de extracción. Una velocidad de extracción adecuada corresponde a unos 4 ciclos/hora, y el tiempo de extracción puede variar entre 16 y 24 horas.

El rotavapor es un equipo ampliamente utilizado para la eliminación de disolventes orgánicos y concentración de muestras líquidas. El matraz que contiene el extracto a concentrar se hace girar y se sumerge en un baño termostatizado, la evaporación del disolvente se produce tanto por calentamiento como por el vacío aplicado en el sistema, de modo que el disolvente se evapora y condensa en el

condensador. Para la concentración de los distintos extractos de muestras se utilizó un rotavapor Büchi modelo R-205 con control automático de vacio, cuya fotografía se muestra en la Figura 4.8.

*Figura 4.8. Fotografía del rotavapor utilizado.*

## 4.6 EQUIPO POWER-PREP™

El equipo PowerPrep™ de la compañía FMS es un sistema de gestión de fluidos automatizado, capaz de realizar de forma automática la purificación de extractos de muestras de distinta naturaleza, para su posterior análisis de compuestos tóxicos, tales como dioxinas y furanos, PCB's, pesticidas y PAHs.

El equipo consiste básicamente en una serie de electroválvulas que realizan de forma automática todo el proceso de cromatografía líquida: acondicionamiento de las columnas, carga de la muestra, eluciones de lavado y recogida de las fracciones deseadas en el colector. Este sistema utiliza una serie de columnas desechables suministradas por el fabricante, existiendo distintos tipos de columnas: de sílice multi capa, de alúmina, de carbón activado y de florisil. La configuración de columnas escogida dependerá del tipo de extracto y del contaminante a analizar.

Como puede observarse en la Figura 4.9, el equipo Power-Prep™ está constituido por 5 módulos:

1. *Módulo de potencia* (constituido por la fuente de alimentación que suministra la potencia necesaria para el funcionamiento de todo el sistema).

2. *Módulo de control* (controla todo el sistema y la comunicación con el ordenador).

3. *Módulo de presión y de la bomba* (contiene la bomba para el manejo de los disolventes y la muestra, monitoriza la presión y posee una alarma de sobrepresión).

4. *Módulo de válvulas* (controla las válvulas situadas en el interior del módulo de procesado de muestra y nos informa del estado de las válvulas seleccionadas).

5. *Módulo de procesado de muestras.*

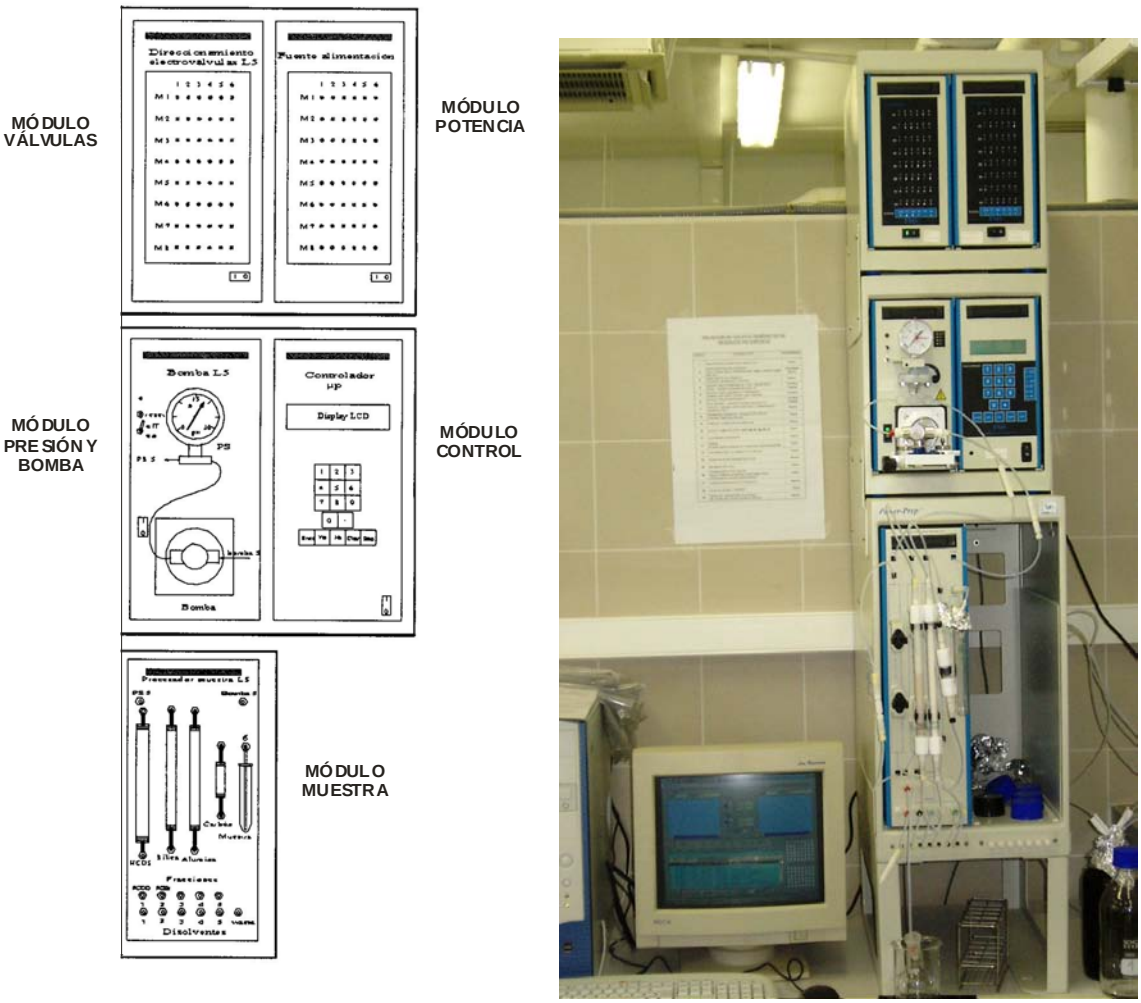



*Figura 4.9. Esquema y fotografía de los distintos módulos que constituyen el equipo PowerPrep™.*

El modo de trabajo con este equipo consiste en primer lugar, en la preparación y colocación de los distintos disolventes y sus mezclas en las posiciones correspondientes. Seguidamente, se ejecuta un programa de llenado de todas las conducciones y a continuación un programa de limpieza interna. Una vez realizados los pasos anteriores, se colocan las distintas columnas y el extracto de muestra a purificar en el módulo de muestras, y a continuación se ejecuta el programa diseñado para llevar a cabo la purificación. Una vez recogido el extracto purificado, se sustituyen las columnas por las conducciones

correspondientes y se procede a la limpieza del sistema mediante distintos programas, con el fin de que el equipo quede listo para el procesado de las siguientes muestras.

El software Power-Prep DMS incluye varias funciones con el objeto de poder desarrollar y optimizar los distintos métodos. Los parámetros de entrada incluyen: velocidades de flujo, volúmenes, selección de la columna a emplear en cada paso, volumen de muestra, selección de los distintos disolventes y recogida del extracto purificado. En la Figura 4.10 aparece un ejemplo del programa utilizado para el llenado de las distintas líneas con los disolventes correspondientes.

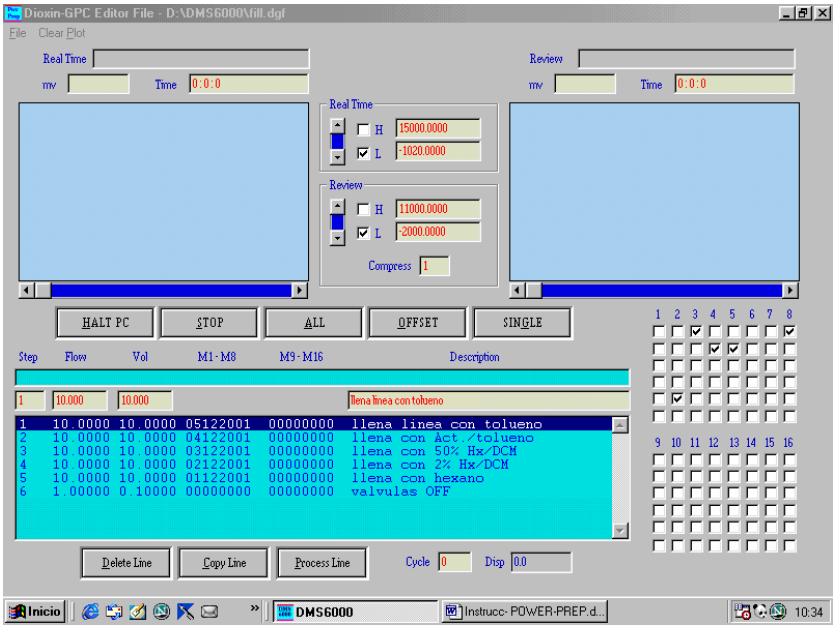



*Figura 4.10. Software Power-Prep DMS, programa utilizado para el llenado de las líneas.*

Con el objeto de entender mejor el funcionamiento del equipo, en la Figura 4.11 se muestra un esquema sinóptico de funcionamiento del mismo. En este esquema aparecen representadas como M2 a M8 las distintas válvulas. La válvula M2 controla el disolvente que se ha de bombear en cada paso, mientras que el resto de válvulas dirigen el disolvente a través de las columnas o el by-pass.

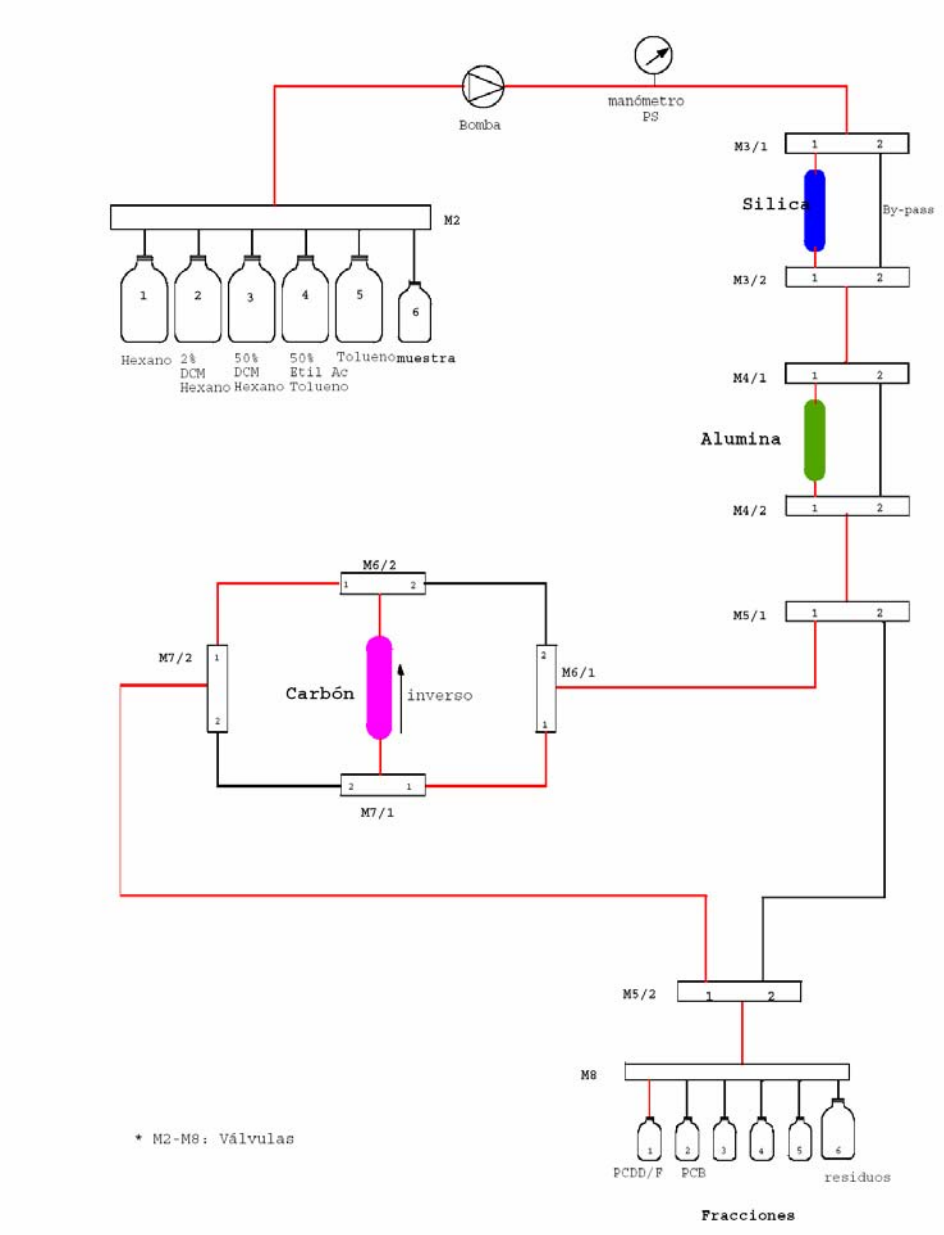



*Figura 4.11. Esquema del funcionamiento del sistema PowerPrep™.*

# 5. MÉTODOS ANALÍTICOS Y EXPERIMENTALES

## 5.1 TOMA DE MUESTRAS

En los experimentos de pirólisis y combustión tanto de la tela de algodón como de la tela de poliéster, el muestreo de los productos obtenidos a la salida del reactor (Figura 4.3) se llevó a cabo de dos formas distintas: para los compuestos de presión de vapor elevada (gases y volátiles), la salida del reactor se conectó a una bolsa de Tedlar® de 2 L, y para los compuestos de punto de ebullición superior a 130 ºC (denominados semivolátiles) el muestreo se realizó uniendo el extremo del reactor con un tubo relleno de resina poliaromática Amberlita® XAD-2. Previamente a su utilización, la resina se lavó mediante extracción sólido-líquido en un Soxhlet con diclorometano durante 24 horas y se dejó secar al aire.

Para cada condición de operación, los muestreos de gases se hicieron en experimentos diferentes a los de resina, ya que se comprobó que si se situaba el tubo de resina antes de la bolsa de muestreo de gases, los compuestos volátiles más pesados (benceno, tolueno) quedaban adsorbidos en la resina. También se llevaron a cabo en muestreos diferentes los experimentos para la determinación de dioxinas, furanos y de los PCBs similares a dioxinas, ya que en este caso el tratamiento de la resina para la extracción de dichos contaminantes es diferente al del resto de los compuesto semivolátiles analizados, aunque el modo de realización de los experimentos de combustión fuera el mismo.

La cantidad de muestra utilizada fue de 150 mg de tela de algodón y 120 mg para los experimentos realizados con la tela de poliéster. En los muestreos con bolsa, el gas de salida del reactor se recogió durante 300 s, tiempo suficiente para que todos los compuestos formados se recogieran en su totalidad. Para el cálculo del volumen de muestreo se consideró el tiempo de recogida y se supuso que los gases y volátiles producidos durante la reacción no variaban en gran medida el caudal de entrada del gas al reactor, recogiéndose en cada experimento aproximadamente 1.5 L. Por otra parte, se hicieron

varias pruebas modificando el tiempo de recogida del gas en la bolsa de Tedlar, y se observó que a partir de los 300 segundos la cantidad de los distintos compuestos volátiles obtenidos no variaba.

En los muestreos con resina se recogieron los productos durante 500 s, para asegurar la salida de todos los compuestos del reactor, incluso de los que pudieran quedar adsorbidos por las paredes o en el relleno del mismo. Para cada experimento se usaron aproximadamente 5 g de resina, esta cantidad fue suficiente para asegurar que todos los compuestos quedaran retenidos. La cantidad de compuestos generados depende tanto de las condiciones de reacción como de la cantidad de muestra utilizada en cada experimento. Como los compuestos que se retienen colorean la resina de un tono visible (marrón o negro, dependiendo de las condiciones de reacción), la cantidad de resina utilizada fue suficiente para que en la última parte de ella no se observara cambio de color, indicando esto que todos los posibles compuestos habían quedado retenidos. Se hicieron distintas pruebas variando los gramos de resina a emplear, encontrándose que al utilizar más resina no se conseguía aumentar la cantidad de compuestos semivolátiles retenidos, y se necesitaba un sistema de extracción sólido-líquido de mayor tamaño, con el consiguiente aumento de consumo de disolventes.

Los compuestos semivolátiles pueden existir en la fase gas (enfriándose al salir del horno y condensando en la resina) o sobre la superficie de partículas carbonosas generadas en la reacción. En la resina se recogen ambas fracciones, por lo que no se diferenció entre una y otra.

Al finalizar cada experimento el extremo del reactor situado fuera del horno quedaba impregnado con una especie de carbonilla. Esto se debió posiblemente a que este extremo se encuentra a una temperatura mucho menor que la del interior del horno, como puede observarse en el perfil de temperaturas del mismo (Figura 4.4), produciéndose aquí la condensación de los compuestos más pesados. En varios experimentos se tomaron muestras de esta carbonilla, dejando enfriar el horno hasta temperatura ambiente (para evitar que al sacar el reactor con el horno caliente se produjese la descomposición de dicha sustancia), arrastrándola posteriormente con diclorometano y hexano. En el análisis de esta carbonilla mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas no se detectaron ninguno de los compuestos analizados en la resina, entre los cuales se encuentran los compuestos tóxicos, y sólo se identificaron algunos hidrocarburos pesados de cadena lineal, por lo que se

desestimó su análisis para las distintas condiciones de operación estudiadas, dada la dificultad experimental y el tipo de compuestos obtenidos.

Para cada condición de operación del reactor se obtiene una muestra gaseosa recogida en la bolsa de gas y una muestra sólida constituida por los compuestos que han quedado retenidos en la resina.

## 5.2 ANÁLISIS DE LOS GASES Y VOLÁTILES RECOGIDOS EN LAS BOLSAS TEDLAR®

Las muestras gaseosas recogidas en bolsa se llevaron a analizar, sin necesidad de ningún tratamiento previo, en los cromatógrafos de gases con detectores TCD y FID.

### 5.2.1 Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD)

El TCD es un detector que compara la conductividad térmica de una corriente gaseosa que contiene los compuestos a analizar con la de una corriente de referencia (únicamente el gas portador, He). La diferencia de conductividades a distintos tiempos de retención indica la presencia de los distintos compuestos a analizar.

Mediante esta técnica se analizaron los siguientes gases: $N_2$, $O_2$, $CO_2$ y CO. En ocasiones también fue posible detectar el metano y el etano. Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A con una columna CTR I de Alltech. Esta columna se caracteriza por ser realmente una doble columna, al estar constituida por dos columnas concéntricas empaquetadas: una interna (6 ft x 1/8") de matriz polimérica porosa, que separa el $CO_2$ del aire/CO; y una externa (6 ft x 1/4") de tamiz molecular activado, para la separación de $O_2$, $N_2$ y CO. El motivo de utilizar una doble columna es que el $CO_2$ se absorbe irreversiblemente en el tamiz molecular que sirve para separar $O_2$, $N_2$ y CO, mientras que la columna que separa $CO_2$, no separa el CO del aire ($N_2$+$O_2$) a las temperaturas de trabajo habituales.

De los compuestos analizados mediante esta técnica, se cuantificaron únicamente el $CO_2$ y el CO. A pesar de que el metano y etano se separan en la columna, su determinación analítica se llevó a cabo mediante la técnica explicada en el siguiente apartado.

Los calibrados se realizaron usando patrones de dichos compuestos, suministrados en mezclas por Supelco. Para cada uno de estos compuestos se obtuvo un factor de respuesta (FR) calculado como la pendiente de la recta de calibrado que relaciona los valores de las masas de cada compuesto frente a las áreas de los picos cromatográficos. La identificación de los compuestos en las muestras se llevó a cabo comparando los tiempos de retención con los de los compuestos de la mezcla patrón. Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en la Tabla 5.1.

*Tabla 5.1. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de $N_2$, $O_2$, $CO_2$ y CO.*

| Parámetro | Valor |
|---|---|
| Corriente del detector | 150 mA |
| Temperatura del detector | 110 ºC |
| Temperatura del inyector | 100 ºC |
| Modo de inyección | splitless |
| Volumen inyectado | 250 µL |
| Flujo de He en las columnas | 40 mL/min |
| Temperatura del horno | 30 ºC |
| Tiempo total de análisis | 20 min |

La integración de los distintos picos cromatográficos se llevó a cabo mediante el programa informático UNIPAC. En el Apéndice se muestra un ejemplo de cromatograma y de calibrado.

### 5.2.2 Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID)

El funcionamiento de este detector se basa en que en un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama hidrógeno/aire, producen iones y electrones que conducen la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial y se mide la corriente resultante. Este detector es sensible a los compuestos que contienen enlaces C-H.

Mediante esta técnica se analizaron los hidrocarburos lineales C1-C6 (de bajo punto de ebullición), benceno, tolueno y xilenos presentes en los gases recogidos en bolsa. La insensibilidad de este detector al CO, $CO_2$, $H_2O$, $CS_2$, $SO_2$, $NH_3$, $N_2O$, NO, $NO_2$, $N_2$ y $O_2$ es ventajosa, ya que evita que la señal de los compuestos mayoritarios en combustión ($N_2$, $O_2$, CO, $CO_2$ y $H_2O$) se solape con la de los compuestos minoritarios de interés.

Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-17A, con una columna capilar Alúmina-KCl Plot de 30 m x 0.32 mm, como gas portador se utilizó He. Las condiciones cromatográficas se muestran en la Tabla 5.2.

*Tabla 5.2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de hidrocarburos ligeros.*

| Parámetro | Valor |
|---|---|
| Temperatura del inyector | 150 ºC |
| Temperatura del detector | 210 ºC |
| Modo de inyección | Split; 10:1 |
| Volumen inyectado | 250 µL |
| Flujo total de He | 14 mL/min |
| Flujo de He en purga | 3 mL/min |
| Flujo de He en columna | 1.2 mL/min |
| Temperatura inicial horno | 35 ºC |
| Tiempo inicial | 2.5 min |
| Velocidad de calefacción | 5 ºC/min |
| Temperatura final | 180 ºC |
| Tiempo final | 10 min |
| Tiempo total de análisis | 51.5 min |

La identificación y la cuantificación de los picos de los distintos compuestos analizados se llevaron a cabo de forma análoga a lo comentado en el apartado del cromatógrafo con TCD. En el Apéndice se muestra un ejemplo de cromatograma y de calibrado.

## 5.3 MUESTRAS GASEOSAS RECOGIDAS EN RESINA

### 5.3.1 Pretratamiento

Las muestras recogidas en la resina necesitan previamente una extracción sólido-líquido, con el objeto de transferir los compuestos de la fase sólida (resina) a un disolvente adecuado, para su posterior análisis mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas.

La resina fue extraída en un extractor Soxhlet durante unas 24 horas a una velocidad de entre 4 y 6 ciclos por hora, con unos 100 mL de diclorometano, calidad para análisis de residuos. Para el análisis de semivolátiles previamente a la extracción, se añadieron a la resina 10 μL de una disolución patrón a 4000 μg/mL con 6 compuestos aromáticos deuterados: 1,4-diclorobenceno-$d_4$, naftaleno-$d_8$, acenafteno-$d_{10}$, fenantreno-$d_{10}$, criseno-$d_{12}$ y perileno-$d_{12}$ (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers). Estos compuestos se usaron como patrones internos para la posterior cuantificación de los compuestos semivolátiles.

Tras la extracción, los extractos obtenidos se concentraron en un rotavapor hasta llevarlos a un volumen final de unos 1.5 mL en viales de cromatografía. Previamente a su análisis mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas, se añadieron 10 μL de patrón de recuperación: antraceno-$d_{10}$, concentración 2000 μg/mL (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers) con el objeto de poder calcular la recuperación de los patrones internos a lo largo del proceso de extracción-concentración. La recuperación fue en la mayoría de los casos entre el 60 % y el 105 %.

### 5.3.2 Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)

La espectrometría de masas (MS) es probablemente la técnica analítica de aplicación más general, debido a que es capaz de suministrar información sobre (i) la composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos o inorgánicos, (ii) las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas, y (iii) las relaciones isotópicas de los átomos de los componentes de las muestra. En la Figura 5.1 se muestran los componentes principales de un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).

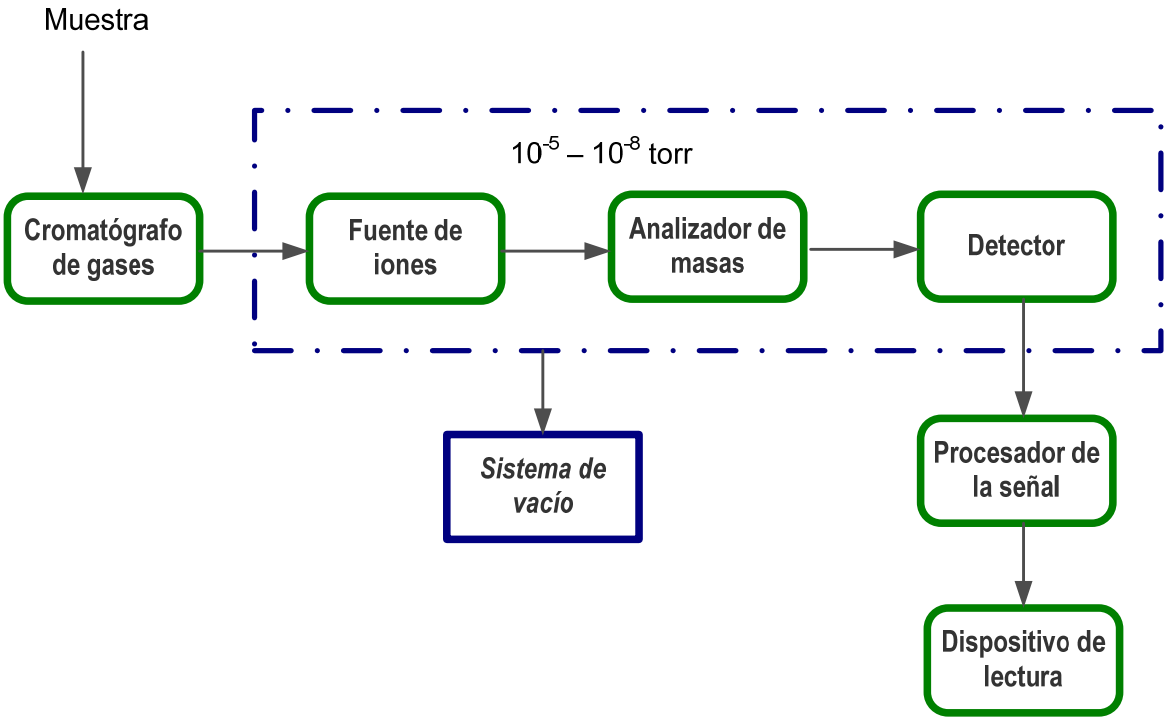



*Figura 5.1. Componentes principales de un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).*

La fuente de iones de un espectrómetro de masas convierte los componentes de una muestra en iones por bombardeo con electrones. Obteniéndose un haz de iones, normalmente positivos, que se acelera en el analizador de masas, que actúa como la rejilla de un espectrómetro óptico, basándose la dispersión en las relaciones masa/carga del analito. Por último, el detector de iones convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y mostrada de varias maneras.

Para los análisis de semivolátiles mediante CG-MS se utilizó un cromatógrafo de gases Fisons GC8000, con una columna capilar DB-5 MS (60 m x 0.25 mm) de J&W Scientific Products, con un espectrómetro de masas Fisons MD8000 con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones, trabajando en el rango de 40-500 umas y a 70 eV. Las

condiciones en las que se realizaron los análisis se muestran en las Tablas 5.3 y 5.4. El tiempo total de análisis fue de 64 minutos.

*Tabla 5.3. Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de los compuestos semivolátiles.*

| 5.3.2.1.1.1 Parámetro | Valor |
|---|---|
| Temperatura del inyector GC | 250 ºC |
| Temperatura fuente MS | 230 ºC |
| Temperatura analizador MS | 150 ºC |
| Temperatura detector MS | 250 ºC |
| Modo de inyección | Splitless |
| Volumen inyectado | 1 µL |

*Tabla 5.4. Rampa de temperatura en el cromatógrafo GC-MS.*

| Velocidad (ºC/min) | Tiempo(min) | Temperatura (ºC) |
|---|---|---|
| 0 | 5 | 40 |
| 12 | 6 | 290 |
| 20 | 30 | 320 |

### 5.3.3 Análisis y cuantificación de semivolátiles

El detector de espectrometría de masas puede seguir la señal de unos iones específicos (modo SIR, del inglés "Selective Ion Recording") o la suma de todos los iones en un rango de masas (modo SCAN). Cuando se dispone de patrones de los compuestos a analizar se trabaja utilizando sólo los iones específicos de los compuestos, porque de esta manera se evitan interferencias producidas por compuestos con similar tiempo de retención y además se aumenta considerablemente la sensibilidad de

la señal. Mediante análisis por GC-MS en modo SIR se analizaron los 16 PAHs que aparecen en la Tabla 5.5, utilizando como ión principal M+ el indicado en la tabla.

*Tabla 5.5. Orden de aparición y masas de los iones principales de los 16 PAHs y de los patrones deuterados analizados en modo SIR.*

| Compuesto | M+ | Compuesto | M+ |
|---|---|---|---|
| 1,4-Diclorobenceno-$d_4$ | 150 | Pireno | 202 |
| Naftaleno-$d_8$ | 136 | Benzo(a)antraceno | 228 |
| Naftaleno | 128 | Criseno-$d_{12}$ | 240 |
| Acenaftileno | 153 | Criseno | 228 |
| Acenafteno-$d_{10}$ | 164 | Benzo(b)fluoranteno | 252 |
| Acenafteno | 154 | Benzo(k)fluoranteno | 252 |
| Fluoreno | 166 | Benzo(a)pireno | 252 |
| Fenantreno-$d_{10}$ | 188 | Perileno-$d_{12}$ | 264 |
| Fenantreno | 178 | Indeno(1,2,3-cd)pireno | 276 |
| Antraceno | 178 | Dibenz(a,h)antraceno | 278 |
| Fluoranteno | 202 | Benzo(g,h,i)perileno | 276 |

En caso contrario, cuando no se dispone de patrones de los compuestos a analizar, se utiliza la suma de todos los iones formados para cada compuesto (modo SCAN), considerando que todos los compuestos ionizan de igual modo al nivel de descarga aplicado.

La identificación de estos compuestos se llevó a cabo en primer lugar por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas que aparecen en la base de datos NIST (librería de espectros con más de 60000 compuestos, del inglés "Nacional Institute of Standards and Technology), escogiendo el compuesto de mayor similitud.

Sin embargo, los compuestos con espectros de masas similares son difíciles de diferenciar haciendo uso únicamente de la comparación con la librería. En estos casos se hace necesario el uso de criterios adicionales de identificación, tales como los puntos de ebullición disponibles de los compuestos, la correlación entre cromatogramas a distintas temperaturas y especialmente la comparación de los índices de tiempos de retención de Lee, que pueden encontrarse en la bibliografía (Lee y co., 1979; Vassilaros y col., 1982; Rostad y Pereira, 1986). Estos índices de retención se encuentran tabulados para una serie de compuestos, y se calculan en base a los tiempos de retención de unos PAHs, con número de anillos aromáticos crecientes, que se toman como referencia: naftaleno, fenantreno, criseno y benzo(g,h,i)perileno, cuyos índices valen 200, 300, 400 y 500 respectivamente. En el cálculo de este índice para un compuesto x, se utiliza la ecuación 5.1.:

$$I_x = 100\frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + 100n \qquad [5.1]$$

donde $t_x$ es el tiempo de retención del compuesto $x_n$, $t_n$ y $t_{n+1}$ son los tiempos de retención de los PAHs de referencia anterior y posterior, respectivamente, al compuesto x, que tienen n y n+1 anillos aromáticos, respectivamente.

La cuantificación de los 16 PAHs principales mediante análisis por GC-MS en modo SIR se realizó considerando que en todo el proceso de extracción y limpieza de la muestra, el compuesto deuterado se comporta de forma similar al compuesto no deuterado que se desea analizar. Para cada uno de los 16 PAHs se obtuvo una recta de calibrado representado la relación de masas de un compuesto y el deuterado más cercano, respecto a la relación de áreas de los iones principales de dichos compuestos. La pendiente de esa recta es lo que se ha denominado factor de respuesta FR:

$$FR_i = \left(\frac{m_i / A_i}{m_{PI_i} / A_{PI_i}}\right) \qquad [5.2]$$

donde $m_i$ y $m_{PIi}$ son, respectivamente, las masas del compuesto *i* y del patrón interno $PI_i$ más cercano, y $A_i$ y $A_{PIi}$ son, respectivamente, las áreas de los iones principales del compuesto *i* y del patrón interno $PI_i$ más cercano.

Una vez determinado, mediante el calibrado, el factor $FR_i$ para cada uno de los 16 PAHs, el cálculo de la masa de un compuesto *i* ($m_i$) en un experimento se obtuvo a partir del cociente $m_{PIi}/A_{PIi}$ del patrón interno correspondiente y del área ($A_i$) de ese compuesto.

La integración de los distintos picos cromatográficos se llevó a cabo mediante el programa informático MSD ChemStation. En el Apéndice se muestran las rectas de calibrado obtenidas para cada uno de los 16 PAHs analizados, así como un ejemplo de cromatograma.

Para la cuantificación de los semivolátiles de los que no se dispone patrón se utilizaron las áreas totales de cada pico. En este caso se supone que la relación masa/área total para el compuesto es la misma que la del patrón interno correspondiente, es decir:

$$1 = \frac{m_i / A_i}{m_{PI_i} / A_{PI_i}} \qquad [5.3]$$

Utilizando la ecuación 5.3 se determinó la masa para un compuesto *i* a partir de los datos del patrón interno y el área total de dicho compuesto. Pero en lugar de utilizar la relación $m_{PIi}/A_{PIi}$ del patrón interno más cercano, se interpoló entre las relaciones $m_{PIi}/A_{PIi}$ de los patrones internos anterior y posterior al compuesto, calculándose una relación $m_{PIi}/A_{PIi}$ intermedia teniendo en cuenta la proximidad de tiempos de retención. Nótese que de acuerdo con este fundamento, cualquier pérdida del compuesto en el proceso de extracción y limpieza afecta igual al compuesto deuterado añadido al principio que al compuesto no deuterado, y ya que el análisis se realiza en referencia al compuesto deuterado añadido, las pérdidas no afectan al resultado analítico (siempre que no sean excesivas).

## 5.4 ANÁLISIS DE PCDDS/FS Y PCBS SIMILARES A DIOXINAS

### 5.4.1 Cromatografía de gases de alta resolución-espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS)

Debido a su sensibilidad, selectividad y especificidad la HRGC-HRMS resulta, hoy por hoy, la técnica más adecuada para el análisis de dioxinas y furanos, y la única reconocida oficialmente para su medida.

La cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) utiliza columnas capilares que permiten obtener unas excelentes separaciones de isómeros, imprescindibles para la óptima separación del elevado número de congéneres de PCDDs/Fs posibles. Por otra parte, la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) ofrece la suficiente selectividad, como para poder diferenciar los PCDDs/Fs de todos los demás componentes que coeluyen con ellos durante la separación cromatográfica, y una gran sensibilidad, que permite alcanzar los bajos límites de detección requeridos.

En la Figura 5.2 se puede ver un ejemplo de la complejidad del análisis de dioxinas. Todos los compuestos mostrados tienen un ión con la misma masa nominal/carga (m/z 322). Se trata de una serie de compuestos clorados que junto con las dioxinas podrían estar presentes en las muestras a analizar. El análisis mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de baja resolución daría un único pico cromatográfico que incluiría todos estos compuestos, con el consiguiente error.

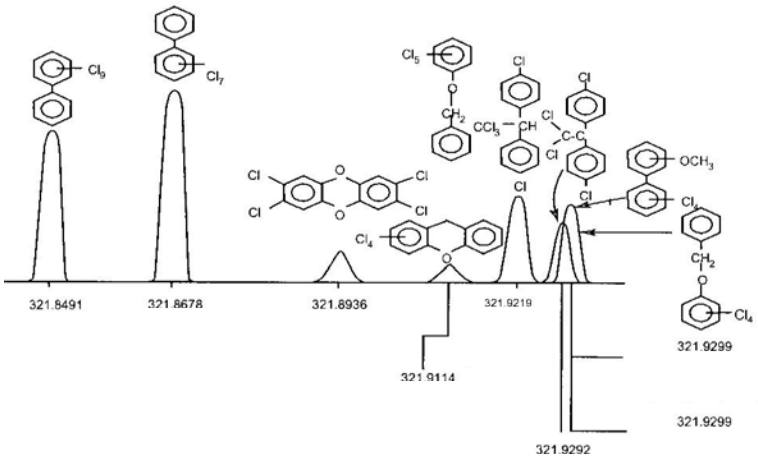



*Figura 5.2. Ejemplos de compuestos que pueden co-eluir con las dioxinas (www.waters.com.).*

Para los análisis de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas se utilizó un equipo Micromass Autospec-Ultima NT. Este equipo dispone de un analizador de sector magnético con geometría de triple sector, con fuente de impacto electrónico positivo (EI+) de alta resolución y alta sensibilidad, incluyendo cromatógrafo de gases de alta resolución (HP6890) y muestreador automático de líquidos (HP 7683). El sistema de inyección del cromatógrafo de gases además de split/splitless dispone de PTV (programación variable de la temperatura) que permite trabajar con más cantidad de muestra y por tanto aumentar la sensibilidad. En las Tablas 5.6, 5.7 y 5.8 se muestran los parámetros de operación más importantes. El tiempo total de análisis del sistema HRGC-HRMS fue de 49 minutos.

*Tabla 5.6. Condiciones de operación del equipo HRGC-HRMS.*

| Parámetro | Valor |
|---|---|
| Columna cromatográfica | DB-5 MS (60 m x 0.25mm) |
| Modo de inyección | PTV |
| Volumen inyectado | 5 µL |
| Temperatura fuente MS | 250 ºC |
| Voltaje del detector (V) | 460 |
| Energía de ionización | 35 eV |

*Tabla 5.7. Rampa de temperaturas en el cromatógrafo HRGC-HRMS para análisis de PCDDs/PCDFs.*

| Velocidad (ºC/min) | Tiempo(min) | Temperatura (ºC) |
|---|---|---|
| 0 | 2 | 80 |
| 60 | 0 | 140 |
| 20 | 1 | 200 |
| 3 | 8 | 300 |

*Tabla 5.8. Rampa de temperaturas en el cromatógrafo HRGC-HRMS para análisis de PCBs similares a dioxinas.*

| Velocidad (ºC/min) | Tiempo(min) | Temperatura (ºC) |
|---|---|---|
| 0 | 1 | 90 |
| 20 | 1 | 180 |
| 3 | 10 | 300 |

Para los análisis, los distintos parámetros del equipo se ajustaron para obtener una resolución de 10000. La resolución o poder de resolución de un equipo se define como la capacidad que tiene para separar dos masas próximas, técnicamente es el parámetro que define la anchura relativa de los picos obtenidos. Este parámetro se expresa generalmente como resolución a 10% de valle.

Un equipo tiene una resolución M a 10% de valle si una masa M se separa de la masa M+1 con un solapamiento solamente del 10% de la altura del pico. Por lo tanto, si un equipo tiene resolución 10000 esto significa que la masa 10000 se separa de la 10001 con un solapamiento del 10% de su altura. En los equipos de alta resolución también se puede separar las masas 1000 de la 1000.1, ó la 100 de la 100.01; la 10 de 10.001 o incluso la 1 de 1.0001.

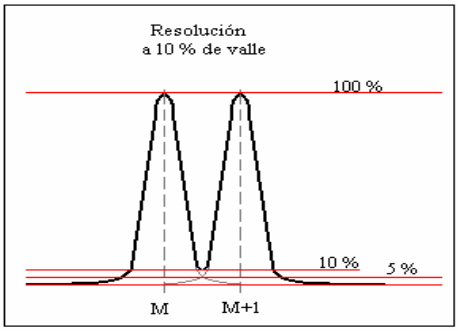



*Figura 5.3. Resolución a 10 % de valle.*

### 5.4.2 Método EPA1613 para el ánalisis de PCDDs/Fs

El análisis de PCDDs/Fs en las distintas muestras se llevó a cabo siguiendo el método 1613 de la EPA (United States Environmental Protection Agency). Básicamente, este método se divide en las etapas que se observan en la Figura 5.4.

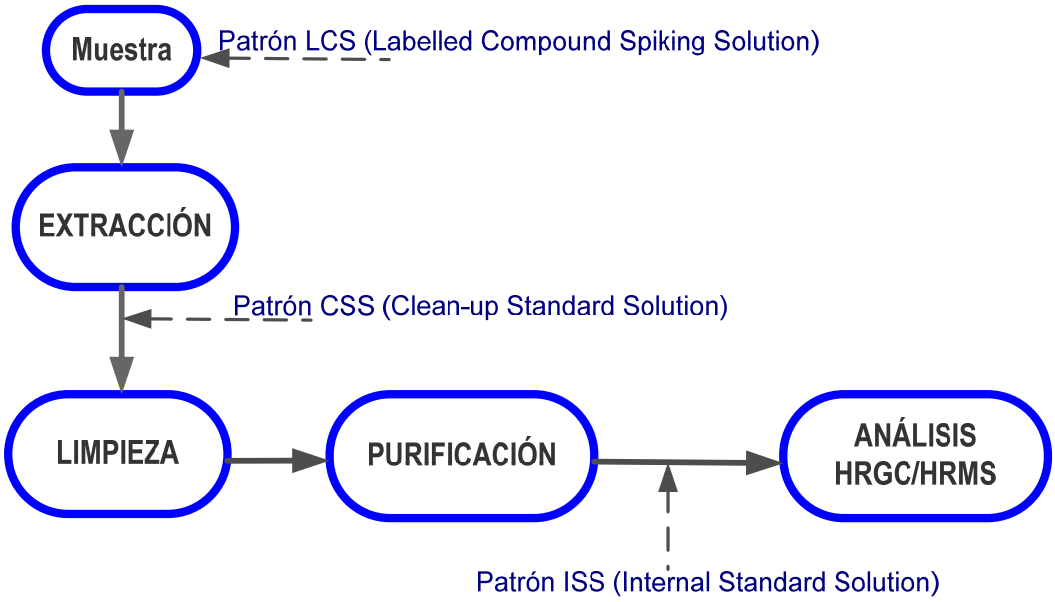



*Figura 5.4. Esquema del método EPA 1613 para el análisis de PCDDs/Fs.*

En primer lugar, se añade a la muestra una cantidad conocida de PCDDs/Fs marcados isotópicamente (con $^{13}C$) y a este patrón se le denomina LCS (del inglés "Labelled Compound Spiking Solution"). El objetivo de este proceso de "spike" es doble; por una parte, permite la cuantificación mediante el método de dilución isotópica de los PCDDs/Fs nativos contenidos en la muestra, y por otra parte, permite controlar las inevitables pérdidas que se pueden producir durante las múltiples etapas del proceso analítico, con ayuda del patrón ISS (del inglés "Internal Standard Solution") que se introducirá antes del análisis mediante HRGC-HRMS.

El objetivo de la etapa de extracción es la liberación de los PCDDs/Fs contenidos en la muestra y su transferencia lo más completa posible a un disolvente orgánico. Una vez sometida la muestra al proceso de extracción, se dispone de un extracto orgánico en el que se encuentran presentes simultáneamente los PCDDs/Fs junto con un buen número de otras sustancias co-extraídas.

Previamente al paso siguiente de limpieza, se añade una cantidad conocida del patrón CSS (del inglés: "Clean-up Standard Solution"), que permitirá conocer la pérdidas producidas durante las etapas de limpieza y purificación. Mediante el proceso de limpieza se pretende eliminar y separar de los PCDDs/Fs el máximo número posible de elementos co-extraidos que no son de interés y que además se encuentran en concentraciones mucho más elevadas que los PCDDs/Fs. El proceso de limpieza puede consistir en un tratamiento ácido-base o en el empleo de columnas de cromatografía de permeación en gel (GPC)

La etapa de purificación permite una eliminación aún mayor de las interferencias, con las consiguientes ventajas de: mejora de la relación señal/ruido y obtención de un límite de detección más bajo, mayor duración de la columna cromatográfica y menor necesidad de limpieza de la fuente de iones del espectrómetro. Para la purificación de los extractos se empleó el equipo de limpieza automático PowerPrep™, cuyo fundamento se explica en el apartado 4.6, y se utilizaron sucesivamente una columna de sílice multicapa ácida – básica, una de alúmina y una de carbón. La columna de sílice permite retener los PAHs, los fenoles, los ácidos y los ésteres así como los aceites y lípidos, pero no permite eliminar los PCBs que eluyen con los PCDDs/Fs. La columna de alúmina básica permite separar la fracción de los PCDDs/Fs de la de los PCBs, policloronaftalenos (PCNs), éteres bifenilos policlorados (PCDPEs) y retiene también los lípidos y los fenoles. La columna de carbón retiene todos los compuestos polinucleares planos: PCDDs/Fs, PCBs no orto, PCN, PAHs. Los PCDDs/Fs fijados en cabeza de columna se eluyen con tolueno en sentido inverso.

Antes de someter al extracto purificado a la determinación final por HRGC-HRMS, se concentra hasta un volumen muy pequeño y justo antes de inyectar una porción de este extracto en el sistema HRGC-HRMS se añade una cantidad conocida de patrón de recuperación ISS (del inglés "Internal Standard Solution").

Todos los patrones empleados en el análisis de PCDDs/Fs fueron suministrados por Wellington Laboratorios (http://www.well-labs.com). En la Tabla 5.9 aparecen la composición y concentración de los distintos patrones utilizados en el método de análisis de PCDDs/Fs.

*Tabla 5.9. Patrones utilizados en el análisis de PCDDs/Fs según el método de la EPA 1613.*

| | Labelled Compound Spiking Solution *LCS* (ng/mL) | Clean-up Standard Solution *CSS* (ng/mLl) | Internal Standard Solution *ISS* (ng/mL) |
|---|---|---|---|
| $^{13}$C-2378-TCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-12378-PeCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-23478-PeCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-123478-HxCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-123678-HxCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-234678-HxCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-123789-HxCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-1234678-HpCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-1234789-HpCDF | 100 | - | - |
| $^{13}$C-2378-TCDD | 100 | - | - |
| $^{13}$C-12378-PeCDD | 100 | - | - |
| $^{13}$C-123478-HxCDD | 100 | - | - |
| $^{13}$C-123678-HxCDD | 100 | - | - |
| $^{13}$C-1234678-HpCDD | 100 | - | - |
| $^{13}$C-OCDD | 200 | - | - |
| $^{37}$Cl-2378-TCDD | - | 40 | - |
| $^{13}$C-1234-TCDD | - | - | 200 |
| $^{13}$C-123789-HxCDD | - | - | 200 |

La detección en el HRGC-HRMS se realiza en modo SIR, para que de todos los iones originados en la cámara de ionización sólo se registren los que posean las masas que interesan. La columna DB-5 MS utilizada en el cromatógrafo separa los diferentes congéneres según su grado de cloración, es decir, primero eluyen los PCDDs/Fs tetraclorados, después los pentaclorados, etc. y así hasta los octaclorados. Esto permite la creación de 5 “ventanas cromatográficas”, lo cual aumenta considerablemente la

sensibilidad del equipo, ya que el espectrómetro de masas sólo examina durante un periodo de tiempo las masas de los iones que eluyen en esa ventana.

Las masas que se monitorizan son tanto las correspondientes al ión M1 como al M2 de cada uno de los isómeros, para así aumentar la sensibilidad de la detección del isómero. Además, la relación de intensidades (relación isotópica) entre las señales de ambos iones depende del número de cloros y se debe a la presencia de $^{35}Cl$ y $^{37}Cl$ con una proporción constante en la naturaleza. En la Tabla 5.10 se muestran las masas que se deben monitorizar y la relación isotópica para el análisis de PCDDs/Fs.

*Tabla 5.10. Relación de masas exactas de PCDDs/Fs analizadas en el HRGC-HRMS.*

| Ventana cromatográfica | Compuesto | Masa M1 | Masa M2 | Relación isotópica (M1/M2) | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Congéneres tetraclorados | TCDF | 303.9016 | 305.8987 | M/(M+2) | 0.77 |
| | $^{13}$C-TCDF | 315.9419 | 317.9389 | M/(M+2) | 0.77 |
| | TCDD | 319.8965 | 321.8936 | M/(M+2) | 0.77 |
| | 13C-TCDD | 331.9368 | 333.9339 | M/(M+2) | 0.77 |
| 2 Congéneres pentaclorados | PeCDF | 339.8597 | 341.8567 | (M+2)/(M+4) | 1.55 |
| | $^{13}$C-PeCDF | 351.9000 | 353.8970 | (M+2)/(M+4) | 1.55 |
| | PeCDD | 355.8546 | 357.8516 | (M+2)/(M+4) | 1.55 |
| | $^{13}$C-PeCDD | 367.8949 | 369.8919 | (M+2)/(M+4) | 1.55 |
| 3 Congéneres hexaclorados | HxCDF | 373.8208 | 375.8178 | (M+2)/(M+4) | 1.24 |
| | $^{13}$C-HxCDF | 383.8639 | 385.8610 | M/(M+2) | 0.51 |
| | HxCDD | 389.8157 | 391.8127 | (M+2)/(M+4) | 1.24 |
| | $^{13}$C-HxCDD | 401.8559 | 403.8529 | (M+2)/(M+4) | 1.24 |
| 4 Congéneres heptaclorados | HpCDF | 407.7818 | 409.7789 | (M+2)/(M+4) | 1.05 |
| | $^{13}$C-HpCDF | 417.8253 | 419.8220 | M/(M+2) | 0.44 |
| | HpCDD | 423.7766 | 425.7737 | (M+2)/(M+4) | 1.05 |
| | $^{13}$C-HpCDD | 435.8169 | 437.8140 | (M+2)/(M+4) | 1.05 |
| 5 Congéneres octaclorados | OCDF | 441.7428 | 443.7398 | (M+2)/(M+4) | 0.89 |
| | OCDD | 457.7378 | 459.7348 | (M+2)/(M+4) | 0.89 |
| | $^{13}$C-OCDD | 469.7780 | 471.7750 | (M+2)/(M+4) | 0.89 |

Debido a que la sola presencia de picos cromatográficos en la detección por SIR no asegura que estas señales correspondan de forma inequívoca a los PCDDs/Fs, es necesario establecer una serie de criterios para confirmar su identificación:

- En primer lugar, para que una señal pueda considerarse como pico cromatográfico ha de cumplir una relación señal/ruido mayor que 3.
- El tiempo de retención del pico cromatográfico ha de encontrarse dentro del intervalo de la ventana cromatográfica correspondiente, y además se deben obtener respuestas simultáneas (no deben diferir más de 2 segundos) para cada una de las dos masas monitorizadas.
- La asignación de los picos cromatográficos correspondientes a los isómeros 2, 3, 7, 8 substituidos se realiza por comparación con los tiempos de retención de los correspondientes isómeros 2, 3, 7, 8 substituidos marcados con $^{13}C$ y añadidos en el proceso de análisis.
- Los picos cromatográficos correspondientes a dos iones del mismo compuesto han de verificar la relación isotópica correspondiente (Tabla 5.10) con una desviación máxima de un 15% del valor teórico.

Por otra parte, como criterio para evaluar la validez de los resultados analíticos el método de la EPA establece, para cada uno de los isómeros marcados con $^{13}C$, un rango de recuperaciones bastante amplio que van desde un valor mínimo de recuperación del 17% para el $^{13}C_{12}$-OCDD y un máximo de 197% para el $^{37}Cl_4$-2, 3, 7, 8-TCDD. En la Tabla 5.11 se muestran estos rangos de recuperaciones.

*Tabla 5.11 Recuperaciones de los distintos isómeros contempladas en el método de la EPA 1613.*

| Compuesto | Recuperaciones (%) | Compuesto | Recuperaciones (%) |
|---|---|---|---|
| $^{13}$C-2378-TCDF | 24-69 | $^{13}$C-2378-TCDD | 25-164 |
| $^{13}$C-12378-PeCDF | 24-185 | $^{13}$C-12378-PeCDD | 25-181 |
| $^{13}$C-23478-PeCDF | 21-178 | $^{13}$C-123478-HxCDD | 32-141 |
| $^{13}$C-123478-HxCDF | 26-152 | $^{13}$C-123678-HxCDD | 28-130 |
| $^{13}$C-123678-HxCDF | 26-123 | $^{13}$C-1234678-HpCDD | 23-140 |
| $^{13}$C-234678-HxCDF | 28-136 | $^{13}$C-OCDD | 17-157 |
| $^{13}$C-123789-HxCDF | 29-147 | $^{37}$Cl-2378-TCDD | 35-197 |
| $^{13}$C-1234678-HpCDF | 23-140 | | |
| $^{13}$C-1234789-HpCDF | 26-138 | | |

### 5.4.3 Método para el análisis de PCBs similares a dioxinas

Debido a que no existe ningún método específico para el análisis de los 12 PCBs similares a dioxinas, se adaptó el método de la EPA 1613 para llevar a cabo el análisis conjunto de PCDDs/Fs y los 12 PCBs similares a dioxinas.

Las etapas del proceso analítico son las mismas que las mostradas en el apartado 5.4.2 para dioxinas y furanos, con la diferencia de que se emplean patrones adicionales de PCBs según se muestra en la Figura 5.5.

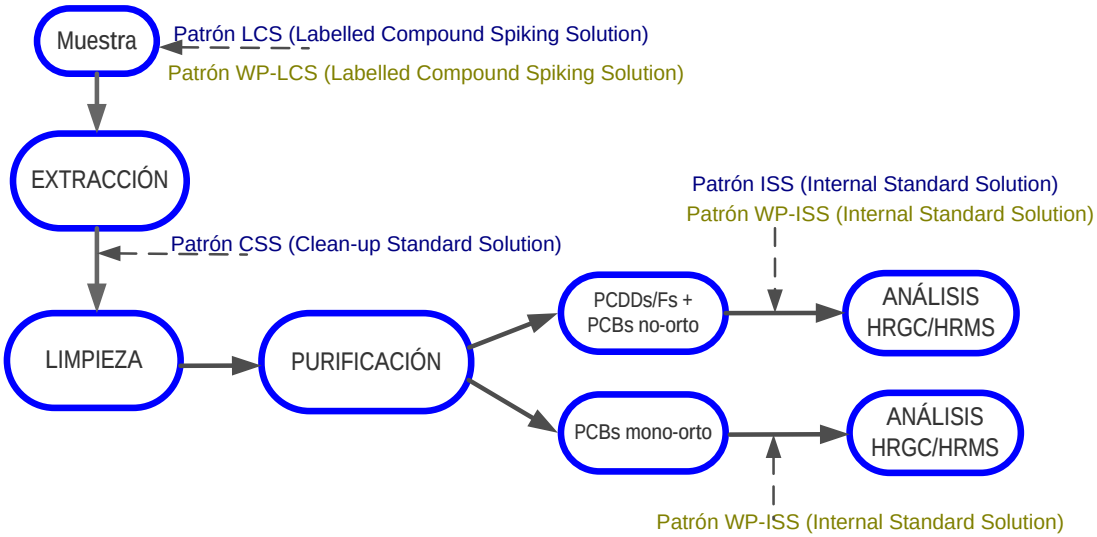



*Figura 5.5. Esquema del método para el análisis conjunto de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas.*

Previamente a la extracción, se añaden a las muestras cantidades conocidas del patrón de dioxinas y furanos LCS ("Labelled Compound Spiking Solution") y del patrón de PCBs denominado WP-LCS ("Labelled Compound Spiking Solution") que contiene los 12 PCBs marcados con el isótopo $^{13}C$. Estos patrones permiten la cuantificación de los distintos compuestos, y por otra parte, permiten controlar las pérdidas producidas a lo largo del proceso analítico.

Antes de someter el extracto a las etapas de limpieza y purificación se añade una cantidad conocida del patrón de dioxinas y furanos CSS ("Clean-up Standard Solution"). No se adiciona ningún patrón de PCBs en esta etapa, de modo que para los 12 PCBs similares a dioxinas sólo se podrá conocer la recuperación global de todo el proceso analítico, pero no la recuperación de las etapas de limpieza y purificación.

Es en la etapa de purificación donde residen las principales diferencias con respecto al método de análisis de PCDDs/Fs. En esta etapa, realizada en el equipo PowerPrep™, tiene lugar el fraccionamiento de los PCBs y las PCDDs/Fs, obteniéndose finalmente dos viales: uno que contiene los

PCBs mono-*orto* y otro que contiene los PCDDs/Fs junto con los PCBs no-*orto*. Previamente a su análisis mediante HRGC-HRMS, se añade una cantidad conocida del patrón de recuperación de dioxinas y furanos denominado ISS y del patrón de recuperación de PCBs denominado WP-ISS al vial que contiene los PCDDs/Fs y los PCBs no-*orto*, y se adiciona al vial que contiene los PCBs mono-*orto* una cantidad conocida del patrón de recuperación de los PCBs denominado WP-ISS. Todos los patrones empleados en el análisis de PCBs similares a dioxinas fueron suministrados por Wellington Laboratorios Inc. En la Tabla 5.12 aparece la composición y concentración de los distintos patrones utilizados.

*Tabla 5.12. Patrones utilizados en el análisis de PCBs similares a dioxinas.*

| Compuesto | Nomenclatura IUPAC | WP-LCS (ng/mL) | WP-ISS (ng/mL) |
|---|---|---|---|
| 3,4,4',5-Tetracloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 81L | 1000 | - |
| 3,3',4,4'-Tetracloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 77L | 1000 | - |
| 2,3,3',4,4'-Pentacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 105L | 1000 | - |
| 2,3,4,4',5-Pentacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 114L | 1000 | - |
| 2,3',4,4',5-Pentacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 118L | 1000 | - |
| 2',3,4,4',5-Pentacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 123L | 1000 | - |
| 3,3',4,4',5-Pentacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 126L | 1000 | - |
| 2,3,3',4,4',5-Hexacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 156L | 1000 | - |
| 2,3,3',4,4',5'-Hexacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 157L | 1000 | - |
| 2,3',4,4',5,5'-Hexacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 167L | 1000 | - |
| 3,3',4,4',5,5'-Hexacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 169L | 1000 | - |
| 2,3,3',4,4',5,5'-Heptacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 189L | 1000 | - |
| 2,3',4',5-Tetracloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 70L | - | 1000 |
| 2,3,3',5,5'-Pentacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 111L | - | 1000 |
| 2,2',3,4,4',5'-Hexacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 138L | - | 1000 |
| 2,2',3,3',4,4',5-Heptacloro[$^{13}C_{12}$]bifenilo | 170L | - | 1000 |

Para el análisis de los 12 PCBs similares a dioxinas se definieron 3 ventanas cromatográficas, pero a diferencia de lo que ocurre en las PCDDs/Fs la columna cromatográfica DB 5 no evita las superposiciones entre las ventanas. En la Tabla 5.13 se muestran las masas que se deben monitorizar y la relación isotópica para el análisis de PCBs similares a dioxinas.

*Tabla 5.13. Relación de masas exactas de PCBs similares a dioxinas, analizadas en el HRGC-HRMS.*

| Ventana cromatográfica | Compuesto | Masa M1 | Masa M2 | Relación isotópica (M1/M2) |
|---|---|---|---|---|
| 1 Congéneres Tetra y Pentaclorados | 70L, 81L, 77L<br>81, 77<br>111L | 301.9626<br>289.9224<br>337.9207 | 303.9597<br>291.9194<br>339.9178 | M/(M+2)<br>0.77<br>M/(M+2)<br>0.77<br>(M+2)/(M+4)<br>1.55 |
| 2 Congéneres Penta y Hexaclorados | 123L,118L,114L,105L,126L<br>123,118,114,105,126<br>138L | 337.9207<br>325.8804<br>371.8817 | 339.9178<br>327.8775<br>373.8788 | (M+2)/(M+4)<br>1.55<br>(M+2)/(M+4)<br>1.55<br>(M+2)/(M+4)<br>1.24 |
| 3 Congéneres Hexa y Heptaclorados | 167L,156L,157L,169L<br>167,156,157,169<br>170L,189L<br>189 | 371.8817<br>359.8415<br>405.8428<br>393.8025 | 373.8788<br>361.8385<br>407.8398<br>395.7995 | (M+2)/(M+4)<br>1.24<br>(M+2)/(M+4)<br>1.24<br>(M+2)/(M+4)<br>1.05<br>(M+2)/(M+4)<br>1.05 |

### 5.4.4 Tela de algodón

Se determinó el contenido de PCDDs/Fs tanto en la tela de algodón usada como en los productos de combustión de la misma, siguiéndose distintos procedimientos de limpieza del extracto

según se tratase de la tela directamente o de la resina XAD-2 utilizada en los experimentos de combustión. El análisis de los PCDDs/Fs se realizó siguiendo las directrices generales del método de la EPA 1613, aunque adaptándolo a las características particulares de las muestras.

La muestra de tela y de resina se extrajeron en Soxhlet durante 24 horas con 400 mL de tolueno para la tela y 100 mL para la resina. Previamente a la extracción, se añadieron a las muestras 20 μL del patrón LCS de dioxinas y furanos. Finalizada la extracción, se llevó a cabo un cambio de disolvente a hexano, con el objeto de poder realizar las siguientes etapas de limpieza del extracto. Dada la distinta naturaleza y composición de las muestras de tela y de resina, para el extracto de la tela de algodón fue necesario realizar una limpieza ácido-base previamente a su purificación en el equipo PowerPrep™, con el objeto de eliminar los lípidos ya que al evaporar el tolueno para el cambio de disolvente se obtuvo una especie de aceite, procedente bien del uso continuado de la tela o bien del tratamiento que recibe el algodón natural en fábrica hasta convertirse en tejido. Antes de la limpieza ácido-base se añadió al extracto 10 μL del patrón de clean-up CSS.

La limpieza ácido-base del extracto se llevó a cabo en un embudo de decantación con 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (98.5%), descartándose la fase ácida y repitiendo la operación, hasta obtener una fase orgánica incolora o hasta un máximo de 4 veces. A continuación se realizó una extracción-lavado un una disolución de cloruro sódico (5% en peso), descartándose la fase acuosa. Seguidamente se realizó, hasta obtener una fase orgánica incolora o hasta un máximo de 4 veces, una limpieza básica con 50 mL de disolución de hidróxido potásico (20% en peso).

Los extractos se filtraron con un filtro de jeringa de tamaño de poro 1 μm, y se llevaron hasta un volumen de 10 mL en hexano. En el caso de las muestras de resina, el patrón CSS se añadió en este paso.

La purificación de los extractos se llevó a cabo usando el sistema PowerPrep™ con columnas de sílice multi capa, de alúmina y de carbón activado. El programa de purificación utilizado, primeramente realiza con hexano un test de fuga de las columnas de sílice, alúmina y carbón. Seguidamente, el sistema

acondiciona las columnas de sílice con 105 mL de hexano, la de alúmina con 20 mL de hexano y la de carbón sucesivamente con: 20 mL de hexano, 40 mL de tolueno, 10 mL de 50% acetato de etilo/tolueno, 20 mL de 50% diclorometano/hexano y por último, en sentido inverso, hace pasar 30 mL de hexano. En este momento se hace pasar el extracto de la muestra por la columna de sílice. La columna de sílice se eluye con 90 mL de hexano de modo que se arrastrarán los PCDDs/Fs junto con otros compuestos apolares hacia la columna de alúmina. A continuación se cambia a 2% diclorometano/hexano y se pasan 60 mL de esta mezcla a través de la columna de alúmina, quedando retenidos en ella los compuestos de interés. Seguidamente se cambia a 50% diclorometano/hexano y se eluye la columna de alúmina haciendo pasar los compuestos de interés por la columna de carbón. Se cambia a 50% acetato de etilo/tolueno y se eluye la columna de carbón, enviando al eluato al bidón de residuos. Se cambia a hexano y se pasan 10 mL por la columna de carbón, rechazando de nuevo el eluato. Para finalizar, el sistema cambia a tolueno y se eluye de forma inversa la columna de carbón, recogiéndose los PCDDs/Fs en unos 75 mL de tolueno.

Todos los disolventes orgánicos utilizados (diclorometano, hexano, tolueno, acetato de etilo, nonano….) son de calidad para análisis de residuos y fueron suministrados por Merck, comprobándose su pureza mediante HRGC-HRMS.

Una vez purificado el extracto se procede a su concentración, mediante la evaporación del tolueno en el rotavapor, a continuación se añaden 10 μL de nonano (para evitar el arrastre de los compuestos a analizar) y se completa la concentración mediante una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen final de unos 30 μL. Previamente, a su análisis mediante HRGC-HRMS, se adicionan 10 μL del patrón de recuperación ISS. En todos los análisis, las recuperaciones obtenidas para cada uno de los isómeros están dentro los márgenes permitidos por el método de la EPA 1613.

### 5.4.5 Tela de poliéster

Para la tela usada de poliéster y la resina que contiene los productos obtenidos en la combustión de la misma se puso en marcha la metodología analítica necesaria para la determinación conjunta de PCDDs/Fs y de los 12 PCBs similares a dioxinas

Al igual que para el algodón, las muestras de tela de poliéster y de resina se extrajeron en Soxhlet durante 24 horas con unos 400 mL y 100 mL de tolueno, respectivamente. Previamente a la extracción, se añadieron a las muestras 20 μL del patrón de dioxinas y furanos LCS junto con 1 μL del patrón WP-LCS que contiene los 12 PCBs marcados con el isótopo $^{13}C$. Al igual que en el algodón, el extracto de la tela de poliéster fue sometida a una limpieza ácido-base previa a su purificación en el PowerPrep™.

Es en el programa de limpieza del PowerPrep™ donde se introducen los cambios necesarios para poder llevar a cabo el análisis conjunto de PCDDs/F y PCBs similares a dioxinas. Básicamente el programa de limpieza es el mismo que el utilizado para los PCDDs/Fs, utilizándose la misma combinación de columnas y los mismos disolventes. La diferencias aparecen a partir de que se eluye la columna de sílice con hexano, ya que seguidamente se eluye la columna de alúmina con 60 mL 2% diclorometano/hexano, recogiéndose este eluato que contiene PCBs mono-*orto*. A continuación se vuelve a eluir con 120 mL de 50% diclorometano/hexano la columna de alúmina y se hace pasar el eluato por la columna de carbón, recogiendo esta fracción de PCBs mono-*orto* y juntándola con la recogida en el paso anterior. Los pasos posteriores coinciden con los del programa de limpieza de PCDDs/Fs, recogiéndose finalmente los PCDDs/Fs junto con los PCBs no-*orto* en unos 75 mL de tolueno.

La fracción en la que se recogen los PCBs mono-*orto* se somete a una limpieza adicional con una columna de Florisil. Este paso se realiza manualmente y previamente, el extracto con los PCBs debe someterse a un cambio de disolvente a hexano y concentrarse hasta aproximadamente 1 mL. La columna se acondiciona con unos 100 mL de hexano, a continuación se añade el extracto a purificar y se eluyen los PCBs mono-*orto* con unos 165 mL de hexano. Una vez purificado el extracto se procede a su concentración, mediante la evaporación del hexano en el rotavapor, a continuación se añaden 10 μL de nonano y se completa la concentración mediante una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen final de unos 30 μL.

En el análisis conjunto de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas, al final del proceso se obtienen dos viales: uno que contiene los PCBs mono-*orto* y otro que contiene los PCDDs/Fs junto con los PCBs no-*orto*. Previamente a su análisis mediante HRGC-HRMS, se deben añadir 10 μL de patrón ISS de dioxinas y furanos al vial que contiene los PCDDs/Fs y los PCBs mono-*orto*, y 1 μL del patrón de recuperación de PCBs WP-ISS a cada uno de los dos viales obtenidos.

### 5.4.6 Cuantificación mediante el método de dilución isotópica

La cuantificación de los PCDDs/Fs y los PCBs similares a dioxinas se realiza mediante el método de dilución isotópica, para el cual se utilizan como patrones internos los mismos compuestos que se quieren cuantificar marcados con los isótopos con $^{13}C$. Este método de cuantificación se basa en la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la señal que dan estos compuestos y en la utilización de un factor de respuesta relativa ($RRF_n$).

El factor de respuesta relativa ($RRF_n$) es un parámetro que relaciona la señal que da un determinado compuesto nativo con la respuesta del mismo compuesto marcado isotópicamente. Se define mediante la siguiente fórmula:

$$RRF_n = \frac{A_n / QA_n}{A_m(^{13}C) / QA_m(^{13}C)} \qquad [5.4]$$

donde $RRF_n$: factor de respuesta relativo del isómero (n)

$A_n$: suma de las áreas de los iones (M1+M2) del compuesto nativo.

$A_m$ ($^{13}C$): suma de las áreas de los iones (M1+M2) del compuesto marcado.

$QA_n$: cantidad de compuesto nativo introducido en el sistema.

$QA_m$($^{13}C$): cantidad de compuesto marcado introducido en el sistema.

Previamente al cálculo de las concentraciones de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas es necesario determinar los $RRF_n$ de cada uno de los compuestos. Para ello se utilizan distintas soluciones patrones de calibrado que contienen los compuestos nativos en distintas concentraciones crecientes y los

correspondientes compuestos marcados con $^{13}C$ a concentración constante. Sometiendo a cada una de las soluciones a un análisis en HRGC-HRMS se obtienen las relaciones de áreas y se pueden calcular los factores de respuesta, que se promedian para obtener el que se va usar en la cuantificación.

Empleando estos valores promedio de los $RRF_n$, determinados previamente, y el valor de las áreas de los distintos compuestos, se pueden ir cuantificando las muestras, las cuales tienen una cantidad de compuesto marcado conocida, normalmente expresada en picogramos ($10^{-12}$ g), mediante la siguiente expresión:

$$m_n\ (pg) = \left( \frac{A_n}{A_m(^{13}C)} \right)_{en\ la\ muestra} \times \frac{m_{m\ \ añadido\ en\ LCS}\ (pg)}{RRF_n} \qquad [5.5]$$

donde $m_n$ (pg): cantidad de compuesto presente en la muestra, expresada en picogramos.
$m_{m\ añadido\ en\ LCS}$ (pg): cantidad de compuesto marcado introducido en la muestra, expresada en picogramos.

Por otra parte, para el cálculo de la recuperación de los distintos compuestos marcados con $^{13}C$ de los patrones de recuperación (LCS y WP-LCS), es necesario calcular previamente un factor de respuesta ($RF_n$). Este factor relaciona la señal que da el compuesto marcado con $^{13}C$ con la respuesta del compuesto del patrón interno (ISS y WP-ISS) correspondiente.

$$RF_n = \left( \frac{A_m(^{13}C)}{A(^{13}C)_{ISS}} \right)_{en\ patrón} \qquad [5.6]$$

donde $A(^{13}C)_{ISS}$ es la suma de las áreas (M1 + M2) de los iones del compuesto de patrón interno correspondiente.

Para cada uno de los patrones de calibración se calculan los valores de los distintos $RF_n$, y para el cálculo de la recuperación se emplea un valor promedio. Mediante la siguiente expresión se obtiene el porcentaje de recuperación:

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{100}{RF_n} \times \left( \frac{A_n(^{13}C)}{A(^{13}C)_{ISS}} \right)_{en\ muestra} \qquad [5.7]$$

En las Tablas 5.14 y 5.15 aparecen la composición y concentración de los distintos patrones utilizados en el análisis de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas.

*Tabla 5.14. Patrones de calibrado utilizados en el análisis de PCDDs/Fs.*

| | CSL (ng/mL) | CS0.5 (ng/mL) | CS1 (ng/mL) | CS2 (ng/mL) | CS3 (ng/mL) | CS4 (ng/mL) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2378-TCDD | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 2 | 10 | 40 |
| 2378-TCDF | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 2 | 10 | 40 |
| 12378-PeCDD | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 12378-PeCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 23478-PeCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 123478-HxCDD | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 123678-HxCDD | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 123789-HxCDD | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 123478-HxCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 123678-HxCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 234678-HxCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 123789-HxCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 1234678-HpCDD | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 1234678-HpCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| 1234789-HpCDF | 0.5 | 1.25 | 2.5 | 10 | 50 | 200 |
| OCDD | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |
| OCDF | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 20 | 100 | 400 |

*Tabla 5.14 (cont.). Patrones de calibrado utilizados en el análisis de PCDDs/Fs.*

| | CSL (ng/mL) | CS0.5 (ng/mL) | CS1 (ng/mL) | CS2 (ng/mL) | CS3 (ng/mL) | CS4 (ng/mL) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13C-2378-TCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-12378-PeCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-12378-PeCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-23478-PeCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-123478-HxCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-123678-HxCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-123478-HxCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-123678-HxCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-234678-HxCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-123789-HxCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-1234678-HpCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-1234678-HpCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-1234789-HpCDF | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-OCDD | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 37Cl-2378-TCDD | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 2 | 10 | 40 |
| 13C-1234-TCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 13C-123789-HxCDD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Tabla 5.15. Patrones de calibrado utilizados en el análisis de PCBs similares a dioxinas.*

| *IUPAC* | WP-CS1 (ng/mL) | WP-CS2 (ng/mL) | WP-CS3 (ng/mL) | WP-CS4 (ng/mL) | WP-CS5 (ng/mL) | WP-CS6 (ng/mL) | WP-CS7 (ng/mL) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 81 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 77 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 105 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 114 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 118 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 123 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 126 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 156 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 157 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |

*Tabla 5.15 (cont.). Patrones de calibrado utilizados en el análisis de PCBs similares a dioxinas.*

| *IUPAC* | *WP-CS1 (ng/mL)* | *WP-CS2 (ng/mL)* | *WP-CS3 (ng/mL)* | *WP-CS4 (ng/mL)* | *WP-CS5 (ng/mL)* | *WP-CS6 (ng/mL)* | *WP-CS7 (ng/mL)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 167 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 169 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 189 | 0.1 | 0.5 | 2 | 10 | 40 | 200 | 800 |
| 81L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 77L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 105L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 114L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 118L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 123L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 126L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 156L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 157L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 167L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 169L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 189L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 70L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 111L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 138L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 170L | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

La identificación y cuantificación de las muestras se llevó a cabo de forma automática mediante el programa de software Quanlynx versión 4.0 instalado en el equipo de HRGC-HRMS. En el Apéndice se muestran ejemplos de los cromatogramas obtenidos para el análisis de PCDDs/Fs y los PCBs similares a dioxinas. El programa Quanlynx realiza la identificación e integración de los picos cromatográficos, calculando los factores de respuesta relativos (empleando el área del pico o la altura), la recuperación de los distintos isómeros marcados con $^{13}C$, el ruido, el límite de detección (LOD), la relación señal/ruido y la relación isotópica, entre otros parámetros. Independientemente de que el programa de software realizara estos cálculos, se creó una hoja de cálculo con el objeto de comprobar que se obtenían los mismos resultados.

El límite de detección (LOD) se calcula multiplicando el ruido por un factor igual a 3. A su vez, el ruido se obtiene multiplicando por 3 la desviación estándar del ruido en el cromatograma. Pero el ruido, es un valor de altura, mientras que el LOD tiene unidades de cantidad, y para solucionar esto el programa de software calcula un factor de respuesta relativo promedio para cada isómero nativo ($RRF_n^*$) según la siguiente expresión:

$$RRF_n^* = \frac{H_n / QA_n}{H_m(^{13}C) / QA_m(^{13}C)} \qquad [5.8]$$

donde $H_n$: suma de las alturas (H1+H2) de los picos cromatográficos correspondientes a los iones (M1 y M2) del compuesto nativo.

$H_m$ ($^{13}C$): suma de las alturas (H1+H2) de los picos cromatográficos correspondientes a los iones (M1 y M2) del compuesto marcado.

$QA_n$: cantidad de isómero nativo introducido en el sistema.

$QA_m(^{13}C)$: cantidad de compuesto marcado introducido en el sistema.

Por tanto, el valor del límite de detección ($LOD_n$) para cada uno de los isómeros, se obtiene empleando la siguiente expresión:

$$LOD_n\ (pg) = \frac{Altura\ del\ Ruido \times m_{m\ añadido\ en\ LCS}\ (pg)}{RRF_n^* \times H_m(^{13}C)} \qquad [5.9]$$

### 5.4.7 Control de calidad

Para los análisis de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas se ha seguido un protocolo de control de calidad, basado en la metodología que aparece en el método 1613 de la EPA. De este protocolo se pueden destacar los siguientes puntos:

1. El estado de la columna cromatográfica se comprueba periódicamente mediante la inyección del patrón 5TDWD (Wellington Laboratories Inc.). Este patrón además de utilizarse para definir las distintas ventanas cromatográficas para las PCDDs/Fs, se utiliza para el estudio de la resolución de la 2,3,7,8-TCDD. En la Figura 5.6 se muestra el criterio de separación cromatográfica aceptable para la 2,3,7,8-TCDD en una columna DB-5.

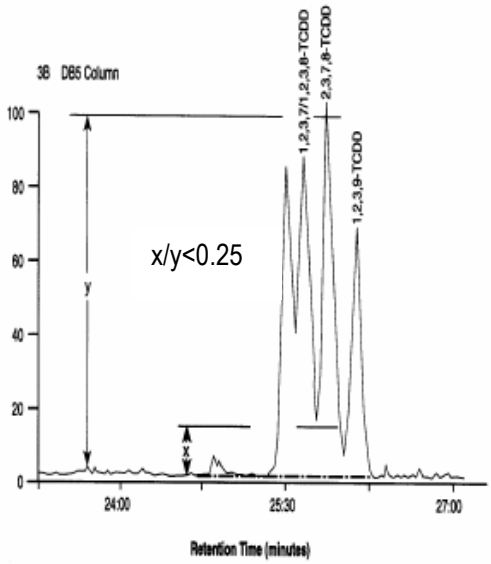



*Figura 5.6. Separación cromatográfica aceptable para la 2,3,7,8-TCDD en una columna DB-5 MS.*

2. Al principio y al final de cada tanda de análisis debe comprobarse que se mantiene en el HRGC-HRMS la resolución de 10000 al 10%, a lo largo de todo el rango de masas. El Perfluoroqueroseno (PFK) es el material de referencia que se utiliza para calibrar el espectrómetro, su intensidad debe mantenerse constante a lo largo de toda la adquisición.

3. La calibración utilizando los distintos patrones debe cumplir los siguientes requisitos:

- En el patrón CS1, los picos cromatográficos de las distintas PCDDs/Fs y los marcados correspondientes deben tener una relación Señal/Ruido ≥10.
- La relación isotópica (M1/M2) debe ser ±15% del valor teórico que aparece en las Tablas 5.10 y 5.13.

- Los factores de Respuesta Relativos (RRF) deben permanecer invariables a lo largo del rango de concentración para el que la respuesta del espectrómetro de masas es lineal. Los RRF se calculan a partir del análisis por triplicado de un mínimo de 5 soluciones patrón. La desviación estándar entre los 3 resultados obtenidos para una misma solución debe ser <10%, mientras que la desviación estándar entre los 5 valores obtenidos para las 5 concentraciones diferentes debe ser <20%.

4. Con cada grupo de muestras se inyecta el patrón CS1, utilizado como patrón de verificación del calibrado, comprobándose que la relación isotópica para cada PCDDs/Fs se encuentra dentro de los límites propuestos en el método de la EPA.

5. Se deben realizar los análisis de blancos de control, inicialmente y para cada grupo de muestras, con el objeto de comprobar que el material y los disolventes empleados para los distintos análisis no contiene PCDDs/Fs. El análisis de estos blancos se lleva a cabo del mismo modo que si se tratase de una muestra, con la diferencia de que no se emplea muestra.

6. Se deben analizar muestras de referencia, cuya composición es conocida. Se empleó un sedimento de lago (WMS-01, Wellington Laboratories Inc.) para el análisis conjunto de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas. En la Tabla 5.16 se muestran las concentraciones obtenidas para los distintos compuestos analizados y los valores certificados.

*Tabla 5.16. Material de referencia analizado.*

| Compuesto | Valor obtenido (pg/g) | Valor certificado (pg/g) | Límite superior certificado (pg/g) | Límite inferior certificado (pg/g) |
|---|---|---|---|---|
| 2,3,7,8-TCDD | 18.6 | 17.7 | 23.3 | 12.1 |
| Total-TCDD | 67.2 | 60.1 | 85.1 | 35.1 |
| 1,2,3,7,8-PCDD | 12.28 | 7.96 | 10.76 | 5.16 |
| Total-PCDD | 95.1 | 69.5 | 92.5 | 46.5 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 8.17 | 8.66 | 11.36 | 5.96 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 22.7 | 20.8 | 25.6 | 16 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 19.1 | 17.3 | 25.3 | 9.3 |
| Total-HxCDD | 278 | 238 | 324 | 152 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 309 | 293 | 356 | 230 |
| Total-HpCDD | 481 | 608 | 760 | 456 |
| OCDD | 2118 | 1899 | 2355 | 1443 |
| 2,3,7,8-TCDF | 57.6 | 52.5 | 68.5 | 36.5 |
| Total-TCDF | 200 | 374 | 536 | 212 |
| 1,2,3,7,8-PCDF | 14.1 | 12.6 | 17.6 | 7.6 |
| 2,3,4,7,8-PCDF | 25.0 | 18.5 | 24.6 | 12.4 |
| Total-PCDF | 157 | 225 | 338 | 112 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 61.1 | 67.3 | 24.6 | 12.4 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 21.7 | 20.3 | 29 | 11.6 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 7.1 | 2.68*±4 | | |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 21.4 | 16 | 24 | 8 |
| Total-HxCDF | 277 | 262 | 357 | 167 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 312 | 299 | 372 | 226 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 17.5 | 15.1 | 19.7 | 10.5 |
| Total-HpCDF | 392 | 411 | 511 | 311 |
| OCDF | 592 | 509 | 666 | 352 |
| PCB-77 | 1262 | 1717 | 2237 | 1197 |
| PCB-81 | 39 | 75*±79 | | |
| PCB-105 | 4086 | 3998 | 4949 | 3047 |
| PCB-114 | 280 | 207 | 335 | 79 |
| PCB-118 | 7793 | 8115 | 9778 | 6452 |
| PCB-123 | 470 | 209 | 400 | 18 |
| PCB-126 | 51 | 84.9 | 119.9 | 49.9 |
| PCB-156 | 550 | 715 | 963 | 467 |
| PCB-157 | 189 | 186 | 267 | 105 |
| PCB-167 | 309 | 330 | 415 | 245 |
| PCB-169 | 5.16 | 7.97 | 13.27 | 2.67 |
| PCB-189 | 76 | 85.2 | 103 | 67.4 |

*Valor provisional facilitado por el proveedor.

7. Se ha participado en programas de intercalibrado entre laboratorios: 8th, 9th, 10th y 11th Internacional Intercalibration & Science Foundation, Sweden (2003, 2004, 2005, 2006). Obteniéndose resultados muy satisfactorios. En las Tablas 5.17 y 5.18 se muestran los resultados obtenidos para el análisis de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas, del ejercicio de intercalibrado del año 2006. Los valores obtenidos se pueden comparar con los valores medios, siendo el resultado satisfactorio.

*Tabla 5.17. Resultado del ejercicio de intercalibrado 2006.*

| Compuesto | Ceniza A | | Ceniza B | | Ceniza C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) |
| 2,3,7,8-TeCDD | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.006 | 0.018 | 0.017 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.022 | 0.019 | 0.028 | 0.027 | 0.036 | 0.036 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.025 | 0.025 | 0.030 | 0.028 | 0.027 | 0.028 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.067 | 0.077 | 0.047 | 0.044 | 0.047 | 0.056 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.048 | 0.052 | 0.039 | 0.037 | 0.037 | 0.036 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 1.572 | 1.515 | 0.562 | 0.443 | 0.367 | 0.406 |
| OCDD | 11.350 | 8.288 | 2.906 | 1.869 | 1.129 | 0.957 |
| 2,3,7,8-TeCDF | 0.016 | 0.014 | 0.073 | 0.079 | 0.117 | 0.125 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.038 | 0.034 | 0.161 | 0.140 | 0.139 | 0.128 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.072 | 0.047 | 0.315 | 0.207 | 0.154 | 0.128 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.103 | 0.092 | 0.334 | 0.316 | 0.119 | 0.115 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.133 | 0.118 | 0.385 | 0.341 | 0.128 | 0.119 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.067 | 0.051 | 0.222 | 0.123 | 0.043 | 0.029 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.368 | 0.264 | 0.766 | 0.552 | 0.135 | 0.117 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 1.316 | 1.129 | 2.240 | 1.840 | 0.408 | 0.387 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.305 | 0.271 | 0.690 | 0.562 | 0.049 | 0.053 |
| OCDF | 4.254 | 2.422 | 6.284 | 3.694 | 0.291 | 0.205 |
| TEQ (PCDDs/Fs) | 0.183 | 0.149 | 0.427 | 0.325 | 0.211 | 0.194 |

*Tabla 5.17 (cont.). Resultado del ejercicio de intercalibrado 2006.*

| Compuesto | Ceniza A | | Ceniza B | | Ceniza C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) |
| PCB-77 | 0.012 | 0.030 | 0.043 | 0.095 | 0.042 | 0.092 |
| PCB-126 | 0.021 | 0.029 | 0.076 | 0.089 | 0.048 | 0.067 |
| PCB -169 | 0.014 | 0.010 | 0.033 | 0.040 | 0.022 | 0.036 |
| PCB-81 | 0.008 | 0.007 | 0.026 | 0.032 | 0.026 | 0.053 |
| PCB-105 | 0.007 | 0.123 | 0.038 | 0.125 | 0.030 | 0.812 |
| PCB-114 | 0.004 | 0.012 | 0.026 | 0.027 | 0.010 | 0.066 |
| PCB-118 | 0.012 | 0.394 | 0.147 | 0.418 | 0.045 | 1.779 |
| PCB-123 | 0.003 | 0.011 | 0.034 | 0.021 | 0.005 | 0.518 |
| PCB-156 | 0.010 | 0.027 | 0.045 | 0.067 | 0.021 | 0.733 |
| PCB-157 | 0.007 | 0.015 | 0.040 | 0.041 | 0.013 | 0.150 |
| PCB -167 | 0.009 | 0.017 | 0.084 | 0.033 | 0.018 | 0.318 |
| PCB -189 | 0.015 | 0.013 | 0.090 | 0.055 | 0.055 | 2.793 |
| TEQ (PCDDs/Fs + PCBs) | 0.185 | 0.156 | 0.435 | 0.336 | 0.216 | 0.207 |

*Tabla 5.18. Resultado del ejercicio de intercalibrado 2006.*

| Compuesto | Patrón R | | Compuesto | Patrón R | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) | | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) |
| 2,3,7,8-TeCDD | 11.891 | 14.737 | PCB-77 | 34.329 | 40.922 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 25.432 | 28.458 | PCB-126 | 37.430 | 40.151 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 21.610 | 27.631 | PCB -169 | 31.762 | 39.439 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 23.548 | 28.854 | PCB-81 | 33.558 | 39.604 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 25.820 | 29.245 | PCB-105 | 33.629 | 40.488 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 50.629 | 63.980 | PCB-114 | 33.673 | 38.542 |
| OCDD | 64.582 | 110.829 | PCB-118 | 37.243 | 42.321 |

*Tabla 5.18 (cont.). Resultado del ejercicio de intercalibrado 2006.*

| Compuesto | Patrón R | | Compuesto | Patrón R | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) | | Valor obtenido (pg/g) | Valor medio (pg/g) |
| 2,3,7,8-TeCDF | 11.918 | 15.996 | PCB-123 | 31.368 | 39.968 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 25.886 | 31.318 | PCB-156 | 29.175 | 38.859 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 24.130 | 29.996 | PCB-157 | 27.377 | 38.019 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 24.451 | 32.065 | PCB -167 | 31.648 | 39.303 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 24.440 | 30.294 | PCB -189 | 31.257 | 37.464 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 26.174 | 29.113 | TEQ (PCDDs/Fs + PCBs) | 74.553 | 87.956 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 24.210 | 29.069 | | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 50.213 | 69.482 | | | |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 50.643 | 59.722 | | | |
| OCDF | 62.840 | 106.058 | | | |
| TEQ (PCDDs/Fs) | 70.427 | 83.733 | | | |

# 6. ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS Y LA COMBUSTIÓN

## 6.1 INTRODUCCIÓN

El análisis térmico es la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado. Cuando lo que se mide es la masa o el cambio de masa que experimenta la sustancia, se está llevando a cabo un estudio termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TG o TGA, si se mide la masa, y DTG o DTGA, si se determina su derivada con respecto al tiempo o a la temperatura) ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de sólidos, carbones, polímeros y otros materiales. En estos experimentos normalmente se emplean termobalanzas en las que se registra la variación del peso de la muestra con la temperatura y/o el tiempo, en una atmósfera controlada y de forma dinámica (a una velocidad de calefacción dada) o isoterma. 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.

El desarrollo de procesos de pirólisis-combustión requiere de una optimización de las condiciones de operación, con el objeto de asegurar tanto una adecuada composición de los gases de salida como una óptima recuperación energética, que permita que el proceso sea viable (Caballero y col., 1998). Un buen conocimiento de la cinética del proceso es fundamental para el diseño y escalado de estas plantas de tratamiento.

Las técnicas tradicionales de análisis térmico proporcionan información de las propiedades termo-físicas del material, pero no permiten el análisis e identificación de los compuestos producidos. Las técnicas que implican el análisis de los gases producidos en la pirólisis se denominan EGA ("evolved gas

analysis"). De estas técnicas, la termogravimetría acoplada a la espectrometría de masas (TG-MS), se ha utilizado con éxito, dada su elevada sensibilidad y habilidad para identificar directamente las especies gaseosas emitidas por el material, cuando éste se somete a un programa controlado de calentamiento. El uso de la TG-MS ha sido empleado por distintos autores, para el estudio de los productos de descomposición de distintos tipos de polímeros, validación de modelos cinéticos. Con este fin también se puede utilizar la técnica de TG-FTIR, que analiza el espectro infrarrojo por la transformada de Fourier de los volátiles desprendidos.

El estudio cinético de la descomposición térmica de un material se lleva a cabo proponiendo un pseudomecanismo de reacción o modelo cinético, en el que se plantea si la descomposición se produce en uno o en varios procesos; en serie o en paralelo. Una vez propuesto el modelo, se plantean las ecuaciones cinéticas correspondientes y se calculan los valores de los parámetros cinéticos que generan curvas de termogravimetría simuladas o teóricas lo más parecidas posible a las curvas experimentales.

Un ejemplo de modelo cinético compuesto por una única reacción de descomposición, podría plantearse del siguiente modo:

$$Sólido \longrightarrow vVolátiles + c\ residuo\ Carbonoso$$

donde el sólido inicial "*Sólido*" se descompone para dar un residuo sólido muchas veces carbonoso "*residuo Carbonoso*" y unos volátiles "*Volátiles*" (gases y vapores). El parámetro c representa el coeficiente de rendimiento del residuo (kg de C formado/kg de S reaccionado), y el rendimiento en volátiles es $\nu$ (kg de V formado/kg de S reaccionado), lógicamente $\nu$=1-c.

La ley cinética de descomposición del Sólido se puede expresar del modo siguiente:

$$\frac{dw_s}{dt} = -kw_s^n \qquad [6.1]$$

donde $w_s$ es la fracción másica no reaccionada a tiempo t, k es la constante cinética y n el orden de reacción. La constante cinética k se expresa mediante la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E / RT) \qquad [6.2]$$

donde E es la energía de activación aparente y $k_0$ el factor pre-exponencial. Una vez planteadas las ecuaciones anteriores se calculan los valores de los parámetros cinéticos: $k_0$, E y n, que mejor simulan o representan el comportamiento experimental observado.

Cuando el modelo cinético contiene varias reacciones se plantean las leyes cinéticas con sus correspondientes parámetros cinéticos, y se determinan los parámetros óptimos.

## 6.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA TELA DE ALGODÓN

### 6.2.1 Procedimiento experimental

Se han realizado nueve experimentos con unos 5 mg de tela de algodón. Los experimentos difieren en las velocidades de calefacción utilizadas (5, 10 y 20 ºC/min) y en la atmósfera de reacción (He, He:$O_2$ 9:1 (10% de oxígeno en volumen), He:$O_2$ 4:1 (20% de oxígeno en volumen)). En todos los experimentos se empleó un flujo total de gas de 60 mL/min y el rango de temperaturas estudiado fue desde 80 a 700 ºC.

La reproducibilidad de los experimentos se comprobó mediante la duplicación de algunos ensayos, observándose curvas muy similares. En todos los casos, cada curva obtenida es el resultado de la diferencia entre la curva inicial y la de un blanco obtenido en las mismas condiciones y en ausencia de muestra. De este modo, se eliminan los efectos del empuje debidos al aumento del caudal de gas en el horno al aumentar la temperatura. También se compararon las curvas obtenidas en atmósfera de helio y en atmósfera de nitrógeno, tanto en pirólisis como en combustión, observándose curvas similares en todos los casos. En la Figura 6.1 se muestra la comparación de las curvas obtenidas para la pirólisis, en nitrógeno y helio.

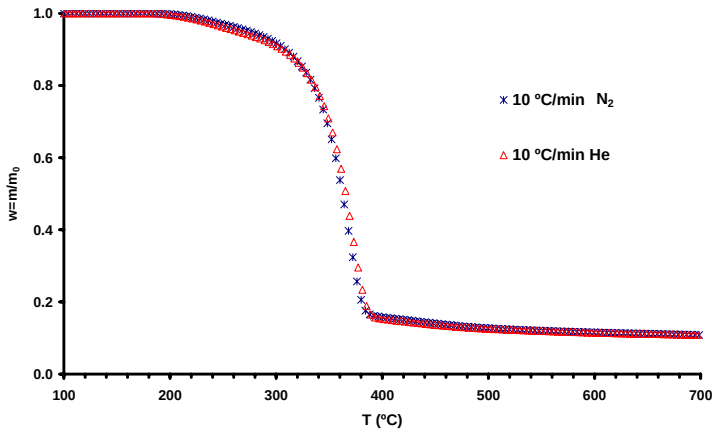



*Figura 6.1. Comparación de las curvas de TG obtenidas en pirólisis de algodón a 10 ºC/min usando nitrógeno o helio.*

### 6.2.2 Estudio termogravimétrico

Las Figuras 6.2 a 6.4 muestran en detalle las curvas experimentales y calculadas de pirólisis (en helio) y combustión (en helio:oxigeno, 20% y 10% $O_2$) a diferentes velocidades de calefacción, para la tela de algodón usada. En las gráficas, w se define como la fracción másica residual de sólido (incluyendo tanto al residuo formado como al sólido no reaccionado), es decir, la relación entre la masa total de sólido (m) a cualquier tiempo y la masa de sólido inicial ($m_0$):

$$w = \frac{m}{m_0}$$

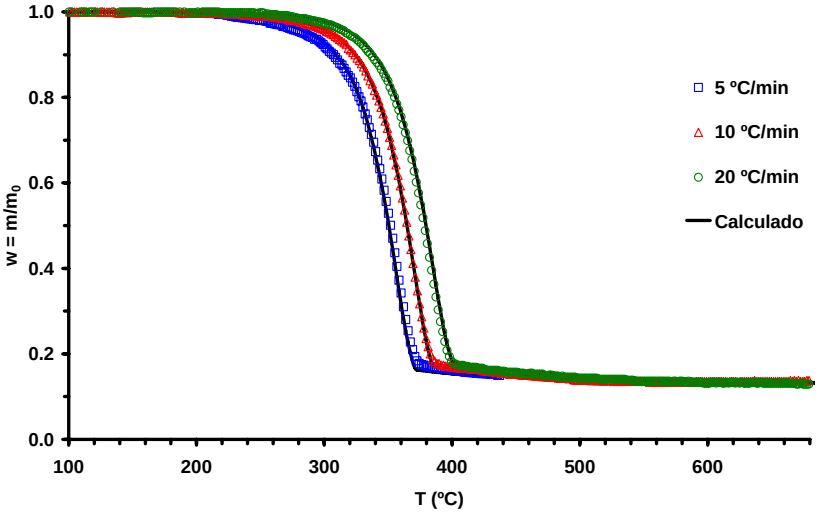



*Figura 6.2. TG del algodón en He a 5, 10 y 20 ºC/min.*

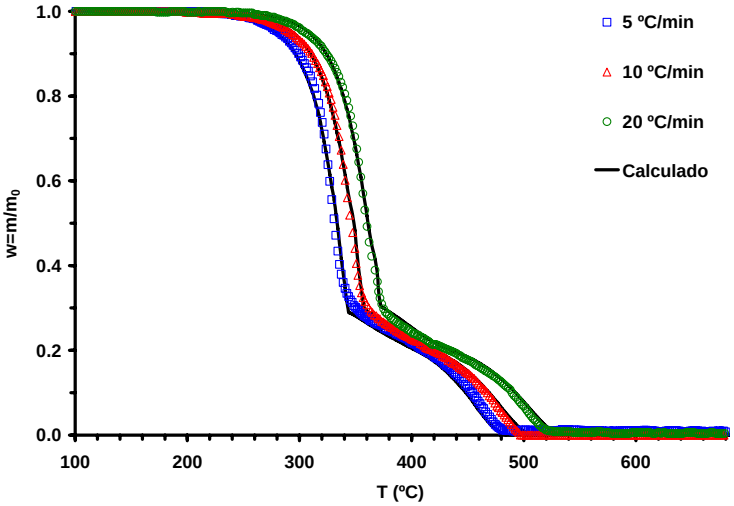



*Figura 6.3. TG del algodón en He:$O_2$ (20 % $O_2$) a 5, 10 y 20 ºC/min.*

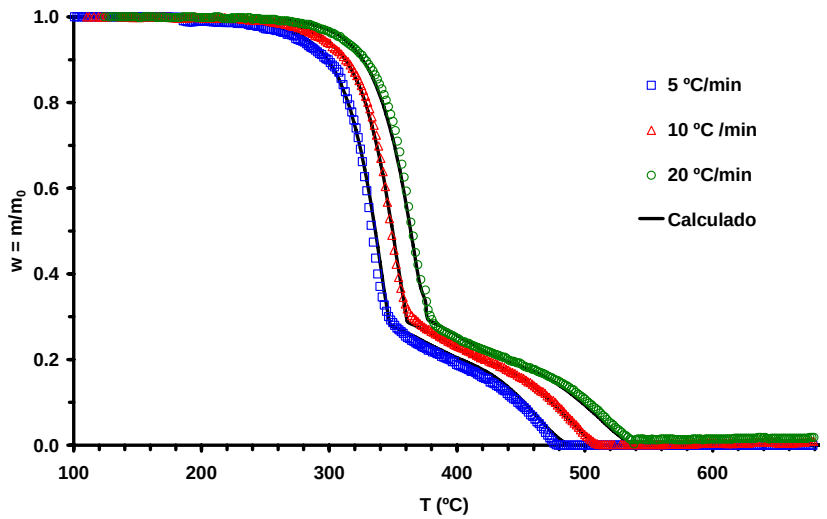



*Figura 6.4. TG del algodón en He:$O_2$ (10 % $O_2$) a 5, 10 y 20 ºC/min.*

En las gráficas anteriores se puede observar el efecto de la velocidad de calefacción en las curvas de TG. Se puede comprobar que según aumenta la velocidad de calefacción las curvas se desplazan hacia la derecha, es decir, que las pérdidas de peso se producen a temperaturas cada vez mayores. Este comportamiento ha sido descrito por distintos investigadores y se puede explicar utilizando distintos argumentos (Conesa, 2000). Algunos autores defienden que este comportamiento se debe a cambios en el mecanismo de la reacción producidos por el aumento de la velocidad de calefacción. Por otra parte, una mala transmisión de calor del horno a la muestra podría provocar diferencias cada vez mayores al aumentar la velocidad de calefacción, entre la temperatura nominal y la real de la muestra. También podría deberse a la diferente velocidad de disipación o absorción del calor de reacción a diferente velocidad de calefacción. Sin embargo, el desplazamiento observado puede ser simplemente explicado por la forma matemática de las leyes cinéticas, que pueden proporcionar un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores conforme aumenta la velocidad de reacción con las mismas constantes cinéticas.

Obviamente, un modelo cinético que representa un conjunto de experimentos debe ser capaz de explicar tales desplazamientos a varias velocidades de calefacción. Varios autores han mostrado que algunas curvas de TG pueden ser ajustadas a diferentes modelos cinéticos, proporcionando valores muy

diferentes de los parámetros cinéticos, dependiendo de los modelos usados. Por consiguiente, sólo los modelos capaces de explicar el desplazamiento de la curva de TG con la velocidad de calefacción, sin cambiar los parámetros cinéticos, pueden ser considerados como potencialmente correctos; no obstante, si las velocidades de calefacción con las que se trabaja son muy grandes, podrían estar incluyéndose efectos de transmisión de calor. En cualquier caso, los modelos cinéticos obtenidos deben ser considerados como modelos de correlación de datos, alejados de la pretensión de obtener modelos mecanísticos.

En las Figuras 6.5 a 6.7 se observa el efecto de la atmósfera de reacción a las distintas velocidades de calefacción.

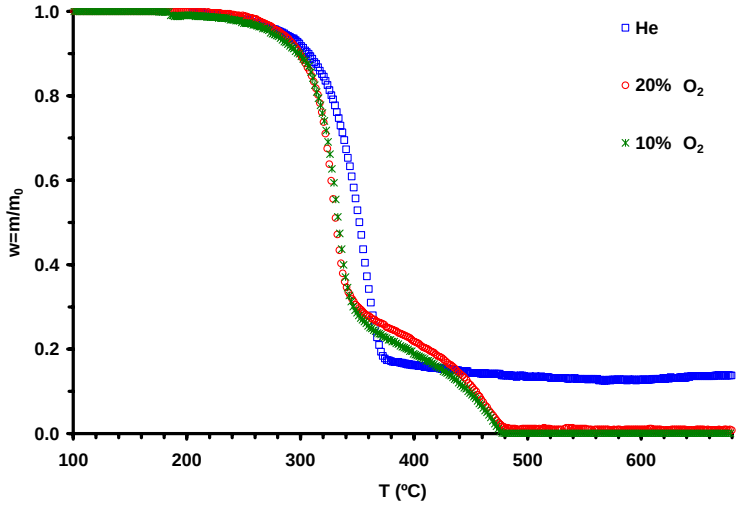



*Figura 6.5. TG del algodón a distintas atmósferas a 5 ºC/min.*

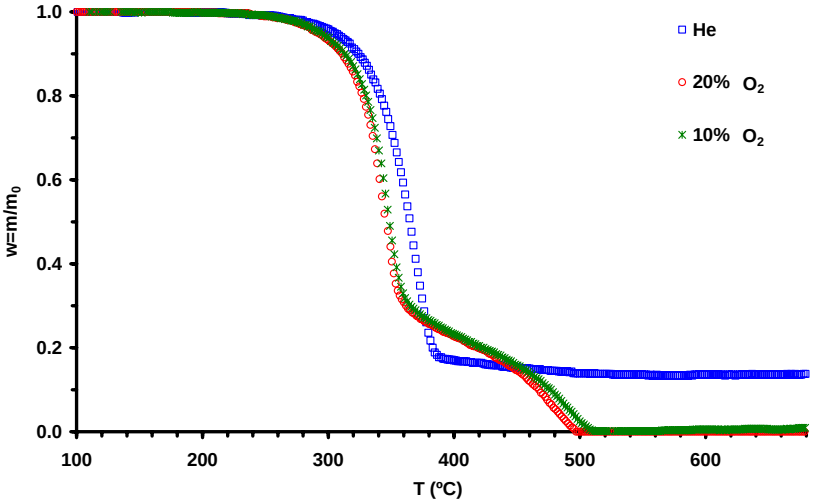



*Figura 6.6. TG del algodón a distintas atmósferas a 10 ºC/min.*

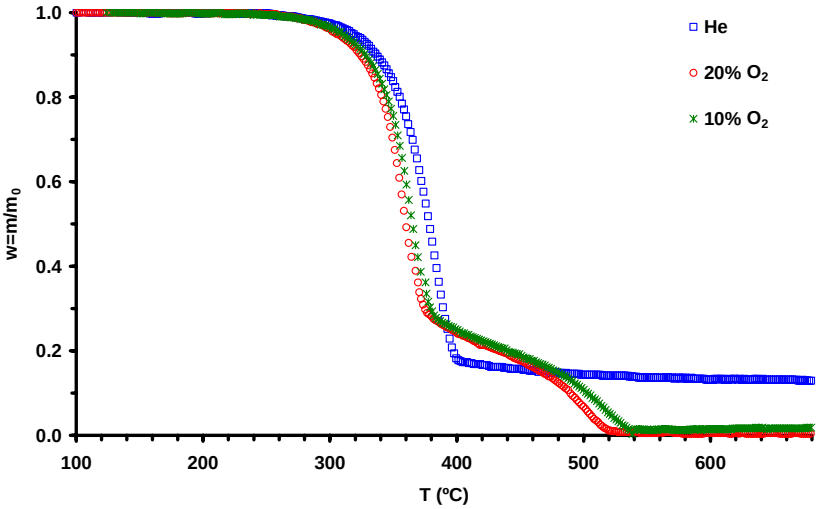



*Figura 6.7. TG del algodón a distintas atmósferas a 20 ºC/min.*

En las Figuras 6.5 a 6.7 se puede observar como para una misma velocidad de calefacción, la presencia de oxígeno acelera la descomposición térmica de la tela, produciéndose ésta a temperaturas cada vez menores. Además la presencia o ausencia de oxígeno produce distintas cantidades de residuo final.

En los experimentos de combustión prácticamente no se obtiene residuo final, mientras que en los de pirólisis se produce una descomposición de aproximadamente el 85 % de la muestra. Por otra parte, también se puede observar que existe una pequeña diferencia entre los experimentos realizados con una atmósfera del 10 % de oxígeno y los del 20 % de oxígeno.

### 6.2.3 Modelo cinético en ausencia de oxígeno

El algodón está compuesto principalmente por celulosa. La degradación pirolítica de la celulosa ha sido estudiada ampliamente, aunque sigue sin conocerse la naturaleza exacta de su degradación y descomposición. Chatterjee y Conrad (1966) estudiaron la cinética de la descomposición de la celulosa en el rango de temperaturas de 270 - 310 ºC con algodón absorbente, y propusieron para el proceso de pirólisis un modelo de dos reacciones en serie. Antal y Várhegyi (1995) hicieron una revisión bibliográfica de la pirólisis de celulosa, y llegaron a la conclusión de que la pirólisis de pequeñas cantidades de muestra de celulosa pura se caracterizaba por una reacción endotérmica, gobernada por una ley cinética de primer orden con una elevada energía de activación. Völker and Rieckmann (2002) investigaron la influencia del residuo final en el ajuste de los resultados y evaluaron la aplicabilidad de los modelos cinéticos establecidos.

Los tejidos de algodón son muy inflamables, por lo que el desarrollo de retardantes de llama adecuados tiene mucho interés. Por esta razón, varios autores han estudiado el mecanismo de pirólisis de algodón sin tratar y tratado con retardantes de llama. Por ejemplo, Faroq y col. (1994) llevaron a cabo el análisis termogravimétrico del mecanismo de pirólisis de telas de algodón sin tratar y telas tratadas con varios retardantes de llama, consideranto la fracción descompuesta entre el 0.1 y el 0.9. Además propusieron como más probable un mecanismo de descomposición de segundo orden. Wanna y Powell (1993) estudiaron la descomposición térmica de telas de algodón tratadas y sin tratar con determinadas sales en atmósferas inerte y oxidativa, usando TG-FTIR.

La mayoría de los trabajos publicados relacionados con la pirólisis de la celulosa y el algodón, cuando correlacionan los datos experimentales de la descomposición primaria consideran una única

fracción. En esta investigación, con objeto de mejorar la correlación de los datos, se ha extendido el rango de temperaturas de estudio hasta temperaturas más elevadas (en la bibliografía consultada los TGs se han realizado hasta unos 460 ºC), proponiéndose para la pirólisis de la tela de algodón un segundo proceso de descomposición a temperatura alta, para una fracción minoritaria.

El modelo cinético propuesto para la descomposición de la tela de algodón en una atmósfera inerte, se puede interpretar considerando este material formado por dos fracciones independientes, cada una de las cuales sigue una reacción independiente, según se muestra a continuación:

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$
$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuoCarbonoso_2$$

*Modelo cinético de pirólisis*

donde *Sólido₁* y *Sólido₂* se refieren a las diferentes fracciones del material sólido descompuesto (en este caso algodón), *Volátiles₁* y *Volátiles₂* son los gases y volátiles que le rodean y *residuo Carbonoso₁* y *residuo Carbonoso₂* se refieren al residuo sólido carbonoso formado en la descomposición. Las variables $s_1$ y $s_2$ representan la fracción másica de cada material presente en la tela de algodón.

Es muy útil introducir el concepto de grado de conversión de cada reacción, definido como el cociente entre la fracción másica de volátiles obtenidos en la reacción a cualquier tiempo y la máxima cantidad de volátiles obtenida mediante dicha reacción a tiempo infinito:

$$\alpha_i = 1 - \frac{S_j}{S_{j0}} = \frac{V_i}{V_{i\infty}} \qquad i = j = 1, 2$$

Se han usado dos subíndices diferentes ya que en el modelo de combustión propuesto posteriormente hay reacciones competitivas para el mismo sólido. En las ecuaciones anteriores $V_{i\infty}$ representa la máxima cantidad de volátiles obtenida mediante la reacción 'i' a tiempo infinito, $S_j$ se refiere a la fracción no descompuesta de material a cada tiempo, y $S_{j0}$ es la contribución inicial de la fracción 'j' al

peso total. Es necesario tener en cuenta que a tiempo cero el valor de $\alpha_i$ es cero, y que $V_{1\infty}$ es igual al coeficiente de rendimiento $\nu_1$ y que $V_{2\infty}$ es igual al coeficiente de rendimiento $\nu_2$.

Teniendo en cuenta el balance de masas de los productos y reactivos y el grado de conversión, las ecuaciones cinéticas asociadas a las reacciones independientes para los experimentos de pirólisis, se pueden expresar del siguiente modo:

$$-\frac{d\left(\frac{S_j}{S_{j0}}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{V_i}{V_{i\infty}}\right)}{dt} = k_i\left(\frac{S_j}{S_{j0}}\right)^{n_i} = k_i(1-\alpha_i)^{n_i} = \frac{d\alpha_i}{dt}; \qquad j,\ i = 1, 2$$

Es decir:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(1-\alpha_1)^{n_1} \qquad [6.3]$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2(1-\alpha_2)^{n_2} \qquad [6.4]$$

donde las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2 ($k_1$ y $k_2$) siguen la ley de Arrhenius:

$$k_1 = k_{10}\exp(-E_1/RT) \qquad [6.5]$$

$$k_2 = k_{20}\exp(-E_2/RT) \qquad [6.6]$$

La fracción de volátiles desprendida $V_{calc}$ y la fracción sólida total $w_{calc}$ (sólido no reaccionado + sólido carbonoso formado) se relacionan con las otras variables mediante las siguientes expresiones:

$$V_{total} = V_{1\infty}\alpha_1 + V_{2\infty}\alpha_2 = v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2 \qquad [6.7]$$

$$w_{calc} = 1 - V_{total} = 1 - (v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2) \qquad [6.8]$$

### 6.2.4 Modelo cinético en presencia de oxígeno

De manera similar a los modelos cinéticos encontrados en la literatura para explicar los procesos de pirólisis, distintos autores han propuesto diferentes modelos para explicar los mecanismos de descomposición en atmósferas oxidativas para distintos materiales. Obviamente si el modelo propuesto ajusta satisfactoriamente los datos generados bajo una amplia selección de condiciones, el modelo podrá ser considerado representativo del proceso analizado (Conesa, 2001).

En la bibliografía consultada se han encontrado muy pocos trabajos en los que se estudie la cinética de la combustión de la celulosa o el algodón. Dollimore y Hoath (2001) aplicaron el análisis térmico al estudio de la combustión de la celulosa entre la temperatura ambiente y 600 ºC, encontrando dos y a veces hasta tres picos exotérmicos. La combustión de celulosa, utilizando velocidades de calefacción elevadas, fue estudiada por Cullis y col. (1983), quienes obtuvieron valores de los parámetros cinéticos para los distintos compuestos analizados. No se han encontrado estudios cinéticos detallados que ajusten las curvas de pérdida de peso experimentales a diferentes velocidades de calefacción y en diferentes contenidos de oxígeno.

El modelo cinético propuesto para los experimentos de combustión puede interpretarse considerando, que la presencia de oxígeno introduce nuevos procesos para la descomposición de cada fracción y de este modo, este modelo explica el hecho observado en las Figuras 6.4 a 6.6, donde la primera pérdida de peso en los experimentos de combustión alcanza valores más bajos que en los experimentos de pirólisis.

Las Figuras 6.8 y 6.9 muestran las gráficas de TG y DTA para la pirólisis y combustión a una velocidad de calefacción de 5 ºC/min. Como puede observarse, en la Figura 6.8 aparece un pico ligeramente endotérmico para el proceso de pirólisis, y en el de combustión (Figura 6.9) aparecen dos picos claramente exotérmicos.

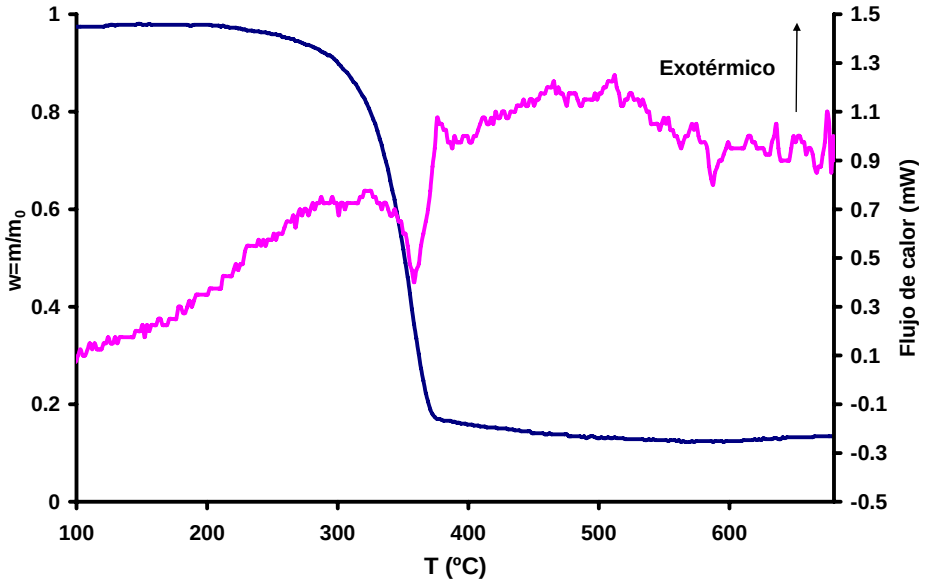



*Figura 6.8. Gráficos de TG y DTA experimentales para la pirólisis del algodón a 5 ºC/min.*

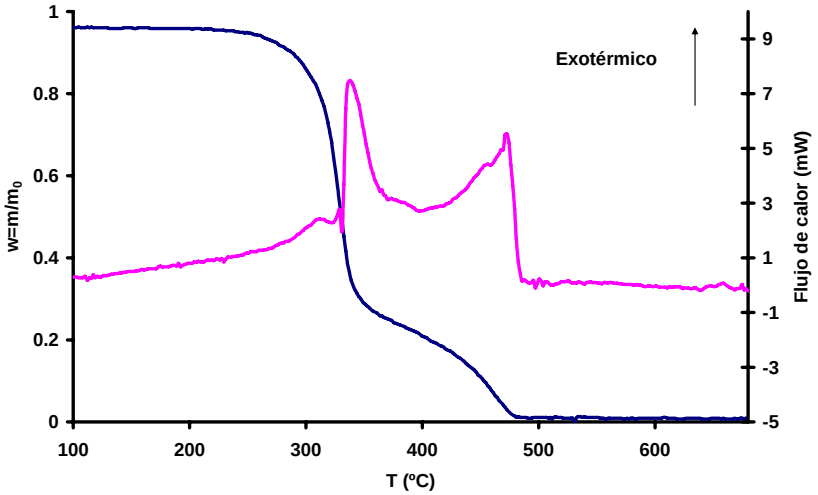



*Figura 6.9. Gráficos de TG y DTA experimentales para la combustión del algodón con 20 % de oxígeno a 5 ºC/min.*

Teniendo en cuenta el comportamiento comentado anteriormente, se ha considerado necesario que el oxígeno se incluya en la ley de descomposición. A continuación se representa el modelo de combustión considerado, junto al de pirólisis, para su comparación:

*Modelo cinético de combustión*

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$

$$s_1 Sólido_1 + O_2 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$$

$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$$

$$s_2 Sólido_2 + O_2 \xrightarrow{4} v_4 Volátiles_4 + c_4 residuo\ Carbonoso_4$$

$$c_i residuo\ Carbonoso_i + O_2 \xrightarrow{5} c_i Volátiles_{ci} \ ; \quad i = 1, 2, 3, 4$$

*Modelo cinético de pirólisis*

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$

$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$$

La reacciones 1 y 2 son las mismas que en pirólisis. La presencia de oxígeno introduce un nuevo proceso competitivo para la descomposición de cada fracción (reacciones 3 y 4). Además como en los experimentos de combustión aparece un nuevo proceso final, se han considerado las reacciones de combustión de los residuos carbonosos formados. Como simplificación del modelo, se ha supuesto que los distintos residuos $Carbonosos_i$ descomponen en presencia de oxígeno siguiendo la misma ley cinética y por ello estos procesos se han representado mediante un única reacción 5.

En el modelo de combustión propuesto $V_{ci}$ se refiere a la fracción másica de volátiles producidos a través de la reacción de combustión del residuo $Carbonoso_i$.

Los grados de conversión considerados para cada reacción:

$$\alpha_i = 1 - \frac{(C_j)_{reaccionado\ en\ cada\ reacción\ i}}{C_{j0}} = \frac{V_i}{V_{i\infty}} \quad ; i = 1, 2, 3, 4 \qquad [6.9]$$

donde j = 1 (para i=1,3) y j = 2 (para i = 2, 4).

$$\alpha_{ci} = \frac{(C_i)_{reaccionado}}{c_i} = \frac{V_{ci}}{V_{ci\infty}} \; ; i = 1, 2, 3, 4 \qquad [6.10]$$

donde $V_{i\infty}$ y $V_{ci\infty}$ representan las máximas cantidades de volátiles producidas en el caso de que toda la fracción sólida se descomponga únicamente para dar volátiles, sin la reacción competitiva. En este caso $V_{i\infty}$ sería igual al coeficiente de rendimiento $\nu_i$ y $V_{ci\infty}$ sería igual al coeficiente de rendimiento $s_i$.

Las reacciones 1 y 3 son competitivas con respecto al Sólido$_1$, por lo que es posible que ninguno de los dos valores del grado de conversión $\alpha_1$ y $\alpha_2$ puedan alcanzar el valor de 1 a tiempo infinito, aunque la suma de $\alpha_1$ y $\alpha_2$ lógicamente debe ser igual a 1 cuando el reactivo Sólido$_1$ se consuma. En este caso, el cociente entre el $S_1$ no reaccionado y el inicial $S_{10}$, considerando los grados de conversión $\alpha_1$ y $\alpha_3$, puede expresarse como:

$$\frac{S_1}{S_{10}} = 1 - \alpha_1 - \alpha_3 \qquad [6.11]$$

Por consiguiente, la ley cinética para la descomposición de la fracción Sólido$_1$ puede escribirse como se muestra a continuación:

$$-\frac{d\left(\frac{S_1}{S_{10}}\right)_{para\ la\ reacción\ 1}}{dt} = k_1\left(\frac{S_1}{S_{10}}\right) = k_1(1-\alpha_1-\alpha_3)^{n_1} = \frac{d\alpha_1}{dt} \qquad [6.12]$$

$$-\frac{d\left(\frac{S_1}{S_{10}}\right)_{para\ la\ reacción\ 3}}{dt} = k_3\left(\frac{S_1}{S_{10}}\right) = k_3(1-\alpha_1-\alpha_3)^{n_3} = \frac{d\alpha_3}{dt} \qquad [6.13]$$

De manera similar para las reacciones 2 y 4, se pueden obtener las siguientes expresiones:

$$-\frac{d\left(\frac{S_2}{S_{20}}\right)_{para\ la\ reacción\ 2}}{dt} = k_2\left(\frac{S_2}{S_{20}}\right) = k_2\left(1-\alpha_2-\alpha_4\right)^{n_2} = \frac{d\alpha_2}{dt} \qquad [6.14]$$

$$-\frac{d\left(\frac{S_2}{S_{20}}\right)_{para\ la\ reacción\ 4}}{dt} = k_4\left(\frac{S_2}{S_{20}}\right) = k_4\left(1-\alpha_2-\alpha_4\right)^{n_4} = \frac{d\alpha_4}{dt} \qquad [6.15]$$

Para la combustión del residuo Carbonoso$_1$ (formado en la primera reacción) de acuerdo con el siguiente esquema:

$$c_1 residuo\ Carbonoso_1 + O_2 \xrightarrow{5} c_1 Volátiles_{c1}$$

El grado de conversión $\alpha_{c1}$ es:

$$\alpha_{c1} = \frac{(C_1)_{reaccionado}}{c_1} = \frac{V_{c1}}{V_{c1\infty}} \qquad [6.16]$$

La ley cinética para la combustión del residuo Carbonoso$_1$ se escribe:

$$-\frac{d\left(\frac{C_1}{c_1}\right)_{reaccionado}}{dt} = k_5\left(\frac{C_1}{c_1}\right)^{n_5} \qquad [6.17]$$

De este modo, la constante cinética de esta segunda descomposición no depende de la fracción másica inicial y como consecuencia, la constante $k_5$ se utiliza para distintas fracciones másicas. Por otra parte, puede deducirse que:

$$\left(\frac{C_1}{c_1}\right)_{a\ cualquier\ tiempo} = \left(\frac{C_1}{c_1}\right)_{formado\ reacción\ 1} - \left(\frac{C_1}{c_1}\right)_{reaccionado} = \alpha_1 - \alpha_{c1}$$

Se puede escribir:

$$\frac{d\alpha_{c1}}{dt} = k_5 (\alpha_1 - \alpha_{c1})^{n_5} \qquad [6.18]$$

Hay que tener en cuenta que el modelo se ha simplificado al considerar la misma constante cinética y el mismo orden de reacción para la descomposición de los distintos residuos Carbonosos$_i$. Por consiguiente, para la descomposición de los distintos $C_i$ en presencia de oxígeno se aplica la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha_{ci}}{dt} = k_5 (\alpha_i - \alpha_{ci})^{n_5} \; ; \quad i = 1, 2, 3, 4 \qquad [6.19]$$

Para considerar el efecto de la presión parcial de oxígeno (la cual es igual a 0.10 y 0.20 atm para los experimentos He:$O_2$ 9:1 y 4:1, respectivamente) en las reacciones con oxígeno se ha considerado que el factor pre-exponencial está constituido por dos términos; un típico factor pre-exponencial $k'_{i0}$ y otro de presión parcial de oxígeno $P_{O2}$ elevado a un coeficiente de orden $b_i$:

$$k_{i0} = k'_{i0} (P_{O_2})^{b_i} \; ; \; i = 3, 4, 5 \qquad [6.20]$$

Además de las ecuaciones anteriores es necesario considerar las siguientes equivalencias:

$$v_1 = V_{1\infty}; \quad v_2 = V_{2\infty}; \quad v_3 = V_{3\infty}; \quad v_4 = V_{4\infty}$$

$$c_1 = V_{c1\infty}; \quad c_2 = V_{c2\infty}; \quad s_3 = V_{c3\infty}; \quad c_4 = V_{c4\infty}$$

Aplicando un balance de materia se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$v_1 + c_1 = v_3 + c_3 \text{; de donde } c_3 = v_1 + c_1 - v_3 \qquad [6.21]$$

$$v_2 + c_2 = v_4 + c_4 \text{; de donde } c_4 = v_2 + c_2 - v_4 \qquad [6.22]$$

La fracción de volátiles desprendida $V_{calc}$ y la fracción sólida total $w_{calc}$ se relacionan con las otras variables mediante las siguientes expresiones:

$$V_{total} = \alpha_1 V_{1\infty} + \alpha_2 V_{2\infty} + \alpha_3 V_{3\infty} + \alpha_4 V_{4\infty} + \alpha_{c1} V_{c1\infty} + \alpha_{c2} V_{c2\infty} + \alpha_{c3} V_{c3\infty} + \alpha_{c4} V_{c4\alpha} =$$
$$= \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_3 v_3 + \alpha_4 v_4 + \alpha_{c1} v_{c1} + \alpha_{c2} v_{c2} + \alpha_{c3} v_{c3} + \alpha_{c4} v_{c4}$$

[6.23]

$$w_{calc} = 1 - V_{total} = 1 - \left(\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_3 v_3 + \alpha_4 v_4 + \alpha_{c1} v_{c1} + \alpha_{c2} v_{c2\infty} + \alpha_{c3} v_{c3} + \alpha_{c4} v_{c4}\right)$$

[6.24]

### 6.2.5 Procedimiento de cálculo

Los datos experimentales de pirólisis y combustión han sido correlacionados conjuntamente, con el objeto de obtener un único conjunto de parámetros para la descomposición térmica de la tela de algodón, en diferentes atmósferas: pirólisis, pirólisis oxidativa y combustión. Se ha utilizado la función Solver de la hoja de cálculo de Excel, que permite cambiar los parámetros cinéticos buscando minimizar la función objetivo. Los parámetros cinéticos se optimizaron en orden de minimizar las diferencias entre las pérdidas de peso experimentales y las calculadas. La función objetivo (FO) a minimizar fue la suma de la diferencia al cuadrado entre la pérdida de peso experimental y la calculada:

$$FO = \sum_{m=1}^{3} \sum_{j=1}^{N} (w_{mj}^{\exp} - w_{mj}^{calc})^2$$ m: velocidades de calefacción, j: puntos [6.25]

La validez del modelo se comprobó calculando el siguiente coeficiente de variación (CV):

$$CV = \frac{\sqrt{FO/(N-P)}}{\overline{w_{\exp}}} \times 100$$ [6.26]

donde N y P son el número de datos y parámetros ajustados, respectivamente, y $\overline{w_{\exp}}$ es el valor medio de los pesos experimentales. De acuerdo con el procedimiento sugerido por Martín-Gullón y col. (2003), la gran interrelación existente entre el factor pre-exponencial, la energía de activación aparente y el orden de reacción puede disminuirse si la optimización se lleva a cabo usando una *constante cinética de comparación* $K_i^*$, en lugar de optimizar $k_{0i}$. Esta constante se calcula en una temperatura alrededor de la

temperatura de máxima velocidad de descomposición ($T_{max}$). Como $K_i^*$, $E_i$ y $n_i$ son optimizados, el factor pre-exponencial $k_{0i}$ se calcula usando la siguiente expresión:

$$K^*_i = k_i(0.64)^{n_i} = k_{0i}\exp(-E_i/(RT_{\max}))(0.64)^{n_i} \qquad [6.27]$$

Con el fin de simplificar el proceso de cálculo, primeramente se correlacionaron los tres experimentos de pirólisis. Para ello se optimizaron los siguientes parámetros cinéticos: $n_1$, $n_2$, $\nu_1$, $\nu_2$, $E_1$, $E_2$, $k_{10}$ y $k_{20}$. Se asignaron unos valores arbitrarios a estos parámetros, y se partió de valores iniciales de los factores de conversión $\alpha_1$ y $\alpha_2$ iguales a 0 para tiempo 0. Empleando el método de integración de Euler y mediante las ecuaciones 6.3 a 6.6 se calcularon los valores de $\alpha_1$ y $\alpha_2$ a lo largo del tiempo. Utilizando la ecuación 6.7, se obtuvo para cada tiempo una fracción másica de volátiles $V_{total}$ a partir de la cual se deduce mediante la ecuación 6.8 la fracción sólida total $w_{calc}$ (sólido no reaccionado + sólido formado).

Una vez optimizados los parámetros cinéticos para el modelo de pirólisis, se procedió a la correlación conjunta de los experimentos de pirólisis junto con los seis experimentos de combustión. En total se optimizaron 24 parámetros: cinco órdenes de reacción, cinco factores pre-exponenciales, cinco energías de activación y $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, $\nu_4$, $c_1$, $c_2$, y los valores de $b_3$, $b_4$, $b_5$.

Se asignaron a los parámetros: $n_1$, $n_2$, $\nu_1$, $\nu_2$, $E_1$, $E_2$, $k_{10}$ y $k_{20}$, como valores de partida los obtenidos en la correlación de los experimentos de pirólisis, y al resto de parámetros unos valores de partida arbitrarios. Partiendo de valores iniciales de los factores de conversión $\alpha_i$ y $\alpha_{ci}$ (para i= 1, 2, 3 y 4) iguales a 0 para tiempo 0, mediante las ecuaciones 6.12 a 6.19 se calcularon los valores de los factores de conversión a lo largo del tiempo. Mediante las ecuaciones 6.23 y 6.24 se obtuvo para cada tiempo una fracción másica de volátiles $V_{total}$ y la fracción sólida total $w_{calc}$. Los parámetros se optimizaron siguiendo la función objetivo mostrada en la ecuación 6.25.

### 6.2.6 Discusión de los resultados obtenidos

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de los parámetros optimizados. Es importante resaltar que todos los experimentos han sido correlacionados simultáneamente y sin variar los valores de las energías de activación y los órdenes de reacción, independientemente de la atmósfera de reacción.

*Tabla 6.1. Parámetros cinéticos obtenidos para la descomposición térmica de la tela de algodón ($k'_{10}$ y $k'_{20}$ en $s^{-1}$, $k'_{30}$, $k'_{40}$, y $k'_{50}$ $s^{-1}\cdot atm^{-bi}$, $E_i$ en kJ/mol).*

| PIRÓLISIS | | COMBUSTIÓN | |
|---|---|---|---|
| $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$ | | $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_1 Sólido_1 + O_2 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$<br>$s_2 Sólido_2 + O_2 \xrightarrow{4} v_4 Volátiles_4 + c_4 residuo\ Carbonoso_4$<br>$c_i residuo\ Carbonoso_i + O_2 \xrightarrow{5} c_i Volátiles_{ci}$ ; i= 1, 2, 3, 4 | |
| | | *Pirólisis* | |
| $k'_{10}$ | $9.92\cdot10^{10}$ | $k'_{10}$ | $9.92\cdot10^{10}$ |
| $E_1$ | 161.1 | $E_1$ | 161.1 |
| $n_1$ | 0.57 | $n_1$ | 0.57 |
| $\nu_1$ | 0.754 | $\nu_1$ | 0.754 |
| $c_1$ | 0.063 | $c_1$ | 0.063 |
| | | *Pirólisis* | |
| $k'_{20}$ | $1.51\cdot10^{3}$ | $k'_{20}$ | $1.51\cdot10^{3}$ |
| $E_2$ | 65.4 | $E_2$ | 65.4 |
| $n_2$ | 2.77 | $n_2$ | 2.77 |
| $\nu_2$ | 0.118 | $\nu_2$ | 0.118 |
| $c_2$ | 0.065 | $c_2$ | 0.065 |
| | | *Pirólisis oxidative (reacción 3)* | |
| | | $k'_{30}$ | $2.63\cdot10^{11}$ |
| | | $b_3$ | 0.39 |
| | | $E_3$ | 159.4 |
| | | $n_3$ | 0.29 |
| | | $\nu_3$ | 0.569 |
| | | $c_3$ | 0.248 |

*Tabla 6.1 (cont.). Parámetros cinéticos obtenidos para la descomposición térmica de la tela de algodón*

| PIRÓLISIS | COMBUSTIÓN | |
|---|---|---|
| $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$ | $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_1 Sólido_1 + O_2 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$<br>$s_2 Sólido_2 + O_2 \xrightarrow{4} v_4 Volátiles_4 + c_4 residuo\ Carbonoso_4$<br>$c_i residuo\ Carbonoso_i + O_2 \xrightarrow{5} c_i Volátiles_{ci}$ ; i= 1, 2, 3, 4 | |
| | *Pirólisis oxidative (reacción 4)* | |
| | $k'_{40}$ | $1.25 \cdot 10^{10}$ |
| | $b_4$ | 0.45 |
| | $E_4$ | 150.0 |
| | $n_4$ | 0.97 |
| | $\nu_4$ | 0.182 |
| | $c_4$ | 0 |
| | *Combustión del residuo carbonoso* | |
| | $k'_{50}$ | $4.07 \cdot 10^{6}$ |
| | $b_5$ | 0.31 |
| | $E_5$ | 126.7 |
| | $n_5$ | 0.57 |
| CV (%) = 2.63 | | |

Como puede verse en las Figuras de la 6.2 a 6.4, el modelo propuesto es capaz de explicar todos los datos experimentales obtenidos a todas las velocidades de calefacción estudiadas, tanto en presencia de oxígeno como en su ausencia.

Considerando los parámetros obtenidos para la pirólisis, se puede observar que la fracción 1 tiene un valor de $\nu_1$, que es igual a $V_{1\infty}$, de 0.75, lo que indica que esta fracción es la más importante aunque hay una pequeña, pero significativa segunda fracción, con un valor $\nu_2$ de 0.12. Esta segunda fracción también se obtiene en los datos de Völker y Rieckmann (2002) y Antal y col. (1998).

Con respecto a los parámetros cinéticos de la fracción mayoritaria de pirólisis, se obtienen una energía de activación de alrededor de 161 kJ/mol y un orden de reacción de 0.57, que son similares a los valores propuestos por Antal y col. (1980). El valor obtenido para $E_1$ también es muy similar a los valores calculados por Faroq y col. (1994) usando dos métodos diferentes: la técnica iso-conversional y el mecanismo más probable.

Con respecto a la fracción minoritaria de pirólisis, se han obtenido un valor bajo de energía de activación, de alrededor de 65 kJ/mol, y un orden de reacción igual a 2.77, como consecuencia de la suave descomposición de esta fracción a altas temperaturas, por lo que estos valores pueden ser considerados como parámetros de correlación sin significado físico.

La pirólisis oxidativa de la fracción principal tiene una energía de activación de (159 kJ/mol) similar a la de pirólisis (161 kJ/mol), y el orden de reacción (0.29) es algo más bajo que en pirólisis (0.57). Font y García (1995) propusieron que un orden de reacción menor que la unidad puede ser debido a un aumento de la superficie activa con la extensión de la reacción, así que es posible que en un proceso oxidativo, la superficie activa aumente más intensamente que en la pirólisis. El valor de $v_3$ (0.569), igual a $V_{3\infty}$, es menor que el valor correspondiente a la fracción principal en pirólisis ($V_{1\infty}$=0.755). Este hecho podría explicarse como consecuencia de la oxidación parcial de las cadenas de las moléculas orgánicas de cetona, aldehídos, ácidos carboxílicos, etc…que provocan una pérdida de peso menor que en el caso del oxígeno. Por lo tanto, estos parámetros pueden ser considerados aceptables y lógicos desde un punto de vista físico-químico.

Mediante la reacción 4 no se obtiene residuo sólido ($C_4$ = 0). En la combustión del residuo carbonoso, considerando la misma constante cinética para los residuos carbonosos formados ($C_1$, $C_2$ y $C_3$), la energía de activación aparente vale alrededor de 127 kJ/ mol. Haji-Sulaiman y Aroua (1997) propusieron valores de alrededor de 135 kJ/mol para la oxidación de cenizas de carbón de Malasia. Henrich y col. (1999) obtuvieron valores de la energía de activación aparente alrededor de 140 kJ/mol para la oxidación en oxígeno puro de hollín, grafito, carbones activados y cenizas de residuos urbanos y residuos electrónicos.

Los órdenes de reacción con respecto al oxigeno para la pirólisis oxidativa son 0.39 para la fracción principal y 0.45 para la minoritaria, indicando una dependencia con respecto al oxígeno. Para la combustión del residuo carbonoso el orden de reacción con respecto al oxígeno es 0.31, que es un valor bajo en comparación con el orden de reacción entre 0.7 y 1 considerado por Du y col. (1992) en la gasificación del carbón. Los datos experimentales mostrados en las Figuras 6.5 a 6.7 muestran una pequeña dependencia del oxigeno en los TGs. Por otra parte, es posible que la simplificación del modelo, considerando que las tres reacciones de combustión siguen la misma ley cinética, haga que se obtengan parámetros de correlación algo diferentes a los esperados.

La evolución de las diferentes fracciones a través del proceso de calefacción puede observarse en las Figuras 6.10 y 6.11, que muestran la fracción másica experimental y calculada de volátiles y los factores de conversión a 5 ºC/min en atmósfera He:$O_2$ 20% de $O_2$. Los parámetros cinéticos para la reacción 2 muestran que hay una reacción de segundo orden con una baja energía de activación, lo que podría explicar que la descomposición de la fracción $S_2$ ocurra a largo de un amplio rango de temperaturas, como puede verse por la gran separación entre las curvas de $\alpha_2$ y $\alpha_4$.

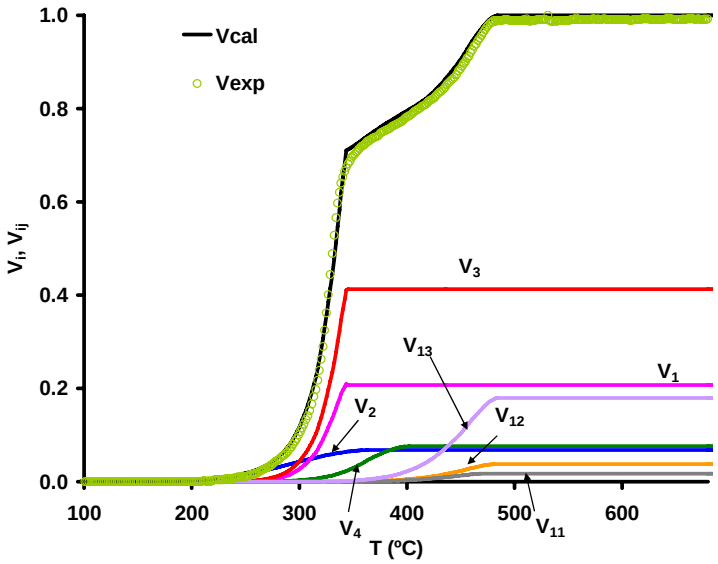



*Figura 6.10. Fracción másica experimental y calculada de los volátiles obtenidos en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.*

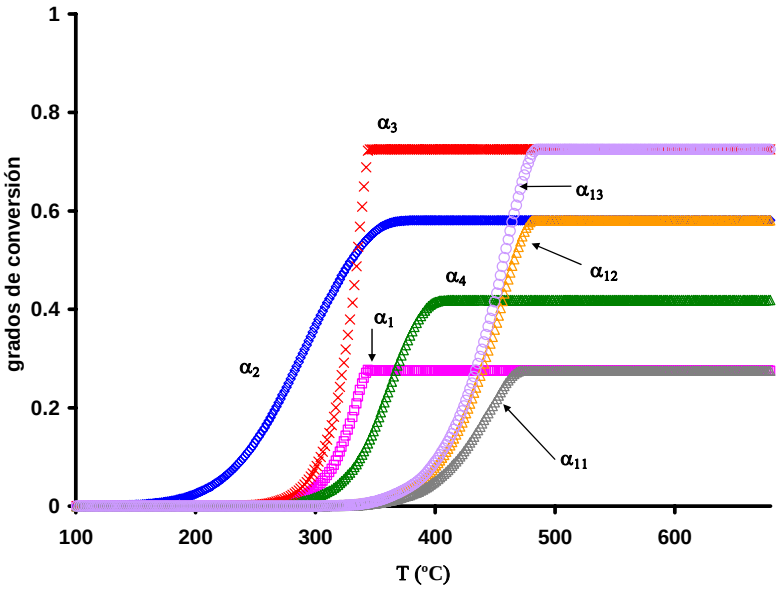



*Figura 6.11. Factores de conversión calculados en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.*

Está claro que un modelo de cinética de orden n puede ser correcto para cinéticas en fase gas homogénea, según la teoría de colisión y la teoría del estado de transición desarrollada para reacciones elementales y con un orden de reacción 1, 2 o 3. La pirólisis de polímeros es una reacción no homogénea y por consiguiente la justificación de un orden determinado no es clara. En la bibliografía se puede encontrar mecanismos para la pirólisis de diferentes polímeros con reacciones paralelas y en serie. Si se considera una única reacción elemental para la descomposición de un sólido, proponer una expresión cinética basada en una reacción elemental no es fácil porque la reacción tiene lugar en fase sólida. Font y García (1995) propusieron la aplicación de la teoría del estado de transición a la pirólisis de biomasa considerando la similitud entre la reacción pirolítica que tiene lugar en la superficie externa y las reacciones catalíticas superficiales de primer orden uni-molecular. De acuerdo con el modelo desarrollado, es posible obtener modelos de orden n como consecuencia del aumento o disminución de la superficie de los centros activos donde tiene lugar la descomposición, y con valores fraccionales del orden de reacción n.

### 6.2.7 Estudio TG-MS de la pirólisis y combustión de la tela de algodón

Con el objeto de poder conocer mejor el mecanismo de descomposición de la tela de algodón, e identificar algunas de las especies emitidas durante la calefacción controlada en atmósfera inerte (helio) y en combustión (helio:oxígeno; 4:1) de este material, se han llevado a cabo experimentos de TG-MS. Se realizó la pirólisis y combustión de unos 3 mg de tela de algodón, para conseguir concentraciones elevadas de los compuestos gaseosos y volátiles que se forman se empleó una velocidad de calefacción elevada (50 ºC/min), desde la temperatura ambiente hasta 1000 ºC.

Para mejorar la sensibilidad, el análisis mediante espectrometría de masas se llevó a cabo en modo (SIR), es decir, en lugar de hacer un barrido de todas las masas dentro de un rango de masas determinado, se monitorizaron unos determinados iones. Los iones monitorizados fueron los mismos que los obtenidos por Statheropoulos y Kyriakou (2000) y Price y col. (1997), en sus estudios mediante TG-MS de la influencia de distintos retardantes de llama en el mecanismo de pirólisis y combustión del algodón. En la Tabla 6.2 se muestran la relaciones m/z seleccionadas para la identificación de los compuestos esperados.

*Tabla 6.2. Compuestos analizados mediante TG-MS, en la pirólisis y combustión de las telas de algodón usadas.*

| Compuesto | m/z | Compuesto | m/z |
|---|---|---|---|
| Agua | 18 | Butano | 43, 28 |
| Metano | 15 | Buteno | 56, 41, 39 |
| Monóxido de carbono | 28 | Ácido acético | 43, 45, 28, 60 |
| Dióxido de carbono | 44 | Acetaldehído | 43, 44 |
| Etano | 28, 30 | Formaldehído | 30 |
| Eteno | 28, 27, 26 | Derivados de furano | 95, 96, 97, 98, 110 |
| Propano | 28, 44 | Derivados de pirano | 114, 126 |
| Propeno | 39, 41, 42 | Levoglucosano | 60, 73, 57, 43, 70, 144 |
| Ácido clorhídrico | 36, 35 | Levoglucosenona | 68, 53, 52, 96, 42 |

En las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14 se muestran la curva de TG y el análisis de la intensidad de los distintos iones detectados, para la pirólisis de la tela de algodón usada. Se han empleado distintas gráficas variando la escala del eje de la Intensidad, con el objeto de poder observar mejor la formación de todos los iones detectados.

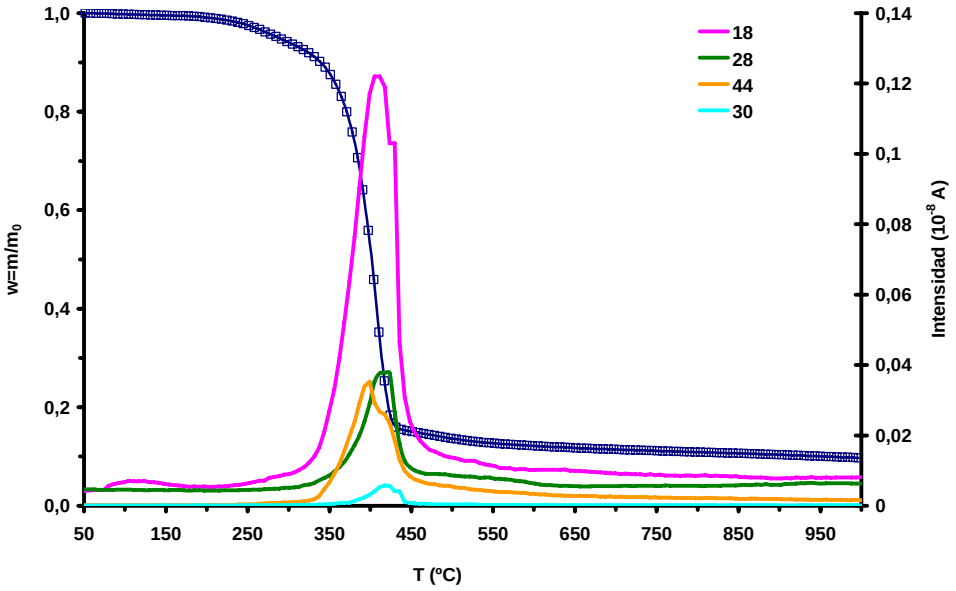



*Figura 6.12. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la pirólisis de la tela de algodón usada.*

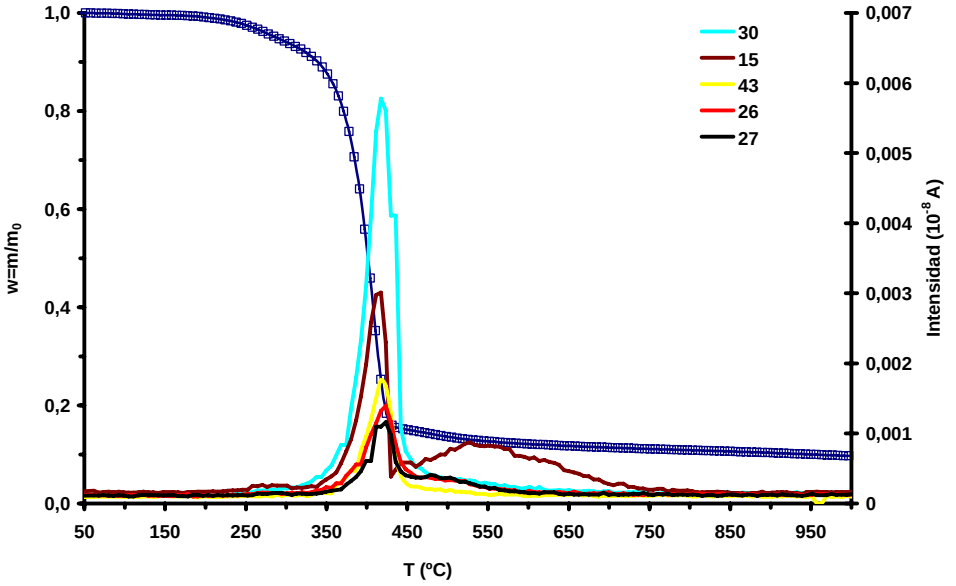



*Figura 6.13. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la pirólisis de la tela de algodón usada.*

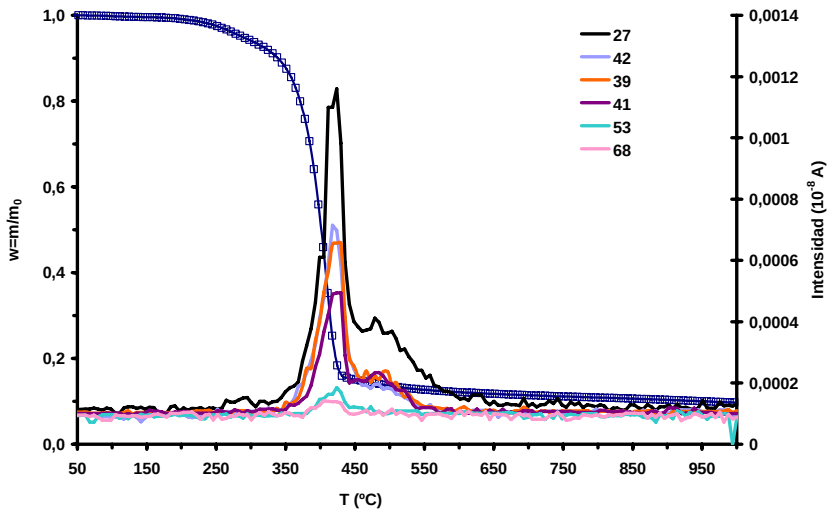



*Figura 6.14. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la pirólisis de la tela de algodón usada.*

Para la pirólisis de la tela de algodón se pueden distinguir los siguientes procesos:

- Una primera pequeña pérdida de de $H_20$ (m/z = 18), alrededor de los 100 ºC, correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra.
- En el rango de 330 a 480 ºC se observa una gran producción de $H_20$ (m/z = 18), cuyo máximo de emisión se corresponde con la máxima pérdida de peso.
- La evolución de la masa 44 presenta un máximo a 400 ºC; a partir de esta temperatura se produce un descenso en su intensidad para posteriormente a unos 415 ºC presentar una especie de "joroba" que se corresponde con los máximos de emisión de la masa 28 y el resto de masas encontradas. Considerando que la masa 44 corresponde fundamentalmente al $CO_2$ y la 28 al CO, se puede observar que las reacciones de descarboxilación aparecen adelantadas unos 20 ºC con respecto a las de formación de CO.
- Como puede comprobarse en las Figuras 6.13 y 6.14 las masas representativas del metano, etano, eteno, propano, propeno, butano, formaldehído y acetaldehído (15, 27, 39, 41, 42, 43) presentan dos máximos uno alrededor de 415 ºC y otro alrededor de 480 ºC. Este comportamiento apoya el modelo cinético propuesto para la pirólisis, ya

que según se puede observar la descomposición de las telas de algodón se produce mediante dos reacciones independientes.

- Se ha podido detectar, aunque con mucha menor intensidad que el resto de compuestos, la levoglucosenona que es el principal producto de la descomposición del levoglucosan, procedente de la despolimerización de la celulosa.

En las Figuras 6.15, 6.16 y 6.17 se muestran la curva de TG y el análisis de los distintos compuestos detectados, para la combustión de la tela de algodón.

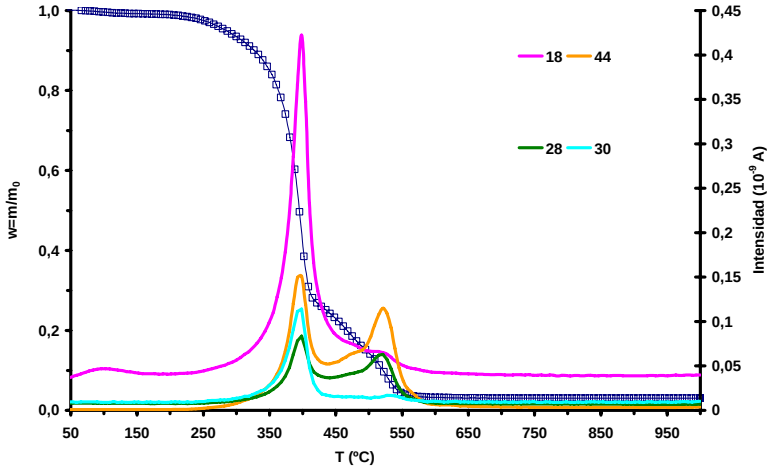



*Figura 6.15. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la combustión de la tela de algodón.*

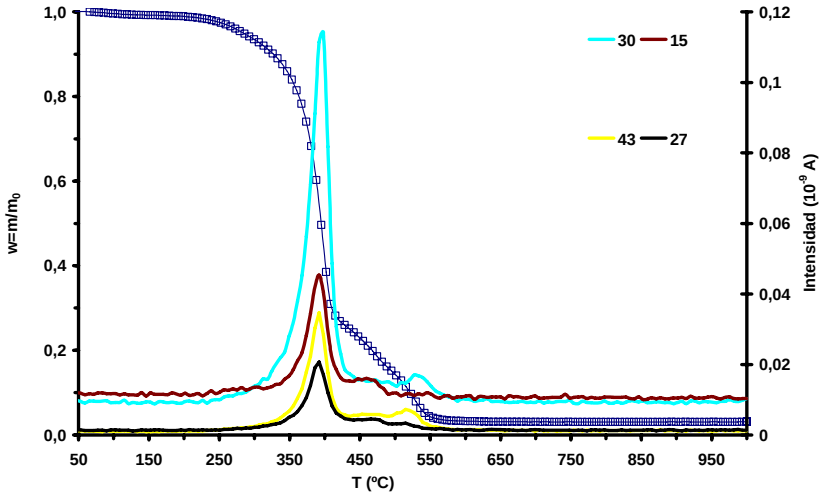



*Figura 6.16. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la combustión de la tela de algodón.*

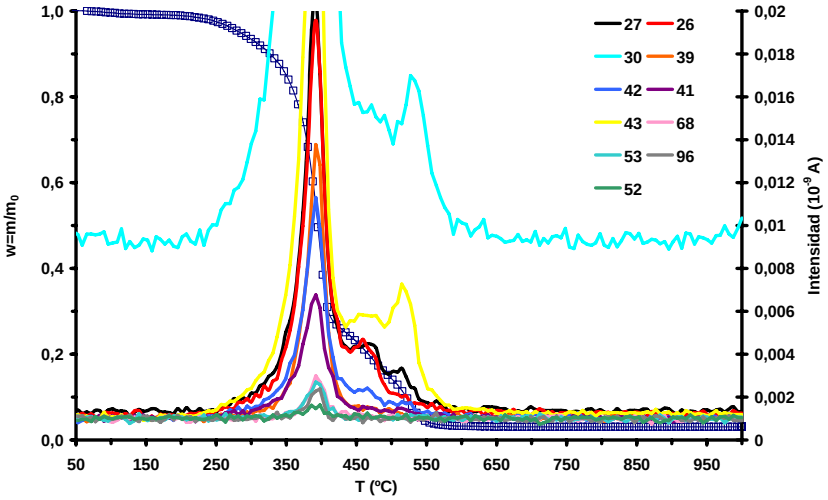



*Figura 6.17. Curva de TG y análisis de distintos iones, para la combustión de la tela de algodón.*

Se distinguen los siguientes procesos, para la combustión de la tela de algodón:

- Al igual que ocurría en la pirólisis alrededor de 100 ºC, se produce una pequeña pérdida de agua (m/z = 18), correspondiente a la humedad de la muestra. En el rango de 330 a 435 ºC se observa una gran producción de $H_20$ (m/z = 18), cuyo máximo de

emisión a 400 ºC se corresponde con la primera gran pérdida de peso de la combustión. Alrededor de 520 ºC la generación del agua presenta un pequeño máximo relativo, como consecuencia de la combustión de la segunda fracción.

- Las masas 44 ($CO_2$) y 28 (CO) presentan claramente dos máximos de emisión, uno a aproximadamente 400 ºC y el otro a unos 520 ºC, coincidiendo el primer máximo con el del $H_20$. El primer pico correspondería a la pirólisis y combustión de la primera fracción, mientras que el segundo estaría relacionado con la combustión y pirólisis de la segunda fracción. No se puede distinguir el proceso de combustión final de los residuos carbonosos obtenidos en estas reacciones.
- Las masas 30, 15, 43, 26, 27, 39, 42 (correspondientes a hidrocarburos, acetaldehído y levoglucosenona) presentan su máximo de emisión, coincidente con el del $H_2O$, pero además presentan otros dos máximos, el de mayor temperatura coincide con el de las masas 48 y 28 a 520 ºC, y uno intermedio a unos 460 ºC. La aparición de estos máximos estaría de acuerdo con el hecho de que la segunda fracción presenta una energía de activación pequeña y un orden de reacción grande, lo que estaría relacionado con el hecho de que se trata de una fracción compuesta por distintos compuestos cuya descomposición daría distintos productos.
- Al comparar las Figuras 6.14 y 6.17, se puede comprobar que las masas 26, 27, 30 y 43 correspondientes a hidrocarburos presentan un comportamiento distinto en combustión y en pirólisis, indicando que se obtienen productos distintos o en distintas proporciones.
- Al igual que para la pirólisis, también se detectó con poca intensidad la levoglucosenona.

De los compuestos que aparecen en la Tabla 6.2 no se detectaron, ni en la pirólisis ni en la combustión, los iones necesarios para la identificación de los siguientes compuestos: ácido acético, derivados de furano y pirano, levoglucosano y cloruro de hidrógeno.

## 6.3 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA TELA DE POLIÉSTER

### 6.3.1 Procedimiento experimental

Con la tela poliéster se han llevado a cabo experimentos en condiciones dinámicas y "dinámicas + isotermas". En los experimentos dinámicos más isotermos se comenzó con una velocidad de calefacción determinada hasta que se alcanza la temperatura deseada, manteniendo esta temperatura constante a través de todo el proceso de pirólisis o combustión, considerando el proceso terminado cuando no se observó pérdida de masa.

Se han realizado experimentos dinámicos en el rango de temperaturas de 80 a 795 ºC, a tres velocidades de calefacción (5,10 y 20 ºC/min) y a tres atmósferas de reacción ($N_2$, $N_2$:$O_2$ 9:1 (10% oxígeno), $N_2$:$O_2$ 4:1 (20% oxígeno)).

Para la pirólisis de la tela de poliéster se realizaron dos experimentos "dinámicos + isotermos": uno a 10 ºC/min hasta una temperatura constante de 427 ºC, y otro con una velocidad de calefacción de 20 ºC/min hasta una temperatura de 455 ºC. Para la combustión (20 % oxígeno) se llevaron a cabo tres experimentos "dinámicos + isotermos" con una velocidad de calefacción de 20 ºC/min hasta temperaturas finales de 417, 457 y 497 ºC.

En todos los experimentos la masa de tela utilizada fue de unos 5 mg y el flujo total de gas de 100 mL/min (20 ºC, 1 atm). Para la comprobación del buen funcionamiento de la termobalanza y de la validez de los datos experimentales se siguieron los mismos criterios que para los experimentos con la tela de algodón.

### 6.3.2 Estudio termogravimétrico

La Figura 6.18 muestra las curvas de TG experimentales y calculadas para la pirólisis (en nitrógeno) de la tela de poliéster a diferentes velocidades de calefacción de 5, 10 y 20 ºC/min. Como puede observarse existen tres diferentes pérdidas parciales de peso: la primera pérdida de peso ocurre

entre 180 y 250 ºC, más tarde, en el rango de 365 a 460 ºC el sólido descompone rápidamente y después de esta principal pérdida de peso, el sólido continua descomponiéndose suavemente hasta la temperatura final.

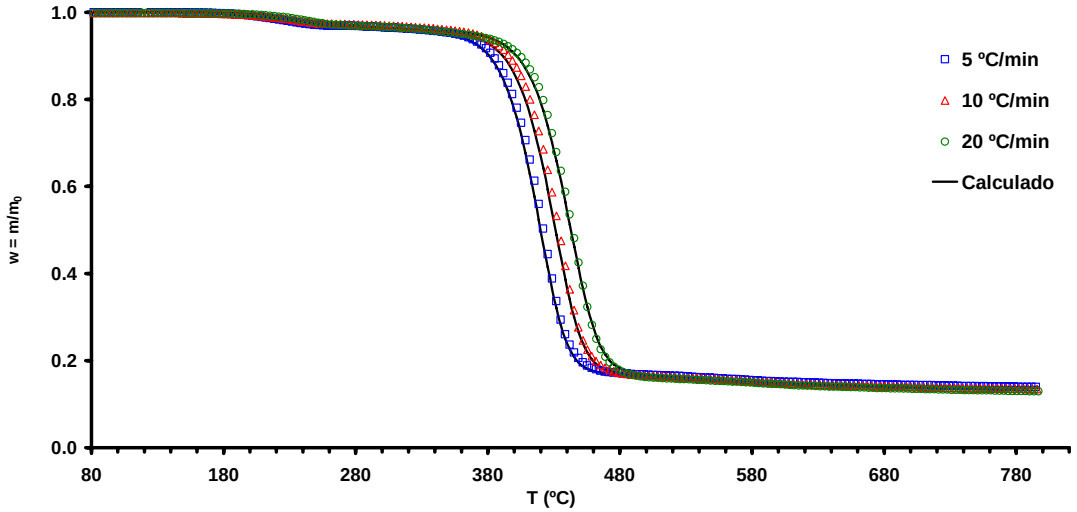



*Figura 6.18. TG de la tela de poliéster en $N_2$ a 5, 10 y 20 ºC/min.*

En las Figuras 6.19 y 6.20 se muestran los datos experimentales y calculados para la pirólisis de las telas usadas de poliéster a 10 y 20 ºC/min y los correspondientes "dinámicos + isotermos" a 427 y 455 ºC. Se han escogido estas dos temperaturas por encontrarse dentro de la zona de máxima pérdida de peso.

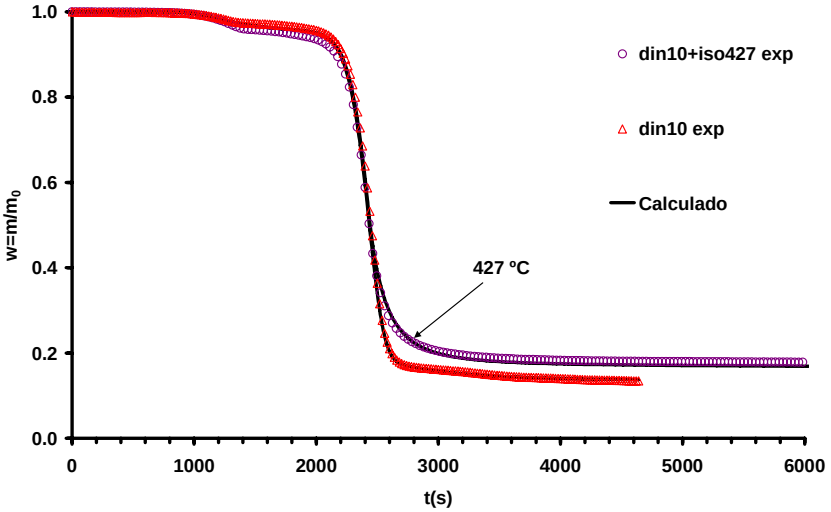



*Figura 6.19. Datos experimentales y calculados para la pirólisis dinámica (10 ºC/min) y "dinámica + isoterma" (10 ºC/min, 427 ºC) de la tela de poliéster.*

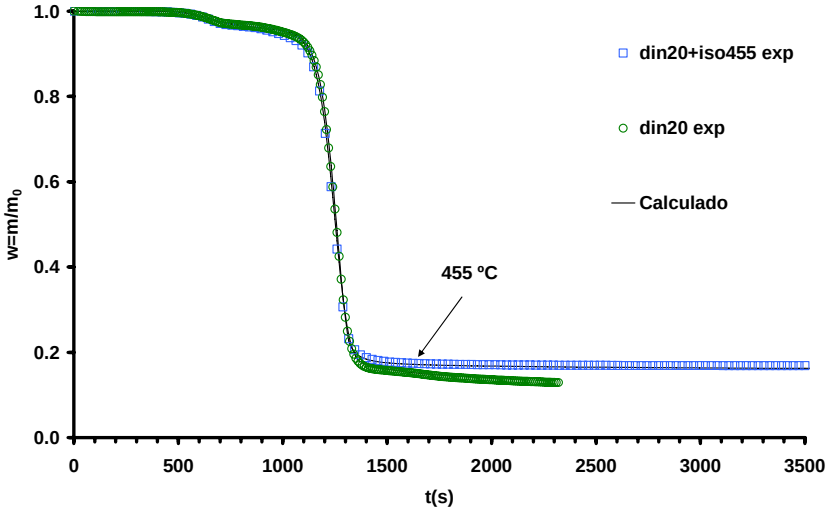



*Figura 6.20. Datos experimentales y calculados para la pirólisis dinámica (20 ºC/min) y "dinámica + isoterma" (20 ºC/min, 455 ºC) de la tela de poliéster.*

El diferente comportamiento de la degradación térmica en los experimentos de combustión en distintas proporciones de oxígeno se muestra en las Figuras 6.21 y 6.22.

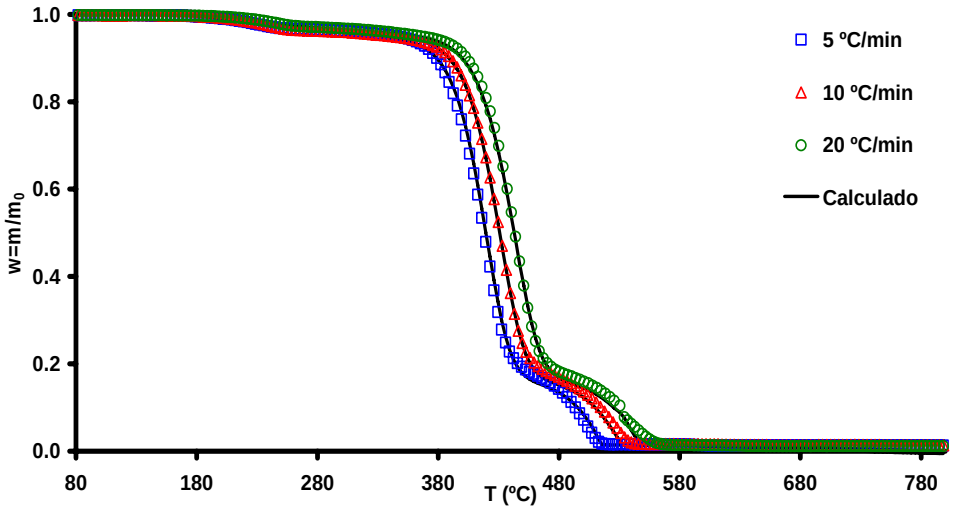



*Figura 6.21. Combustión (20 % oxígeno) de la tela de poliéster a diferentes velocidades de calefacción. Curvas experimentales y calculadas.*

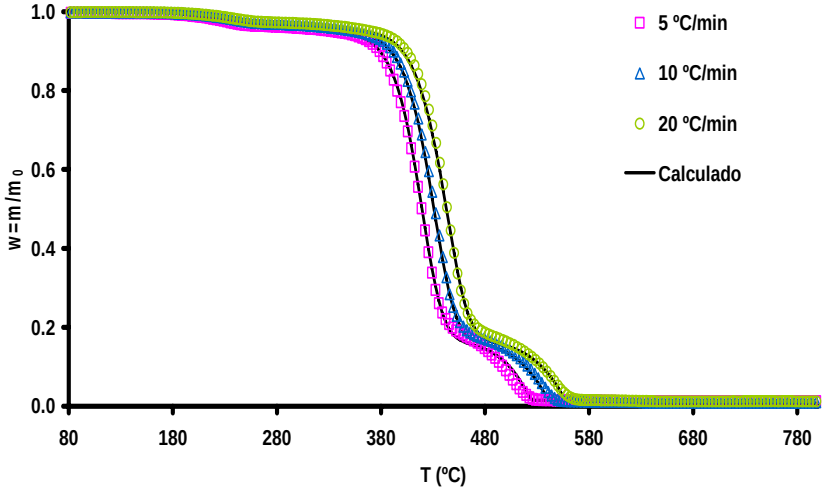



*Figura 6.22. Combustión (10 % oxígeno) de la tela de poliéster a diferentes velocidades de calefacción. Curvas experimentales y calculadas.*

Tanto en los experimentos de pirólisis como en los de combustión se observa la tendencia general, al igual que ocurría para la tela de algodón, del desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores, conforme la velocidad de calefacción aumenta.

La Figura 6.23 muestra los experimentos dinámicos a 20 ºC/min y los correspondientes "dinámicos + isotermos" a 20 ºC/min, 417, 457 y 497 ºC.

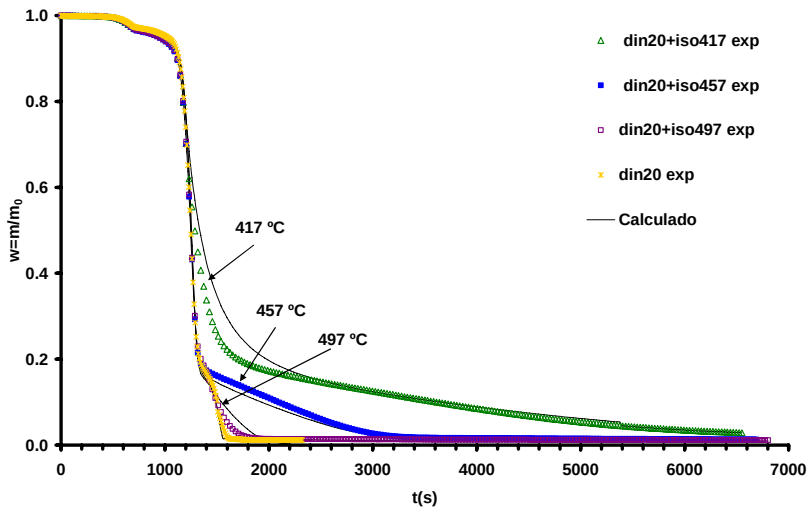



*Figura 6.23. Datos experimentales y calculados para la combustión (20 % oxígeno) en experimento dinámico (20 ºC/min) y experimentos "dinámicos + isotermos" (20 ºC/min, 417, 457 y 497 ºC) de la tela de poliéster.*

En la Figura 6.24 se comparan los resultados obtenidos en diferentes atmósferas a la velocidad de calefacción de 10 ºC/min. Como puede verse, hasta unos 485 ºC la presencia de oxígeno no altera la descomposición térmica del sólido y el material descompone de igual forma en presencia o ausencia de oxígeno. Después de la pérdida de peso principal, si el oxígeno está presente se observa un último proceso: el consumo total del residuo carbonoso remanente. La diferente concentración de oxígeno produce un suave cambio en este último paso, a mayor concentración de oxígeno, la temperatura de descomposición del residuo carbonoso únicamente disminuye en unos 10 ºC.

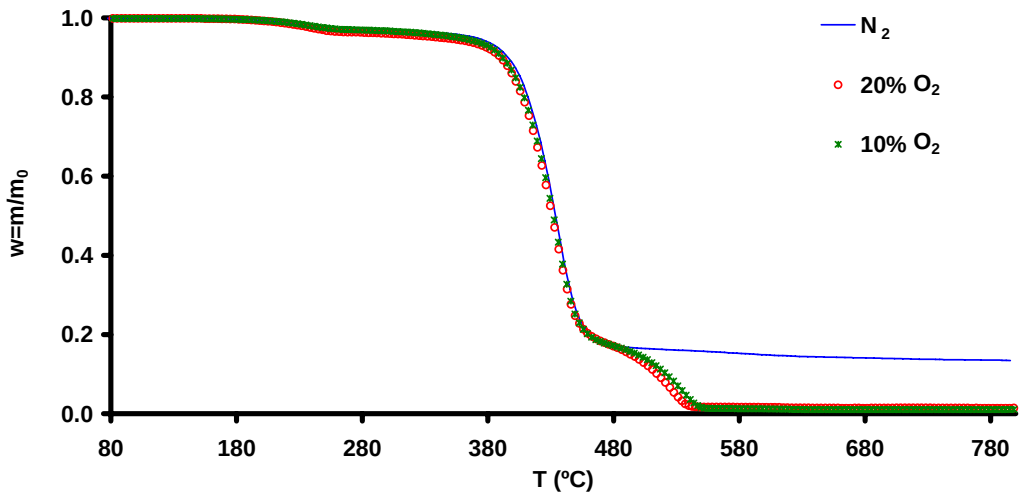



*Figura 6.24. Gráficos de TG experimentales, para la pirólisis y combustión con 20 y 10 % de oxígeno, a 10 ºC/min de la tela de poliéster.*

En los experimentos de pirólisis se produce una descomposición de aproximadamente 87 % de la muestra, mientras que en los de combustión prácticamente no se obtiene residuo final.

La Figura 6.25 muestra las gráficas de TG y DTA para la combustión a una velocidad de calefacción de 5 ºC/min. Como puede observarse, aparece un pico endotérmico en la zona de la primera pérdida de peso y para las demás pérdidas de peso aparecen dos picos exotérmicos, correspondientes a procesos de oxidación/combustión.

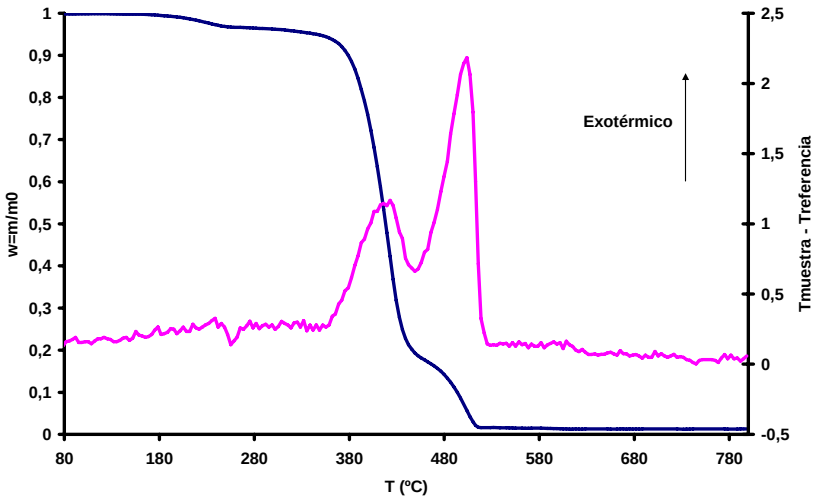



*Figura 6.25. Gráficos de TG y DTA experimentales para la combustión del poliéster con 20 % de oxígeno a 5 ºC/min.*

### 6.3.3 Modelo cinético en ausencia de oxígeno

El poliéster es según su definición una fibra formada por macromoléculas lineales que presenta en la cadena al menos el 85 % en masa de un éster de diol y de ácido tereftálico. El poli(etilen tereftalato) (PET) es el poliéster comercial más empleado.

En los últimos años la degradación térmica del PET ha sido objeto de interés de muchas investigaciones, centradas principalmente en los mecanismos de degradación, cinética, emisión de sustancias volátiles y estudio de la influencia de los estabilizadores y retardantes de llama en la estabilidad térmica del PET. Aunque varios autores han estudiado la pirólisis o combustión del PET, los trabajos referentes a la pirólisis o combustión de telas de poliéster son muy escasos.

La mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía se centran en el estudio de la pirólisis o la combustión del PET, pero no en los dos procesos conjuntamente. Jenekhe y Lin (1983) llevaron a cabo la pirólisis de películas de PET en el rango de temperaturas de 25 a 600 ºC, considerando una reacción de descomposición en único paso y con una cinética de primer orden. Yang y col. (2001) propusieron un

nuevo método de ajuste de curvas de DTG para la determinación de los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de distintos polímeros, entre ellos el PET. Arii y col. (1998) estudiaron la descomposición térmica de PET en una atmósfera inerte mediante termogravimetría de velocidad controlada (CRTG), esta técnica mantiene una velocidad de reacción constante mediante el control de la presión de las especies generadas en el ambiente de reacción.

La industria de la confección utiliza grandes cantidades de mezcla poliéster/algodón debido a sus particulares propiedades. El poliéster ofrece durabilidad y resistencia, mientras que el algodón contribuye a una buena absorción de la humedad y posee unas propiedades térmicas asociadas al confort. Zohdy y col. (1999) estudiaron la pirólisis oxidativa de telas de poliéster y mezclas de poliéster/algodón sin tratar y tratadas con estireno, arcrilamida y acrilonitrilo, obteniendo los parámetros cinéticos correspondientes mediante un procedimiento sistemático basado en el método de Anderson y Freeman. Cooney y col. (1986) obtuvieron las curvas de pérdida de peso en aire a diferentes velocidades de calefacción y en el rango de temperaturas de 250 a 500 ºC para mezclas de algodón/poliéster, comparándolas con las obtenidas para cada uno de los componentes por separado.

Bockhorn y col. (1999) sugirieron la necesidad de combinar en los estudios cinéticos de materiales plásticos, experimentos en condiciones dinámicas e isotermas. Por ello, para las telas usadas de poliéster se han llevado a cabo experimentos isotermos y dinámicos de pirólisis y combustión a dos atmósferas diferentes de nitrogeno:oxígeno y a distintas velocidades de calefacción.

El modelo cinético propuesto para la pirólisis de la tela de poliéster puede ser interpretado considerando este residuo formado por tres fracciones independientes, cada una de las cuáles sufre una reacción independiente. El material utilizado en este trabajo presenta una suave pérdida de peso alrededor de 230 ºC, que no ha sido considerada por otros autores. El modelo propuesto se muestra a continuación:

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$
$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$$
$$s_3 Sólido_3 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$$

*Modelo cinético de pirólisis*

donde *Sólido*$_1$, *Sólido*$_2$ y *Sólido*$_3$ se refieren a la diferentes fracciones del sólido original. *Volátiles*$_i$ son los gases + volátiles producidos en las reacciones correspondientes (i = 1, 2, 3) y *residuo Carbonoso*$_i$ son los residuos carbonosos formados en la descomposición. Las variables $s_i$ representan la fracción másica de cada material que está presente en la tela de poliéster, mientras que los parámetros $\nu_i$ y $c_i$ se refieren a los coeficientes de rendimientos asociados a cada reacción.

El grado de conversión para cada reacción, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_i = 1 - \frac{S_i}{S_{i_0}} = \frac{V_i}{V_{i\infty}} \qquad i = 1, 2, 3$$

En las ecuaciones anteriores, $V_{i\infty}$ representa la máxima cantidad de volátiles obtenida mediante la reacción "i" a tiempo infinito, $S_i$ se refiere a la fracción no descompuesta de material a cada tiempo y $S_{i0}$ es la contribución inicial de la fracción "i" al peso total. A tiempo cero el valor de $\alpha_i$ es cero, $V_{i\infty}$ es igual al correspondiente coeficiente de rendimiento $\nu_i$ y $S_{i0}$ es igual a $s_i$.

Considerando el balance de masa entre los productos y reactivos y los grados de conversión, las ecuaciones cinéticas para los experimentos de pirólisis se pueden expresar del modo siguiente:

$$-\frac{d\left(\frac{S_i}{S_{i_0}}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{V_i}{V_{i\infty}}\right)}{dt} = \frac{d\alpha_i}{dt} = k_i\left(\frac{S_i}{S_{i_0}}\right)^{n_i} = k_i\left(1-\alpha_i\right)^{n_i} \qquad i = 1, 2, 3$$

Es decir:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(1-\alpha_1)^{n_1} \quad [6.27]$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2(1-\alpha_2)^{n_2} \quad [6.28]$$

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = k_3(1-\alpha_3)^{n_3} \quad [6.29]$$

Las constantes cinéticas de las reacciones 1, 2 y 3 ($k_1$, $k_2$ y $k_3$) siguen la ley de Arrhenius:

$$k_1 = k_{10}\exp(-E_1/RT) \quad [6.30]$$

$$k_2 = k_{20}\exp(-E_2/RT) \quad [6.31]$$

$$k_3 = k_{30}\exp(-E_3/RT) \quad [6.32]$$

La fracción de volátiles total $V_{total}$ y la fracción sólida total $w_{calc}$ (sólido no reaccionado + sólido formado) se relaciona con las otras variables mediante las siguientes expresiones:

$$V_{total} = v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3\infty}\alpha_3 = v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2 + v_3\alpha_3 \quad [6.33]$$

$$w_{calc} = 1 - V_{total} = 1 - (v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2 + v_3\alpha_3) \quad [6.34]$$

### 6.3.4 Modelo cinético en presencia de oxígeno

Cooney y col. (1983) estudiaron la degradación térmica en aire de tejidos 100 % poliéster a varias velocidades de calefacción, encontrando que a bajas velocidades de calefacción (0.1 ºC/min) la degradación térmica tenía lugar al menos en cuatro pasos distintos, mientras que a mayores velocidades de calefacción, únicamente se distinguían claramente dos etapas.

El modelo de combustión propuesto para explicar la descomposición térmica de la tela de poliéster a dos diferentes atmósferas nitrógeno:oxígeno, se presenta a continuación, junto con el modelo propuesto para la pirólisis, con el objeto de poder observar las similitudes y diferencias:

*Modelo cinético de combustión*

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$

$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$$

$$s_3 Sólido_3 + O_2 \xrightarrow{3^*} v_{3^*} Volátiles_{3^*} + c_{3^*} residuo\ Carbonoso_{3^*}$$

$$c_1 residuo\ Carbonoso_1 + O_2 \xrightarrow{14} v_4 Volátiles_4 + c_4 residuo\ Carbonoso_4$$

$$c_2 residuo\ Carbonoso_2 + O_2 \xrightarrow{25} v_5 Volátiles_5 + c_5 residuo\ Carbonoso_5$$

*Modelo cinético de pirólisis*

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$

$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$$

$$s_3 Sólido_3 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$$

Este modelo cinético puede ser interpretado considerando, que la pirólisis de las fracciones $Sólido_1$ y $Sólido_2$ tiene lugar a pesar de la presencia de oxígeno y una vez la desvolatilización y evolución de los gases de pirólisis han finalizado, comienza la combustión del residuo carbonoso remanente. Por otra parte, la presencia de oxígeno directamente produce la pirólisis oxidativa de la fracción $S_3$.

El modelo define $C_i$, como la cantidad de producto $C_i$ (i=1, 2, 3*, 4, 5) formado a tiempo "t". Los grados de conversión considerados para cada reacción son:

$$\alpha_i = \frac{C_i}{S_{i_0} - V_{i\infty}} = \frac{V_i}{V_{i\infty}} \qquad i = 1, 2, 3^*$$

$$\alpha_{ij} = \frac{C_j}{S_{i_0} - V_{i\infty} - V_{j\infty}} = \frac{V_j}{V_{j\infty}} \qquad j = 4 \text{ (para i = 1), } j = 5 \text{ (para i = 2)}$$

donde $V_{i\infty}$ y $V_{j\infty}$ representan la máxima cantidad de volátiles formados si toda la fracción sólida descompusiera únicamente a través de las reacciones i y ij, para dar los correspondientes volátiles.

Según el modelo de combustión propuesto, debe considerarse que $\alpha_{14} \leq \alpha_1$ y $\alpha_{25} \leq \alpha_2$ ya que los sólidos descompuestos en las reacciones 14 y 25 son los residuos carbonosos formados en las reacciones 1 y 2, respectivamente.

Las ecuaciones cinéticas asociadas a las reacciones 1, 2 son las mismas que para el modelo de pirólisis (6.27, 6.28, 6.30 y 6.31). La reacción 3* presenta la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{d\alpha_{3*}}{dt} = k_{3*}(1-\alpha_{3*})^{n_{3*}} \qquad [6.35]$$

donde:

$$k_{3*} = k_{3*0}\exp(-E_{3*}/RT) \qquad [6.36]$$

Para las reacciones 14 y 25, teniendo en cuenta el balance de masas entre productos y reactivos y el grado de conversión, la ecuación cinética asociadas es:

$$\frac{d\left(\frac{V_j}{V_{j\infty}}\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{C_i}{S_{i_0}-V_{i\infty}}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{C_j}{S_{i_0}-V_{i\infty}-V_{j\infty}}\right)}{dt} = \frac{d\alpha_{ij}}{dt} = k_{ij}\left(\alpha_i-\alpha_{ij}\right)^{n_{ij}}$$

donde:

$k_{ij} = k'_{ij0}(P_{O_2})^{b_{ij}}$ ; i = 1 (para j = 4), i = 2 (para j = 5)

Es decir:

$$\frac{d\alpha_{14}}{dt} = k_{14}\left(\alpha_1-\alpha_{14}\right)^{n_{14}} \qquad [6.37]$$

$$\frac{d\alpha_{25}}{dt} = k_{25}(\alpha_2 - \alpha_{25})^{n_{25}} \qquad [6.38]$$

donde:

$$k_{14} = k'_{140}\,(P_{O_2})^{b_{14}} \qquad [6.39]$$

$$k_{25} = k'_{250}\,(P_{O_2})^{b_{25}} \qquad [6.40]$$

Los factores pre-exponenciales para las reacciones con oxígeno se han considerado compuestos por dos términos: un factor pre-exponencial ($k'_{i0}$ y $k'_{ij0}$) y un término de presión parcial de oxígeno $P_{O2}$ (el cual es igual a 0.10 y 0.20 atm para nitrógeno:oxígeno 9:1 y 4:1, respectivamente) elevado a un coeficiente de orden $b_i$ y $b_{ij}$.

La fracción másica total de volátiles y la fracción másica total se relacionan con las otras variables mediante las siguientes expresiones:

$$V_{total} = v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3^*\alpha}\alpha_{3^*} + v_{14\infty}\alpha_{14} + v_{25\infty}\alpha_{25} \qquad [6.41]$$

$$w = 1 - V_{total} = 1 - \left(v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2 + v_{3^*}\alpha_{3^*} + v_{14}\alpha_{14} + v_{25}\alpha_{25}\right) \qquad [6.42]$$

### 6.3.5 Procedimiento de cálculo

Con el objeto de obtener un único conjunto de parámetros para la descomposición térmica de la tela usada de poliéster en atmósferas diferentes, los datos dinámicos y los datos “dinámicos + isotermos” de pirólisis y combustión (10 y 20% oxígeno) se correlacionaron conjuntamente.

Para simplificar el proceso de cálculo, los datos dinámicos y los datos “dinámicos + isotermos” de pirólisis se correlacionaron optimizando los siguientes parámetros: $n_1$, $n_2$, $n_3$, $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, tres factores pre-exponenciales y tres energías de activación. El procedimiento de cálculo empleado fue muy semejante al utilizado para las telas de algodón. Se asignaron unos valores arbitrarios a los parámetros a optimizar, y partiendo de unos valores de los factores de conversión $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ iguales a 0 para tiempo 0,

con el método de integración de Euler y mediante las ecuaciones 6.27 a 6.29 se calcularon los valores de $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ a lo largo del tiempo. Para cada tiempo se obtuvo mediante la ecuación 6.33 una fracción másica de volátiles $V_{total}$ a partir de la cual se deduce $w_{calc}$ (sólido no reaccionado + sólido formado) utilizando la ecuación 6.34.

Una vez optimizados los parámetros cinéticos para el modelo de pirólisis, los parámetros optimizados para el modelo de combustión fueron: $\nu_{3*}$, $\nu_{14}$, $\nu_{25}$, $n_{3*}$, $n_{14}$, $n_{25}$, $E_{3*}$, $E_{14}$, $E_{25}$, $k'_{3*0}$, $k'_{140}$, $k'_{250}$ y los valores de $b_{3*}$, $b_{14}$, $b_{25}$. Se debe tener en cuenta que los parámetros cinéticos para las reacciones 1 y 2 (pasos de pirólisis) tienen los mismos valores en presencia o ausencia de oxígeno. Con objeto de reducir el número de parámetros a optimizar, se consideraron iguales los órdenes de reacción y las energías de activación para ambas reacciones de combustión del residuo carbonoso formado en pirólisis ($n_{14} = n_{25}$; $E_{14} = E_{25}$). Otra simplificación del modelo fue suponer la misma dependencia de las constantes con la presión parcial de oxígeno, en las reacciones de combustión ($b_{14} = b_{25}$).

Se asignaron a los parámetros: $n_1$, $n_2$, $n_3$, $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, $E_1$, $E_2$, $E_3$, $k_{10}$, $k_{20}$ y $k_{30}$ los valores obtenidos en la correlación de los experimentos de pirólisis y al resto de parámetros unos valores de partida arbitrarios. Partiendo de valores iniciales de los factores de conversión iguales a 0 para tiempo 0, e igual que para la pirólisis, mediante las ecuaciones: 6.27, 6.28, 6.30, 6.31, 6.35 a 6.40 se calcularon los valores de los factores de conversión a lo largo del tiempo. Mediante las ecuaciones 6.41 y 6.42 se obtuvo para cada tiempo una fracción másica de volátiles $V_{total}$ y la fracción sólida total $w_{calc}$.

Los parámetros se optimizaron siguiendo la misma función objetivo que para las telas de algodón (ecuación 6.25) y utilizando en la optimización la constante cinética de comparación $K_i$* (ecuación 6.20). La validez del modelo se comprobó mediante el coeficiente de variación (CV) cuya expresión aparece en la ecuación 6.27.

### 6.3.6 Discusión de los resultados obtenidos

Como puede verse en las Figuras de la 6.18 a la 6.24, el modelo propuesto es capaz de explicar todos los datos experimentales, a todas las velocidades de calefacción estudiadas, en presencia y ausencia de oxígeno y en condiciones "dinámicas + isotermas". En la Figura 6.23 las diferencias observadas entre las curvas experimentales y las calculadas, especialmente en la zona de comienzo del experimento isotermo a 417 ºC, podrían ser debidas a problemas en el control de la temperatura de la termobalanza, siendo posible que la temperatura real de la muestra sea algo mayor que la temperatura medida por el sensor situado cerca del portamuestras. Los valores de los parámetros cinéticos optimizados se muestran en la Tabla 6.3.

La fracción 2 tiene un valor de $\nu_2$ igual a 0.77, indicando que esta fracción es la que más contribuye a la pérdida de peso total. Las otras dos fracciones 1 y 3 son mucho más pequeñas y tienen valores parecidos. La fracción 1 no ha sido considerada antes por otros autores, y probablemente sea característica del material empleado.

Los parámetros cinéticos para la fracción principal en pirólisis (fracción 2), energía de activación alrededor de 238 kJ/mol y orden de reacción igual a 1.30, son semejantes a los valores propuestos por Yang y col. (2001). Arii y col. (1998) obtuvieron un valor de energía de activación de 201 kJ/mol, utilizando termogravimetría con velocidad controlada. Para la descomposición térmica del PET en nitrógeno Wiesener (1970) obtuvo un valor de 200 kJ/mol.

*Tabla 6.3. Parámetros cinéticos obtenidos para la descomposición térmica de la tela de poliéster ($k'_{10}$ y $k'_{20}$ en $s^{-1}$, $k'_{30}$ y $k'_{ijo}$, en $s^{-1}\cdot atm^{-bi}$, $E_i$, $E_{ij}$ en kJ/mol).*

| PIRÓLISIS | | COMBUSTIÓN | |
|---|---|---|---|
| $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$<br>$s_3 Sólido_3 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$ | | $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$<br>$s_3 Sólido_3 + O_2 \xrightarrow{3^*} v_{3^*} Volátiles_{3^*} + c_{3^*} residuo\ Carbonoso_{3^*}$<br>$c_1 residuo\ Carbonoso_1 + O_2 \xrightarrow{14} v_4 Volátiles_4 + c_4 residuo\ Carbonoso_4$<br>$c_2 residuo\ Carbonoso_2 + O_2 \xrightarrow{25} v_5 Volátiles_5 + c_5 residuo\ Carbonoso_5$ | |
| | | *Pirólisis* | |
| $k'_{10}$ | $5.51\cdot10^{10}$ | $k'_{10}$ | $5.51\cdot10^{10}$ |
| $E_1$ | 121.5 | $E_1$ | 121.5 |
| $n_1$ | 5.56 | $n_1$ | 5.56 |
| $\nu_1$ | 0.053 | $\nu_1$ | 0.053 |
| | | *Pirólisis* | |
| $k'_{20}$ | $4.99\cdot10^{15}$ | $k'_{20}$ | $4.99\cdot10^{15}$ |
| $E_2$ | 238.3 | $E_2$ | 238.3 |
| $n_2$ | 1.30 | $n_2$ | 1.30 |
| $\nu_2$ | 0.77 | $\nu_2$ | 0.77 |
| | | *Pirólisis oxidativa (reacción 3*)* | |
| $k'_{30}$ | $2.06\cdot10^{18}$ | $k'_{3^*0}$ | $5.30\cdot10^{11}$ |
| $E_3$ | 300.0 | $E_{3^*}$ | 206.7 |
| $n_3$ | 6.53 | $n_{3^*}$ | 0.33 |
| $\nu_3$ | 0.038 | $\nu_{3^*}$ | 0.16 |
| | | $b_{3^*}$ | 0.60 |
| | | *Combustión del residuo carbonoso* | |
| | | $k'_{140}$ | $8.24\cdot10^{13}$ |
| | | $E_{14}$ | 170.0 |
| | | $n_{14}$ | 1.0 |
| | | $\nu_{14}$ | 0.01 |
| | | $b_{14}$ | 0.80 |
| | | *Combustión del residuo carbonoso* | |
| | | $k'_{250}$ | $1.68\cdot10^{8}$ |
| | | $E_{25}$ | 170.0 |
| | | $n_{25}$ | 1.0 |
| | | $\nu_{25}$ | 0.01 |
| | | $b_{25}$ | 0.80 |
| CV (%) = 2.31 | | | |

Los órdenes de reacción para las fracciones 1 y 3 tienen valores bastante altos: 5.6 y 6.5, respectivamente. Este hecho podría indicar que estas fracciones presumiblemente podrían estar formadas por diferentes sustancias que sufren reacciones diferentes, aunque se debe tener en cuenta que el modelo propuesto es un modelo de correlación, pudiendo obtener en algunos casos parámetros sin significado físico-químico.

En la combustión de los residuos carbonosos, y asumiendo los mismos valores para los parámetros cinéticos de los dos residuos sólidos formados (residuo $Carbonoso_1$ y residuo $Carbonoso_2$), se obtiene una energía de activación de 180 kJ/mol. Cooney y col. (1986) obtuvieron para las tres principales etapas de la degradación en aire del PET los valores: 111.9, 191.8 y 142.2 kJ/mol. Los dos primeros valores son similares a los obtenidos para las fracciones 1 y 2, aunque el último valor es diferente debido a que el modelo de combustión considerado es distinto.

Martín-Gullón y col. (2001) obtuvieron valores similares para la pirólisis y la combustión del PET, aunque ellos propusieron conjuntos distintos de parámetros para pirólisis y combustión. En esta investigación, se ha realizado un esfuerzo considerable con el objeto de obtener un único conjunto de parámetros para todos los experimentos de pirólisis y combustión realizados.

En las Figuras 6.26, 6.27 y 6.28 se muestra la formación de las diferentes fracciones a través del proceso de calentamiento en atmósfera $N_2$:$O_2$ 4:1y a 5 ºC/min. Como puede observarse, la fracción $Sólido_1$ comienza su descomposición a unos 180 ºC (ver $\alpha_1$) y la combustión del residuo $Carbonoso_1$ tiene lugar a partir de unos 210 ºC (ver $\alpha_{14}$). La descomposición de la fracción $Sólido_2$ no empieza hasta unos 310 ºC (ver $\alpha_2$), y la combustión de residuo $Carbonoso_2$ comienza a una temperatura 90 ºC superior. La pirólisis oxidativa de la fracción $Sólido_{3*}$ tiene lugar a partir de 360 ºC (ver $\alpha_{3*}$).

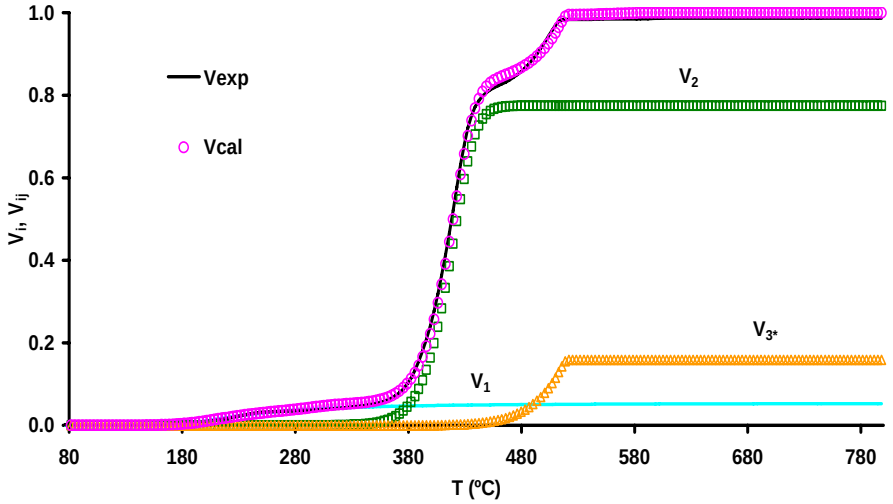



*Figura 6.26. Fracción másica experimental y calculada de los volátiles obtenidos en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.*

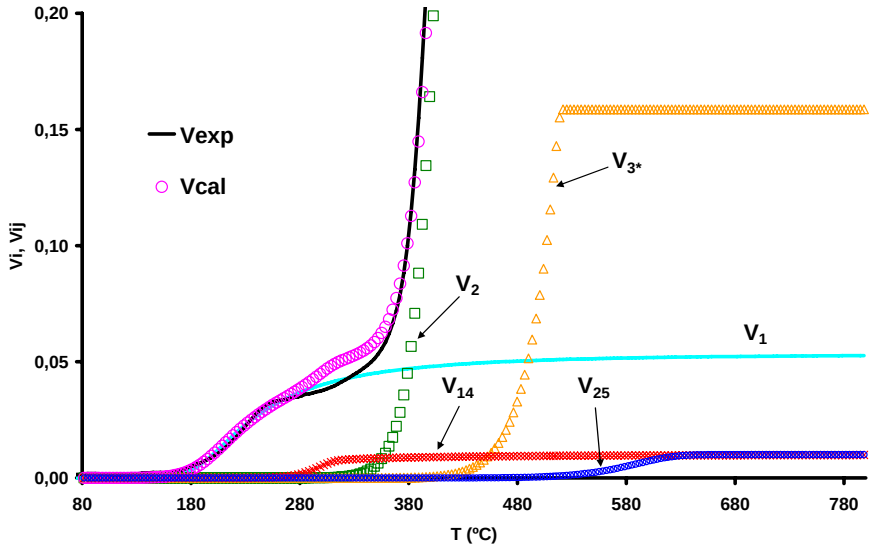



*Figura 6.27. Ampliación de la Figura 6.26. Fracción másica experimental y calculada de los volátiles obtenidos en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.*

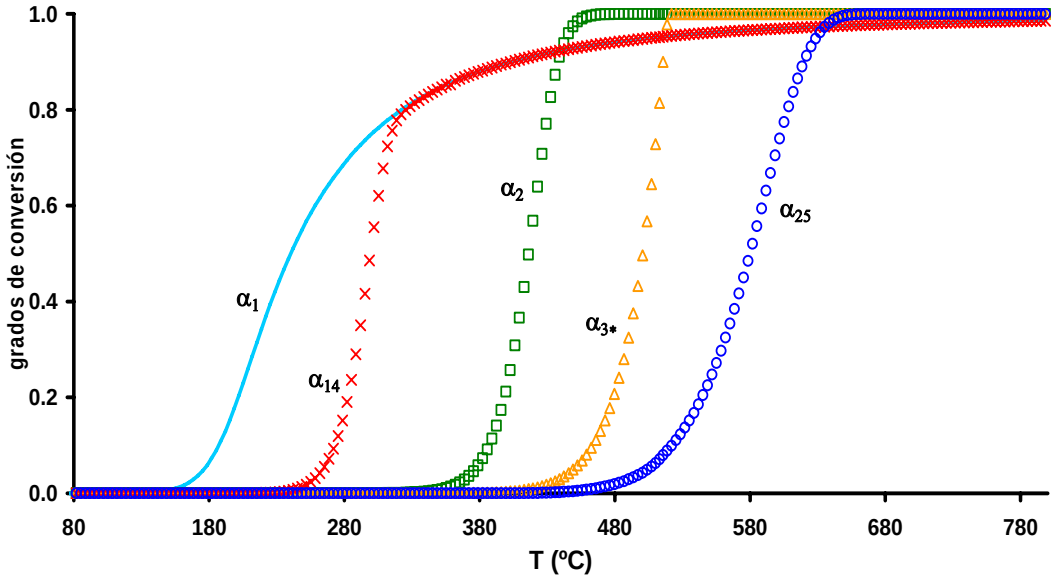



*Figura 6.28. Factores de conversión calculados en atmósfera He:$O_2$ 20% $O_2$ y a 5 ºC/min.*

*Modelo simplificado*

Según se muestra en la Tabla 6.3, se han obtenido valores bajos para los parámetros $v_{14}$ y $v_{25}$. Por ello, se puede proponer un modelo simplificado para la combustión de las telas usadas de poliéster, en el que no se consideran las reacciones de oxidación de los residuos carbonosos formados en las reacciones de pirólisis 1 y 2:

*Modelo simplificado de combustión*

$$s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$$

$$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$$

$$s_3 Sólido_3 + O_2 \xrightarrow{3^*} v_{3^*} Volátiles_{3^*} + c_{3^*} residuo\ Carbonoso_{3^*}$$

Empleando este modelo simplificado y de la misma manera que para el modelo completo, se han correlacionado todos los experimentos de pirólisis y combustión. Los valores de los parámetros optimizados se muestran en la Tabla 6.4. Como puede observarse, se han obtenido para la pirólisis oxidativa valores muy semejantes a los calculados para el modelo completo.

*Tabla 6.4. Parámetros cinéticos obtenidos para el modelo simplificado de la descomposición térmica de la tela de poliéster ($k'_{i0}$ en $s^{-1}$, $k'_{3*0}$ en $s^{-1}\cdot atm^{-bi}$, $E_i$ en kJ/mol).*

| PIRÓLISIS | | COMBUSTIÓN | |
|---|---|---|---|
| $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$<br>$s_3 Sólido_3 + O_2 \xrightarrow{3} v_3 Volátiles_3 + c_3 residuo\ Carbonoso_3$ | | $s_1 Sólido_1 \xrightarrow{1} v_1 Volátiles_1 + c_1 residuo\ Carbonoso_1$<br>$s_2 Sólido_2 \xrightarrow{2} v_2 Volátiles_2 + c_2 residuo\ Carbonoso_2$<br>$s_3 Sólido_3 + O_2 \xrightarrow{3^*} v_{3^*} Volátiles_{3^*} + c_{3^*} residuo\ Carbonoso_{3^*}$ | |
| | | *Pirólisis* | |
| $k'_{10}$ | $5.51\cdot10^{10}$ | $k'_{10}$ | $5.51\cdot10^{10}$ |
| $E_1$ | 121.5 | $E_1$ | 121.5 |
| $n_1$ | 5.56 | $n_1$ | 5.56 |
| $\nu_1$ | 0.053 | $\nu_1$ | 0.053 |
| | | *Pirólisis* | |
| $k'_{20}$ | $4.99\cdot10^{15}$ | $k'_{20}$ | $4.99\cdot10^{15}$ |
| $E_2$ | 238.3 | $E_2$ | 238.3 |
| $n_2$ | 1.30 | $n_2$ | 1.30 |
| $\nu_2$ | 0.77 | $\nu_2$ | 0.77 |
| | | *Pirólisis oxidativa (reacción 3*)* | |
| $k'_{30}$ | $2.06\cdot10^{18}$ | $k'_{3*0}$ | $4.52\cdot10^{11}$ |
| $E_3$ | 300.0 | $E_{3*}$ | 204.5 |
| $n_3$ | 6.53 | $n_{3*}$ | 0.39 |
| $\nu_3$ | 0.038 | $\nu_{3*}$ | 0.16 |
| | | $b_{3*}$ | 0.60 |
| CV (%) = 1.82 | | | |

Los modelos de pirólisis y combustión propuestos son capaces de explicar todos los datos experimentales, a todas las velocidades de calefacción estudiadas, en presencia y ausencia de oxígeno y

en condiciones "dinámicas + isotermas". Además se ha obtenido un único conjunto de parámetros cinéticos que correlacionan de forma satisfactoria los catorce experimentos de TGs realizados.

### 6.3.7 Estudio TG-MS de la pirólisis y combustión de las telas de poliéster usadas

Al igual que en la tela de algodón, para la tela de poliéster se realizaron experimentos de TG-MS para la pirólisis y combustión de unos 3 mg de tela, empleando una velocidad de calefacción de 50 ºC/min, desde la temperatura ambiente hasta 1000 ºC.

Gupta y col. (2004) identificaron para la pirólisis y combustion del PET (polímero granulado) mediante TG-MS los siguientes fragmentos: CO, $CO_2$, $CH_4$, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_2$, $\cdot C_6H_5$ y $\cdot C_6H_4$. Teniendo en cuenta esos resultados y considerando también los obtenidos por Hughes y col. (1978) en su estudio de la pirólisis-espectrometría de masas de distintas fibras textiles, en la Tabla 6.5 se muestran la relaciones m/z seleccionadas para la identificación de los compuestos esperados.

*Tabla 6.5. Compuestos analizados mediante TG-MS, en la pirólisis y combustión de la tela de poliéster.*

| Compuesto | m/z | Compuesto | m/z |
|---|---|---|---|
| Agua | 18 | Butano | 43, 28, 29 |
| Metano | 15 | Buteno | 56, 41, 39 |
| Monóxido de carbono | 28 | Ácido acético | 43, 45, 28, 60 |
| Dióxido de carbono | 44 | Acetaldehído | 29, 43, 44 |
| Etano | 28, 29, 30 | Formaldehído | 29, 30 |
| Eteno | 28, 27, 26 | Benzaldehído | 51, 77, 106 |
| Propano | 28, 29, 44 | Ácido benzoico | 51, 77, 105, 122 |
| Propeno | 39, 41, 42 | Estireno | 51, 78, 104 |
| Ácido clorhídrico | 36, 35 | Ácido bromhídrico | 80, 81 |

En las Figuras 6.29 y 6.30 se muestran la curva de TG y la evolución de la intensidad de los distintos iones detectados, para la pirólisis de la tela de poliéster. Se han empleado distintas gráficas variando la escala del eje de la Intensidad, con el objeto de poder observar mejor el análisis de todos los iones detectados.

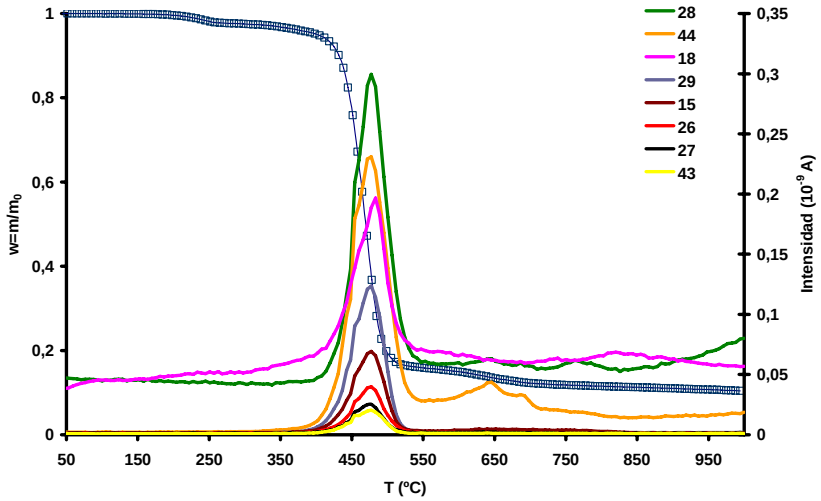



*Figura 6.29. Curva de TG y análisis de distintos iones para la pirólisis de la tela de poliéster.*

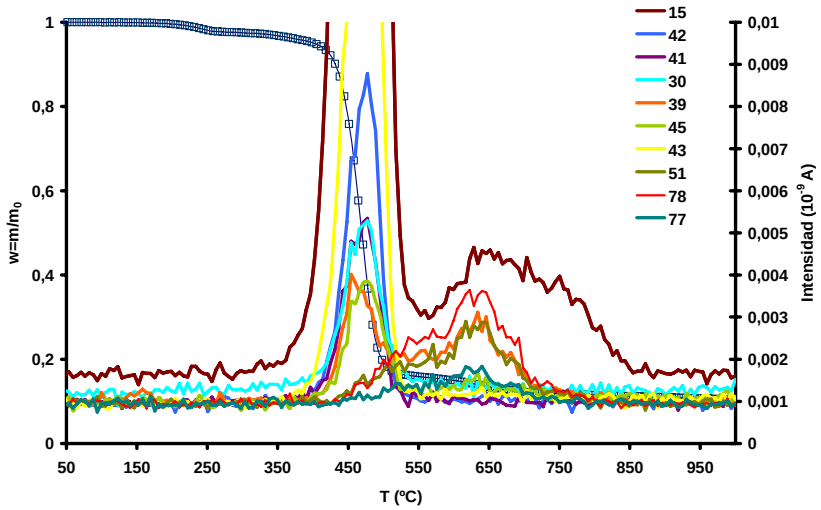



*Figura 6.30. Curva de TG y análisis de distintos iones para la pirólisis de la tela de poliéster.*

Para la pirólisis de la tela de poliéster se puede observar lo siguiente:

- Para la primera pequeña pérdida de peso que sufre el material entre los 180 y 250 ºC no se han detectado ninguno de los compuestos esperados, por lo que no se han

podido identificar el compuesto o compuestos emitidos durante esta primera etapa de descomposición de las telas de poliéster usadas. Esto podría indicar que se trata de un compuesto o compuestos que no se descomponen dando moléculas del tipo CO, $CO_2$ y $H_2O$.

- Coincidiendo con la principal pérdida de peso, se observa alrededor de los 475 ºC un gran pico de emisión de los iones: 28, 44, 18, 29, 15, 26, 27, 43, 42, 41, 30, 39 y 45, siendo el pico mayoritario el correspondiente al CO, seguido por el $CO_2$ y el $H_20$. El resto de iones se corresponderían con los hidrocarburos ligeros mostrados en la Tabla 6.5 así como con el acetaldehído y el formaldehído.
- Como puede observarse a partir de los 630 ºC aparece un nuevo proceso, presentando las masas 44, 15 y 39 un nuevo máximo de emisión alrededor de los 650 ºC, mientras que comienza la emisión de las masas correspondientes al benceno y grupos fenilo: 78, 51 y 77. Este comportamiento apoyaría el modelo cinético propuesto para la pirólisis, ya que según se puede observar la descomposición de las telas de poliéster se produce mediante tres reacciones independientes.
- No se han detectado los iones correspondientes a: cloruro de hidrógeno, ácido benzoico, bromuro de hidrógeno, y los iones 60 y 106 del ácido acético y benzaldehído, respectivamente y el 104 del estireno.

En las Figuras 6.31, 6.32 y 6.33 se muestran la curva de TG y los distintos compuestos detectados, para la combustión de la tela de poliéster.

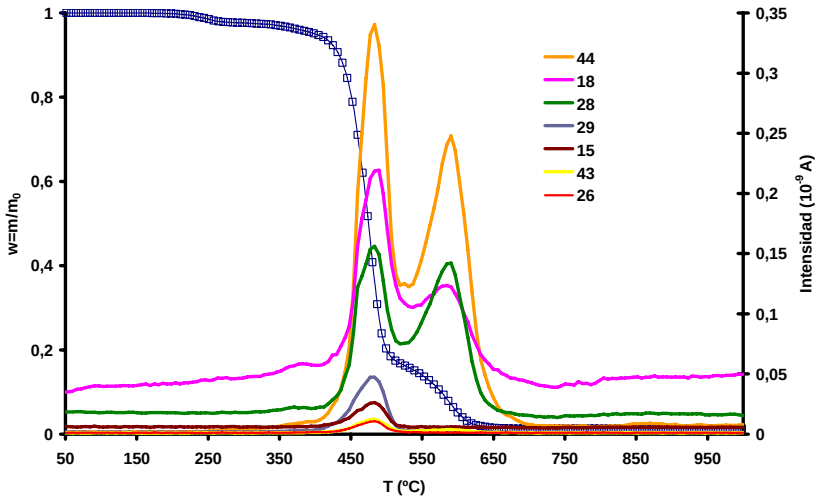



*Figura 6.31. Curva de TG y análisis de distintos iones para la combustión de la tela de poliéster.*

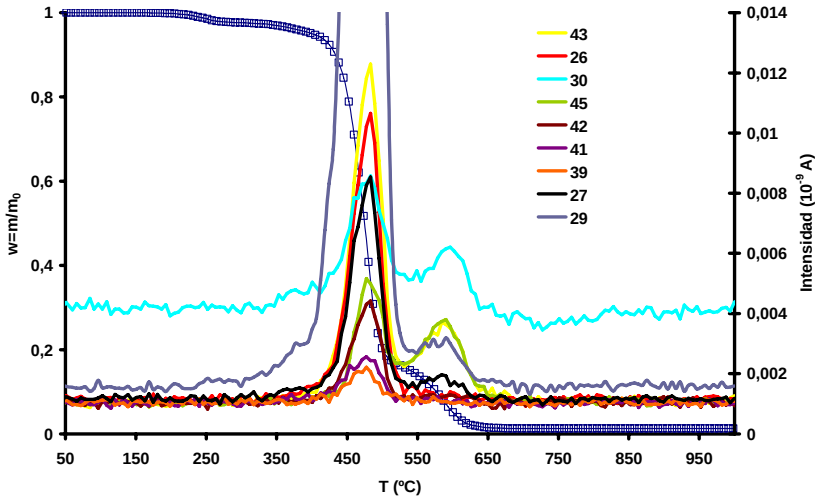



*Figura 6.32. Curva de TG y análisis de distintos iones para la combustión de la tela de poliéster.*

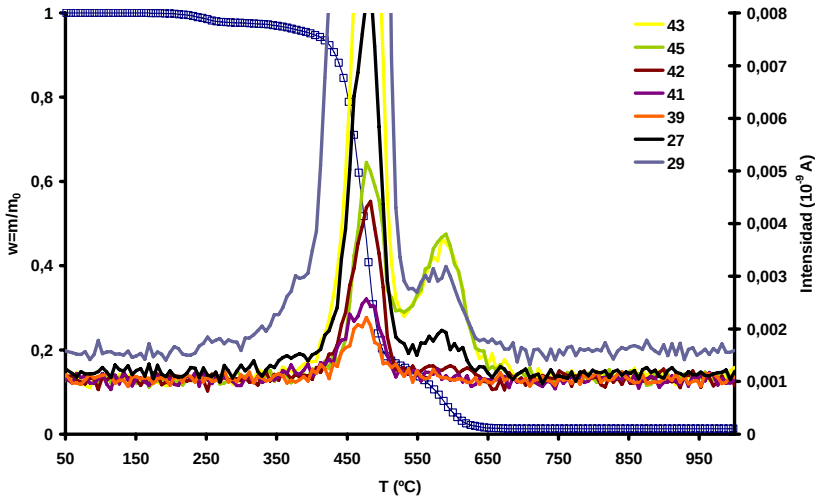



*Figura 6.33. Curva de TG y evolución de distintos iones para la combustión de la tela de poliéster.*

Se distinguen los siguientes procesos, para la combustión de la tela de poliéster:

- Al igual que ocurría en la pirólisis no se han podido identificar los compuestos emitidos durante la primera pequeña pérdida de peso.
- Las masas correspondientes al $H_2O$, $CO_2$ y CO presentan dos máximos de emisión muy intensos, uno a aproximadamente 480 ºC y el otro a unos 590 ºC. Otras masas que presentan estos máximos, aunque con mucha menos intensidad son: 29, 43, 30, 27 y 45, correspondientes a etano, propano, butano, formaldehído, acetaldehído.
- Por otra parte, otras masas como: 39, 41, 42 y 26 (características de hidrocarburos) presentan un único máximo de emisión a 480 ºC.
- En el modelo propuesto para la combustión de la tela de poliéster se considera que la pirólisis de segunda fracción ocurre con independencia de la presencia de oxígeno, por lo que el primer máximo se correspondería con este paso, pero como la evolución de los iones en estas temperaturas no coincide con la obtenida en ausencia de oxígeno, especialmente las masas correspondientes al CO y $CO_2$, esto podría ser debido a que otro proceso estaría sucediendo también a esta temperatura, pudiendo ser la combustión del residuo carbonoso obtenido en las reacciones de pirólisis de las

fracciones 1 y 2, de acuerdo con el modelo complejo presentado. Por consiguiente, el modelo complejo representa mejor el comportamiento real.

- El máximo de emisión a 590 ºC correspondería a la combustión de la tercera fracción.
- No se han detectado los iones correspondientes a: cloruro de hidrógeno, ácido benzoico, bromuro de hidrógeno, ácido acético y benzaldehído.

## 6.4 CONCLUSIONES

En este capitulo se ha llevado a cabo el estudio de la degradación térmica, en distintas atmósferas y bajo distintas condiciones de calefacción, de la tela de algodón y poliéster, formulándose y probándose modelos cinéticos capaces de simular todos los experimentos realizados. Además, con el objeto de poder conocer mejor la descomposición de los distintos materiales, e identificar algunas de las especies emitidas durante el calentamiento controlado en pirólisis y en combustión, se han llevado a cabo experimentos de TG-MS.

- Para la descomposición de la tela de algodón en una atmósfera inerte se ha propuesto un modelo que considera dos reacciones independientes, correspondientes a la descomposición de las dos principales fracciones que constituyen el material. La presencia de oxígeno introduce un nuevo proceso competitivo para la descomposición de cada una de las fracciones, además de distintas reacciones de combustión de las diferentes fracciones sólidas para obtener volátiles.

- El modelo cinético propuesto para la pirólisis de la tela de poliéster considera este residuo formado por tres fracciones independientes, cada una de las cuáles sufre una reacción independiente. La descomposición de dos de esas fracciones no se ve alterada por la presencia de oxígeno, produciéndose una vez que se hayan formado todos los gases de pirólisis, la combustión de los residuos carbonosos obtenidos, mientras que, el oxígeno produce directamente la pirólisis oxidativa de la tercera fracción.

Es necesario resaltar el esfuerzo realizado para la obtención de un único conjunto de parámetros capaz de explicar todos los experimentos (pirólisis, pirólisis oxidativa y combustión) a las distintas condiciones de calefacción utilizadas (isotermas y dinámicas a varias velocidades de calefacción), tanto para la tela de algodón como para la del poliéster.

# 7. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN

## 7.1 INTRODUCCIÓN

Se ha usado un horno horizontal de cuarzo escala laboratorio para estudiar los contaminantes producidos en los procesos de pirólisis o combustión de distintos materiales. El tamaño de muestra sólida (30 – 200 mg) que permite emplear, representa una escala intermedia entre los equipos de análisis micrométrico como termobalanzas y los hornos escala planta piloto, mostrando además una gran versatilidad, utilidad y seguridad, dada la potencial formación de productos tóxicos.

Se ha estudiado la influencia de la atmósfera y la temperatura en la generación de compuestos en los procesos de pirólisis y combustión de la tela de algodón y poliéster. Se han analizado los compuestos volátiles y semivolátiles obtenidos a las distintas temperaturas y en diferentes atmósferas.

Por último, para completar este estudio se han determinado las dioxinas y furanos en la tela de algodón y en la combustión a 850 ºC. Para la tela de poliéster y su combustión, junto con las dioxinas y furanos se han analizado también los 12 PCBs similares a dioxinas.

Todos los experimentos de combustión se llevaron a cabo con oxígeno en cantidades subestequiométricas, con el objeto de realizar el estudio en condiciones de formación de productos de combustión incompleta.

## 7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Con el objeto de estudiar los contaminantes producidos durante la descomposición térmica de la tela de algodón y poliéster usada, se quemaron entre 120 y150 mg de muestra en un reactor a escala laboratorio mediante una serie de experimentos de pirólisis (en nitrógeno) y combustión (en aire sintético) a temperaturas entre los 650 y 1050 ºC.

Como ya se comentó en el apartado 5.1, para cada condición de operación se hicieron dos experimentos: uno para el muestreo de los compuestos volátiles y otro para los semivolátiles. Previamente a la realización de cada experimento se llevó a cabo un experimento en blanco, sin muestra, empleando las mismas condiciones de operación y tratamiento de las muestras. Los principales compuestos identificados fueron xilenos y estirenos, cuya concentración se restó a la obtenida en las muestras correspondientes.

El caudal de aire o nitrógeno empleado en los distintos experimentos fue de 300 mL/min, medidos a 25 ºC y 1 atm. El tiempo de residencia de los gases se calculó tanto para el volumen total de reactor como para la zona de máxima temperatura ($\tau_{reactor}$, $\tau_{Tmax}$), considerando los perfiles de temperatura en el equipo (Figura 4.3). Se consideró que los gases y volátiles formados en la descomposición de la muestra no aumentan en una cantidad considerable el flujo de entrada de gas al reactor. La expresión del tiempo de residencia ($\tau$) empleada fue:

$$\tau = \int_{x=x_0}^{x=x_1} \frac{dV}{Q} = \frac{SP}{nR} \int_{x=x_0}^{x=x_1} \frac{dx}{T} = \frac{SQ_n}{T_n} \int_{x=x_0}^{x=x_1} \frac{dx}{T} \qquad [7.1]$$

donde $Q$ es el caudal volumétrico medido en un diferencial de volumen dV, $S$ es la sección del volumen considerado, $n$ el número de moles de gas, P la presión, $Q_n$ el caudal volumétrico medido a una temperatura $T_n$ de 293 K, y $x$ es la posición en el interior del horno a una temperatura determinada T.

En los procesos de combustión, un parámetro importante es la relación de oxígeno estequiométrico ($\lambda_{O2}$). Este parámetro expresa la relación entre el oxígeno presente en forma de CO + $CO_2$ y el oxígeno requerido para que todo el carbono de la muestra se convierta en $CO_2$. Para el cálculo de $\lambda_{O2}$ se ha usado la siguiente expresión:

$$\lambda_{O_2} = \frac{\frac{16}{28} \times ppm\ CO + \frac{32}{44} \times ppm\ CO_2}{O_2\ estequiométrico} \qquad [7.2]$$

En la ecuación anterior, se ha considerado despreciable el oxígeno consumido por el S, N y el oxígeno contenido en los compuestos orgánicos oxigenados. Además, el parámetro $\lambda_{O2}$ debe ser menor que 1 cuando la combustión se lleva a cabo en unas condiciones con defecto de oxígeno y es igual a 1 cuando la combustión se realiza en condiciones estequiométricas o en exceso de oxígeno. En los experimentos de pirólisis, $\lambda_{O2}$ tendrá un valor diferente de cero en aquellos casos en que el carbono inicial se combina con el oxígeno presente en la muestra, para dar CO y $CO_2$.

Teniendo en cuenta que la repetición exacta de experimentos no puede hacerse debido a que la disposición de la muestra en la cuchara, el comienzo de la combustión y el contacto con el oxígeno pueden ser ligeramente diferentes en los experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones de operación. Se ha estimado, mediante la repetición de algunos experimentos, que el rendimiento de gases y volátiles se obtiene con un error menor del 5%, mientras que el rendimiento de los compuestos semivolátiles retenidos en la resina XAD-2 se obtiene con un error del 5-10%.

Los resultados correspondientes al análisis de $CO_2$, CO e hidrocarburos ligeros obtenidos para los experimentos de pirólisis y combustión a las distintas temperaturas, se muestran en tablas en las que se ha calculado el factor de CO ($R_{CO}$) como la relación entre el CO formado y total de óxidos de carbono obtenidos. Junto con los factores de emisión (mg de compuesto/ kg de muestra) también se muestran los pesos moleculares de los compuestos analizados. Para la identificación y cuantificación de todos estos compuestos se usaron distintas mezclas de patrones, tal como se indica en el capítulo 5 de esta memoria.

Para mostrar la variación de los factores de emisión con la temperatura, en los experimentos de pirólisis y combustión se utilizan las columnas *Pirol.* y *Comb.*, respectivamente, pudiendo observarse tres tipos de comportamientos:

Tipo A: cuando el factor de emisión aumenta con la temperatura.

Tipo D: cuando el factor de emisión disminuye con la temperatura.

Tipo MT, cuando aparece un máximo a la temperatura T (ºC), al considerar la evolución del compuesto con la temperatura. Este máximo probablemente tiene lugar como consecuencia de la diferencia entre las velocidades de formación (favorecidas a bajas temperaturas) y las reacciones de destrucción (favorecidas a temperaturas más elevadas).

Cuando el compuesto no muestra un comportamiento claro con la temperatura, no presenta ninguna indicación. Además de estos comportamientos, en las tabla aparece una última columna (*P a C*) en la que se muestra, para cada uno de los compuestos analizados, si los rendimientos a las distintas temperaturas de los experimentos de pirólisis y los correspondientes a los experimentos de combustión disminuyen (Tipo d) o si aumentan (Tipo a). Un compuesto tipo "d" indicaría que el oxígeno en la combustión destruye el compuesto, mientras que uno tipo "a" el oxígeno favorece su formación.

Por otra parte, los resultados correspondientes al análisis de los compuestos semivolátiles detectados por GC/MS en modo SCAN y los 16 PAHs cuantificados en modo SIR, obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión a las distintas temperaturas aparecen en tablas en las que en las distintas columnas y junto con el nombre del compuesto se muestran su fórmula molecular (Fórm.), peso molecular (PM), punto de ebullición en ºC (PE) y el índice de Lee calculado (Ecuación 5.1). También se indica el comportamiento de los distintos compuestos semivolátiles analizados con respecto a la temperatura y a la atmósfera de reacción, del mismo modo que para los gases y compuestos volátiles.

Se ha realizado un gran esfuerzo para identificar y cuantificar el elevado número de especies adsorbidas o condensadas en la resina XAD-2. En cada compuesto se indica con un superíndice la confianza con la que se identificaron los compuestos y el modo en que se cuantificaron:

a: se han utilizado patrones del propio compuesto.

b: cuantificación con los patrones internos e identificación con un factor de comparación (FC) con compuesto de la librería mayor de 90.

$$FC = 100 * \frac{\sum \sqrt{(I_{lib} \cdot I_{anal})^2}}{\sum I_{lib} \cdot \sum I_{anal}} \qquad [7.3]$$

$I_{lib}$: intensidad de las masas en el compuesto de la librería.

$I_{anal}$: intensidad de las masas en el compuesto analizado.

c: cuantificación con los patrones internos e identificación con un FC entre 80-90.

d: cuantificación con los patrones internos e identificación con un FC entre 70-80.

e: cuantificación con los patrones internos e identificación con el índice de Lee y Kovats calculado, presentando una desviación menor del 1 % respecto a los publicados por Lee y col. (1979) y Rostad y col. (1986).

## 7.3 PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LA TELA DE ALGODÓN

La Tabla 7.1 muestra las condiciones de operación para las 10 condiciones experimentales estudiadas. En la nomenclatura utilizada para designar a cada experimento; la A hace referencia al algodón, la C o P corresponde a experimentos de combustión o pirólisis, respectivamente, y los números indican la temperatura en ºC.

*Tabla 7.1. Condiciones de operación en los experimentos realizados con la tela de algodón.*

| *Exp* | *Temperatura nominal (ºC)* | *Gas* | $\tau_{reactor}$ *(s)* | $\tau_{Tmax}$ *(s)* | $\lambda_{O2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| AP650 | 650 | $N_2$ | 13 | 5 | 0.11 |
| AP750 | 750 | $N_2$ | 11 | 4 | 0.21 |
| AP850 | 850 | $N_2$ | 10 | 4 | 0.22 |
| AP950 | 950 | $N_2$ | 9 | 3 | 0.22 |
| AP1050 | 1050 | $N_2$ | 8 | 3 | 0.21 |
| AC650 | 650 | Aire | 13 | 5 | 0.51 |
| AC750 | 750 | Aire | 11 | 4 | 0.63 |
| AC850 | 850 | Aire | 10 | 4 | 0.70 |
| AC950 | 950 | Aire | 9 | 3 | 0.65 |
| AC1050 | 1050 | Aire | 8 | 3 | 0.73 |

### 7.3.1 Resultados y discusión

Aunque las instalaciones de combustión están obligadas a trabajar en condiciones de exceso de aire, en esta investigación todos los experimentos se han realizado en defecto de oxigeno, sirviendo los resultados mostrados en este capítulo principalmente para:

- Identificar aquellos compuestos que se forman cuando la combustión se lleva a cabo en defecto de oxígeno, siendo más relevantes aquellos compuestos que se obtienen en mayor proporción, ya que estos serán, probablemente, los que se formarán en el caso de que por alguna razón las instalaciones de combustión no funcionen correctamente.
- Conocer mejor lo que ocurre en aquellas zonas del horno donde no hay una buena mezcla aire/combustible, y en la que se forman bolsas de gases de pirólisis (denominadas "puffs").
- Analizar la influencia de la temperatura en la formación de los compuestos de combustión incompleta.

En la combustión y pirólisis de la tela de algodón se han identificado y cuantificado más de 90 compuestos distintos (gases, volátiles y semivolátiles). Además del $CO_2$ y CO, los volátiles obtenidos en mayor proporción son el metano, eteno y benceno. Los compuestos semivolátiles que presentan mayores rendimientos son el naftaleno, acenaftileno y estireno (mostrados en negrita, Tabla 7.3). En los siguientes apartados se muestran con más detalle los resultados obtenidos.

#### *7.3.1.1 Gases y compuestos volátiles*

En la Tabla 7.2 se muestran los resultados correspondientes al análisis de $CO_2$, CO e hidrocarburos ligeros obtenidos para los experimentos de pirólisis y combustión a las distintas temperaturas. Se proporcionan los rendimientos conjuntos para los siguientes pares de compuestos: etino+isobutano y trans-buteno + 1-buteno. Esto es debido a que con el detector FID utilizado, la columna

y las condiciones cromatográficas empleadas en el análisis de estas muestras, no se pudo identificar por separado a estos compuestos.

El color y el aspecto del residuo y las cenizas formadas dependieron de la temperatura y de la atmósfera utilizada. Los residuos formados en los experimentos de pirólisis eran de color negro y aspecto carbonoso pero, sin embargo, las cenizas obtenidas en los experimentos de combustión eran blanquecinas.

*Tabla 7.2. Rendimientos de gases y volátiles analizados para la tela de algodón.*

| | EXPERIMENTO | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pm | COMPUESTO | mg compuesto/ kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| 44 | $CO_2$ | 88600 | 141000 | 145400 | 140400 | 154000 | 777600 | 821800 | 997000 | 896000 | 1032000 | | | a |
| 28 | CO | 146000 | 337000 | 368500 | 370000 | 338000 | 106500 | 365000 | 275000 | 309000 | 299000 | M950 | | d |
| | $R_{CO}$ | 0,62 | 0,71 | 0,72 | 0,72 | 0,69 | 0,12 | 0,31 | 0,22 | 0,26 | 0,22 | | | |
| 16 | metano | 28900 | 64000 | 71100 | 77600 | 61800 | 18000 | 24200 | 34500 | 44800 | 35300 | M950 | M950 | d |
| 30 | etano | 7400 | 9000 | 4700 | 600 | 170 | 3100 | 2800 | 2000 | 300 | 60 | M750 | D | d |
| 28 | eteno | 34300 | 73600 | 74700 | 54400 | 11300 | 24500 | 29000 | 37500 | 30300 | 5800 | M850 | M850 | d |
| 44 | propano | 950 | 910 | 140 | - | - | 390 | 280 | 50 | - | - | D | D | d |
| 42 | propeno | 19200 | 20200 | 5500 | 720 | 140 | 5500 | 3600 | 1800 | 400 | - | M750 | D | d |
| 26, 58 | etino+ isobutano | 1500 | 4400 | 7500 | 20700 | 21600 | 5700 | 5100 | 6100 | 15100 | 15400 | A | | d |
| 58 | n-butano | 370 | 720 | 440 | 160 | 70 | 300 | 210 | 200 | 90 | - | M750 | D | d |
| 56 | trans-buteno+ 1-buteno | - | 1900 | 100 | - | - | 1000 | 250 | - | - | - | M750 | D | d |
| 56 | isobuteno | 950 | 1000 | 120 | - | - | 250 | 150 | - | - | - | M750 | D | d |
| 56 | cis-2-buteno | 520 | 360 | 30 | - | - | 130 | - | - | - | - | D | D | d |
| 54 | 1,3-butadieno | 6000 | 12400 | 6000 | 2000 | 580 | 3000 | 3050 | 2500 | 1250 | 400 | M750 | D | d |
| 70 | 1-penteno | 320 | 30 | - | - | - | 100 | - | - | - | 300 | D | | d |
| 54 | 2-butino | 620 | 1100 | 1000 | 1400 | 770 | 210 | 410 | 630 | 1000 | 500 | | M950 | d |

*Tabla 7.2 (cont). Rendimientos de gases y volátiles analizados para la tela de algodón.*

| | EXPERIMENTO | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pm | COMPUESTO | mg compuesto/ kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| 54 | 1-butino | 140 | - | - | 450 | - | - | - | - | - | - | | | d |
| 86 | n-hexano | 2200 | 5500 | 3000 | - | 230 | 1000 | 1400 | 1100 | - | - | | M750 | d |
| 84 | 1-hexeno | 930 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| 100 | n-heptano | 200 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| 78 | benceno | 250 | 11600 | 16400 | 21700 | 19000 | 4300 | 5900 | 9600 | 14300 | 10400 | M950 | M950 | d |
| 114 | 2,2-dimetilhexano | - | - | - | - | 840 | - | - | - | - | - | | | d |
| 92 | tolueno | - | 4800 | 4400 | 1300 | 460 | 800 | 1400 | 1700 | 700 | 200 | M750 | M850 | d |
| 106 | xileno (p-,m-,o-) | 110 | 300 | 880 | 330 | 750 | 770 | 260 | 630 | 350 | - | | | d |
| | *Total hidrocarburos ligeros* | *104860* | *211820* | *196010* | *181360* | *117710* | *69050* | *78010* | *98310* | *108590* | *68360* | *M750* | *M850* | *d* |

*7.3.1.2 Compuestos semivolátiles*

En la Tabla 7.3 se muestran los resultados correspondientes al análisis de los compuestos semivolátiles detectados por GC/MS en modo SCAN y los 16 PAHs cuantificados en modo SIR, obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión a las distintas temperaturas.

Los distintos compuestos semivolátiles identificados en los experimentos de pirólisis y combustión se pueden clasificar en varios grupos:

- Compuestos nitrogenados, como el benzonitrilo y el 1-naftonitrilo.
- Compuestos parcialmente oxigenados: benzaldehído, benzantrenona, y distintos alcoholes aromáticos: fenol, o-cresol, 2,4-dimetil-fenol. Se han identificado y cuantificado varios compuestos derivados del benzofurano: metil-benzofurano, dibenzofurano, benzonaftofurano.
- Compuestos monoaromáticos sustituidos, tales como etilbenceno, p-xileno, estireno, metil-etil-benceno, propilbenceno, p-etinil-tolueno entre otros.
- PAHs de dos a seis anillos aromáticos, siendo el naftaleno, acenaftileno, fenantreno y pireno los obtenidos en mayores cantidades, tanto en pirólisis como en combustión.

Clasificaciones similares a ésta se han encontrado en la bibliografía para la pirólisis y combustión de celulosa (Park, y col., 2002, Pouwels y col., 1989, Evans y col., 1987), aunque en estos trabajos las temperaturas empleadas eran menores de 600 ºC y el número de compuestos identificados, mucho menor.

*Tabla 7.3. Rendimientos de semivolátiles analizados para la tela de algodón.*

| | | | | | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm. | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_8H_{10}$ | 106 | 136 | 121.5 | etil-benceno[c] | 90 | 290 | 40 | 15 | 10 | 80 | 80 | 10 | 10 | 5 | M750 | D | d |
| $C_8H_{10}$ | 106 | 138 | 123.3 | p-xileno[b] | 170 | 540 | 290 | 30 | 20 | 60 | 140 | 90 | 10 | 5 | M750 | M750 | d |
| $C_8H_6$ | 102 | 144 | 125.2 | etinil-benceno[b] | - | 60 | 230 | 60 | 260 | 10 | 50 | 110 | 40 | 80 | | | d |
| $C_8H_8$ | 104 | 145 | 129.5 | estireno[b] | 320 | 1700 | 520 | 250 | 200 | 300 | 1100 | 2240 | 1130 | 150 | M750 | M850 | a |
| $C_{14}H_{30}$ | 198 | 250 | 130.4 | tetradecano[b] | - | 40 | 90 | 40 | 50 | - | - | - | 15 | 25 | | A | d |
| | 162 | | 135.4 | compuesto nitrogenado | - | 530 | 370 | 10 | 5 | 70 | 150 | 90 | - | - | M750 | M750 | d |
| $C_9H_{12}$ | 120 | 152 | 138.,4 | metil-etil-benceno[c] | - | - | - | - | - | 10 | - | - | - | - | | | |
| $C_4H_7N$ | 69 | | 139.4 | compuesto nitrogenado | - | 80 | 50 | - | - | - | 30 | 10 | - | - | M750 | M750 | d |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 171 | 144.1 | ciclopropilbenceno[c] | - | 30 | 10 | - | - | 10 | 20 | 5 | - | - | M750 | M750 | |
| $C_9H_{12}$ | 120 | 159 | 146.0 | propilbenceno[c] | - | 15 | 5 | - | - | 20 | 10 | - | - | - | M750 | D | |
| $C_7H_6O$ | 106 | 179 | 148.8 | benzaldehido[b] | - | 60 | 20 | 10 | - | 260 | 80 | 10 | - | - | M750 | D | a |
| $C_6H_6O$ | 94 | 182 | 151.7 | fenol[c] | 1000 | 1500 | 590 | - | - | 630 | 1200 | 170 | 20 | - | M750 | M750 | d |
| $C_7H_5N$ | 103 | 191 | 154.7 | benzonitrilo[c] | - | 20 | 120 | 20 | 30 | 20 | 70 | 80 | 100 | 25 | | M950 | a |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 165 | 156.2 | $\alpha$-metil-estireno[c] | - | 380 | 230 | - | - | 50 | 190 | 110 | 10 | - | M750 | M750 | d |

*Tabla 7.3 (cont.). Rendimientos de semivolátiles analizados para la tela de algodón.*

| | | | | | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm. | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_8H_6O$ | 118 | 173 | 157.9 | benzofurano[c] | 220 | 420 | 440 | - | - | 130 | 340 | 180 | 30 | - | M850 | M750 | d |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 176 | 164.1 | 1-propenil-benceno[b] | - | 130 | 60 | - | - | 20 | 30 | 15 | - | - | M750 | M750 | d |
| $C_{13}H_{28}$ | 184 | | 169.3 | trimetildecano[b] | - | 5 | - | 10 | 5 | - | - | - | - | - | | | |
| $C_9H_8$ | 116 | 169 | 169.5 | p-etinil-tolueno[b] | 330 | 1600 | 2800 | 130 | 220 | 180 | 1100 | 500 | - | - | | M750 | d |
| $C_7H_8O$ | 108 | 191 | 172.8 | o-cresol[c] | 640 | 520 | 90 | - | - | 190 | 210 | 10 | - | - | | | |
| $C_{10}H_{12}$ | 132 | 171 | 176.7 | m,p etil estireno[b,c] | 1900 | 230 | 150 | 100 | 80 | 190 | 250 | 130 | 70 | 90 | | | |
| $C_9H_8O$ | 132 | | 181.0 | metil-benzofurano[c] | - | 170 | 70 | - | - | 50 | 80 | 15 | - | - | | | |
| $C_8H_{10}O$ | 122 | 211 | 189.0 | 2,4-dimetil-fenol[c] | 280 | 40 | - | - | - | 40 | 20 | - | - | - | | | |
| $C_{10}H_{10}$ | 130 | | 192.0 | metil-indeno[b] | 200 | 200 | 40 | - | - | 20 | 80 | 20 | 10 | - | D | M750 | d |
| $C_{10}H_8$ | 128 | 218 | 200.0 | naftaleno[a,b] | 170 | 1300 | 3300 | 1500 | 1900 | 360 | 850 | 530 | 2100 | 1490 | | | d |
| $C_{11}H_{10}$ | 142 | | 217.0 | 1H-indeno, 1-etil-indeno[b] | - | 30 | 10 | - | - | - | 10 | 3 | 5 | - | M750 | | d |
| $C_{11}H_{10}$ | 142 | 241 | 221.0 | 2-metil naftaleno[c,e] | 70 | 500 | 480 | 20 | 25 | 60 | 250 | 230 | 80 | 20 | M750 | M750 | d |
| $C_{11}H_{10}$ | 142 | 242 | 224.0 | 1-metil-naftaleno[b,e] | 70 | 320 | 310 | 10 | 20 | 40 | 160 | 130 | 70 | 20 | M750 | M750 | d |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | 255 | 234.9 | bifenilo[b,e] | 20 | 100 | 210 | 60 | 80 | 30 | 70 | 150 | 200 | 70 | M850 | M950 | d |

*Tabla 7.3 (cont.). Rendimientos de semivolátiles analizados para la tela de algodón.*

| | | | | | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm. | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{12}H_8$ | 152 | | 239.9 | bifenileno[b] | - | - | 40 | 5 | 20 | - | - | 10 | 90 | 10 | | M950 | a |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | | 244.1 | 2-vinil-naftaleno[b] | 30 | 150 | 280 | 30 | 20 | 20 | 100 | 200 | 180 | 10 | M850 | M850 | |
| $C_{12}H_8$ | 152 | 265 | 248.8 | acenaftileno[a,b,e] | 20 | 470 | 1400 | 460 | 970 | 60 | 300 | 830 | 1400 | 1000 | | M950 | a |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | 279 | 254.2 | acenafteno[a,b] | 10 | 40 | 50 | 5 | 5 | 10 | 20 | 20 | 30 | 5 | M850 | M950 | d |
| $C_{11}H_7N$ | 153 | 306 | 255.4 | 1-naftonitrilo[c] | - | - | 60 | 5 | - | 5 | 5 | 5 | 20 | 5 | M850 | M950 | d |
| $C_{11}H_8O$ | 156 | | 256.7 | 2-naftaldehido[b] | 20 | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | |
| $C_{12}H_8O$ | 168 | 285 | 258.9 | dibenzofurano[b] | - | 40 | 60 | 5 | 5 | 10 | 30 | 40 | 80 | - | M850 | M950 | a |
| $C_{13}H_{10}$ | 166 | 293 | 266.6 | 1H-fenaleno[b] | - | 50 | 50 | 5 | 10 | 5 | 20 | 15 | 15 | 5 | | M750 | d |
| $C_{13}H_{10}$ | 166 | 295 | 269.6 | fluoreno[a,b,e] | 10 | 110 | 450 | 40 | 50 | 10 | 50 | 300 | 380 | 50 | M850 | M950 | a |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | | 270.8 | vinil-bifenilo[b] | - | 10 | 10 | 1 | 1 | - | 1 | 10 | - | - | | M850 | |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | 318 | 288.1 | metil-fluoreno[b] | 35 | 90 | 110 | 10 | 15 | 10 | 40 | 25 | 25 | 5 | M850 | M750 | d |
| $C_{14}H_{10}$ | 178 | 340 | 300.0 | fenantreno[a,b,e] | 12 | 270 | 1100 | 450 | 700 | 60 | 250 | 510 | 1150 | 780 | | M950 | a |
| $C_{14}H_{10}$ | 178 | 340 | 301.0 | antraceno[a,b,e] | 10 | 80 | 380 | 30 | 50 | 10 | 60 | 220 | 400 | 70 | | M950 | a |
| $C_{15}H_{12}$ | 192 | 363 | 303.7 | metil-antraceno[c] | - | 115 | 90 | 5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | - | M750 | M850 | d |
| $C_{15}H_{12}$ | 192 | | 306.1 | metil-fenantreno[c] | - | 60 | 50 | 1 | 2 | 2 | 10 | 10 | 70 | 20 | M750 | M950 | |
| $C_{16}H_{12}$ | 204 | | 307.4 | 1-(fenil-metileno)-1H-indeno[b] | - | - | - | - | - | 1 | 5 | 10 | 20 | 5 | | M950 | |
| $C_{12}H_6O_2Cl$ | 184 | | 319.9 | diclorodibenzo p- dioxina[c] | - | - | - | - | - | 2 | - | - | - | - | | | |

*Tabla 7.3 (cont.). Rendimientos de semivolátiles analizados para la tela de algodón.*

| | | | | | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm. | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{15}H_{10}$ | 190 | 353 | 318.0 | benzo(def)fluoreno[b] | - | 40 | 100 | 10 | 30 | 5 | 20 | 40 | - | - | | M850 | d |
| $C_{16}H_{12}$ | 204 | 346 | 323.0 | fenil-naftaleno[b] | - | 60 | 110 | 25 | 20 | 5 | 15 | 50 | 50 | - | M850 | | d |
| $C_{16}H_{10}$ | 202 | 375 | 337.3 | fluoranteno[a,b,e] | 5 | 60 | 370 | 230 | 420 | 20 | 60 | 240 | 830 | 670 | | M950 | d |
| $C_{16}H_{10}$ | 202 | 404 | 345.5 | pireno[a,b,e] | 5 | 90 | 600 | 480 | 620 | 20 | 70 | 370 | 930 | 890 | | M950 | a |
| $C_{16}H_{10}O$ | 218 | | 349.5 | benzonaftofurano[b] | - | 20 | 10 | - | - | - | - | 5 | 10 | - | M750 | M950 | d |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | | 357.9 | benzofluoreno[b] | - | 30 | 190 | 10 | - | - | 25 | 50 | 15 | 5 | M850 | M850 | d |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | | 366.2 | metil-pireno[c] | - | 5 | 15 | - | - | - | - | 10 | 20 | 10 | M850 | M950 | a |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | | 367.5 | benzo(c)fluoreno[b] | - | 20 | 40 | 5 | 5 | - | - | - | - | - | M850 | | |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | | 373.3 | similar a benzofenantreno | - | 10 | 15 | 5 | 5 | - | 5 | 10 | - | - | M850 | M850 | d |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | | 384.4 | benzofenantreno[c] | - | 5 | 10 | 2 | 2 | - | - | - | 10 | - | M850 | | |
| $C_{18}H_{12}$ | 226 | | 386.8 | acepireno[b] | - | 15 | 50 | 30 | 55 | 10 | 10 | 35 | 50 | 20 | | M950 | d |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | 437 | 397.4 | benzo(a)antraceno[a,b,e] | 5 | 20 | - | 20 | 30 | 5 | 10 | 50 | 190 | 50 | | M950 | a |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | 448 | 400.0 | criseno[a,b,e] | 5 | 20 | 70 | 25 | 50 | 5 | 10 | 50 | 190 | 70 | | M950 | a |
| $C_{17}H_{10}O$ | 230 | | 404.3 | benzantrenona[c] | - | 5 | 5 | 1 | 3 | - | - | - | - | - | | | |
| $C_{20}H_{14}$ | 254 | | 417.0 | 4,5-dihidrobenzo(a)pireno[d] | - | 4 | 10 | 4 | 4 | - | - | 10 | - | - | | | |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 480 | 435.6 | benzo(b)fluoranteno[a,b] | 5 | 10 | 40 | 50 | 70 | 5 | 10 | 60 | 110 | 70 | A | M950 | a |

*Tabla 7.3 (cont.). Rendimientos de semivolátiles analizados para la tela de algodón.*

| | | | | | AP650 | AP750 | AP850 | AP950 | AP1050 | AC650 | AC750 | AC850 | AC950 | AC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm. | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 480 | 436.0 | benzo(k)fluoranteno[a,b] | 5 | 20 | 70 | 70 | 80 | 5 | 10 | 80 | 170 | 60 | | M950 | a |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 417 | 444.4 | perileno[b] | - | 10 | 50 | 50 | 70 | - | - | 40 | 120 | 100 | | M950 | a |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 495 | 445.2 | benzo(a)pireno[a,b] | 5 | 20 | 250 | 180 | 260 | 3 | 10 | 100 | 240 | 180 | | M950 | d |
| $C_{22}H_{12}$ | 276 | 536 | 446.2 | indeno(1,2,3-cd)pireno[a,b] | - | 10 | 90 | 120 | 200 | - | - | 20 | 140 | 150 | A | A | d |
| $C_{22}H_{14}$ | 278 | 524 | 489.0 | dibenzo(a,h)antraceno[a,b,e] | - | 2 | 10 | 5 | 5 | - | - | 5 | 10 | 2 | | M950 | |
| $C_{22}H_{12}$ | 276 | 500 | 500.0 | benzo(g,h,i)perileno[a,b] | - | 10 | 90 | 210 | 380 | - | - | 30 | 140 | 320 | A | A | d |
| | | | | *TOTAL* | *5711* | *13201* | *16920* | *6000* | *8367* | *3658* | *8621* | *8608* | *11240* | *6772* | *M850* | *M950* | *d* |

*7.3.1.3 Comparación de los experimentos de pirólisis y combustión*

A partir de la comparación entre los experimentos de combustión y de pirólisis, puede deducirse que hay coincidencias en los compuestos orgánicos detectados, salvo algunos compuestos como: 1-butino, 1-hexeno, n-heptano, 2,2-dimetilhexano, trimetildecano, 2-naftaldehído, bezo(c)fluoreno y benzantrenona que fueron detectados en los experimentos de pirólisis, pero no en los de combustión.

En todos los experimentos de pirólisis la cantidad de CO obtenida fue mayor que la de $CO_2$. Debido a que los experimentos de combustión se llevaron a cabo en defecto de oxígeno, los factores de emisión para el CO son parecidos en pirólisis y en combustión, a las distintas temperaturas estudiadas, aunque siguen la tendencia lógica de disminución de la cantidad total de CO producida en combustión con respecto a la de pirólisis.

Los hidrocarburos ligeros con mayores rendimientos fueron: metano, eteno, etino + isobutano, benceno, propeno, 1,3-butadieno y etano. El metano y el benceno presentan un comportamiento semejante, pero distinto al resto de los hidrocarburos ligeros analizados, presentando unos factores de emisión máximos a 950 ºC, tanto en pirólisis como en combustión. Esto podría deberse a que el metano es un producto final de las reacciones de craqueo de hidrocarburos, favorecidas a altas temperaturas (Fullana, 2001). Por su parte el benceno, al ser un producto aromático, su formación se favorece a temperaturas moderadamente altas a partir de reacciones de pirosíntesis y además, es uno de los productos con mayor estabilidad térmica (Taylor y col., 1990).

En general, los rendimientos obtenidos para los hidrocarburos ligeros en pirólisis son mayores que los de combustión, desapareciendo muchos de los hidrocarburos ligeros en la combustión, a temperaturas de 850 ºC y superiores. Esto indica que la combustión a altas temperaturas resulta eficaz para lograr una disminución de los rendimientos de los hidrocarburos ligeros.

El rendimiento total de los compuestos semivolátiles alcanza un máximo a 850 ºC en pirólisis, mientras que en combustión el máximo se presenta a 950 ºC. La suma total de los compuestos

semivolátiles producidos a las distintas temperaturas es mayor en pirólisis que en combustión, a excepción de a la temperatura de 950 ºC donde el rendimiento total de semivolátiles es mayor en combustión. Este comportamiento se debe a que compuestos como el estireno, naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno presentan unos factores de emisión en combustión a 950 ºC muy superiores a los correspondientes en pirólisis a la misma temperatura. Los compuestos semivolátiles que presentan mayores rendimientos, tanto en pirólisis como en combustión son: naftaleno, acenaftileno y estireno.

La mayoría de los compuestos monoaromáticos presenta factores de emisión máximos a 750 y 850 ºC. Algunos compuestos como: el p-xileno, fenol, 1-propenil-benceno, metil-benzofurano presentan la misma evolución con la temperatura, tanto en pirólisis como en combustión, presentando un factor de emisión máximo a 750 ºC.

Con el mismo reactor de laboratorio que el empleado en este trabajo, García y col. (2003) llevaron a cabo la pirólisis y combustión de 50 mg de celulosa a 850 ºC, en los experimentos de pirólisis obtuvieron un mayor rendimiento de CO, sin embargo para el resto de compuestos detectados el rendimiento fue menor. En los experimentos de combustión, debido a la diferente relación de oxígeno estequiométrico, no se detectaron la mayoría de compuestos semivolátiles obtenidos en este trabajo, obteniéndose un mayor rendimiento de $CO_2$.

Park y col. (1999) emplearon un reactor de flujo contínuo de 2 m de longitud y 1.05 cm de diámetro interno para el estudio de la formación de los productos de combustión incompleta de la celulosa, variando la temperatura de 400 a 850 ºC e identificando a la temperatura más baja hasta 41 compuestos distintos.

Los rendimientos totales de los 16 PAHs principales a las distintas temperaturas y en pirólisis y combustión se muestran en la Tabla 7.4. Como puede observarse dependiendo de la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento, los rendimientos son mayores en pirólisis o en combustión. En combustión se presenta un máximo en el rendimiento total, a la temperatura de 950 ºC, mientras que en

pirólisis el máximo rendimiento se observa a 850 ºC. La mayor contribución al rendimiento total de los 16 PAHs se debe, en todos los casos al naftaleno.

*Tabla 7.4. Rendimientos totales (mg compuesto/kg muestra) de los 16 PAHs, en los distintos experimentos de pirólisis y combustión de la tela de algodón.*

| 16 PAHs | 650 ºC | 750 ºC | 850 ºC | 950 ºC | 1050 ºC |
|---|---|---|---|---|---|
| Pirólisis | 266 | 2532 | 8350 | 3876 | 5790 |
| Combustión | 573 | 1710 | 3415 | 8410 | 5857 |

En la Figura 7. 1 se muestra la evolución de los 7 PAHs posiblemente cancerígenos, en los experimentos de pirólisis y combustión de la tela de algodón.

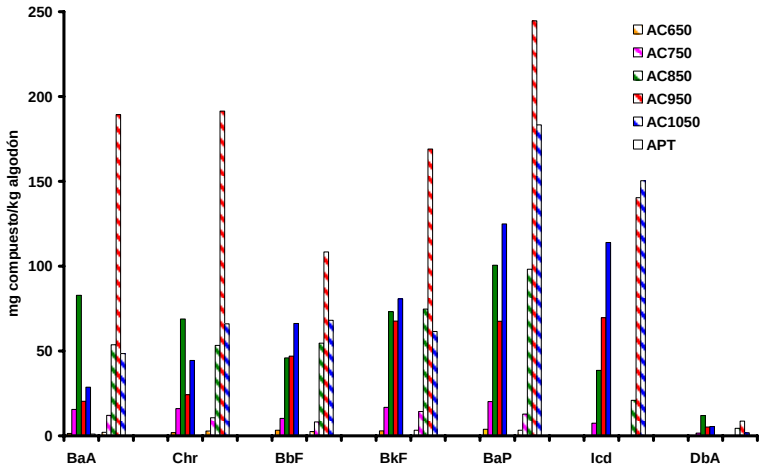



*Figura 7.1. Evolución de los 7 PAHs posiblemente cancerígenos, pirólisis y combustión de de algodón. (BaA=benzo(a)antraceno, Chr=criseno, BbF=benzo(b)fluoranteno, BkF= benzo(k)fluoranteno, BaP=benzo(a)pireno, Icd=indeno(1,2,3-cd)pireno, DbA= dibenzo(a,h)antraceno).*

Para cada uno de los 16 PAHs, a excepción del dibenzo(a,h)antraceno, la suma de las cantidades emitidas a las distintas temperaturas fue mayor en combustión que en pirólisis, debido fundamentalmente al gran rendimiento obtenido en la combustión a 950 ºC. Las emisiones de estos

compuestos de alto peso molecular a las temperaturas de 650 y 750 ºC son mucho menores que las obtenidas a las demás temperaturas.

En otros sistemas parecidos al empleado en este trabajo, la cantidad de PAHs obtenidos para la pirólisis de la celulosa varia desde 100 mg/kg celulosa (600 ºC, 6 PAHs) obtenidos por McGrath y col. (2003), los 200 mg/kg celulosa (8 PAHs, 850 ºC) analizados por García y col. (2003) y los 400 mg/kg celulosa (1000 ºC, 10 PAHs) obtenidos por Fabbri y Vassura (2006).

En los experimentos de pirólisis realizados en reactores de laboratorio, generalmente se cumple que los PAHs menos volátiles (PM > 202), se producen en menor cantidad que los PAHs más volátiles (PM ≤ 202, de dos a 4 anillos), siendo generalmente el naftaleno el compuesto más abundante seguido por el fenantreno y el fluoreno.

Mueller y col. (2003) en la co-combustión de residuos textiles de algodón, a escala planta piloto, obtuvieron en los gases de salida, después del sistema de limpieza de gases, 2.32 µg/m$^3$ para los 16 PAHs analizados. Los resultados obtenidos en esta investigación son mayores, especialmente en la combustión a 950 ºC, donde se han obtenido 456 mg/m$^3$.

*7.3.1.4 Efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis*

Como puede observarse en la Tabla 7.2, el $CO_2$ no muestra una evolución clara con la temperatura, ni en pirólisis ni en combustión. En el rango de temperaturas de 650 a 950 ºC su factor de emisión tanto en pirólisis como en combustión presenta un máximo relativo a 850 ºC, sin embargo, el máximo rendimiento lo presenta a 1050 ºC. Distinto comportamiento muestra el CO, ya que presenta en los experimentos de pirólisis un máximo en el factor de emisión a la temperatura de 950 ºC, mientras que no sigue una tendencia clara en la combustión

En la Figura 7.2 se presenta la evolución de los factores de emisión de aquellos compuestos que en pirólisis presentan un descenso de rendimiento frente a la temperatura (Comportamiento Tipo D).

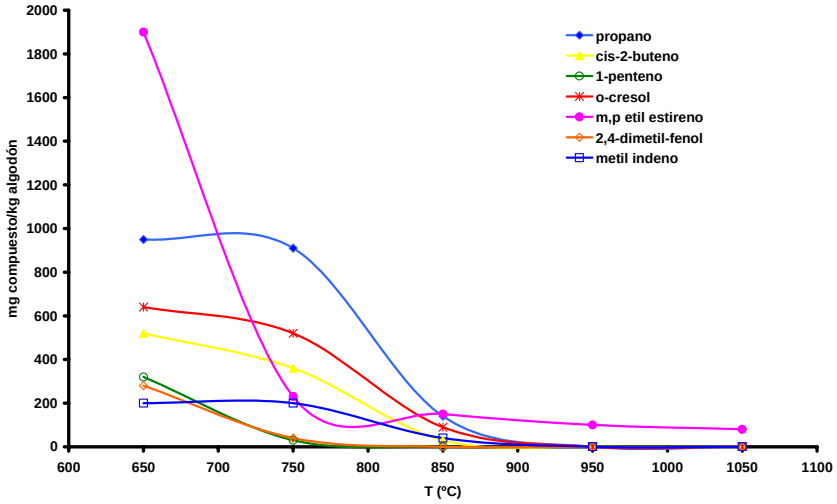



*Figura 7.2. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la pirólisis de la tela de algodón.*

Dado el comportamiento de estos compuestos se puede deducir que se trata de compuestos térmicamente poco estables. El descenso de rendimiento con la temperatura se debe a que a altas temperaturas se ven favorecidas dos tipos de reacciones: las reacciones de craqueo térmico y las reacciones de pirosíntesis. En las reacciones de craqueo las moléculas de mayor peso molecular se rompen formando moléculas menores. Tras sucesivas reacciones de craqueo se tiende fundamentalmente a la formación de metano. El efecto opuesto se consigue mediante las reacciones de pirosíntesis (o condensaciones). Mediante sucesivas adiciones de moléculas pequeñas se generan moléculas de peso molecular mayor. Los compuestos que presentan este tipo de comportamiento son compuestos derivados de la descomposición primaria de las telas de algodón usadas, pero que disminuyen su rendimiento al aumentar la temperatura ya que se transforman en compuestos tanto de peso molecular mayor como menor.

El único comportamiento tipo A, es decir un compuesto cuyo rendimiento aumenta continuamente con la temperatura, lo presentan el etino+isobutano, para los experimentos de pirólisis.

Existen varios compuestos que presentan un comportamiento tipo MT, estos compuestos no se generan en cantidades importantes a bajas temperaturas y presentan máximos en sus rendimientos a 750, 850 o 950 ºC. En las Figuras 7.3 y 7.4 se muestran algunos ejemplos de compuestos que presentan rendimientos máximos a 750 y 850 ºC, respectivamente.

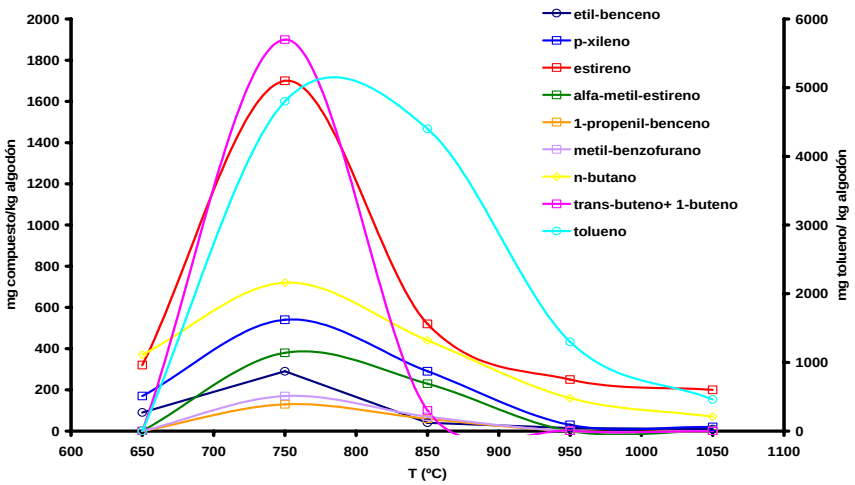



*Figura 7.3. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M750, en la pirólisis de la tela de algodón.*

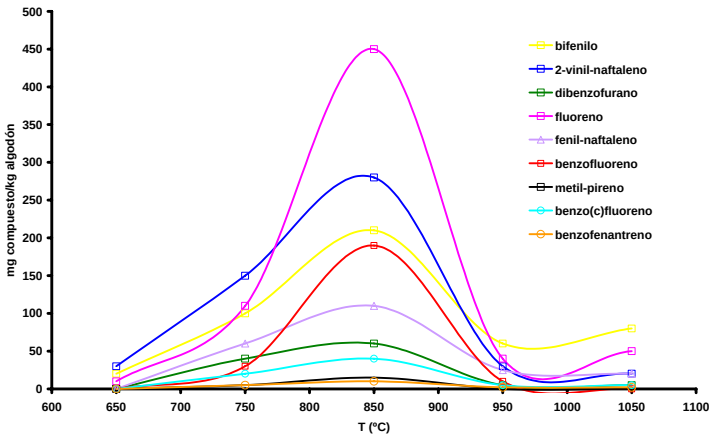



*Figura 7.4. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850, en la pirólisis de la tela de algodón.*

Los compuestos que presentan un rendimiento máximo a 750 ºC son algunos hidrocarburos ligeros y compuestos monoaromáticos, además del metil-benzofurano. Por su parte los compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850 son compuestos aromáticos policíclicos. Estos compuestos aumentan su rendimiento a temperaturas intermedias porque son producto de las reacciones de craqueo y pirosíntesis de los compuestos Tipo D. Sin embargo, a temperaturas lo suficientemente elevadas se convierten a su vez en reactivo de estas mismas reacciones, por lo que a temperaturas mayores de 850 ºC su rendimiento decrece.

*7.3.1.5 Efecto de la temperatura en el proceso de combustión*

Como se puede observar en la Tabla 7.2 el rendimiento de los compuestos volátiles decrece con la temperatura. Por otra parte, otros compuestos semivolátiles que presentan este mismo comportamiento son: etil-benceno, propilbenceno, benzaldehído, y 2,4-dimetil-fenol. Algunos compuestos como el propano, propeno, cis-2-buteno, o-cresol y 2,4-dimetil-fenol presentan este mismo comportamiento en pirólisis, debido a que en presencia de oxígeno también se producen los fenómenos de destrucción térmica producidos en la pirólisis y que se ven incrementados por la oxidación de los mismos. En la Figura 7.5 se representa la variación del rendimiento de algunos de los compuestos que presentan un comportamiento Tipo D.

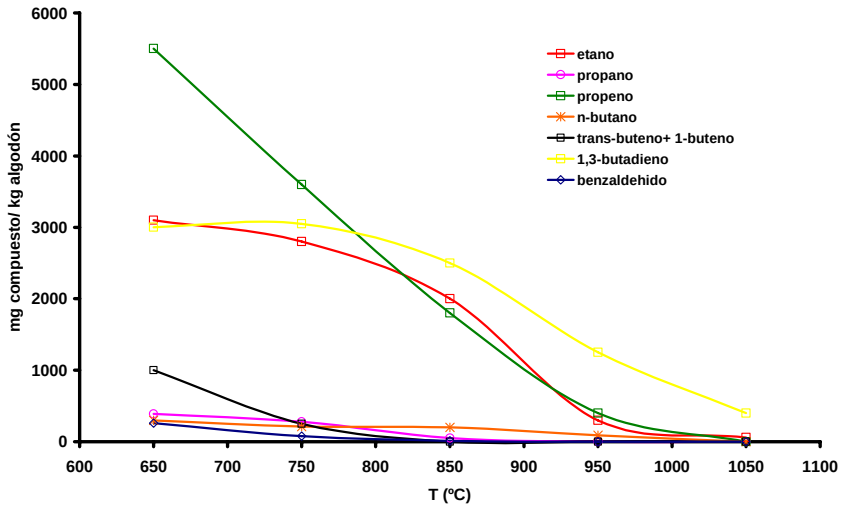



*Figura 7.5. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la combustión de la tela de algodón.*

Unos pocos compuestos semivolátiles de alto peso molecular: tetradecano, indeno(1,2,3-cd)pireno y el genzo(g,h,i)perileno aumentan su rendimiento conforme aumenta la temperatura. Algunos compuestos volátiles como el metano, eteno, 2-butino, benceno y tolueno presentan máximos de emisión a 850 y 950 ºC. Por otra parte, muchos son los compuestos semivolátiles que presentan máximos de emisión a distintas temperaturas, especialmente a 750 y 950 ºC, siendo minoritarios los compuestos que tienen un rendimiento máximo a la temperatura de 850 ºC. Estos compuestos tienen cierta estabilidad térmica, y conforme aumenta la temperatura aumenta el rendimiento de estos compuestos debido a que aumentan los procesos de pirosíntesis. Sin embargo, a mayor temperatura su rendimiento disminuye porque adquieren más importancia los fenómenos de craqueo y reacción con el oxígeno. En las Figuras 7.6 y 7.7 se muestra la evolución de algunos de los compuestos que presentan este tipo de comportamiento.

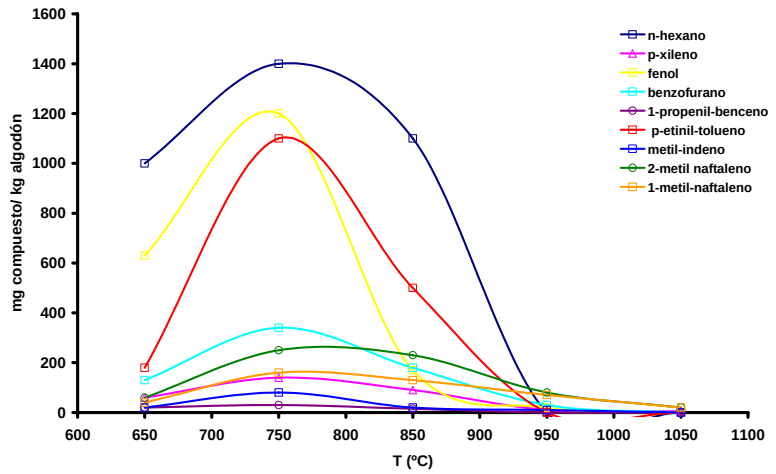



*Figura 7.6. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M750, en la combustión de la tela de algodón.*

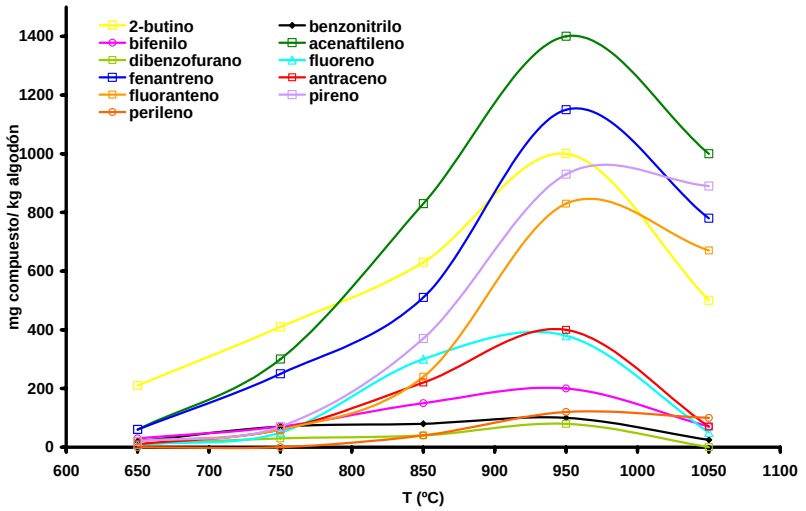



*Figura 7.7. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M950, en la combustión de la tela de algodón.*

## 7.4 PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LA TELA DE POLIÉSTER

En la Tabla 7.5 se muestran las condiciones de operación para los 10 experimentos realizados con la tela de poliéster. En la nomenclatura utilizada para designar a cada experimento; la P hace referencia al poliéster, y como en el caso del algodón, la C o P corresponde a experimentos de combustión o pirólisis, respectivamente, y los números indican la temperatura en ºC.

*Tabla 7.5. Condiciones de operación en los experimentos realizados con la tela de poliéster.*

| *Exp* | *Temperatura nominal (ºC)* | *Gas* | $\tau_{reactor}$ *(s)* | $\tau_{Tmax}$ *(s)* | $\lambda_{O2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PP650 | 650 | $N_2$ | 13 | 5 | 0.09 |
| PP750 | 750 | $N_2$ | 11 | 4 | 0.14 |
| PP850 | 850 | $N_2$ | 10 | 4 | 0.15 |
| PP950 | 950 | $N_2$ | 9 | 3 | 0.14 |
| PP1050 | 1050 | $N_2$ | 8 | 3 | 0.16 |
| PC650 | 650 | Aire | 13 | 5 | 0.68 |
| PC750 | 750 | Aire | 11 | 4 | 0.62 |
| PC850 | 850 | Aire | 10 | 4 | 0.68 |
| PC950 | 950 | Aire | 9 | 3 | 0.62 |
| PC1050 | 1050 | Aire | 8 | 3 | 0.78 |

### 7.4.1 Resultados y discusión

En la pirólisis y combustión de la tela de poliéster se han identificado más de 160 compuestos distintos. El benceno es el compuesto orgánico obtenido en mayor proporción, obteniéndose su mayor rendimiento en la pirólisis a 850 ºC. Los compuestos semivolátiles que presentan mayor rendimiento son: acetofenona, naftaleno, bifenilo y fenantreno (mostrados en negrita, Tabla 7.7).

*7.4.1.1 Gases y compuestos volátiles*

En la Tabla 7.6 se muestran los resultados correspondientes al análisis de $CO_2$, CO e hidrocarburos ligeros obtenidos para los experimentos de pirólisis y combustión a las distintas temperaturas.

*Tabla 7.6. Rendimientos de gases y volátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | EXPERIMENTO | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pm | COMPUESTO | mg compuesto/ kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| 44 | $CO_2$ | 148500 | 239000 | 261500 | 235400 | 277000 | 1442600 | 1318400 | 1451000 | 1312000 | 1635600 | | | a |
| 28 | CO | 87300 | 134000 | 133500 | 127800 | 164900 | 207000 | 186500 | 172500 | 204000 | 261400 | | | a |
| | $R_{CO}$ | 0.37 | 0.36 | 0.34 | 0.35 | 0.37 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.13 | 0.14 | | | |
| 16, 30 | metano + etano | 17140 | 37610 | 57040 | 45790 | 44600 | 15600 | 16300 | 20100 | 22000 | 19000 | M850 | | d |
| 28 | eteno | 19250 | 31100 | 38800 | 18950 | 3970 | 12200 | 11300 | 11900 | 7100 | 1200 | M850 | | d |
| 44 | propano | 350 | 270 | 20 | - | - | 170 | 50 | 380 | 50 | 10 | D | M850 | a |
| 42 | propeno | 7900 | 8300 | 2590 | 160 | 30 | 3000 | 1500 | 2600 | 10 | - | M750 | | d |
| 26, 58 | etino+ isobutano | 7030 | 6410 | 5830 | 5850 | 5780 | 5700 | 3800 | 1360 | 3100 | 2300 | | | d |
| 56 | isobuteno | 360 | 190 | 15 | - | - | 170 | - | - | - | - | D | D | d |
| 54 | 2-butino | 200 | 150 | - | - | - | 20 | 20 | - | - | - | D | D | d |
| 54 | 1-butino | 1440 | 2060 | - | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| 86 | n-hexano | 50 | - | - | - | - | - | 350 | - | - | - | D | | a |

*Tabla 7.6 (cont.). Rendimientos de gases y volátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | EXPERIMENTO | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pm | COMPUESTO | mg compuesto/ kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| 100 | n-heptano | - | - | - | - | - | 50 | - | - | - | - | | D | a |
| 78 | benceno | 24280 | 135850 | 300920 | 223290 | 175930 | 27600 | 77700 | 77600 | 115300 | 62800 | M850 | | d |
| 114 | 2,2-dimetilhexano | 140 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| 92 | tolueno | 1360 | 3750 | 4560 | 890 | 360 | 800 | 9000 | 3800 | 400 | 600 | M850 | M750 | a |
| 106 | xileno (p-,m-,o-) | 5500 | 13600 | - | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| | *Total hidrocarburos ligeros* | *85000* | *239290* | *409775* | *294930* | *230670* | *65310* | *120020* | *117740* | *147960* | *85910* | *M850* | | *d* |

Dependiendo de la temperatura y la atmósfera empleada, el color y aspecto de los gases y residuo formado fue diferente. En pirólisis a 650 ºC el humo formado era de color blanco, a 750 y 850 ºC aparecía un humo amarillento y a temperaturas superiores se observaba un humo negro. El residuo obtenido en los experimentos de pirólisis tenía un aspecto plástico, mientras que en la combustión se obtuvo una ceniza blanca.

*7.4.1.2 Compuestos semivolátiles*

Los resultados correspondientes al análisis de los compuestos semivolátiles obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión a las distintas temperaturas, se muestran en la Tabla 7.7.

Los compuestos semivolátiles identificados en los experimentos de pirólisis y combustión, se pueden clasificar en varios grupos:

- Compuestos parcialmente oxigenados; como aldehídos (benzaldehído, cianamaldehído, fenil-benzaldehído ), cetonas (acetofenona, fenil-butanona, metil-acetofenona, etil-acetofenona, isopropilacetofenona, 2-acetonaftona, benzofenona, p-fenilacetofenona, fluorenona, metil benzofenona, p-fenilacetofenona) alcoholes aromáticos (fenol, o-cresol, p-cresol, o-fenilfenol, m-fenilfenol), ácidos carboxílicos (ácido benzoico, ácido p-toluico, ácido etilbenzoico, ácido naftoico, ácido bifenilcarboxílico), ésteres (fenil acetato, metil benzoato, metil acetilbenzoato, fenilbenzoato) y compuestos derivados del furano (metil-furano, benzofurano, dibenzofurano y metil dibenzofurano).
- Compuestos nitrogenados, como el benzonitrilo, anilina, bencenoacetonitrilo, metil-benzonitrilo, quinolina, acetilbenzonitrilo, 2-naftonitrilo, naftalenocarbonitrilo, benzo[g]quinolina, benzo[f]quinolina y benzo[c]cinolina.
- Compuestos monoaromáticos sustituidos, tales como metil-estireno, o-alil-tolueno, divinil-benceno, entre otros.
- PAHs de dos a seis anillos aromáticos, siendo el naftaleno, fenantreno y acenaftileno, los obtenidos en mayores cantidades, tanto en pirólisis como en combustión.

*Tabla 7.7. Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_7H_6O$ | 106 | 179 | 136.5 | benzaldehido[b] | 270 | 300 | 10 | - | - | 270 | 130 | - | - | - | M750 | D | d |
| $C_5H_6O$ | 82 | 64 | 137.0 | 2-metil-furano[d] | 20 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_9H_{12}$ | 120 | 152 | 137.5 | isopropilbenceno[d] | - | - | - | - | - | 70 | - | - | - | - | | D | a |
| $C_6H_6O$ | 94 | 182 | 143.4 | fenol[b] | 90 | 190 | 30 | - | - | 1590 | 2480 | 260 | - | - | M750 | M750 | a |
| $C_7H_5N$ | 103 | 191 | 143.8 | benzonitrilo[c] | 360 | 1140 | 970 | 280 | 200 | 460 | 560 | 360 | 270 | 120 | M750 | M750 | d |
| $C_9H_{12}$ | 120 | 165 | 144.1 | o-etiltolueno[b] | 240 | 80 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_9H_{12}$ | 120 | 165 | 145.7 | trimetilbenceno[d] | 30 | 10 | 5 | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 176 | 146.6 | 1-propenil-benceno[b] | 220 | 90 | 110 | - | - | 70 | 60 | 50 | - | - | | D | d |
| $C_8H_6O$ | 118 | 173 | 147.3 | benzofurano[b] | 60 | 10 | - | - | - | 180 | 230 | 100 | - | - | D | M750 | a |
| $C_9H_{10}$ | 118 | | 147.7 | p-metil estireno[b] | 400 | 820 | - | - | - | 120 | 240 | 80 | - | - | M750 | M750 | d |
| $C_6H_7N$ | 93 | 184 | 148.2 | anilina[c] | - | - | 20 | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_9H_{12}$ | 120 | 162 | 148.9 | p-etiltolueno[c] | 50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 165 | 149.7 | $\alpha$-metil-estireno[b] | 100 | 260 | 90 | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 171 | 152.4 | o-metil-estireno[b] | 160 | 80 | 210 | 10 | - | - | - | - | - | - | | | d |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_9H_{10}$ | 118 | 168 | 153.2 | m-metil-estireno[b] | 20 | 280 | 410 | - | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_9H_8O$ | 116 | 182 | 151.0 | indeno[b,e] | 320 | 210 | 2160 | 440 | 230 | 220 | 730 | 1470 | 680 | 150 | | M850 | d |
| $C_8H_8O_2$ | 136 | 196 | 160.5 | fenil acetato[d] | - | - | - | - | - | 20 | - | - | - | - | | D | a |
| $C_8H_8O$ | 120 | 202 | 164.6 | acetofenona[b] | 4380 | 1000 | 570 | - | - | 3380 | 6180 | 150 | - | - | D | M750 | a |
| $C_7H_8O$ | 108 | 202 | 165.9 | p-cresol[c] | - | - | - | - | - | 65 | 70 | - | - | - | | M750 | a |
| $C_7H_8O$ | 108 | 191 | 168.2 | o-cresol[b] | 10 | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{10}H_{14}$ | 134 | 183 | 169.0 | o-dietil-benceno[b] | 35 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{10}H_{12}$ | 132 | 175 | 169.5 | o-alil-tolueno[c] | 70 | 5 | 30 | 10 | 20 | 10 | 20 | 50 | 20 | - | | M850 | d |
| $C_9H_8$ | 116 | | 170.9 | propadienil-benceno[b] | - | - | 10 | 1 | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{10}H_{12}$ | 132 | | 171.1 | m-etil-estireno[c] | - | - | - | - | - | 20 | 10 | 30 | 5 | - | | | a |
| $C_8H_7N$ | 117 | 233 | 172.7 | bencenoacetonitrilo[c] | - | - | - | 2 | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_8H_8O_2$ | 136 | 199 | 173 | metil-benzoato[b] | 30 | 10 | 50 | - | - | 30 | 100 | - | - | - | | M750 | a |
| $C_{10}H_{12}$ | 132 | | 173.3 | p-etilestireno[b] | 60 | 4 | 1 | 4 | 4 | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{10}H_{10}$ | 130 | | 178.6 | divinil-benceno[c] | 50 | 15 | 130 | 5 | - | 10 | 25 | 30 | - | - | | M850 | d |
| $C_{10}H_{12}$ | 132 | 183 | 180.4 | p-alil-tolueno[b] | 10 | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | | | d |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_8H_7N$ | 117 | 217 | 180.7 | metil-benzonitrilo[b] | 20 | 5 | 15 | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{10}H_{10}$ | 130 | | 181.4 | 1-metil-indeno[c] | 120 | 30 | 60 | 3 | 2 | 70 | - | - | - | - | | D | d |
| $C_{10}H_{10}O$ | 148 | 228 | 185.9 | fenil-butanona[c] | 105 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_7H_6O_2$ | 122 | 249 | 188.7 | acido benzoico[b] | 2050 | 120 | - | - | - | 1630 | 30 | - | - | - | D | D | d |
| $C_{10}H_8$ | 128 | 242 | 188.7 | azuleno[b] | - | 20 | 60 | 5 | 2 | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{10}H_{10}$ | 130 | | 193.7 | dihidro-naftaleno[c] | - | - | 10 | 1 | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_9H_{10}O$ | 134 | | 195.5 | metil-acetofenona[b] | 360 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{10}H_8$ | 128 | 218 | 200 | naftaleno[a,b] | 360 | 2800 | 5760 | 2920 | 3340 | 1130 | 3220 | 7770 | 10140 | 4510 | | M950 | a |
| $C_8H_6S$ | 134 | | 200.3 | tianafteno[d] | - | - | 30 | 20 | 25 | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_9H_8O$ | 132 | | 202.7 | cianamaldehído[d] | 40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_9H_7N$ | 129 | 238 | 206.1 | quinolina[c] | - | 3 | 40 | 5 | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_8H_8O_2$ | 136 | 274 | 210.3 | acido p-toluico[b] | 320 | 25 | - | - | - | 190 | - | - | - | - | D | D | d |
| $C_{16}H_{12}O$ | 148 | | 213.2 | etil-acetofenona[b] | 230 | 10 | - | - | - | 120 | 20 | - | - | - | D | D | d |
| $C_{11}H_{12}$ | 144 | | 214.3 | dimetilindeno[c] | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{11}H_9$ | 142 | 242 | 216.1 | metil naftaleno[d] | 120 | 80 | 850 | 80 | 40 | 130 | 190 | 320 | 75 | 15 | | M850 | d |
| $C_9H_7ClO$ | 166 | 257 | 217.4 | cinnamol cloruro[d] | 30 | - | - | - | - | 150 | 120 | - | - | - | D | D | a |
| $C_{10}H_{11}$ | 142 | | 218.5 | 1-H-indeno, 1etilindeno[d] | - | 5 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{11}H_{14}$ | 146 | | 223.6 | etil-isopropil-benceno[c] | 340 | 50 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_9H_7NO$ | 145 | | 225.9 | acetilbenzonitrilo[d] | 40 | 5 | 25 | - | - | - | 10 | - | - | - | | | d |
| $C_{11}H_{14}O$ | 162 | 254 | 231.2 | isopropilacetofenona[b] | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | 255 | 231.8 | bifenilo[b] | 1970 | 900 | 11440 | 4900 | 3420 | 1340 | 5340 | 12930 | 9680 | 2050 | | M850 | a |
| $C_9H_{10}O_2$ | 150 | | 233.6 | ácido etilbenzoico[b] | 200 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{12}H_{12}$ | 156 | 266 | 234.6 | 1,2 dimetil-naftaleno[d] | 30 | 50 | 80 | 10 | 5 | 40 | 20 | 15 | - | - | M850 | D | d |
| $C_{13}H_{12}$ | 168 | 266 | 235.4 | naftaleno,1-(2-propenil)[c] | - | - | - | - | - | 30 | 40 | 40 | 10 | - | | | a |
| $C_{12}H_8$ | 152 | | 235.9 | difenileno[d] | - | - | - | - | - | - | - | 40 | 30 | 10 | | M850 | a |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | | 237.8 | 2-etenil-naftaleno[d] | - | - | - | - | - | - | 30 | 40 | 20 | - | | M850 | a |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | | 240.2 | 2-vinil-naftaleno[b] | - | - | - | - | - | - | - | 140 | 80 | - | | M850 | a |
| $C_{12}H_{12}$ | 156 | 258 | 241.2 | etil-naftaleno[b] | 35 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{13}H_{12}$ | 168 | | 241.2 | difenilmetano[b,d] | - | - | - | - | - | 30 | 70 | 95 | 10 | 5 | | M850 | a |
| $C_{10}H_{10}O_2$ | 162 | | 243.7 | p-diacetilbenceno[b] | 30 | - | - | - | - | 590 | 160 | - | - | - | D | D | a |
| $C_{12}H_8$ | 156 | | 244.7 | bifenileno[b] | 30 | 90 | 700 | 500 | 1210 | 150 | 240 | - | - | - | | M750 | d |
| $C_{10}H_{10}O_3$ | 178 | | 254.3 | metil acetilbenzoato[d] | 30 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{12}H_8$ | 152 | 265 | 246.9 | acenaftileno[a,b] | 20 | 210 | 530 | 480 | 960 | 160 | 460 | 1320 | 2520 | 2540 | | I | a |
| $C_{12}H_{10}$ | 154 | 279 | 248.6 | acenafteno[a,b] | 10 | 20 | 10 | 4 | 2 | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_{13}H_{12}$ | 168 | 279 | 249.4 | metil-bifenilo[d] | 420 | 420 | 1250 | 95 | 20 | 70 | 190 | 510 | 140 | - | M850 | M850 | d |
| $C_{12}H_{13}$ | 157 | 268 | 250.2 | p-metil-difenilo[c,d] | - | - | - | - | - | 180 | 410 | 620 | 50 | - | | M850 | a |
| $C_{11}H_7N$ | 153 | 306 | 251.8 | 2-naftonitrilo[d] | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 | - | | | a |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | 270 | 254.7 | 1,1 difenileteno[b] | - | - | - | - | - | - | - | 40 | - | - | | | a |
| $C_{12}H_{10}O$ | 170 | 282 | 255.1 | o-fenilfenol[c] | - | - | - | - | - | 20 | 30 | - | - | - | | M750 | a |
| $C_{12}H_8O$ | 168 | 285 | 255.9 | dibenzofurano[b] | - | - | 40 | 10 | 3 | 80 | 170 | 390 | 240 | 25 | M850 | M850 | a |
| $C_{11}H_7N$ | 153 | 299 | 259.2 | naftalenocarbonitrilo[b] | - | - | 30 | 15 | 5 | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | 270 | 261.9 | difenileteno[b] | - | 45 | 80 | 5 | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | | 263.3 | dihidrofenantreno[d] | 60 | 40 | 110 | 20 | 5 | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{14}H_{14}$ | 182 | 273 | 265.8 | dimetilbifenilo[b] | 340 | 50 | 15 | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{13}H_{12}$ | 168 | 262 | 266.6 | difenilmetano[d] | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{13}H_{10}$ | 166 | | 270.6 | fenaleno[c] | - | - | 20 | 5 | 5 | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{13}H_{10}$ | 166 | 295 | 266.9 | fluoreno[a,b,d] | 20 | 260 | 710 | 310 | 100 | 80 | 340 | 1240 | 810 | 180 | M850 | M850 | a |
| $C_{14}H_{14}$ | 182 | | 268.0 | 1,1-difeniletano[c] | 70 | 60 | 30 | 10 | 5 | 30 | 10 | - | - | - | D | D | d |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | | 269.6 | p-fenilestireno[c] | 150 | 240 | 490 | 40 | - | 50 | 110 | 270 | 140 | 5 | M850 | M850 | d |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | | 270.4 | metil fluoreno[c,d] | 40 | 130 | 360 | 70 | 5 | 30 | 80 | - | - | - | M850 | M750 | d |
| $C_{12}H_{10}O$ | 170 | 300 | 271.5 | 2-acetonaftona[b] | 70 | 70 | 10 | - | - | 30 | 20 | - | - | - | | D | d |
| $C_{13}H_{10}O$ | 182 | 277 | 273.0 | benzofenona[c] | 10 | 120 | 30 | 10 | - | - | - | 60 | - | - | M750 | | d |
| $C_{13}H_{10}O$ | 182 | | 274.4 | 4-metil dibenzofurano[d] | - | - | - | - | - | - | - | 10 | - | - | | | a |
| $C_{14}H_{10}$ | 178 | 300 | 278.1 | difeniletino[c] | - | 20 | 70 | 10 | - | - | 10 | 70 | 40 | 10 | M850 | M850 | a |
| $C_{14}H_{12}O$ | 196 | 326 | 282.0 | p-fenilacetofenona[b] | 15 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_{12}H_{10}O$ | 170 | | 284.2 | m-fenilfenol[c] | - | - | - | - | - | 20 | - | - | - | - | | D | a |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{13}H_9N$ | 179 | | 284.7 | benzo[g]quinolina[b] | - | 10 | 15 | 5 | 1 | - | - | - | 10 | - | M850 | | d |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | | 285.2 | 1,2 difeniletieno[c] | 60 | 160 | 10 | 20 | 5 | 30 | 90 | 120 | 20 | - | M750 | M850 | a |
| $C_{13}H_9N$ | 179 | | 288.3 | benzo[f]quinolina[d] | 30 | 50 | 50 | 10 | 5 | 10 | 20 | 50 | 10 | - | | M850 | d |
| $C_{11}H_8O_2$ | 172 | | 289.1 | ácido naftoico[b] | 30 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{13}H_8O$ | 180 | 341 | 290.7 | fluorenona[b,d] | 70 | - | 70 | 5 | - | 40 | 30 | 50 | 5 | - | | | d |
| $C_{14}H_{12}$ | 180 | | 291.0 | dihidrofenantreno[b] | 30 | 40 | 20 | 5 | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_{13}H_{10}O$ | 182 | 184 | 293.2 | fenil-benzaldehído[b] | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{14}H_{12}O$ | 196 | 326 | 298.4 | metil benzofenona[d] | - | - | 10 | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{12}H_8S$ | 184 | 332 | 299.2 | dibenzotiofeno[b] | - | - | 15 | 10 | 10 | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{14}H_{10}$ | 178 | 340 | 296.5 | fenantreno[a,b] | 120 | 670 | 2800 | 3060 | 3390 | 260 | 1030 | 4190 | 7860 | 4360 | I | M950 | a |
| $C_{14}H_{10}$ | 178 | 340 | 300.0 | antraceno[a,b,d] | 10 | 50 | 190 | 180 | 140 | 15 | 60 | 260 | 380 | 150 | M850 | M950 | a |
| $C_{15}H_{13}$ | 192 | | 300.9 | 1H-indeno, 1-fenil[c] | - | - | 170 | 15 | 5 | - | - | 30 | 5 | - | M850 | M850 | d |
| $C_{15}H_{13}$ | 192 | 363 | 301.4 | 1-metilantraceno[c] | 40 | 140 | 270 | 20 | 10 | - | 40 | 140 | 30 | 5 | M850 | M850 | d |
| $C_{14}H_{12}O$ | 196 | 326 | 302.7 | p-fenilacetofenona[b] | - | - | - | - | - | - | 110 | 110 | - | - | | | a |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{16}H_{12}$ | 204 | 340 | 308.6 | 9-vinilantraceno[b] | 30 | 110 | - | - | - | 20 | 80 | 250 | 170 | 40 | M750 | M850 | a |
| $C_{15}H_{12}$ | 192 | | 309.5 | metil fenantreno[c] | - | 30 | 80 | 50 | 30 | - | 70 | 130 | 50 | 90 | M850 | M850 | a |
| $C_{14}H_{12}O$ | 196 | 326 | 310.6 | acetilbifenilo[b] | 290 | 310 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_{18}H_{14}$ | 230 | 337 | 313.0 | o-terpenil[b,d] | 70 | 70 | 150 | 40 | 10 | 10 | 30 | 90 | 50 | 5 | M850 | M850 | d |
| $C_{13}H_{10}O_2$ | 198 | | 319.9 | ácido bifenilcarboxílico[d] | 150 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{13}H_{10}O_2$ | 198 | 298 | 323.8 | fenilbenzoato[d] | 30 | 40 | - | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_{16}H_{12}$ | 204 | 345 | 325.6 | 2-fenil naftaleno[c,d] | 50 | 180 | 1540 | 520 | 170 | 40 | 120 | 450 | 460 | 90 | M850 | M950 | d |
| $C_{16}H_{10}$ | 202 | 375 | 342.6 | fluoranteno[a,b,d] | 10 | 40 | 210 | 580 | 1350 | 60 | 100 | 480 | 1920 | 2130 | I | I | a |
| $C_{16}H_{10}$ | 202 | 404 | 346.7 | pireno[a,b,d] | 5 | 30 | 130 | 270 | 630 | 30 | 50 | 230 | 730 | 910 | I | I | a |
| $C_{18}H_{14}$ | 230 | 379 | 349.9 | m-terpenilo[b,d] | 110 | 130 | 1000 | 210 | 50 | 30 | 80 | 270 | 290 | 30 | M850 | M950 | d |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | 389 | 355.5 | p-terpenilo[b,d] | 190 | 200 | 1160 | 120 | 30 | 60 | 120 | 270 | 160 | 20 | M850 | M850 | d |
| $C_{17}H_{13}$ | 216 | 413 | 359.7 | 11H-benzo[a]fluoreno[b] | - | - | - | - | - | - | 20 | 60 | 20 | 10 | | M850 | a |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | | 360.1 | benzo[c]fenantreno[c] | - | - | - | - | - | - | 10 | 20 | 20 | 5 | | | a |
| $C_{19}H_{16}$ | 244 | | 360.6 | 4 benzilbifenilo[d] | - | - | - | - | - | - | 10 | - | - | - | | | a |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | | 361.5 | metil pireno[c] | - | - | - | - | - | - | - | 50 | 30 | 5 | | M850 | a |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | 401 | 362.1 | 11H-benzo[b]fluoreno[b] | - | 20 | 250 | 25 | 5 | - | 10 | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | 438 | 366.2 | trifenileno[d] | - | - | 320 | 40 | 30 | - | - | 40 | 30 | 10 | M850 | M850 | d |
| $C_{16}H_{12}O$ | 220 | | 368.2 | acetoantraceno[d] | 15 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | M750 | | d |
| $C_{19}H_{16}$ | 244 | | 370.8 | metil terpenilo[b] | 35 | 40 | 60 | - | - | - | - | 10 | - | - | M850 | | d |
| $C_{16}H_{12}O$ | 220 | | 371.9 | acetilfenantreno[b] | - | 20 | 90 | 10 | - | - | - | - | - | - | M850 | | d |
| $C_{19}H_{14}$ | 242 | | 371.9 | metil criseno[d] | - | - | - | - | - | - | 5 | 10 | - | - | | M850 | a |
| $C_{17}H_{12}$ | 216 | | 374.1 | 7H benzo[de]antraceno[d] | - | - | 80 | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{16}H_{18}N_2$ | 238 | | 375.5 | benzo[c]cinolina[c] | 40 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - | D | | d |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | | 381.0 | acepireno[d] | - | - | 430 | 50 | 50 | - | - | 10 | 90 | 30 | M850 | M950 | d |
| $C_{19}H_{14}$ | 242 | | 383.4 | 9-fenilfluoreno[b] | 10 | 20 | 660 | 20 | - | - | - | 40 | 20 | 5 | M850 | M850 | d |
| $C_{19}H_{14}$ | 242 | | 384.3 | 2-metiltrifenileno[d] | - | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | 438 | 390.2 | benzo(a)antraceno[a,b,d] | 1 | 10 | 40 | 50 | 60 | 10 | 20 | 110 | 250 | 130 | I | M950 | a |
| $C_{18}H_{12}$ | 228 | 448 | 400.0 | criseno[a,b,d] | 60 | 90 | 310 | 440 | 680 | 40 | 110 | 440 | 1090 | 700 | I | M950 | a |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{20}H_{14}$ | 254 | 417 | 401.6 | 9-fenilantraceno[b] | 20 | 20 | 850 | 10 | 5 | - | - | 50 | 60 | 10 | M850 | M950 | d |
| $C_{20}H_{14}$ | 254 | | 404.4 | binaftaleno[c] | 60 | 110 | 2050 | 320 | 170 | - | - | 330 | 410 | 80 | M850 | M950 | d |
| $C_{24}H_{18}$ | 306 | | 419.8 | trifenilbenceno[b] | - | - | 60 | - | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{22}H_{14}$ | 278 | | 428.6 | dibenzoantraceno[b] | - | - | 50 | 60 | 20 | - | - | - | - | - | M950 | | d |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 480 | 429.3 | benzo(b)fluoranteno[a,b] | 10 | 20 | 90 | 280 | 790 | 50 | 80 | 320 | 1110 | 1090 | I | M950 | a |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 480 | 430.3 | benzo(k)fluoranteno[a,b] | 5 | 10 | 130 | 280 | 470 | 10 | 20 | 90 | 140 | 70 | I | M950 | d |
| $C_{20}H_{13}$ | 252 | | 432.9 | perileno[b] | - | - | - | 100 | 380 | - | - | - | - | - | I | | d |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | | 438.3 | benzo(j)fluoranteno[b] | - | - | - | 270 | 560 | - | - | - | - | - | I | | d |
| $C_{20}H_{12}$ | 252 | 495 | 439.7 | benzo(a)pireno[a,b] | 2 | 4 | 40 | 80 | 200 | 10 | 30 | 60 | 140 | 220 | I | I | a |
| $C_{22}H_{14}$ | 278 | 536 | 451.9 | dibenzofenantreno[b] | - | - | - | 40 | 60 | - | - | - | - | - | I | | d |
| $C_{24}H_{18}$ | 306 | 524 | 461.8 | m-tetrafenil[b] | 100 | 50 | 100 | 10 | - | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{22}H_{14}$ | 278 | | 482.5 | benzocriseno | - | - | 20 | 100 | 120 | - | - | - | - | - | I | | d |
| $C_{22}H_{12}$ | 276 | 536 | 486.8 | indeno(1,2,3-cd)pireno[a,b] | - | 1 | 10 | 20 | 150 | 5 | 10 | 40 | 200 | 350 | I | I | a |
| $C_{22}H_{14}$ | 278 | 524 | 488.9 | dibenz(a,h)antraceno[a,b,d] | - | 1 | 15 | 20 | 30 | 5 | 10 | 50 | 140 | 50 | I | M950 | a |

*Tabla 7.7 (cont). Rendimientos de semivolátiles analizados, para la tela de poliéster.*

| | | | | | PP650 | PP750 | PP850 | PP950 | PP1050 | PC650 | PC750 | PC850 | PC950 | PC1050 | COMPORTAMIENTO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fórm | PM | PE | LEE | COMPUESTO | mg compuesto /kg muestra | | | | | | | | | | Pirol. | Comb. | P a C |
| $C_{22}H_{12}$ | 276 | | 495.3 | indenopireno[b] | - | - | - | - | 50 | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{22}H_{12}$ | 276 | 500 | 500.0 | benzo(g,h,i)perileno[a,b] | - | 1 | 10 | 30 | 140 | 5 | 10 | 30 | 160 | 250 | I | I | a |
| $C_{22}H_{12}$ | 276 | | 506.3 | antantreno | - | - | - | - | 20 | - | - | - | - | - | | | d |
| $C_{24}H_{14}$ | 302 | | 542.3 | dibenzopireno[b] | - | - | - | - | 50 | - | - | - | - | - | | | d |
| | | | | *TOTAL* | *16448* | *13229* | *41406* | *17774* | *19645* | *13604* | *24530* | *37410* | *41055* | *20555* | | *M950* | a |

*7.4.1.3 Comparación de los experimentos de pirólisis y combustión*

En los experimentos de pirólisis y combustión realizados con la tela de poliéster se han identificado un gran número de compuestos distintos, siendo muchos de ellos detectados en pequeñas cantidades y únicamente en los experimentos de pirólisis.

Los rendimientos totales para los gases y volátiles obtenidos en la pirólisis de la tela usada de poliéster a las distintas temperaturas son mucho mayores que los de combustión, llegando a ser a la temperatura de 850 ºC hasta tres veces superiores. Sin embargo, existen compuestos como: tolueno, propano y n-hexano cuyo rendimiento total es mayor en combustión.

En todos los experimentos, tanto de pirólisis como de combustión, los rendimientos de $CO_2$ fueron mayores que los de CO. En pirólisis el rendimiento global de CO a las distintas temperaturas es menor que el obtenido en combustión. Por tanto, en la pirólisis se ha favorecido la formación de hidrocarburos ligeros frente a la formación de CO.

El benceno es el compuesto orgánico que presenta mayores rendimientos, tanto en pirólisis como en combustión, alcanzando un máximo a 850 ºC en pirólisis y a 950 ºC en combustión. Su factor de emisión en pirólisis a partir de los 850 ºC, supera incluso al rendimiento de CO a esas temperaturas. Otros hidrocarburos ligeros obtenidos en cantidades importantes son: metano + etano, eteno, etino + isobutano, propeno y tolueno. La mayoría de estos compuestos presentan un rendimiento máximo en pirólisis a 850 ºC.

Los compuestos semivolátiles que presentan mayores rendimientos, tanto en pirólisis como en combustión son: acetofenona, naftaleno, bifenilo y fenantreno. Estos compuestos junto con el benceno proceden del anillo aromático del ácido tereftálico. La suma total de los compuestos semivolátiles producidos a las distintas temperaturas es mayor en combustión que en pirólisis, sin embargo a las temperaturas de 650 y 850 ºC el rendimiento de compuestos semivolátiles es mayor en pirólisis que en combustión. Este comportamiento se debe, en el caso de la temperatura más baja, a que hay muchos

compuestos que no se forman a esta temperatura en presencia de oxígeno. En el caso de 850 ºC, los grandes rendimientos obtenidos en la pirólisis para el indeno, metil-bifenilo, 2-fenilnaftaleno y binaftaleno, son los responsables de esa tendencia.

Dzięcioł y Trzeszczyński (1998, 2001, 2000) y Dzięcioł y Baran (2001) empleando un reactor horizontal de laboratorio estudiaron la degradación térmica de PET, en atmósfera de nitrógeno y aire y variando la temperatura entre 200 y 700 ºC. Identificaron alrededor de 30 compuestos distintos, a la temperatura máxima los principales productos obtenidos fueron: dióxido y monóxido de carbono, ácido tereftálico, ácido benzoico, acetaldehído, hidrocarburos alifáticos de 1 a 4 carbonos y benceno.

En la Tabla 7.8 se muestran los rendimientos totales de los 16 PAHs principales, a las distintas temperaturas, tanto en pirólisis como en combustión. Los rendimientos a las distintas temperaturas son mayores en pirólisis que en combustión. En combustión se presenta un máximo en el rendimiento total a la temperatura de 950 ºC, mientras que en pirólisis el rendimiento aumenta hasta 850 ºC, para luego disminuir y volver a aumentar. El naftaleno es el compuesto que más contribuye a ese rendimiento total, llegando en algunos casos a superar el 50 % del total.

*Tabla 7.8. Rendimientos totales (mg compuesto/kg muestra) de los 16 PAHs, en los distintos experimentos de pirólisis y combustión de la tela de poliéster.*

| 16 PAHs | 650 ºC | 750 ºC | 850 ºC | 950 ºC | 1050 ºC |
|---|---|---|---|---|---|
| Pirólisis | 633 | 4216 | 10985 | 9003 | 12433 |
| Combustión | 1869 | 5550 | 16630 | 27590 | 17640 |

Los PAHs mutagénicos como el benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno y dibenzo(a,h)antraceno presentan en combustión un máximo a 950 ºC. Para la pirólisis, los PAHs mutagénicos y otros como: perileno, benzo(j)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno aumentan su factor de emisión con la temperatura. En la Figura 7.8 se muestra la evolución de los 7 PAHs posiblemente cancerígenos, en los experimentos de pirólisis y combustión de la

tela de poliéster. Como puede observarse, el benzo(k)fluoranteno es el único cuyo rendimiento global es mayor en pirólisis.

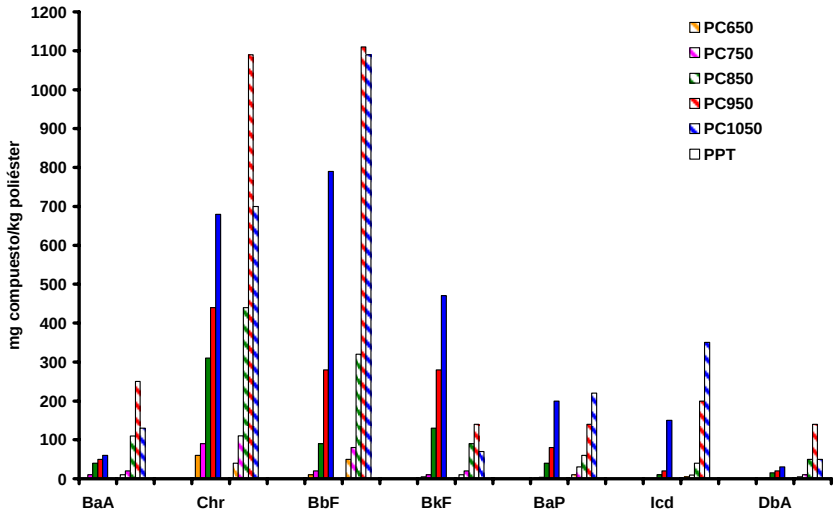



*Figura 7.8. Evolución de los 7 PAHs posiblemente cancerígenos, pirólisis y combustión de de poliéster. (Ba A = benzo(a)antraceno, Chr = criseno, BbF = benzo(b)fluoranteno, BkF = benzo(k)fluoranteno, BaP = benzo(a)pireno, Icd = indeno(1,2,3-cd)pireno, DbA = dibenzo(a,h)antraceno).*

García y col. (2003) y Martín-Gullón y col. (2001) empleando el mismo reactor de laboratorio que el utilizado en este trabajo, llevaron a cabo la pirólisis y combustión de 50 mg PET, obtenido a partir de botellas de agua, a 850 ºC. En el caso de algunos compuestos semivolátiles los rendimientos obtenidos, tanto en la pirólisis como en la combustión, presentan importantes diferencias con respecto a los de estos autores. El benceno, naftaleno y bifenilo se han obtenido siempre en cantidades mayores. Sin embargo, el tolueno en la pirólisis, y el dibenzofurano obtenido en la combustión presentan rendimientos mucho menores.

*7.4.1.4 Efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis*

El rendimiento total de gases y compuestos volátiles en la pirólisis de la tela de poliéster presenta un máximo a 850 ºC. A esta temperatura también se produce el mayor rendimiento de compuestos semivolátiles, a pesar de que la evolución de los mismos no siga una tendencia clara.

Los rendimientos de $CO_2$ y CO obtenidos en la pirólisis y combustión de la tela de poliéster no muestran una variación clara con la temperatura. En los experimentos de pirólisis el $CO_2$ en el rango de temperaturas de 650 a 950 ºC presenta un máximo relativo a 850 ºC, sin embargo, el máximo rendimiento lo presenta a 1050 ºC. Por su parte, en los experimentos de combustión el CO presenta un rendimiento mínimo a la temperatura de 850 ºC.

Williams y Williams (1999) llevaron a cabo la pirólisis de PET en un reactor de lecho fijo a 700 ºC, el gas obtenido estaba formado principalmente por CO y $CO_2$, debido al elevado contenido de oxígeno en el material de partida, mientras que el contenido en hidrocarburos era mucho menor. El $CO_2$ se forma a partir de la descarboxilación del PET, mientras que el CO puede formarse a partir de reacciones de descarboxilación o mediante la reacción del $CO_2$ y el residuo carbonoso (Day y col. (1984)).

Yoshioka y col. (2004) en la pirólisis a 510 ºC de PET en un reactor de lecho fluidizado obtuvieron como principales productos: ácido benzoico, ácido tereftálico, monometil tereftalato y óxidos de carbono. Al aumentar la temperatura a 730 ºC la cantidad de compuestos oxigenados disminuyó debido a la descomposición del ácido tereftálico y del ácido benzóico. En la pirólisis de la tela de poliéster el rendimiento de compuestos oxigenados es máximo a 650 ºC.

En la Figura 7.9 se presentan la evolución de los factores de emisión de algunos compuestos que en pirólisis presentan un descenso de rendimiento frente a la temperatura (Comportamiento Tipo D).

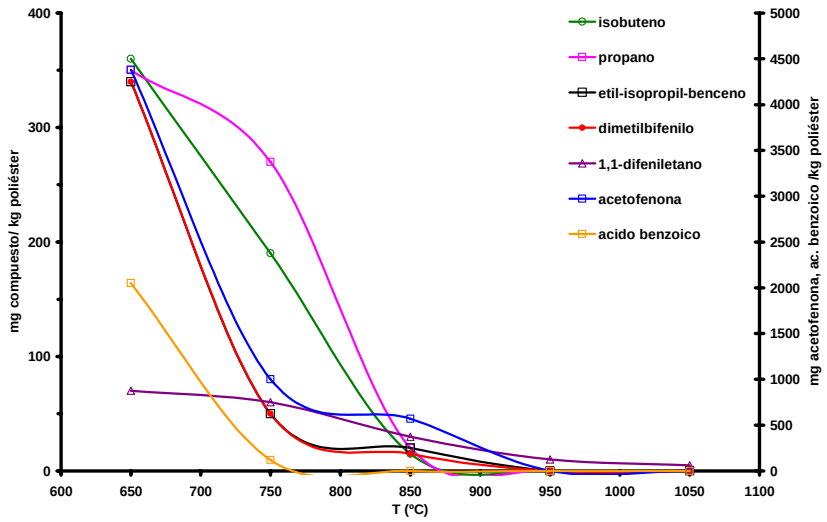



*Figura 7.9. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la pirólisis de la tela de poliéster.*

En la Figura 7.10 se presentan algunos compuestos cuyo rendimiento aumenta al aumentar la temperatura. Se trata fundamentalmente de compuestos que presentan elevada estabilidad térmica y que resultan de reacciones de pirosíntesis, formados a partir de sucesivas adiciones de moléculas pequeñas que generan compuestos de mayor peso molecular.

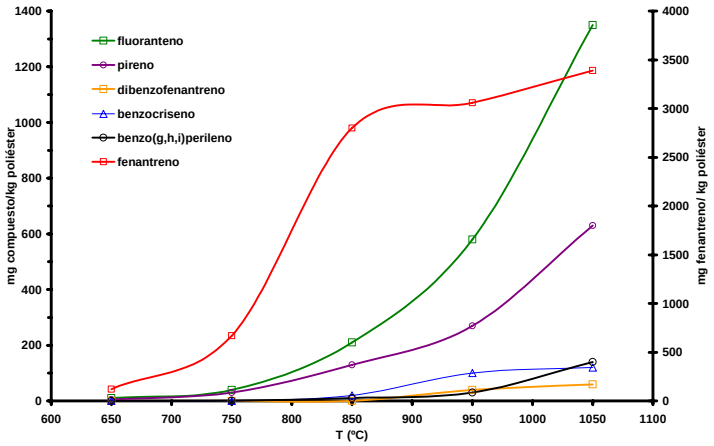



*Figura 7.10. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo A, en la pirólisis de la tela de poliéster.*

Existen varios compuestos que presentan un comportamiento tipo MT, estos compuestos no se generan en cantidades importantes a bajas temperaturas y presentan máximos en sus rendimientos a 750, 850 o 950 ºC. El dibenzoantraceno es el único compuesto que presenta un máximo en su rendimiento en pirólisis a 950 ºC. En las figuras 7.11 y 7.12 se muestran algunos ejemplos de compuestos que presentan rendimientos máximos a 750 y 850 ºC, respectivamente.

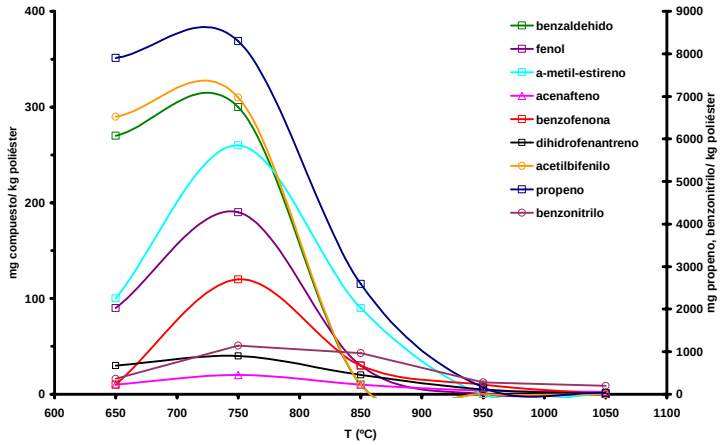



*Figura 7.11. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M750, en la pirólisis de la tela de poliéster.*

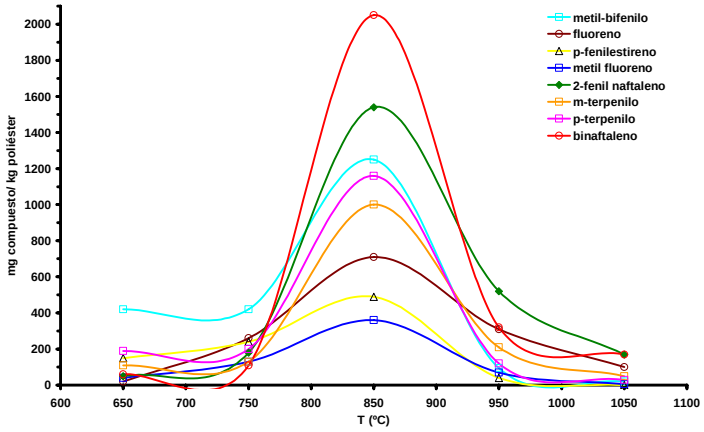



*Figura 7.12. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850, en la pirólisis de la tela de poliéster.*

Dzięcioł y Trzeszczyński (2000) en la pirólisis de PET, empleando un horno horizontal de laboratorio y variando la temperatura entre 300 y 700 ºC, obtuvieron un rendimiento máximo para los óxidos de carbono, hidrocarburos aromáticos y alifáticos a la temperatura de 600 ºC.

*7.4.1.5 Efecto de la temperatura en el proceso de combustión*

Los rendimientos totales de compuestos semivolátiles producidos en los experimentos de pirólisis y combustión tienen valores similares a las distintas temperaturas. Las principales diferencias aparecen a las temperaturas de 750 y 950 ºC, donde el rendimiento total de compuestos semivolátiles es mayor en combustión que en pirólisis. Para los experimentos de combustión la máxima producción de gases, compuestos volátiles y semivolátiles se produce a la temperatura de 950 ºC.

Muchos de los compuestos semivolátiles más ligeros únicamente se detectaron a las temperaturas más bajas de 650 y 750 ºC. En la Figura 7.13 se representan algunos de estos compuestos y otros que presentan un comportamiento Tipo D.

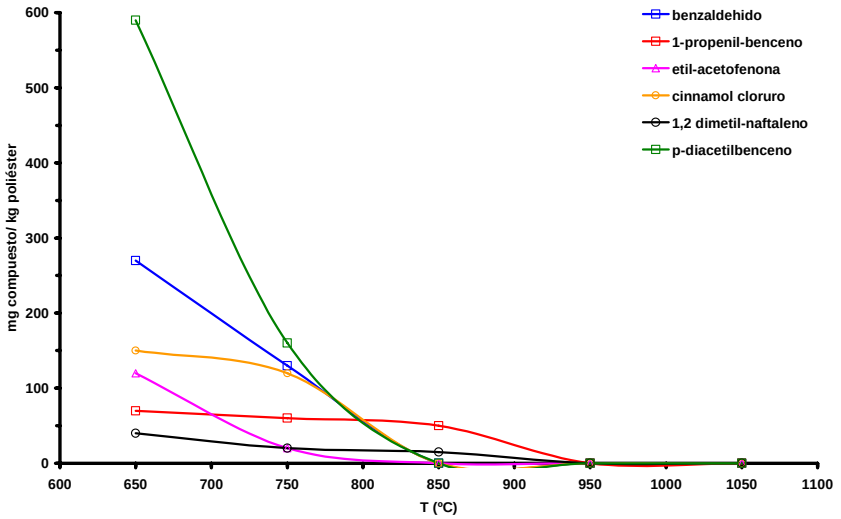



*Figura 7.13. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo D, en la combustión de la tela de poliéster.*

Los únicos compuestos semivolátiles que en combustión aumentan su rendimiento al aumentar la temperatura son algunos PAHs como el acenaftileno, fluoranteno, pireno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno y benzo(g,h,i)perileno, que presentan en pirólisis este mismo comportamiento.

La evolución de los rendimientos de CO y $CO_2$ obtenidos en la combustión de la tela de poliéster no presenta una tendencia clara con la temperatura. Las máximas cantidades de estos compuestos se detectaron a 1050 ºC. Wesolek y Kozlowski (2002) llevaron a cabo un estudio de la toxicidad de los gases obtenidos en la combustión a distintas temperaturas (450, 550 y 750 ºC) de distintas telas naturales y sintéticas, tratadas y sin tratar con retardantes de llama. Para las telas de poliéster obtuvieron un rendimiento máximo de CO a 550 ºC, mientras que la cantidad de $CO_2$ producido aumentaba con la temperatura.

Existen varios compuestos que presentan rendimientos máximos a las temperaturas de 750, 850 y 950 ºC. Muchos de los compuestos semivolátiles que aparecen en la Tabla 7.7 con un comportamiento Tipo M750, aumentan su rendimiento al pasar de 650 a 750 ºC, pero a temperaturas mayores no se detectaron. En las Figuras 7.14 y 7.15 se muestran algunos ejemplos de compuestos que presentan rendimientos máximos a 850 y 950 ºC, respectivamente.

Gran parte de los compuestos semivolálites que presentan un rendimiento máximo a 850 ºC en combustión, también presentan este mismo comportamiento en la pirólisis, entre ellos cabe destacar el metil bifenilo, dibenzofurano, fluoreno, p-fenilestireno y el p-terpenilo. Por otra parte, varios de los compuestos que en combustión presentan un comportamiento Tipo M950, en pirólisis muestran un comportamiento Tipo M850, destacando entre ellos el acepireno y el binaftaleno.

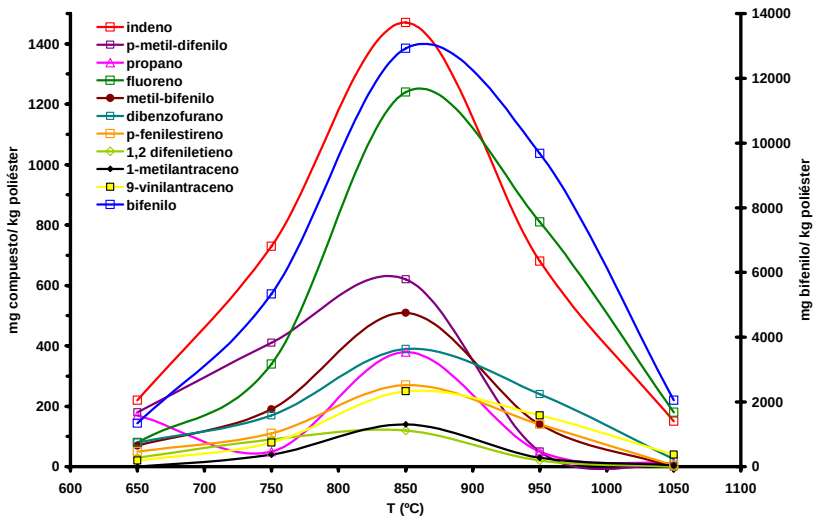



*Figura 7.14. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M850, en la combustión de la tela de poliéster.*

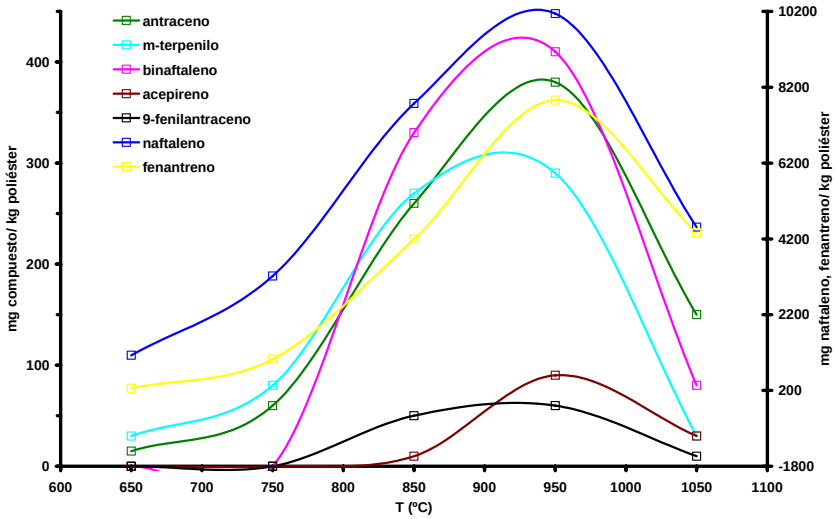



*Figura 7.15. Representación de los rendimientos frente a la temperatura de algunos compuestos que presentan un comportamiento Tipo M950, en la combustión de la tela de poliéster.*

## 7.5 PCDDs/Fs EN LA TELA DE ALGODÓN Y EN SU COMBUSTIÓN

Con el objeto de conocer el contenido de dioxinas y furanos en la tela de algodón usada, se llevó a cabo un análisis de PCDDs/Fs siguiendo los pasos comentados en el apartado 5.4.4 y utilizando 28 gramos de tela. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.9.

*Tabla 7.9. Contenido de PCDDs/Fs de la tela de algodón.*

| Isómero | pg/g tela algodón | pg I-TEQ /g tela algodón | pg WHO-$TEQ_{1998}$ /g tela algodón | pg WHO-$TEQ_{2005}$ /g tela algodón | Totales | pg/g tela algodón |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2378-TCDF | 37.04 | 3.704 | 3.704 | 3.704 | Total-TCDF | 87.17 |
| 12378-PeCDF | 10.21 | 0.510 | 0.510 | 0.306 | Total-PeCDF | 52.79 |
| 23478-PeCDF | 12.73 | 6.365 | 3.819 | 3.819 | Total-HxCDF | 19.04 |
| 123478-HxCDF | 3.55 | 0.355 | 0.355 | 0.355 | Total-HpCDF | 74.55 |
| 123678-HxCDF | 1.72 | 0.172 | 0.172 | 0.172 | OCDF | 141.37 |
| 234678-HxCDF | 1.65 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | Total-TCDD | 3.34 |
| 123789-HxCDF | 0.65 | 0.065 | 0.065 | 0.065 | Total-PCDD | 16.59 |
| 1234678-HpCDF | 60.34 | 0.603 | 0.603 | 0.603 | Total-HxCDD | 46.20 |
| 1234789-HpCDF | 0.49 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | Total-HpCDD | 190.60 |
| OCDF | 141.37 | 0.014 | 0.042 | 0.042 | OCDD | 619.50 |
| 2378-TCDD | 0.08 | 0.080 | 0.080 | 0.080 | *Total PCDDs/Fs* | *1251.2* |
| 12378-PeCDD | 0.09* | 0.088* | 0.088* | 0.088* | | |
| 123478-HxCDD | 0.33 | 0.033 | 0.033 | 0.033 | | |
| 123678-HxCDD | 4.72 | 0.472 | 0.472 | 0.472 | | |
| 123789-HxCDD | 1.67 | 0.167 | 0.167 | 0.167 | | |
| 1234678-HpCDD | 101.10 | 1.011 | 1.011 | 1.011 | | |
| OCDD | 619.50 | 0.062 | 0.186 | 0.186 | | |
| *Total PCDDs/Fs pg I-TEQ/g algodón (máx, med, min)* | | | | *14.51, 14.49, 14.47* | | |
| *Total PCDDs/Fs pg WHO-$TEQ_{1998}$/g algodón (máx, med, min)* | | | | *13.87, 13.82, 13.78* | | |
| *Total PCDDs/Fs pg WHO-$TEQ_{2005}$/g algodón (máx, med, min)* | | | | *11.27, 11.23, 11.19* | | |

* Valor del límite de detección (LOD).

Dependiendo de si se utilizan los factores internacionales de equivalencia tóxica (I-TEF) o los factores WHO-TEF del año 1998 ($WHO\text{-}TEF_{1998}$) o los revisados en el año 2005 ($WHO\text{-}TEF_{2005}$), existen diferencias en el valor del total de tetraequivalentes tóxicos (TEQ) obtenido. En la Tabla 7.9 aparecen tres valores distintos para el total de pg I-TEQ/g algodón y el total de pg WHO-TEQ/g algodón: valor máximo, medio y mínimo, dependiendo de sí para aquellos isómeros cuya concentración está por debajo del límite de detección se considera para los cálculos: el valor del límite de detección, la mitad del valor del límite de detección o un valor cero, respectivamente.

Horstmann y McLachlan (1995) estudiaron el contenido de PCDDs/Fs en distintas prendas textiles sin usar de algodón, mezcla de algodón y poliéster y mezcla de poliamida y acrílico obteniendo valores comprendidos entre 0.1 y 360 pg I-TEQ/g textil. Según estos autores, algunos compuestos químicos como el pentaclorofenol (empleado como herbicida en las plantaciones de algodón, y para la prevención del ataque de hongos y agentes bacterianos de la madera de los barcos de transporte del algodón) y el cloranil (utilizado en la síntesis de tintes de dioxazina, muy empleados en el tintado del algodón) podrían ser los responsables de la contaminación por PCDDs/Fs en los textiles, dado que presentan un perfil de dioxinas y furanos similar al de los textiles.

Como puede observarse en la Figura 7.16, los isómeros OCDD y OCDF representan más del 60 % del total de PCDDs/Fs presentes en la tela de algodón. El perfil obtenido es semejante al encontrado para las aguas residuales de lavanderías (Horstmann y col., 1993), aguas residuales domésticas (Horstmann y col., 1993), fangos de depuradoras (Hagenmaier y col., 1986) y residuos de limpieza en seco (Towara y col., 1992).

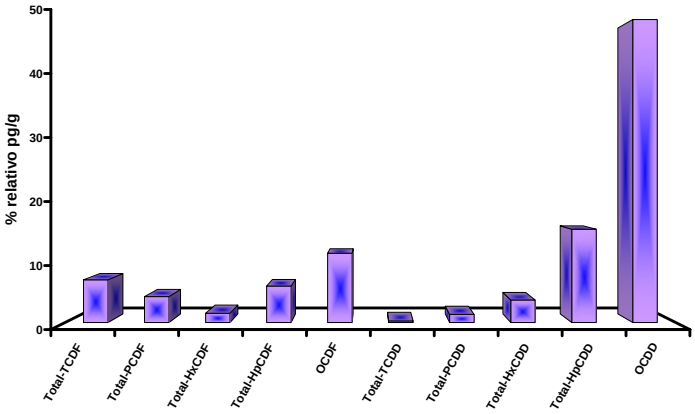



*Figura 7.16. Perfil de PCDDs/Fs totales, obtenido para la tela de algodón.*

McLachlan y col. (1996) en su estudio de las distintas fuentes de dioxinas y furanos en los fangos de depuradoras urbanas, encontraron que las principales fuentes eran las aguas domésticas y dentro de éstas las aguas procedentes de las duchas y de las lavadoras, todas ellas relacionadas con los textiles. Horstmann y McLachlan (1994) comprobaron que al lavar prendas contaminadas con dioxinas y furanos, parte de estos contaminantes se transferían a otras prendas menos contaminadas y a los efluentes de la lavadora. Mientras que por otra parte, los PCDDs/Fs se transferían desde la ropa a la superficie de la piel, y se eliminaban en la ducha (Klasmeir y col., 1998). En la Figura 7.17 se representa un esquema de como a partir de una fuente de PCDDs/Fs, pentaclorofenol (PCP) o cloranil, y a través de una serie de intercambios en los que intervienen los textiles, las dioxinas y furanos entran en la cadena alimentaria.

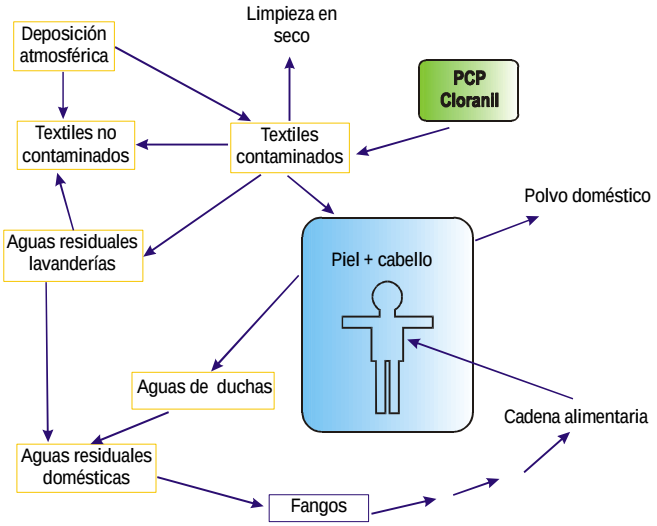



*Figura 7.17. Transferencia de PCDDs/Fs (McLachlan y col., 1996).*

Otra posible fuente de PCDDs/Fs en los textiles podría ser la exposición a la atmósfera que nos rodea, tanto al aire libre como en espacios interiores (Horstmann y McLachlan, 1994). Wittsiepe y col. (1997) estudiaron el contenido de PCDDs/Fs en el polvo doméstico de varias casas situadas en distintas regiones de Alemania, y encontraron que los isómeros mayoritarios eran los octa- y hepta-clorodibenzodioxinas y los octa- y hepta- clorodibenzofuranos. Como puede observarse en la Figura 7.18, el perfil de los distintos isómeros 2,3,7,8-sustituidos presentes en la tela de algodón es muy parecido al obtenido por Martínez y col. (2006) en el análisis de distintas muestras de aire en Cataluña.

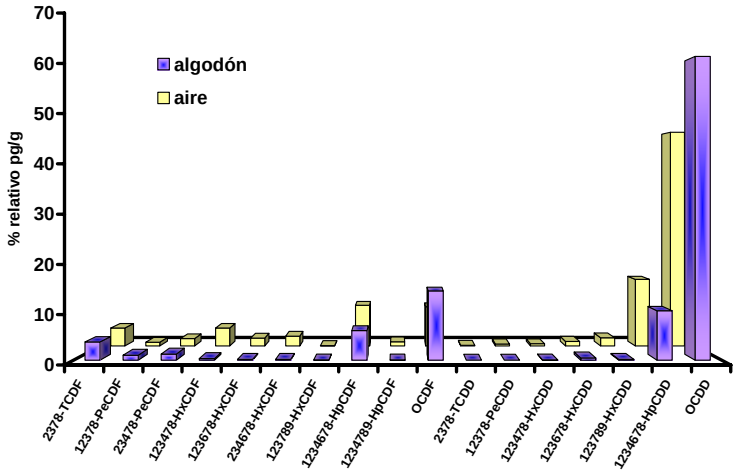



*Figura 7.18. Comparación del perfil de 2,3,7,8-sustituidos PCDDs/Fs en la tela de algodón (presente trabajo) y en el aire (Martínez y col., 2006).*

Por otra parte, varios autores (Williams y col., 1991, Remmers y col., 2003) encontraron octaclorodibenzo-p-dioxinas y octaclorodibenzofuranos en niveles de µg/g, y concentraciones del orden de ng/g para los congéneres hepta-, hexa- y pentaclorados, en distintos tintes obtenidos a partir del cloranil. Križanec y col. (2005) además de estudiar el contenido en PCDDs/Fs en distintos tintes, usaron tintes contaminados con dioxinas y furanos para llevar a cabo, a escala laboratorio, el secado y acabado textil de una prenda, observando que al final del proceso el contenido de PCDDs/Fs en la prenda se había multiplicado por 10, con el consiguiente riesgo para la salud humana y el medioambiente.

Abad y col. (2000) en su balance de dioxinas en una incineradora de residuos sólidos urbanos, analizaron las distintas fracciones que componían una mezcla de residuos (papel, plástico, textiles, madera, orgánicos, metales e inerte) utilizados como combustible, y encontraron que la fracción con el mayor contenido de dioxinas y furanos era la constituida por los textiles.

### 7.5.1 Combustión de la tela de algodón

Con el objetivo de analizar los PCDDs/Fs producidos en la combustión de la tela de algodón, y de este modo completar el estudio de los compuestos semivolátiles, se realizó un experimento de combustión a 850 ºC con 150 mg de tela de algodón, siguiendo el mismo procedimiento que para del resto de compuestos semivolátiles analizados. Siguiendo este procedimiento no se encuentran en el extracto ninguno de los isómeros de dioxinas y furanos 2,3,7,8-sustituidos, posiblemente debido a que no se alcanzan los niveles del límite de detección.

Para aumentar la cantidad de PCDDs/Fs producidos se repitió un total de 10 veces el experimento de combustión, utilizando siempre la misma resina XAD-2. En cada uno de los diez experimentos se quemó la misma cantidad de muestra en el reactor (150 mg). Entre dos experimentos de combustión la resina se apartó de la salida del reactor y éste se introdujo totalmente en el horno para su limpieza, con el objeto de mantener las mismas condiciones iniciales en todos los experimentos. Al final el peso total de muestra quemada fue de 1.51 g. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.10.

*Tabla 7.10. PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC en defecto de oxígeno ($R_{CO}$= 0.22) de la tela de algodón.*

| Isómero | pg/g C850 algodón | pg I-TEQ /g C850 algodón | pg WHO-$TEQ_{1998}$ /g C850 algodón | pg WHO-$TEQ_{2005}$ /g C850 algodón | Totales | pg/g C850 algodón |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2378-TCDF | 3.56 | 0.356 | 0.356 | 0.356 | Total-TCDF | 89.75 |
| 12378-PeCDF | 5.05 | 0.253 | 0.253 | 0.152 | Total-PeCDF | 44.77 |
| 23478-PeCDF | 8.23 | 4.116 | 4.116 | 2.470 | Total-HxCDF | 20.36 |
| 123478-HxCDF | 1.93 | 0.193 | 0.193 | 0.193 | Total-HpCDF | 47.11 |
| 123678-HxCDF | 2.52 | 0.252 | 0.252 | 0.252 | OCDF | 6.01 |
| 234678-HxCDF | 3.13 | 0.313 | 0.313 | 0.313 | Total-TCDD | 16.12 |
| 123789-HxCDF | 2.72 | 0.272 | 0.272 | 0.272 | Total-PCDD | 3.08 |
| 1234678-HpCDF | 5.75 | 0.057 | 0.057 | 0.057 | Total-HxCDD | 15.93 |
| 1234789-HpCDF | 2.71 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | Total-HpCDD | 15.24 |

*Tabla 7.10 (cont.). PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC en defecto de oxígeno ($R_{CO}$= 0.22) de la tela de algodón.*

| Isómero | pg/g C850 algodón | pg I-TEQ /g C850 algodón | pg WHO-$TEQ_{1998}$ /g C850 algodón | pg WHO-$TEQ_{2005}$ /g C850 algodón | Totales | pg/g C850 algodón |
|---|---|---|---|---|---|---|
| OCDF | 6.01 | 0.006 | 0.0006 | 0.006 | OCDD | 1.36 |
| 2378-TCDD | 1.32* | 1.318* | 1.318* | 1.318* | *Total PCDDs/Fs* | *259.7* |
| 12378-PeCDD | 1.45* | 0.725* | 1.450* | 1.450* | | |
| 123478-HxCDD | 2.45 | 0.245 | 0.245 | 0.245 | | |
| 123678-HxCDD | 1.06* | 0.106* | 0.106* | 0.106* | | |
| 123789-HxCDD | 0.98* | 0.098* | 0.098* | 0.098* | | |
| 1234678-HpCDD | 1.84 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | | |
| OCDD | 1.36* | 0.001* | 0.0001* | 0.0004* | | |
| *pg I-TEQ/g C850 algodón (máx, med, min)* | | | | *8.4, 7.2, 6.1* | | |
| *pg WHO-$TEQ_{1998}$/g C850 algodón (máx, med, min)* | | | | *9.1, 7.6, 6.1* | | |
| *pg WHO-$TEQ_{2005}$/g C850 algodón (máx, med, min)* | | | | *7.3, 5.8, 4.4* | | |

* Valor del límite de detección (LOD).

Previamente a la realización de estos experimentos, se llevaron a cabo, en las mismas condiciones que los realizados para la tela de algodón, diez experimentos sin muestra. Para los diez experimentos en blanco se obtuvo un valor total de 2.5 pg I-TEQ/g, suponiendo una masa de 1.51 g, que es inferior a los 6 – 8 pg I-TEQ/g obtenidos para la combustión del algodón.

En la Figuras 7.19 y 7.20 se muestran los resultados del análisis de PCDDs/Fs en la tela de algodón y en la combustión a 850 ºC.

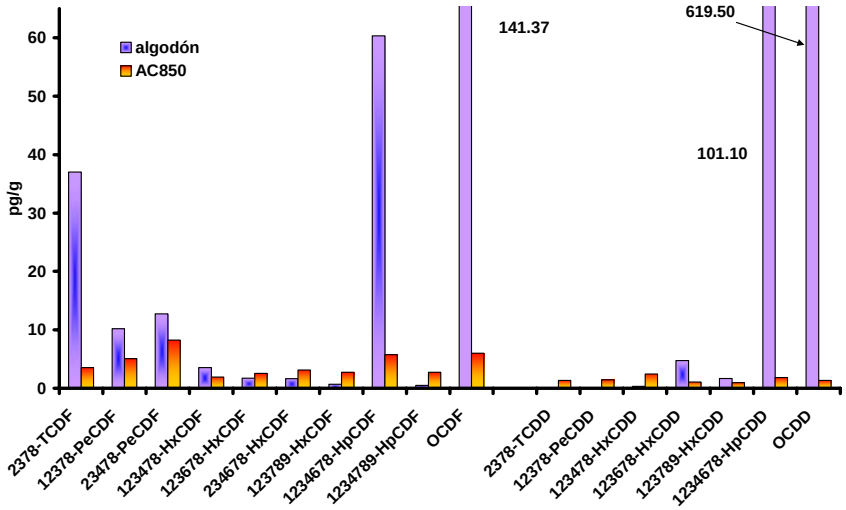



*Figura 7.19. Isómeros 2,3,7,8-sustituidos de PCDDs/Fs obtenidos para la tela de algodón y la combustión a 850 ºC.*

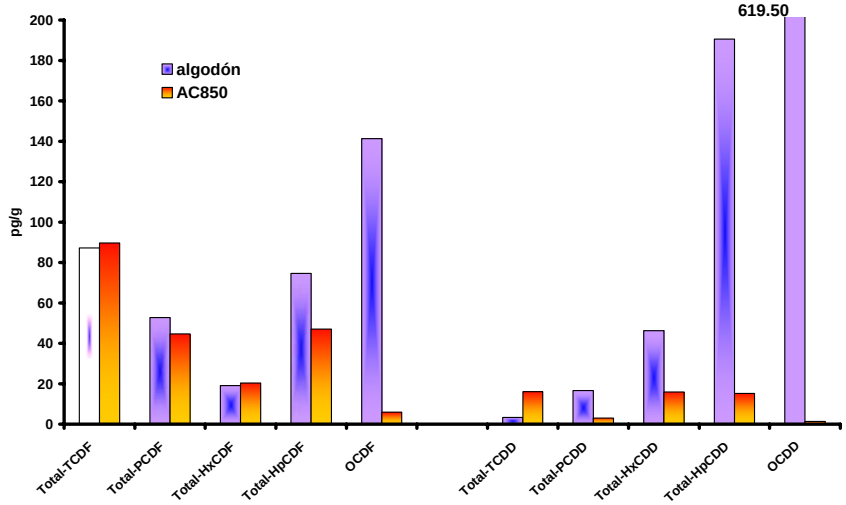



*Figura 7.20. PCDDs/Fs totales obtenidos para la tela de algodón y la combustión a 850 ºC.*

El rendimiento total de PCDDs/Fs en la combustión (259.74 pg/g) es casi 5 veces menor que el contenido en la tela de algodón (1251.17 pg/g), con lo que el tratamiento térmico ha producido una importante destrucción de dioxinas y furanos. En cuanto a los rendimientos de los distintos isómeros 2, 3,

7, 8-sustituidos, los compuestos que en la combustión presentan un mayor descenso en su rendimiento son: OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. Tanto en la tela de algodón como en la combustión, el 2,3,4,7,8-PeCDF es el isómero que más contribuye al valor total de pg I-TEQ/g y pg WHO-TEQ/g .

Como puede comprobarse en la Figura 7.20, los niveles totales de tetrafuranos, pentafuranos y hexafuranos obtenidos en la combustión del material son muy semejantes a los presentes en la tela de algodón. En cambio, el total de tetradioxinas aumenta en un factor de cuatro en la combustión. En la combustión de la tela de algodón hay un mayor contenido de 2,3,7,8-PCDFs, siendo la relación ΣPCDF/ΣPCDD aproximadamente 4:1.

En la quema incontrolada de residuos de jardinería y otros residuos domésticos como papel, textiles y plásticos, Hedman y col. (2005) obtuvieron como isómeros mayoritarios los TCDF. Además los PeCDF y PeCDD se obtuvieron en mayor cantidad que el resto de isómeros con mayor número de cloros, a excepción del HxCDF. Gullett y Touati (2003) en la combustión de residuos agrícolas de trigo y arroz obtuvieron 0.5 pg I-TEQ/g de muestra.

Narang y col. (1991), empleando un reactor de laboratorio, midieron las dioxinas y furanos obtenidos en la combustión de distintas muestras de madera y serrín tratados con pentaclorofenol. En todos los casos el total de PCDDs/Fs obtenido en la combustión era menor que el de la muestra de partida, lo que indica la posible existencia de procesos que de forma fácil y rápida destruyen el pentaclorofenol y sus productos.

Mueller y col. (2003) en la co-combustión a escala planta piloto de residuos textiles de algodón, a partir de concentraciones totales de PCDDs/Fs en la materia prima de 110 – 5340 pg/g, obtuvieron en los gases de salida, después del sistema de limpieza de gases, una concentración menor de 0.1 ng I-TEQ/$Nm^3$ y en las cenizas de la cámara de combustión de 0.11 a 1.13 pg I-TEQ/g.

## 7.6 PCDDs/Fs y PCBs SIMILARES A DIOXINAS EN LA TELA DE POLIÉSTER Y EN SU COMBUSTIÓN

Según la metodología de análisis comentada en el apartado 5.4.5 y utilizando 15 gramos de tela de poliéster, se determinó el contenido en PCDDs/Fs y los 12 PCBs similares a dioxinas en la tela. En la Tabla 7.11 se muestra el resultado obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de poliéster.

*Tabla 7.11. Contenido de PCDDs/Fs de la tela de poliéster.*

| Isómero | pg/g poliéster | pg I-TEQ / g poliéster | pg WHO-TEQ$_{1998}$ /g poliéster | pg WHO-TEQ$_{2005}$ /g poliéster | Totales | pg/g poliéster |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2378-TCDF | 3.06 | 0.306 | 0.306 | 0.306 | Total-TCDF | 27.08 |
| 12378-PeCDF | 1.03 | 0.051 | 0.051 | 0.031 | Total-PeCDF | 11.86 |
| 23478-PeCDF | 0.90 | 0.449 | 0.449 | 0.269 | Total-HxCDF | 3.37 |
| 123478-HxCDF | 0.56* | 0.056* | 0.056* | 0.056* | Total-HpCDF | 11.90 |
| 123678-HxCDF | 1.11* | 0.111* | 0.111* | 0.111* | OCDF | 14.27 |
| 234678-HxCDF | 1.46* | 0.146* | 0.146* | 0.146* | Total-TCDD | 17.77 |
| 123789-HxCDF | 1.87* | 0.187* | 0.187* | 0.187* | Total-PCDD | 25.47 |
| 1234678-HpCDF | 6.37 | 0.064 | 0.064 | 0.064 | Total-HxCDD | 35.96 |
| 1234789-HpCDF | 2.00* | 0.020* | 0.020* | 0.020* | Total-HpCDD | 88.38 |
| OCDF | 14.27 | 0.014 | 0.001 | 0.004 | OCDD | 167.02 |
| 2378-TCDD | 0.82* | 0.819* | 0.819* | 0.819* | *Total PCDDs/Fs* | *403.1* |
| 12378-PeCDD | 1.27* | 0.635* | 1.270* | 1.270* | | |
| 123478-HxCDD | 1.59* | 0.159* | 0.159* | 0.159* | | |
| 123678-HxCDD | 1.73* | 0.173* | 0.173* | 0.173* | | |
| 123789-HxCDD | 1.55 | 0.155 | 0.155 | 0.155 | | |
| 1234678-HpCDD | 37.92 | 0.379 | 0.379 | 0.379 | | |
| OCDD | 167.02 | 0.050 | 0.017 | 0.167 | | |
| *pg I-TEQ/g poliéster (máx, med, min)* | | | | *3.9, 2.7, 1.6* | | |
| *pg WHO-TEQ$_{1998}$/g poliéster (máx, med, min)* | | | | *4.4, 2.9, 1.4* | | |
| *pg WHO-TEQ$_{2005}$/g poliéster (máx, med, min)* | | | | *4.2, 2.7, 1.3* | | |

* Valor del límite de detección (LOD).

Como puede observarse en la Figura 7.21, para la tela de poliéster se obtiene un perfil de PCDDs/Fs muy similar al obtenido para la tela de algodón. Por lo que se pueden asociar, del mismo modo que para el algodón, a algunos tintes o al aire como posibles fuentes de la contaminación por PCDDs/Fs de la tela de poliéster.

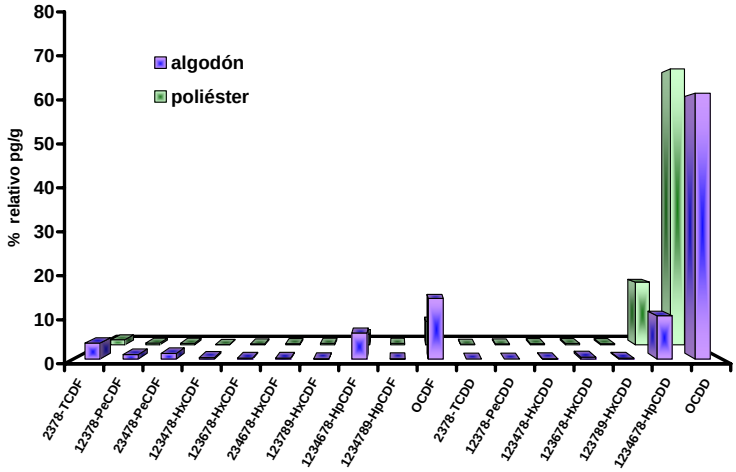



*Figura 7.21. Comparación del perfil de PCDDs/Fs en la tela de algodón y en la tela de poliéster.*

Con respecto a las dioxinas y furanos totales los compuestos mayoritarios son el OCDD, que representa el 41% del total de PCDDs/Fs, y las heptaclorodibenzodioxinas totales, que suponen el 22 % del total de PCDDs/Fs presentes en la tela de poliéster. Para la tela de poliéster la relación ΣPCDF/ΣPCDD es aproximadamente 1:5.

Horstmann y McLachlan (1995) encontraron para distintas prendas de poliéster y mezcla de poliéster/algodón que el contenido total de dioxinas y furanos variaba entre un valor mínimo de 21 pg/g y 0.16 pg I-TEQ/g tela (mezcla 81% algodón, 19% poliéster) y un valor máximo de 37000 pg/g y 240 pg I-TEQ/g tela (poliéster no blanqueado). El perfil que presentan las distintas prendas de poliéster analizadas es similar al encontrado para la tela de poliéster utilizada en esta investigación, únicamente la muestra de poliéster no blanqueado presenta un perfil diferente al del resto de muestras, en ese perfil predominan los congeneres tetra-, penta- y hexafuranos totales.

Abad y col. (2002) analizaron el contenido de dioxinas y furanos en distintas muestras de residuos sólidos urbanos, encontrando valores comprendidos entre 1.55 y 45.16 pg I-TEQ/g RSU, estando el perfil de PCDDs/Fs caracterizado por un elevado contenido en OCDD, seguido de 1,2,3,4,7,8,9-HpCDD. En la Figura 7.22 se puede comparar el perfil relativo de pg I-TEQ/g, tanto para los residuos sólidos urbanos como para la tela de algodón y poliéster.

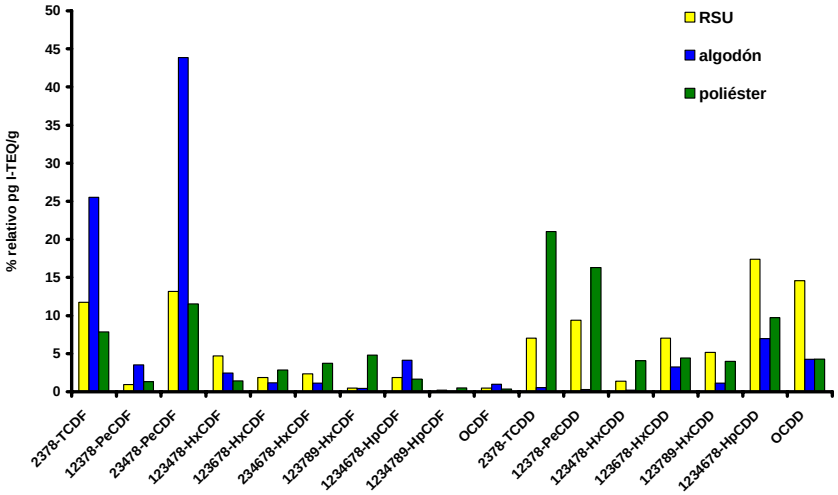



*Figura 7.22. Comparación del perfil (pg I-TEQ/g) de 2,3,7,8-sustituidos PCDDs/Fs en residuos sólidos urbanos y en la tela de algodón y poliéster.*

Para la tela de algodón el 2,3,7,8-TCDF y el 2,3,4,7,8-PeCDF representan el 70 % de la contribución al total de pg I-TEQ/g, mientras que para los RSU y la tela de poliéster la contribución de los distintos isómeros está más repartida, siendo mayor la contribución debida a las dioxinas que a los furanos, al contrario de lo que ocurre para el algodón.

Para el análisis de los PCBs se optó, como ya se ha comentado, por un método similar al EPA1613. De acuerdo con Ferrario y col. (1997), un problema muy extendido en el análisis de PCBs es la contaminación por ruido de fondo. Con el objeto de eliminar o minimizar este problema, previamente a cada análisis se realizó un blanco sin muestra. Estos blancos indican un valor por debajo del límite de

detección para las dioxinas y furanos, mientras que para los distintos PCBs similares a dioxinas se supera el límite de detección. Así los valores mostrados son el resultado de restar a la concentración obtenida, la concentración calculada para el experimento en blanco correspondiente.

En la Tabla 7.12 se muestra el resultado del análisis de los 12 PCBs similares a dioxinas, para la tela de poliéster. Para los 12 PCBs similares a dioxinas no hay definidos valores de I-TEF, por ello únicamente se han calculado los pg WHO-TEQ/g.

*Tabla 7.12. Contenido de PCBs similares a dioxinas de la tela de poliéster.*

| Isómero | pg/g poliéster | pg WHO-TEQ$_{1998}$ / g poliéster | pg WHO-TEQ$_{2005}$ / g poliéster |
|---|---|---|---|
| PCB-81 | 21.92 | 0.002 | 0.0066 |
| PCB-77 | 587.38 | 0.059 | 0.0587 |
| PCB-123 | 27.18 | 0.003 | 0.0008 |
| PCB-118 | 22.68 | 0.002 | 0.0007 |
| PCB-114 | 281.83 | 0.141 | 0.0085 |
| PCB-105 | 62.80 | 0.006 | 0.0019 |
| PCB-126 | 6.58 | 0.658 | 0.6579 |
| PCB-167 | 65.63 | 0.001 | 0.0020 |
| PCB-156 | 144.72 | 0.072 | 0.0043 |
| PCB-157 | 57.19 | 0.029 | 0.0017 |
| PCB-169 | 0.52* | 0.005* | 0.0157* |
| PCB-189 | 226.93 | 0.023 | 0.0068 |
| *Total 12 PCBs (pg/ g poliéster)* | | *1505.4* | |
| *Total 12 PCBs pg WHO-TEQ/g poliéster (máx, med, min)* | | *1.001, 0.998, 0.995* | *0.766, 0.758, 0.750* |
| *Total PCDDs/Fs+12 PCBs pg WHO-TEQ/ g poliéster (máx, med, min)* | | *5.4, 3.9, 2.4* | *5.0, 3.5, 2.1* |

* Valor del límite de detección (LOD).

El contenido de PCBs similares a dioxinas (pg/g) es casi cuatro veces superior al nivel de PCDDs/Fs totales presentes en la tela de poliéster. Sin embargo, debido a los menores factores de

equivalencia tóxica de los PCBs similares a dioxinas, la contribución de estos compuestos al valor total de pg WHO- TEQ/g es muy pequeña.

Sakai y col. (2001) midieron el contenido de PCBs similares a dioxinas en muestras de residuos sólidos urbanos y en los gases de salida y cenizas obtenidos en la incineración de esos residuos sólidos urbanos (RSU). Para los RSU obtuvieron un valor medio de 720 pg/g y 0.48 pg WHO-$TEQ_{1998}$/g para el total de PCBs similares a dioxinas. En la Figura 7.23 se muestra el perfil obtenido para la tela de poliéster analizada y para los residuos sólidos urbanos.

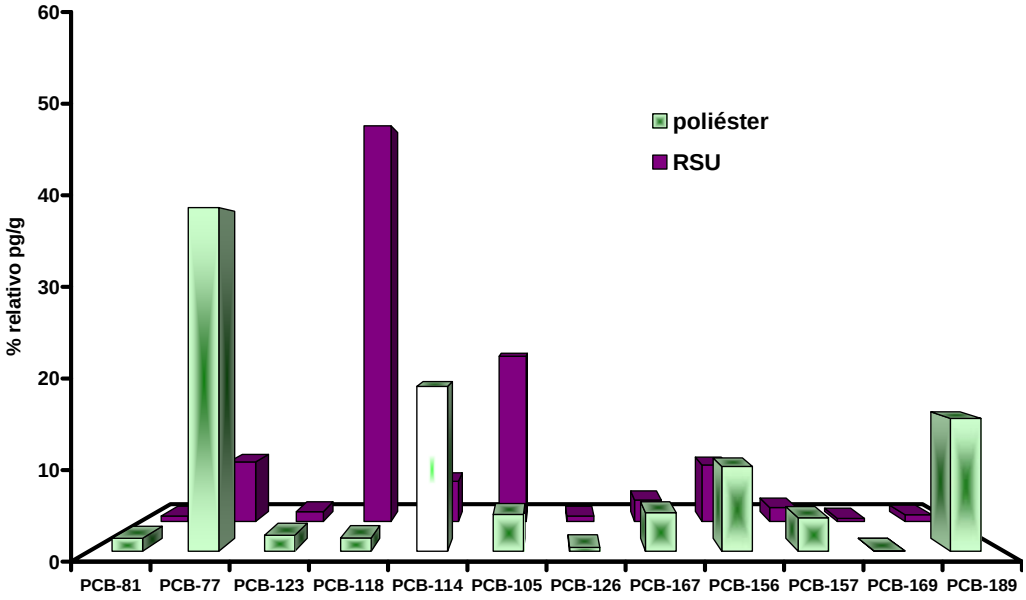



*Figura 7.23. Comparación del perfil de PCBs similares a dioxinas en la tela de poliéster y en los residuos sólidos urbanos (Sakai y col., 2001).*

En el poliéster los PCBs mayoritarios son el PCB-77, el PCB-114 y el PCB-189 que representan el 73 % del total de PCBs similares a dioxinas presentes en la tela de poliéster. Sin embargo, para los residuos sólidos urbanos el PCB-118 representa el 51% del total de PCBs similares a dioxinas, y el otro isómero mayoritario es el PCB-105.

No se han encontrado datos, en la bibliografía consultada, para poder comparar los rendimientos obtenidos para los 12 PCBs similares a dioxinas en la tela de poliéster con otras muestras de textiles.

### 7.6.1 Combustión de la tela de poliéster

El estudio de los compuestos semivolátiles producidos en la combustión de la tela de poliéster se completó con la determinación de los PCDDs/Fs y los 12 PCBs similares a dioxinas obtenidos en un experimento de combustión a 850 ºC con 120 mg de tela de poliéster, siguiendo el mismo procedimiento que para del resto de compuestos semivolátiles analizados. En la combustión del poliéster la resina XAD-2, sobre la que se recogian los compuestos semivolátiles, se ensuciaba mucho más que en la combustión de algodón, esto unido al hecho de que el análisis conjunto de PCDDs/Fs y PCBs similares a dioxinas, es bastante más complejo que el de dioxinas, hizo necesario repetir varias veces los experimentos.

En las Tablas 7.13 y 7.14 se muestran los resultados obtenidos en la combustión de la tela de poliéster, para cada isómero, tanto de PCDDs/Fs como de los 12 PCBs similares a dioxinas, la concentración mostrada es la media de la concentración obtenida en cuatro experimentos, en los que se obtuvieron los resultados más semejantes.

*Tabla 7.13. PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC en defecto de oxígeno ($R_{CO}$= 0.11) de la tela de poliéster.*

| Isómero | pg/g C850 poliéster | pg I-TEQ / g C850 poliéster | pg WHO-$TEQ_{1998}$ /g C850 poliéster | pg WHO-$TEQ_{2005}$ /g C850 poliéster | Totales | pg/g C850 poliéster |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2378-TCDF | 3.31 | 0.331 | 0.331 | 0.331 | Total-TCDF | 113.24 |
| 12378-PeCDF | 4.44 | 0.222 | 0.222 | 0.133 | Total-PeCDF | 279.70 |
| 23478-PeCDF | 2.53* | 1.264* | 1.264* | 0.758* | Total-HxCDF | 97.24 |
| 123478-HxCDF | 1.61* | 0.161* | 0.161* | 0.161* | Total-HpCDF | 211.95 |
| 123678-HxCDF | 7.69 | 0.769 | 0.769 | 0.769 | OCDF | 9.40 |
| 234678-HxCDF | 6.50 | 0.650 | 0.650 | 0.650 | Total-TCDD | 125.04 |
| 123789-HxCDF | 10.40 | 1.040 | 1.040 | 1.040 | Total-PCDD | 199.67 |
| 1234678-HpCDF | 12.04 | 0.120 | 0.120 | 0.120 | Total-HxCDD | 203.44 |

*Tabla 7.13 (cont.). PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC en defecto de oxígeno ($R_{CO}$= 0.11) de la tela de poliéster.*

| Isómero | pg/g C850 poliéster | pg I-TEQ / g C850 poliéster | pg WHO-$TEQ_{1998}$ /g C850 poliéster | pg WHO-$TEQ_{2005}$ /g C850 poliéster | Totales | pg/g C850 poliéster |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1234789-HpCDF | 7.80 | 0.078 | 0.078 | 0.078 | Total-HpCDD | 107.39 |
| OCDF | 9.89 | 0.010 | 0.001 | 0.003 | OCDD | 53.21 |
| 2378-TCDD | 1.99* | 1.994* | 1.994* | 1.994* | *Total PCDDs/Fs* | *1400.3* |
| 12378-PeCDD | 6.82 | 3.409 | 6.817 | 6.817 | | |
| 123478-HxCDD | 10.85 | 1.085 | 1.085 | 1.085 | | |
| 123678-HxCDD | 6.99 | 0.699 | 0.699 | 0.699 | | |
| 123789-HxCDD | 37.28 | 3.728 | 3.728 | 3.728 | | |
| 1234678-HpCDD | 10.60 | 0.106 | 0.106 | 0.106 | | |
| OCDD | 36.38 | 0.036 | 0.004 | 0.011 | | |
| *pg I-TEQ/g C850 poliéster* | | | | *15.7, 14.0, 12.3* | | |
| *pg WHO-$TEQ_{1998}$/g C850 poliéster* | | | | *19.1, 17.4, 15.7* | | |
| *pg WHO-$TEQ_{2005}$/g C850 poliéster* | | | | *18.5, 17.0, 15.6* | | |

* Valor del límite de detección (LOD).

Previamente a la realización de cada uno de los experimentos de combustión, se llevó a cabo en las mismas condiciones que para las muestras, un experimento de combustión en blanco, sin muestra. Para los experimentos en blanco no se detectaron ninguno de los isómeros de PCDDs/Fs, mientras que para los PCBs similares a dioxinas los resultados de los experimentos en blanco se restaron a los de la combustión de tela correspondiente, como se ha comentado anteriormente.

En la combustión de la tela de poliéster, al contrario de lo que ocurre para la tela de algodón, se produce un aumento de la cantidad de PCDDs/Fs totales con respecto al contenido de estos compuestos en la tela de poliéster. Sin embargo, en la combustión si se ha producido una disminución de la concentración total de los 12 PCBs similares a dioxinas con respecto al contenido de la tela.

*Tabla 7.14. PCBs similares a dioxinas obtenidos en la combustión a 850 ºC de la tela de poliéster.*

| Isómero | pg/g C850 poliéster | pg WHO-TEQ$_{1998}$ / g C850 poliéster | pg WHO-TEQ$_{2005}$ / g C850 poliéster |
|---|---|---|---|
| PCB-81 | 59.24 | 0.006 | 0.0178 |
| PCB-77 | 351.14 | 0.035 | 0.0351 |
| PCB-123 | 19.48 | 0.002 | 0.0006 |
| PCB-118 | 83.78 | 0.008 | 0.0025 |
| PCB-114 | 16.54 | 0.008 | 0.0005 |
| PCB-105 | 42.82 | 0.004 | 0.0013 |
| PCB-126 | 1.68* | 0.168* | 0.1680* |
| PCB-167 | 12.86 | 0.0001 | 0.0004 |
| PCB-156 | 33.95 | 0.017 | 0.0010 |
| PCB-157 | 6.67* | 0.003* | 0.0002* |
| PCB-169 | 18.08 | 0.181 | 0.542 |
| PCB-189 | 3.16 | 0.0003 | 0.0001 |
| *Total 12 PCBs (pg/g C850 poliéster)* | | *649.5* | |
| *Total 12 PCBs pg WHO-TEQ/g C850 poliéster (máx, med, min)* | | *0.433, 0.347, 0.262* | *0.770, 0.686, 0.602* |
| *Total PCDDs/Fs+12 PCBs pg WHO-TEQ/g C850 poliéster (máx, med, min)* | | *19.5, 17.7, 16.0* | *19.3, 17.7, 16.2* |

* Valor del límite de detección (LOD).

En la Figuras 7.24 y 7.25 se muestran los resultados del análisis de PCDDs/Fs en la tela de poliéster y en la combustión a 850 ºC.

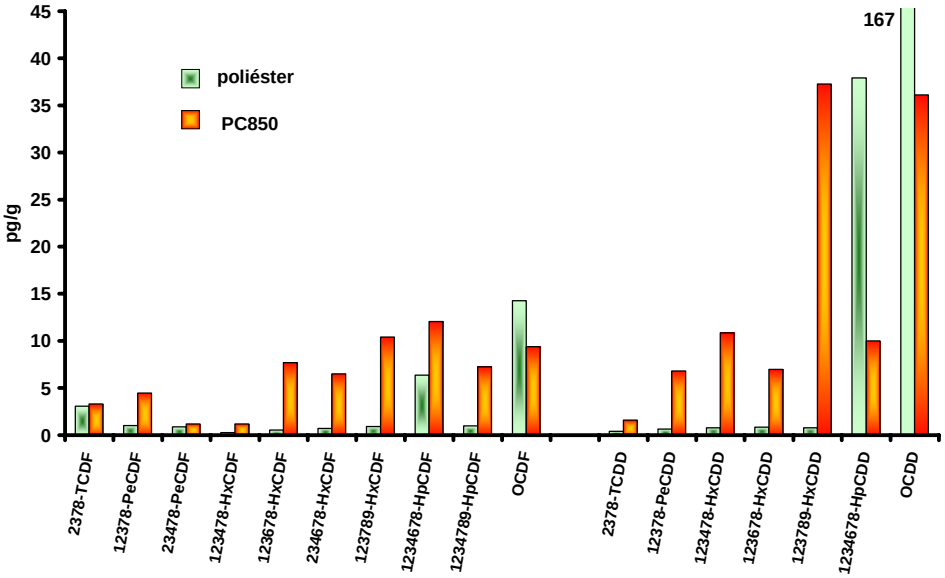



*Figura 7.24. Isómeros 2,3,7,8-sustituidos de PCDDs/Fs obtenidos para la tela de poliéster y la combustión a 850 ºC.*

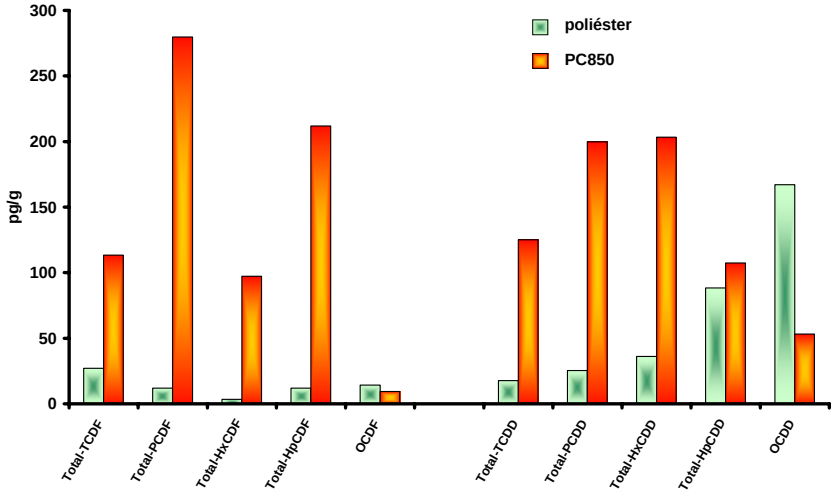



*Figura 7.25. PCDD/Fs totales obtenidos para la tela de poliéster y la combustión a 850 ºC.*

Como puede observarse en las Figuras 7.24 y 7.25 los únicos isómeros que disminuyen su concentración en la combustión son el OCDF, el OCDD y el 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, el resto de compuestos

aumentan su concentración. El mayor cambio lo presentan el total de policlorodibenzofuranos, ya que en combustión incrementan su concentración en un factor mayor de 10. En la combustión de la tela de poliéster la relación ΣPCDF/ΣPCDD es aproximadamente 1:1.

Katami y col. (2002) analizaron los gases de salida en la combustión de PET a 650 ºC en un incinerador a escala planta piloto y obtuvieron 1214 pg/g para el total de PCDDs/Fs, siendo los tetra- y los pentaclorodibenzofuranos las fracciones principales. Utilizando el mismo incinerador pero quemando PET con NaCl a 930 ºC, Yasuhara y col. (2002) obtuvieron un valor mucho mayor (28900 pg/g) para el total de PCDDs/Fs.

En la Figura 7.26 se muestran los perfiles relativos de pg/g obtenidos para la combustión a 850 ºC de la tela de algodón y poliéster, y los obtenidos por Abad y col. (2006) para los gases de salida de una incineradora de residuos sólidos urbanos.

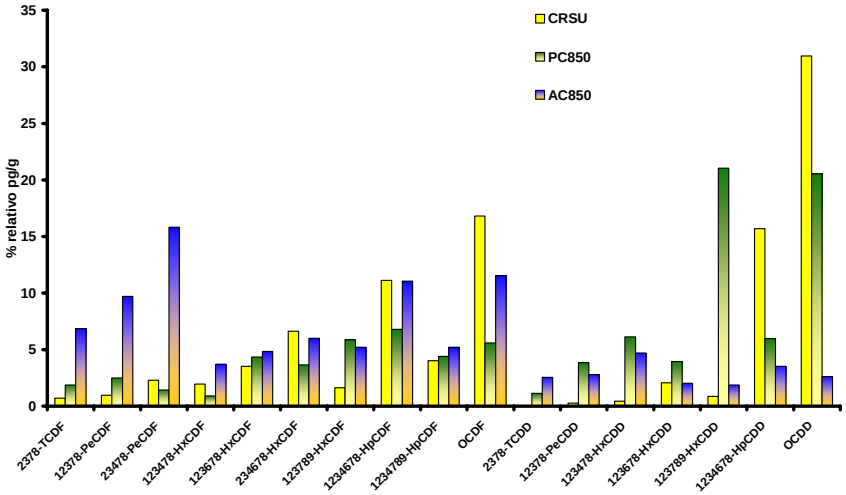



*Figura 7.26. Perfil relativo de pg /g para los PCDDs/Fs obtenidos en la combustión de la tela de algodón (AC850), tela de poliéster (PC850) y residuos sólidos urbanos (CRSU, Abad y col., 2006).*

Como puede observarse no hay un único perfil característico de la combustión, sino que los distintos materiales presentan perfiles distintos. Con respecto a la concentración (pg/g) de los distintos

PCDDs/PCDFs 2,3,7,8-sustituidos, tanto para la combustión de los residuos sólidos urbanos como para la tela de poliéster se obtienen mayores cantidades de dioxinas que de furanos, mientras que para la combustión de la tela de algodón se obtienen mucho más furanos 2,3,7,8-sustituidos. El OCDD y OCDF representan casi el 50 % del total de de isómeros 2,3,7,8-sustituidos obtenidos en la combustión de RSU, mientras que para la combustión del poliéster los isómeros mayoritarios son el 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y el OCDD que representan un 42%, en la combustión de la tela de algodón las diferencias entre los distintos isómeros no son tan significativas, siendo el isómero mayoritario el 2,3,4,7,8-PeCDD.

En distintos hornos de fabricación de cemento que emplean como combustibles secundarios: harinas cárnicas, neumáticos usados y mezcla de ambos residuos, Abad y col. (2004) obtuvieron como isómeros mayoritarios en los gases de salida los TCDF, PeCDF y los HxCDF. Siendo el 2,3,78-TCDF y el 2,3,7,8-PeCDF los isómeros que más contribuyen al total I-TEQ.

A diferencia de los que ocurre con los PCDDs/Fs, en la combustión de la tela de poliéster el total de 12 PCBs similares a dioxinas disminuye su valor con respecto al contenido en la tela. En la Figura 7.27 se muestra el perfil obtenido para los 12 PCBs similares a dioxinas, en la tela de poliéster y en su combustión.

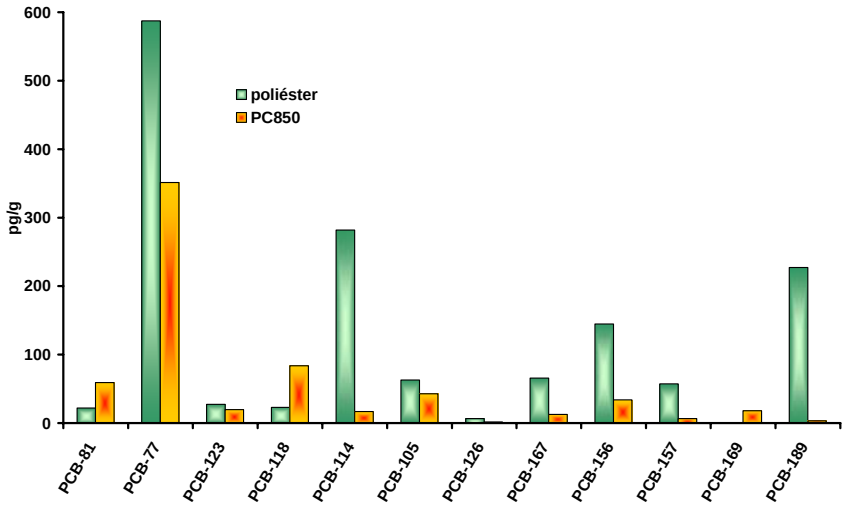



*Figura 7.27. PCBs similares a dioxinas obtenidos para la tela de poliéster y la combustión a 850 ºC.*

Tanto en la combustión como en la tela de poliéster el PCB-77 es el isómero mayoritario. Sakai y col. (2001) en los gases de salida de una incineradora de RSU encontraron que el PCB-77 y el PCB-105 eran los más abundantes, mientras que para este tipo de instalaciones Abad y col. (2006) obtuvieron como mayoritario el PCB-118.

En la tela de poliéster los PCBs mono-orto son más abundantes que los PCBs no-orto, en cambio en la combustión la concentración obtenida para los PCBs no-orto es el doble de la obtenida para los mono-orto. En los gases de salida de una incineradora de residuos sólidos urbanos, Abad y col. (2006) encontraron que la concentración de PCBs mono-orto era hasta cuatro veces mayor que la de los PCBs no-orto.

En la combustión de la tela de poliéster la contribución de los PCBs similares a dioxinas al valor total de pg WHO-TEQ/g es muy pequeña. Luthardt y col. (2002) encontraron para las emisiones de distintas instalaciones de incineración (tanatorios, incineradoras de residuos sólidos urbanos, hornos de cemento…) que las contribuciones de PCBs similares a dioxinas variaban entre un 0 % (incineradora de residuos sólidos urbanos) y un 16 % para otra incineradora de residuos sólidos urbanos, con tecnología muy antigua.

## 7.7 COMPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA COMBUSTIÓN DE DISTINTOS RESIDUOS

Con el objeto de poder valorar, desde el punto de vista medioambiental, el uso de los residuos textiles de algodón y poliéster en instalaciones de combustión, se van a comparar los principales resultados de la combustión a 850 ºC de estos materiales con los obtenidos, empleando el mismo reactor horizontal de laboratorio, en la combustión a esa misma temperatura de otros residuos: PVC (Aracil y col., 2005), lodos de depuradora (Fullana, 2001) y aceites lubricantes (Fuentes y col., 2006).

En la Tabla 7.15 se muestran los rendimientos obtenidos para los gases, volátiles y semivolátiles mayoritarios, así como los valores de los rendimientos totales de hidrocarburos ligeros y semivolátiles.

Dentro de cada grupo de compuestos se ha escrito en negrita el compuesto que presenta un rendimiento mayor, para la combustión de cada residuo.

*Tabla 7.15. Comparación de la combustión de distintos residuos.*

| | Combustión 850 ºC (mg compuesto/kg muestra) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Algodón | Poliéster | PVC | Lodo | Aceite |
| *Gases y volátiles mayoritarios* | | | | | |
| $CO_2$ | 997000 | 1451000 | 1308420 | 510000 | 1260000 |
| CO | 275000 | 172500 | 131820 | 64000 | 1060000 |
| $R_{CO}$ | 0.22 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.46 |
| metano | 34500 | 20100* | nd | 1200 | 77400 |
| eteno | 37500 | 11900 | nd | 31000 | 31800 |
| benceno | 9600 | 77600 | nd | 13000 | 10600 |
| % (benceno/total Hc ligeros) | 10 | 66 | | 18 | 8 |
| etino+ isobutano | 6100 | 1360 | nd | 2600 (etino) | 2930 |
| tolueno | 1700 | 3800 | nd | 900 | 100 |
| *TOTAL HIDROCARBUROS LIGEROS* | *98310* | *117740* | *4376* | *73000* | *126000* |
| *Semivolátiles* | | | | | |
| *PAHs mayoritarios* | | | | | |
| naftaleno | 530 | 7770 | nd | 2900 | 1700 |
| acenaftileno | 830 | 1320 | nd | 570 | 280 |
| fluoreno | 300 | 1240 | nd | 310 | 10 |
| fenantreno | 510 | 4190 | nd | 166 | 330 |
| Total 16 PAHs | 3415 | 16630 | nd | 4638 | 2850 |
| % (16 PAHs/total semivolátiles) | 40 | 44 | | 39 | 50 |
| *Otros compuestos semivolátiles mayoritarios* | | | | | |
| estireno | 2240 | nd | nd | 3600 | nd |
| bifenilo | 150 | 12930 | nd | 120 | 80 |
| ácido benzoico | nd | nd | 6061 | nd | 40 |
| fenol | 170 | nd | 9 | 190 | 560 |
| *TOTAL SEMIVOLÁTILES* | *8608* | *37410* | *6420* | *12000* | *5710* |

* metano + etano, pero fundamentalmente metano; nd: no detectado.

La combustión de los aceites usados genera el mayor rendimiento de hidrocarburos ligeros, con una gran producción de metano, mientras que en la combustión de PVC prácticamente no se detectaron hidrocarburos ligeros. Para los distintos residuos, a excepción del PVC, el rendimiento de los 16 PAHs supone alrededor del 40 % del total de compuestos semivolátiles obtenidos, siendo el naftaleno el PAH mayoritario en la combustión del poliéster, el lodo de depuradora y el aceite usado.

En la Tabla 7.16 se muestran los niveles de dioxinas y furanos, expresados en pg I-TEQ/g, de distintos residuos junto con los obtenidos en su combustión a 850 ºC, empleando el mismo reactor horizontal de laboratorio. Para los residuos textiles y los residuos de la industria papelera (pasta de celulosa) no se observa un gran cambio en el nivel de PCDDs/Fs generados en la combustión con respecto al contenido en el material de partida, sin embargo en los otros materiales en la combustión se genera una cantidad considerable de PCDDs/Fs.

*Tabla 7.16. Concentración de PCDDs/Fs en distintos residuos y en la combustión a 850 ºC, empleando el mismo reactor horizontal de laboratorio.*

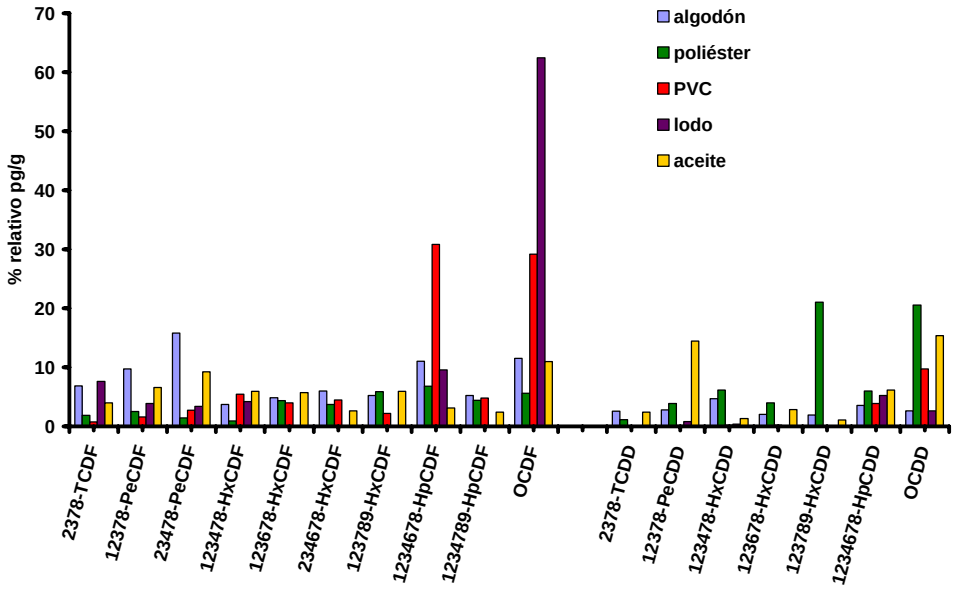
| | $R_{CO}$ | Material (pg I-TEQ/g) | C850 (pg I-TEQ/g) |
|---|---|---|---|
| Tela de algodón | 0.22 | 14.5 | 7.2 |
| Tela de poliéster | 0.11 | 2.7 | 14.0 |
| PVC (Aracil y col., 2005) | 0.09 | No analizado | 4582.3 |
| Lodo de depuradora (Fullana, 2001) | 0.11 | No analizado | 632.9 |
| Aceite lubricante (Fuentes y col., 2006) | 0.46 | 9.5 | 80.5 |
| Harinas cárnicas (Conesa y col., 2005a) | 0.10 | 0.25 | 43.0 |
| Residuos industria papelera | 0.11 | 14.8 | 17.0 |
| Fango depuradora utilizado como combustible en horno de cemento (Conesa y col., 2005b) | 0.10 | 4.54 | 1732.0 |

En la evaluación de las emisiones de PCDDs/Fs generados en el sector cementero español durante el período 2000 – 2003, Fabrellas y col. (2004) encontraron que la utilización de residuos como combustible (neumáticos usados, aceites usados-disolventes, harinas cárnicas…) no influye de forma

negativa en las emisiones de PCDDs/Fs, únicamente la incorporación de estos combustibles alternativos modifica el perfil de emisión generado, dependiendo éste de los combustibles utilizados, sus mezclas y de las características de cada instalación.

En la Figura 7.28 se muestra el perfil relativo, para la combustión a 850 ºC de algunos de los residuos que aparecen en la Tabla 7.16.

*Figura 7.28. Comparación del perfil de 2,3,7,8-sustituidos PCDDs/Fs obtenidos en la combustión a 850 ºC de distintos residuos.*




Como puede observarse no hay un único perfil característico de la combustión, sino que los distintos materiales presentan perfiles distintos. En la combustión del algodón, el PVC y el lodo se obtienen mayores cantidades de furanos que de dioxinas. Para la mayoria de estos residuos se obtienen niveles semejantes para los distintos compuestos, sin embargo para el PVC y sobretodo para el lodo hay un predominio del OCDF y el 1,2,3,4,6,7,8- HpCDF. Con respecto a la contribución de los distintos compuestos al valor de pg I-TEQ/g, cabe destacar que el 2,3,7,8-PeCDF es el compuesto que más

contribuye en la combustión del algodón, el PVC y el lodo, mientras que para la combustión del aceite el 1,2,3,7,8-PeCDD es el que más contribuye, y para el poliéster es este compuesto junto con el 1,2,3,7,8,9-HxCDD los que más contribuyen.

## 7.8 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha utilizado un reactor horizontal de laboratorio para estudiar los compuestos producidos en la pirólisis y combustión de los residuos textiles de algodón y poliéster, analizando la influencia de la atmósfera y la temperatura en la generación de gases, compuestos volátiles y semivolátiles.

Todos los experimentos de combustión se han llevado a cabo con oxígeno en cantidades subestequiométricas, con el objeto de realizar el estudio en condiciones de formación de productos de combustión incompleta y poder identificar aquellos compuestos que se obtienen en mayor proporción, ya que estos serán, probablemente, los que se formarán en el caso de que por alguna razón las instalaciones de combustión no funcionen correctamente.

En la combustión y pirólisis de la tela de algodón se han identificado y cuantificado más de 90 compuestos distintos (gases, volátiles y semivolátiles). Además del $CO_2$ y CO, los gases y volátiles obtenidos en mayor proporción son el metano, eteno y benceno, con unos rendimientos máximos de 77600, 74700 y 21700 mg/kg muestra, respectivamente. Los compuestos semivolátiles que presentan mayores rendimientos son el naftaleno, acenaftileno y estireno, obteniéndose como rendimientos máximos 3300, 1400 y 2240 mg/kg muestra, respectivamente.

Se han identificado más de 160 compuestos distintos en la pirólisis y combustión de la tela de poliéster. El benceno es el compuesto orgánico emitido en mayor concentración, obteniéndose su mayor rendimiento en la pirólisis a 850 ºC (300920 mg/kg muestra). Los compuestos semivolátiles que presentan mayor rendimiento, en el intervalo de temperaturas estudiados, son: acetofenona, naftaleno, bifenilo y fenantreno, con los siguientes rendimientos máximos: 6180, 10140, 12930, 7860 mg/kg muestra,

respectivamente. Al igual que para la tela de algodón, los compuestos semivolátiles obtenidos en la pirólisis y combustión del poliéster se han clasificado en: compuestos nitrogenados, compuestos parcialmente oxigenados, compuestos monoaromáticos sustituidos y PAHs.

Además, para completar este estudio, se han determinado las dioxinas y furanos en la tela de algodón (14.5 pg I-TEQ/g) y en la combustión en defecto de oxígeno a 850 ºC (7.2 pg I-TEQ/g). Para la tela de poliéster y su combustión, junto con las dioxinas y furanos se han analizado también los 12 PCBs similares a dioxinas, obteniéndose para la tela de poliéster una concentración media de estos contaminantes de 3.5 pg WHO-$TEQ_{2005}$/g y para su combustión 17.7 pg WHO-$TEQ_{2005}$/g.

Los perfiles de dioxinas y furanos obtenidos para la tela de algodón y poliéster son similares y semejantes a los encontrados en la bibliografía consultada, pudiendo considerar como posibles fuentes de esta contaminación algunos productos químicos utilizados en las distintas fases de la producción de fibras textiles, o bien la exposición a la atmósfera que nos rodea, tanto al aire libre como en espacios interiores.

En la tela de algodón los niveles de dioxinas y furanos totales tienen un valor de 1251 pg/g, mientras que en la combustión de la tela de algodón se han obtenido 260 pg/g, por lo que en la combustión se ha producido una destrucción global de dioxinas y furanos. Por el contrario, en la combustión de la tela de poliéster los niveles de dioxinas y furanos totales (1400 pg/g) superan a los presentes en la muestra (403 pg/g). Sin embargo, si se observa en la combustión de la tela de poliéster una disminución de la concentración de los 12 PCBs similares a dioxinas, presentando la tela una concentración de 1505 pg/g, frente a los 649 pg/g formados en la combustión.

Los niveles de dioxinas y furanos generados en la combustión de los residuos textiles son menores que los generados por otros tipos de residuos, como los fangos de depuradora, harinas cárnicas y aceites lubricantes, utilizados como combustible en algunas instalaciones industriales de combustión.

# 8. CONCLUSIONES FINALES

Como consecuencia del trabajo expuesto a lo largo de esta memoria, en este capítulo se destacan las conclusiones más importantes.

Mediante la determinación de distintas propiedades como; el análisis elemental, el poder calorífico inferior, la composición química elemental, el contenido en cenizas y los haluros orgánicos extraíbles, se han caracterizado los residuos textiles de algodón y poliéster. Los resultados obtenidos demuestran que estos residuos, desde el punto de vista de las características físico-químicas necesarias, podrían ser tratados en instalaciones de reciclado térmico de residuos.

Empleando el análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo el estudio de la degradación térmica, en distintas atmósferas y bajo distintas condiciones de calefacción, de los residuos de algodón y poliéster, formulándose y probándose modelos cinéticos capaces de simular todos los experimentos realizados. Para los distintos materiales estudiados, desde el punto de vista cinético, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

♦ El modelo cinético, formulado y probado, para la descomposición de los residuos de algodón en una atmósfera inerte, considera que las dos fracciones consideradas, una mayoritaria y otra minoritaria, que constituyen este material se descomponen mediante sendas reacciones independientes. En presencia de oxígeno para la descomposición de cada una de estas dos fracciones aparece un nuevo proceso competitivo, y además las diferentes fracciones sólidas se descomponen totalmente, obteniéndose como producto final de la descomposición únicamente gases y volátiles.

♦ La pirólisis de los residuos de poliéster tiene lugar mediante la descomposición independiente de cada una de las tres fracciones que constituyen el material. La descomposición de dos de esas fracciones no se ve alterada por la presencia de oxígeno, mientras que el oxígeno produce directamente

la pirólisis oxidativa de la tercera fracción. Los residuos carbonosos procedentes de la descomposición de las dos fraciones, sufren una combustión, obteniéndose como producto final cenizas y volátiles.

El análisis de algunas especies emitidas durante el calentamiento controlado en pirólisis y combustión, empleando la termogravimetría acoplada a la espectrometría de masas (TG-MS), ha ayudado a conocer mejor la descomposición térmica de los materiales estudiados, siendo coherentes los resultados obtenidos con los modelos cinéticos propuestos.

Utilizando un reactor horizontal escala laboratorio se han estudiado los compuestos producidos en la pirólisis y combustión de los residuos textiles de algodón y poliéster, analizando la influencia de la atmósfera y la temperatura en la generación de gases, compuestos volátiles y semivolátiles. Aunque las instalaciones de combustión están obligadas a trabajar en condiciones de exceso de aire, en esta investigación todos los experimentos se han realizado en defecto de oxigeno, con el objeto de identificar aquellos compuestos que se formarán en el caso, de que por alguna razón, las instalaciones de combustión no funcionen correctamente, o conocer mejor lo que ocurre en aquellas zonas del horno donde no hay una buena mezcla aire/combustible.

De los resultados obtenidos cabe destacan las siguientes conclusiones:

♦ Se ha ampliado considerablemente el número de compuestos identificados, con respecto a los trabajos realizados por otros autores, formados tanto en la pirólisis como en la combustión de los dos materiales estudiados.

♦ En la descomposicón térmica de los residuos textiles de algodón los compuestos que presentan mayores rendimientos son, además del $CO_2$ y CO; el metano, eteno, benceno, naftaleno, acenaftileno y estireno.

♦ Los compuestos mayoritarios obenidos en la pirólisis y combustión de los residuos de poliéster son, además del $CO_2$ y CO; el benceno, acetofenona, naftaleno, bifenilo y fenantreno.

En las instalaciones de tratamiento térmico de residuos, entre los distintos contaminantes cuyos niveles en las emisiones deben ser controlados se encuentran las dioxinas y furanos. Dada la importancia de estos contaminantes, se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar la compleja metodología analítica necesaria para el análisis de estos compuestos a niveles de ultratraza en distintos tipos de matrices. Además se ha implementado el análisis conjunto de dioxinas y furanos y los 12 PCBs similares a dioxinas. En esta investigación se han analizado los niveles de estos contaminantes presentes en los materiales de partida y en los productos obtenidos en la combustión en defecto de oxígeno a 850 ºC. Las conclusiones más relevantes se muestran a continuación:

♦ La exposición a la atmósfera que nos rodea, o bien algunos productos químicos utilizados en las distintas fases de la producción de fibras textiles, podrían ser las fuentes de origen de las dioxinas y furanos encontrados en los residuos textiles de algodón y poliéster analizados.

♦ Con respecto al comportamiento de estos residuos en la combustión, en el horno horizontal de laboratorio, se ha observado diferencias entre los dos materiales estudiados, produciéndose una destrucción de dioxinas y furanos, en la combustión de los residuos de algodón con respecto al material de partida, y por el contrario, en el poliéster los niveles de estos contaminantes obtenidos en la combustión son mayores que en el material.

Es necesario tener en cuenta que todos los experimentos de combustión se han llevado a cabo en condiciones de defecto de oxígeno, con el objeto de estudiar el comportamiento de los productos de combustión incompleta. A pesar de ello, los niveles de los distintos contaminantes obtenidos en la combustión de los residuos textiles, en comparación con otros materiales quemados en instalaciones industriales de tratamiento térmico de residuos, no son niveles muy elevados, por lo que su uso en procesos de reciclado térmico, en condiciones y proporciones adecuadas, podría llevarse a cabo cumpliendo las exigencias medioambientales correspondientes.

# 9. BIBLIOGRAFÍA

ABAD, E., ADRADOS, A., CAIXACH, J., RIVERA, J., 2002. Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant. *Environmental Science & Technology,* 36, 92 – 99.

ABAD, E., ADRADOS, M. A., CAIXACH, J., FABRELLAS, B., RIVERA, J., 2000. Dioxin mass balance in a municipal waste incinerator. *Chemosphere*, 40, 1143 – 1147.

ABAD, E., MARTÍNEZ, K., CAIXACH, J., RIVERA, J., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environmental Science & Technology,* 38, 4734 – 4738.

ABAD, E., MARTÍNEZ, K., CAIXACH, J., RIVERA, J., 2006. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and 'dioxin-like' PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere*, 63, 570 - 580.

ANTAL, M. J., FRIEDMAN, H. L., ROGERS, F. E., 1980. Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam. *Combustion Science and Technology*, 21(3-4), 141 – 152.

ANTAL, M. J., VÁRHEGYI, G., 1995. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 703 - 717.

ANTAL, M. J., VÁRHEGYI, G., JAKAB, E., 1998. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 1267 - 1275.

ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J. A., 2005. Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 74, 465 – 478.

ARII, T., ICHIHARA, S., NAKAGAWA, H., FUJII, N., 1998. A kinetic study of the thermal decomposition of polyesters by controlled-rate thermogravimetry. *Thermochimica Acta,* 319, 139 – 149.

BOCKHORN, H., HORNUNG, A., HORNUNG, U., JAKOBSTROËR, P., 1999. Modelling of isothermal and dynamic pyrolysis of plastics considering non-homogeneous temperature distribution and detailed degradation mechanism. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 53 - 74.

BUEKENS, A., HUANG, A., 1998. Review: Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. *Journal*

*of Hazardous Materials*, 62, 1 – 33.

CABALLERO, J. A., FONT, R., ESPERANZA, M. M., 1998. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47(2), 165 - 181.

Centro de Información Textil y de la Confección (http://www.cityc.es)

CHATTERJEE, P. K., CONRAD, C. M., 1966. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. *Textile Research Journal*, 36 (6), 487 - 494.

Comisión Europea, Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo, al Comité Económico y Social y al Comité de las Regiones, de 24 de enero de 2001, sobre el Sexto programa de acción de la Comunidad Europea en materia de medio ambiente «Medio ambiente 2010: el futuro está en nuestras manos» (http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l28027.htm)

Comisión Europea, Directiva 1999/31/CEE del Consejo, 26 de abril 1999, relativa al vertido de residuos.

Comisión Europea, Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos.

Comisión Europea, Directiva 91/689/CEE del Consejo, 12 de diciembre 1991, relativa a los residuos peligrosos.

Comisión Europea, Estrategia comunitaria sobre las dioxinas, los furanos, y los policlorobifenilos. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (2001/C322/02).

Comisión Europea, European Dioxin Emission Inventory, Stage II (LUA-NRW, 2001).

CONESA, J. A., 2000. Curso básico de análisis térmico. Alicante: Editorial Club Universitario.

CONESA, J. A., FONT, R., MARCILLA, A., CABALLERO, J. A., 2001. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58 - 59, 617 – 633.

CONESA, J. A., FULLANA, A., FONT, R., 2005a. Dioxin production during the thermal treatment of meal and bone meal residues. *Chemosphere*, 59, 85 – 90.

CONESA, J. A., GÁLVEZ, A., FONT, R., MARTÍN-GULLÓN, I., MOLTÓ, J., 2005b. Preliminary study of the interaction between pollutants and cement raw material. *Organohalogen Compounds*, 67, 2253 – 2256.

COONEY, J. D., DAY, M., WILES, D. M., 1983. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate): a kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*,

28, 2887 - 2902.

COONEY, J. D., DAY, M., WILES, D. M., 1986. A kinetic study of the thermal degradation of polyester/cotton blends by thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 102, 335 - 347.

CULLIS, C. F., HIRSCHLER, M. M., TOWNSEND, R., VISANUVIMOL, V., 1983. The Combustion of cellulose under conditions of rapid heating. *Combustion and Flame*, 49, 249 - 254.

DAY, M., WILES, D. M., 1984. Influence of temperature and environment on the thermal decomposition of poly(ethylene terephthalate) fibers with and without the flame retardant tris(2,3-dibromopropyl) phosphate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 71 (1 – 2), 65 – 82.

DIN 38414 T17, 1989. Determination of the organically bound halogens amenable to stripping and extraction. Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (ed.), *German standard methods for the analysis of water, waste water and sludge*. Beuth Verlag, Berlin.

DOLLIMORE, D., HOATH, J. M., 1981. The application of thermal analysis to the combustion of cellulose. *Thermochimica Acta*, 45 (1), 87 - 102.

DU, Z., SAROFIM, A. F., LONGWELL, J.P., 1992. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity. J. Lahaye and P. Ehrburger (eds). 91-106.

DZIĘCIOŁ, M., BARAN, J., 2001. GC-MS analysis of smoke composition during thermal degradation of poly(ethylene terephthalate). *Chemia Analityczna*, 46, 669 – 676.

DZIĘCIOŁ, M., TRZESZCZYŃSKI, J., 1998. Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1894 – 1901.

DZIĘCIOŁ, M., TRZESZCZYŃSKI, J., 2000. Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1894 – 1901.

DZIĘCIOŁ, M., TRZESZCZYŃSKI, J., 2001. Temperature and atmosphere influences on smoke composition during thermal degradation of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3064 – 3068.

Estrategia comunitaria sobre las dioxinas, furanos y policlorobifenilos, 2001/C322/02. Diario oficial de las Comunidades Europeas, 17/11/2001.

EVANS, R. J., MILNE, T.A., 1987. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy & Fuels*, 1, 123 – 137.

FABBRI, D., VASSURA, I., 2006. Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from

organic materials by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 150 – 158.

FABRELLAS, B., LARRANZABAL, D., MARTÍNEZ, M. A., SANZ, P., RUIZ, M. L., ABAD, E., RIVERA, J., 2004. Global assesment of PCDD/F emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional/alternative fuels". *Organohalogen Compounds*, 28, 249 -254.

FAROQ, A. A., PRICE, D., MILNES, G.J., 1994. Thermogravimetric analysis study of the mechanism of pyrolysis of untreated and flame retardant treated cotton fabrics under a continuous flow of nitrogen. *Polymer Degradation and Stab*ility, 44, 323 - 333.

FERRARIO, J., BYRNE, C., DUPUY, A. E., Jr., 1997. Background contamination by coplanar polychlorinated biphenyls (PCBs) in trace level high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) analytical procedures. *Chemosphere*, 34 (11), 2451 – 2465.

FONT, R., GARCIA, A. N., 1995. Application of the transition state theory to the pyrolysis of biomass and tars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35, 249 - 258.

FUENTES, M. J., FONT, R., GÓMEZ-RICO, M. F., MARTÍN-GULLÓN, I., 2006. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: decomposition and pollutants. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* Aceptado diciembre 2006.

FULLANA, A., 2001. Tesis doctoral: Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.

GARCÍA, A. N., ESPERANZA, M. M., FONT, R., 2003. Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68 - 69, 577 – 598.

GRØNLI, M., ANTAL, M. J., VÁRHEGYI, G., 1999. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (6), 2238 – 2244.

GULLETT, B, TOUATI, A., 2003. PCDD/F emissions from burning wheat and rice field residue. *Atmospheric Environment*, 37, 4893 – 4899.

GUPTA, Y. N., CHAKRABORTY, A., PANDEY, G. D., SETUA, D. K., 2004. Thermal and thermooxidative degradation of engineering thermoplastics and life estimation. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1737 – 1748

HAGENMAIER, H., BRUNNER, H., HAAG, R., BECHTHOLD, A., 1994. PCDDs and PCDFs in sewage sludge, river and lake sediments from South West Germany. *Chemosphere*, 15, 1421 – 1428.

HAJI-SULAIMAN, M. Z., AROUA, M. K., 1997. Activation energy for the oxidation of Malaysian coal chars. *Journal of the Institute of Energy*, 70 (483), 52 - 56.

HEDMAN, B., NÄSLUND, M., NILSSON, C., MARKLUND, S., 2005. Emissions of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans and polychlorinated biphenyl from uncontrolled burning of garden and domestic waste (backyard burning). *Environmental Science & Technology,* 39, 8790 – 8796.

HENRICH, E., BÜRKLE, S., MEZA-RENKEN, Z. I., RUMPEL, S., 1999. Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49 (1 – 2), 221 - 241.

HORSTMANN, M., MCLACHLAN, M. S., 1994. Textiles as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in human skin and sewage sludge. *Environmental Science Pollution Research*, 1, 15 – 20.

HORSTMANN, M., MCLACHLAN, M. S., 1995. Results of an initial survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in textiles. *Chemosphere*, 31 (2), 2579 – 2589.

HORSTMANN, M., MCLACHLAN, M. S., REISSINGER, M., 1993. Investigations of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge. *Chemosphere*, 27, 113 – 120.

HUGHES, J. C., WHEALS, B. B., WHITEHOUSE, M. J., 1978. Pyrolysis-mass spectrometry of textile fibres. *Analyst*, 103, 482 – 491.

Informe sobre la producción mundial de fibras textiles durante el periodo de 1999-2005, de la Asociación Japonesa de Fibras Químicas (http://www.jcfa.gr.jp).

Informe sobre la producción mundial de fibras textiles en el año 2005. (http://www.yarnsandfibers.com/ir/report/fiberreport2005.htm)

Instituto Valenciano de Estadística, (http://www.ive.infocentre.gva.es)

JENEKHE, S. A., LIN, J. W., 1983. Kinetics of the thermal degradation of polyethylene terephthalate. *Thermochimica Acta,* 61, 287 – 299.

KAMINSKY, W., 1991. Recycling of polymeric materials by pyrolysis. *Macromelecular Symposia*, 48/49, 381 – 393.

KAMINSKY, W., RÖSSLER, H., 1992. Olefins from wastes. *Chemtech*, 22, 108 – 113.

KATAMI, T., YASUHARA, A., OKUDA, T., SHIBAMOTO, T., 2002. Formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from polyvinyl chloride during combustion in an incinerator. *Environmental Science & Technology*, 36, 1320 – 1324.

KLASMEIER, J., MÜHLEBACH, A., MCLACHLAN, M. S., 1998. PCDD/s in textiles- part II: transfer from

clothing to human skin. *Chemosphere*, 38 (1), 97 – 108.

KRIŽANEC, B., LE MARECHAL, A. M., VONČINA, BRODNJAK- VONČINA, D., 2005. Presence of dioxins in textile dyes and their fate during the dyeing processes. *Acta Chimica Slovenica*, 52, 111 – 118.

LEE, M. L., VASSILAROS, D. L., WHITE, C. M., NOVOTNY, M., 1979. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 51, 768 – 773.

LUTHARDT, P., MAYER, J., FUCHS, J., 2002. Total TEQ emissions (PCDD/F and PCB) from industrial sources. *Chemosphere*, 46, 1303 – 1308.

MARTINEZ, K., ABAD, E., GUSTEMS, L., MANICH, A., GÓMEZ, R. GUINART, X., HERNÁNDEZ, I., RIVERA, J., 2006. PCDD/Fs in ambient air: TSP and $PM_{10}$ sampler comparison. *Atmospheric Environment*, 40, 567 – 573.

MARTÍN-GULLÓN, I., ESPERANZA, M., FONT, R., 2001. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58 – 59, 635 – 650.

MARTÍN-GULLÓN, I., GÓMEZ-RICO, M. F., FULLANA, A., FONT, R., 2003. Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68 - 69, 645 - 655.

MCGRATH, T. E., CHAN, W. G., HAJALIGOL, M. R., 2003. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66, 51 – 70.

MCGRATH, T., SHARMA, R., HAJALIGOL, M., 2001. An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials. *Fuel*, 80, 1787 – 1797.

MCLACHLAN, M. S., HORSTMANN, M., HINKEL, M., 1996. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: sources and fate following sludge application to land. *The Science of the Total Environment*, 185, 109 – 123.

Ministerio de Medio Ambiente, Dirección General de calidad y evaluación ambiental. Series monográficas, 2003. Guía de mejores técnicas disponibles en España de fabricación de cemento. Ed. Centro de Publicaciones, Secretaría General Técnica, Ministerio de Medio Ambiente.

Ministerio de Medio Ambiente, Informe del estado del Medio Ambiente en España, 2003. (http://www.mma.es)

Ministerio de Medio Ambiente, Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las

operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos.

Ministerio de Medio Ambiente, Real Decreto 653/2003, de 30 mayo, sobre incineración de residuos.

Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. 1996. Dioxinas y furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. *Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda. Dirección General de Política Ambiental.*

MUELLER, H., PIEPER, A., WICHMANN, H., ENDRES, G., TAMASI, L., 2003. Investigations on co-combustion of textile dusts in gas fired plants. *VDI-Berichte*, 1750, 113 – 120.

NARANG, A. S., SWAMI, K., NARANG, R. S., EADON, G., 1991. Pyrolysis and combustion of liquids and solids containing pentachlorophenol. *Chemosphere*, 22 (11), 1029 – 1043.

PARK, B – Y., BOZZELLI, J. W., BOOTY, M. R. 2002. Pyrolysis and oxidation of cellulose in a continuous-feed and flow reactor: effects of NaCl. *Industrial & Chemical Engineering Chemistry Research*, 41, 3526 – 3539.

PARK, B-Y. BOZZELLI, J. W., BOOTY, M. R., BERNHARD, M. J., MESUERE, K., PETTIGREW, C. A. SHI, J-C., SIMONICH, S. L., 1999. Polymer pyrolysis and oxidation studies in a continuous feed and flow reactor: cellulose and polystyrene. *Environmental Science & Technology*, 33, 2584 – 2592.

Plan Nacional Integral de Residuos 1996 – 2006, Ministerio de Medio Ambiente (http://www.mma.es)

POUWELS, A. D., EIJKEL, G. B., BOON, J. J. 1989. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14, 237 – 280.

PRICE, D., HORROCKS, A. R., AKALIN, M., FARIOQ, A. A., 1997. Influence of flame retardants on the mechanism of pyrolysis of cotton (cellulose) fabrics in air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40 - 41, 511 - 524.

REEMTSMA, T., JEKEL, M., 1996. Potential of ethyl acetate in the determination of extractable organic halogens (EOX) from contaminated soil, sediment, and sewage sludge. *Chemosphere*, 32 (5), 815 – 826.

REMMERS, J., DUPUY, A., MCDANIEL, D., HARLESS, R., STEELE, D., 1992. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contamination in chloranil and carbazole violet. *Chemosphere*, 25 (7 -10), 1505 – 1508.

RODRÍGUEZ, J.J., IRABIEN, A., 1999. Los Residuos Peligrosos. Caracterización, Tratamiento y Gestión. Madrid: Síntesis.

ROSTAD, C. E., PEREIRA, W. E., 1986. Kovats and Lee retention indices determined by gas chromatography/ mass spectrometry for organic compounds of environmental interest. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 9, 328 – 334.

SAKAI, S-I., HAYAKAWA, K., TAKATSUKI, H., KAWAKAMI, I., 2001. Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux. *Environmental Science and Technology*, 35, 3601 – 3607.

SÖDERSTRÖM, G., MARKLUND, S., 2002. PBCDD and PBCDF from incineration of waste-containing brominated flame retardants. *Enviromental Science & Technology,* 36, 1959 – 1964.

STANMORE, B. R., 2004. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136, 398 – 427.

STATHEROPOULOS, M., KYRIAKOU, S. A., 2000. Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis. *Analytica Chimica Acta,* 409, 203 – 214.

TAYLOR, P. H., DELLINGER, B., LEE, C. C., 1990. Development of a thermal stability-based ranking of hazardous organic compounds incinerability. *Environmental Science & Technology*, 24, 316 – 328.

TOWARA, J., HILLER, B., HUTZINGER, O., 1992. PCDD/F in distillation residues from dry cleaners. *Chemosphere*, 25, 1509 – 1516.

US EPA, 1994. Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC-HRMS.

US EPA, 1994. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. *OSWER*, SW-846.

US EPA, 1997. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. *OSWER*, SW-847.

US EPA, 1998. *Handbook for Air Toxics Emission Inventory Development. Vol. I: Stationary Sources.* OAQPS (EPA-454/b-98-002).

US EPA. Database of sources of environmental releases of dioxin-like compounds in the United States; EPA/600/C-01/012, EPA's Office of Research and Development.

VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L. S., DENISON, M., DE VITO, M., FARLAND, W., FEELEY, M., FIEDLER, H., HAKANSSON, H., HANBERG, A., HAWS, L., MARTIN, R., SAFE, S., SCHRENK, D., TOHYAMA, C., TRITSCHER, A., TUOMISTO, J., TYSKLIND, M., WALKER, N., PETERSON, R. E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian Toxic Equivalency Factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93 (2), 223 -241.

VASSILAROS, D. L., KONG, R. C., LATER, D. W., LEE, M. L., 1982. Linear retention index system for

polycyclic aromatic compounds. Critical evaluation and additional indices. *Journal of Chromatography*, 252, 1 – 20.

VÖLKER, S., RIECKMANN, TH., 2002. Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis-impact of initial and final mass on kinetic results. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 165 - 177.

WANNA, J. T., POWELL, J.E., 1993. Thermal decomposition of cotton cellulose treated with selected salts. *Thermochimica Acta*, 226, 257 - 263.

WESOLEK, D., KOZLOWSKI, R., 2002. Toxic gaseous products of thermal decomposition and combustion of natural and synthetic fabrics with and without flame retardant. *Fire and Materials*, 26, 215 – 224.

WIESENER, E., 1970. Thermogravimetric studies of the thermal degradation of poly(ethylene terephthalate). *Faserforschung und Textiltechnik,* 21 (2), 61 - 66.

WILLIAMS, D. T., LEBEL, G. L., BENOIT, F. M., 1991. Polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans in dioxazine dyes and pigments. *Chemosphere*, 24 (2), 169 – 180.

WILLIAMS, P., WILLIAMS, E. A., 1999. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy & Fuels*, 13, 188 – 196.

WITTSIEPE, J., EWERS, U., MERGNER, H. J., LAHM, B., HANSEN, D., VOLLAND, G., SCHREY, P., 1997. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in house dust. *Zentralblatt fuer Hygiene und Umweltmedizin*, 199 (6), 537 – 550.

YANG, J., MIRANDA, R., ROY, C., 2001. Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 455 - 461.

YASUHARA, A., KATAMI, T., TOSHIKAZU, O., TAKAYUKI, S., 2002. Role of inorganic chlorides in formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from combustion of plastics, newspaper, and pulp in an incinerator. *Environmental Science and Technology*, 36(18), 3924 - 3927.

YOSHIOKA, T., GRAUSE, G., EGER, C., KAMINSKY, W., OKUWAKI, A., 2004. Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 499 – 504.

ZOHDY, M. H., SAHAR, S. M., HASSAN, M. S., KHALIL, E. M., EL-HOSSAMY, M. EL-NAGGAR, A. M., 1999. Thermal behaviour stability of polyester and cotton/polyester graft copolymers obtained by direct radiation grafting of individual and mixed vinyl monomers. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 187 - 193.

# 10. APÉNDICE

## 10.1 GASES Y COMPUESTOS VOLÁTILES

El calibrado de los compuestos gaseosos y volátiles se efectuó con mezclas de patrones de de diferentes compuestos. De los compuestos analizados mediante cromatografía de gases con detector TCD (GC-TCD) se cuantificaron únicamente el $CO_2$ y el CO. Muchos de los compuestos presentes en los patrones analizados mediante cromatografía de gases con detector FID (GC-FID) no aparecieron en las muestras analizadas, por otra parte algunos picos cromatográficos no han sido identificados, al no coincidir sus tiempos de retención con los de ninguno de los patrones. En la Tabla 10.1 se muestra el resultado del calibrado de los gases y compuestos volátiles analizados mediante cromatogafía de gases con detectores TCD y FID.

*Tabla 10.1. Calibrado de los patrones de gases y compuestos volátiles.*

| COMPUESTO | FÓRM | PM | FR (g/ área) | $R^2$ | Nº PTOS | INTERVALO ÁREAS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| dióxido de carbono | $CO_2$ | 44 | $5.47 \cdot 10^{-10}$ | 0.977 | 15 | 1298-125366 |
| monóxido de carbono | CO | 28 | $2.63 \cdot 10^{-10}$ | 0.997 | 10 | 1585-77608 |
| metano | $CH_4$ | 16 | $1.42 \cdot 10^{-11}$ | 0.996 | 12 | 2201-224514 |
| etano | $C_2H_6$ | 30 | $1.45 \cdot 10^{-11}$ | 0.995 | 12 | 4093-203523 |
| etileno | $C_2H_4$ | 28 | $1.24 \cdot 10^{-11}$ | 0.996 | 12 | 4535-506924 |
| propano | $C_3H_8$ | 44 | $1.33 \cdot 10^{-11}$ | 0.959 | 9 | 6354-452735 |
| propeno | $C_3H_6$ | 42 | $1.33 \cdot 10^{-11}$ | 0.991 | 8 | 5995-763443 |
| etino | $C_2H_2$ | 26 | $1.01 \cdot 10^{-11}$ | 0.993 | 11 | 77-544120 |
| isobutano | $C_4H_{10}$ | 58 | $1.23 \cdot 10^{-11}$ | 0.998 | 16 | 87-1466483 |
| n-butano | $C_4H_{10}$ | 58 | $1.26 \cdot 10^{-11}$ | 0.991 | 12 | 121-1459674 |
| t-2-buteno | $C_4H_8$ | 56 | $1.46 \cdot 10^{-11}$ | 0.989 | 5 | 235-1117 |
| 1-buteno | $C_4H_8$ | 56 | $1.46 \cdot 10^{-11}$ | 0.989 | 5 | 235-1117 |

*Tabla 10.1 (cont.). Calibrado de los patrones de gases y compuestos volátiles.*

| COMPUESTO | FÓRM | PM | FR (g/ área) | $R^2$ | Nº PTOS | INTERVALO ÁREAS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| isobuteno | $C_4H_8$ | 56 | $1.36 \cdot 10^{-11}$ | 0.999 | 10 | 116-848129 |
| c-2-buteno | $C_4H_8$ | 56 | $1.39 \cdot 10^{-11}$ | 0.991 | 9 | 110-465297 |
| 2,2-dimetilpropano | $C_5H_{12}$ | 72 | $1.62 \cdot 10^{-11}$ | 0.987 | 5 | 118-754 |
| isopentano | $C_5H_{12}$ | 72 | $1.26 \cdot 10^{-11}$ | 0.998 | 9 | 10226-587963 |
| 2-metilbutano | $C_5H_{12}$ | 72 | $1.67 \cdot 10^{-11}$ | 0.957 | 5 | 109-737 |
| n-pentano | $C_5H_{12}$ | 72 | $1.27 \cdot 10^{-11}$ | 0.998 | 11 | 9768-580470 |
| propino | $C_3H_4$ | 40 | $1.28 \cdot 10^{-11}$ | 0.999 | 6 | 77-64420 |
| 1,3-butadieno | $C_4H_6$ | 54 | $1.66 \cdot 10^{-11}$ | 0.985 | 5 | 105-477 |
| 1-penteno | $C_5H_{10}$ | 70 | $1.59 \cdot 10^{-11}$ | 0.985 | 5 | 9469-42489 |
| 2,2-dimetilbutano | $C_6H_{14}$ | 86 | $2.21 \cdot 10^{-11}$ | 0.992 | 5 | 137-897 |
| 2-butino | $C_4H_6$ | 54 | $2.25 \cdot 10^{-11}$ | 0.998 | 5 | 68-386 |
| 2-metilpentano | $C_6H_{14}$ | 86 | $2.65 \cdot 10^{-11}$ | 0.997 | 5 | 111-786 |
| 1-butino | $C_4H_6$ | 54 | $1.58 \cdot 10^{-11}$ | 0.987 | 9 | 99-545 |
| 3-metilpentano | $C_6H_{14}$ | 86 | $2.52 \cdot 10^{-11}$ | 0.99 | 5 | 120-924 |
| n-hexano | $C_6H_{14}$ | 86 | $1.77 \cdot 10^{-11}$ | 0.966 | 5 | 11558-45320 |
| 1-hexeno | $C_6H_{12}$ | 84 | $1.72 \cdot 10^{-11}$ | 0.985 | 5 | 10459-46986 |
| c-2-hexeno | $C_6H_{12}$ | 84 | $1.97 \cdot 10^{-11}$ | 0.962 | 5 | 10199-39618 |
| n-heptano | $C_7H_{16}$ | 100 | $2.09 \cdot 10^{-11}$ | 0.968 | 5 | 11159-44802 |
| benceno | $C_6H_6$ | 78 | $1.21 \cdot 10^{-11}$ | 0.958 | 7 | 199604-2667485 |
| 1-hepteno | $C_7H_{14}$ | 98 | $2.34 \cdot 10^{-11}$ | 0.985 | 5 | 8838-40257 |
| 2,2-dimetilhexano | $C_8H_{18}$ | 114 | $2.15 \cdot 10^{-11}$ | 0.964 | 5 | 12367-48920 |
| tolueno | $C_7H_8$ | 92 | $1.38 \cdot 10^{-11}$ | 0.955 | 7 | 75487-611307 |
| xileno (p- + m- + o-) | $C_8H_{10}$ | 106 | $1.02 \cdot 10^{-11}$ | 0.905 | 8 | 43793-192338 |

En las Figuras 10.1 y 10.2 se muestran ejemplos de cromatogramas obtenidos en el análisis de gases y compuestos volátiles.

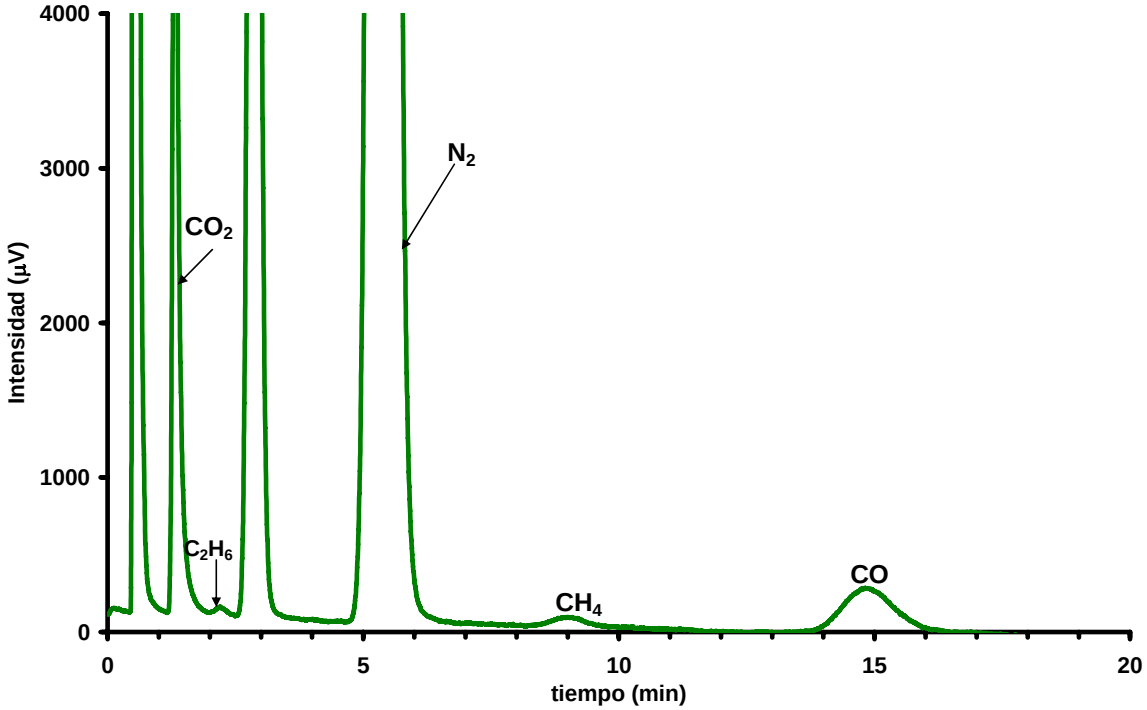



*Figura 10.1. Ejemplo de cromatograma obtenido mediante CG-TCD.*

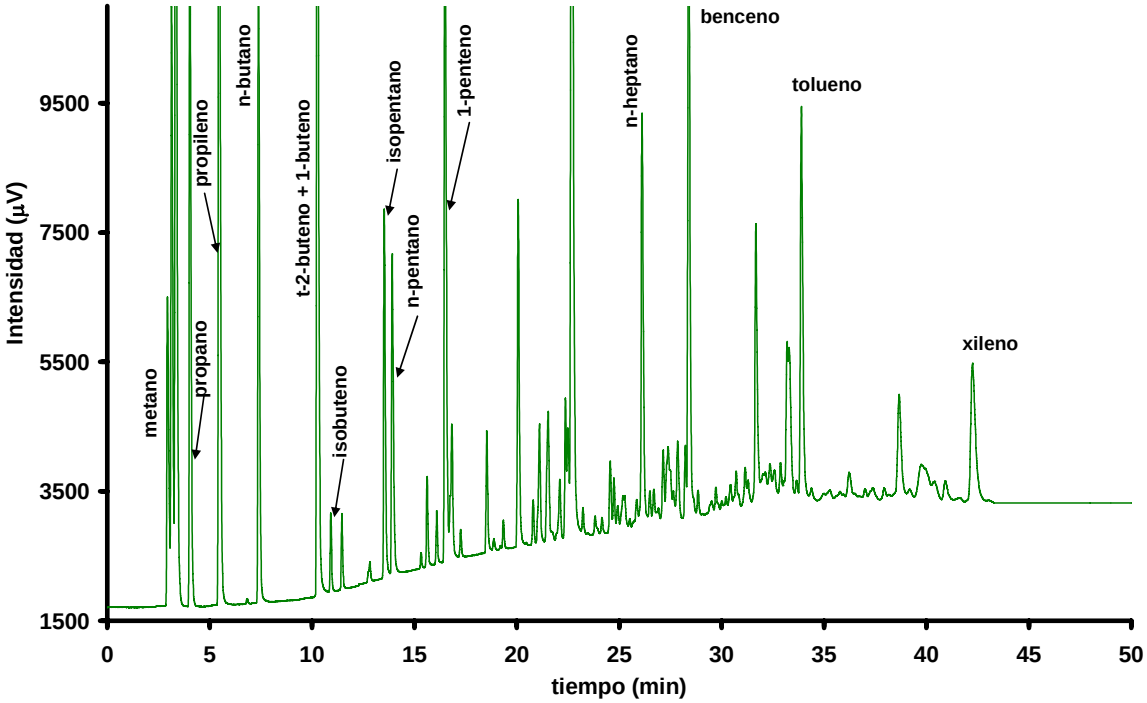



*Figura 10.2. Ejemplo de cromatograma obtenido mediante GC-FID.*

## 10.2 COMPUESTOS SEMIVOLÁTILES

La identificación y cuantificación de los compuestos semivolátiles obtenidos en los distintos experimentos de combustión y pirólisis, se llevó a cabo mediante GC-MS en modo SCAN. En la Figura 10. 3 se muestra como ejemplo, el cromatograma obtenido para la combustión a 850 ºC de la tela de algodón.

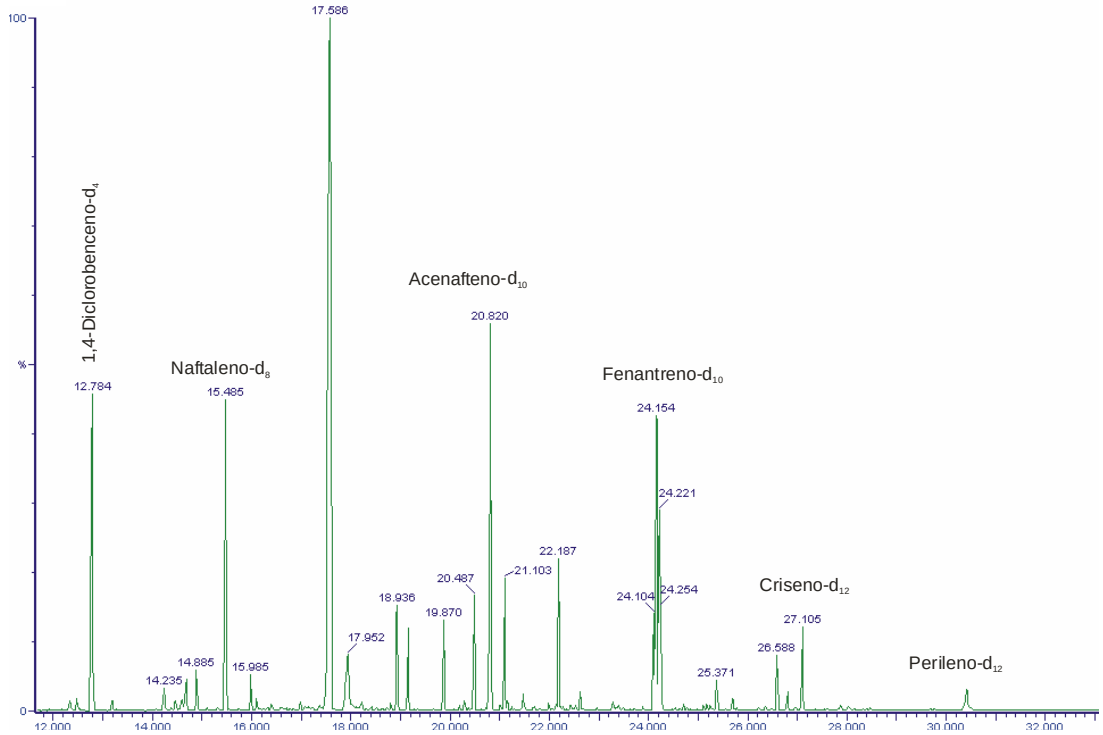



*Figura 10.3. Cromatograma obtenido en la combustión a 850 ºC de la tela de algodón.*

La cuantificación de los 16 PAHs principales, analizados mediante GC-MS en modo SIR, se realizó haciendo uso de las áreas de los iones principales, según se ha comentado en el apartado 5.3.3. En la Figura 10.4 se muestran las distintas rectas de calibrado obtenidas para los distintos PAHs.

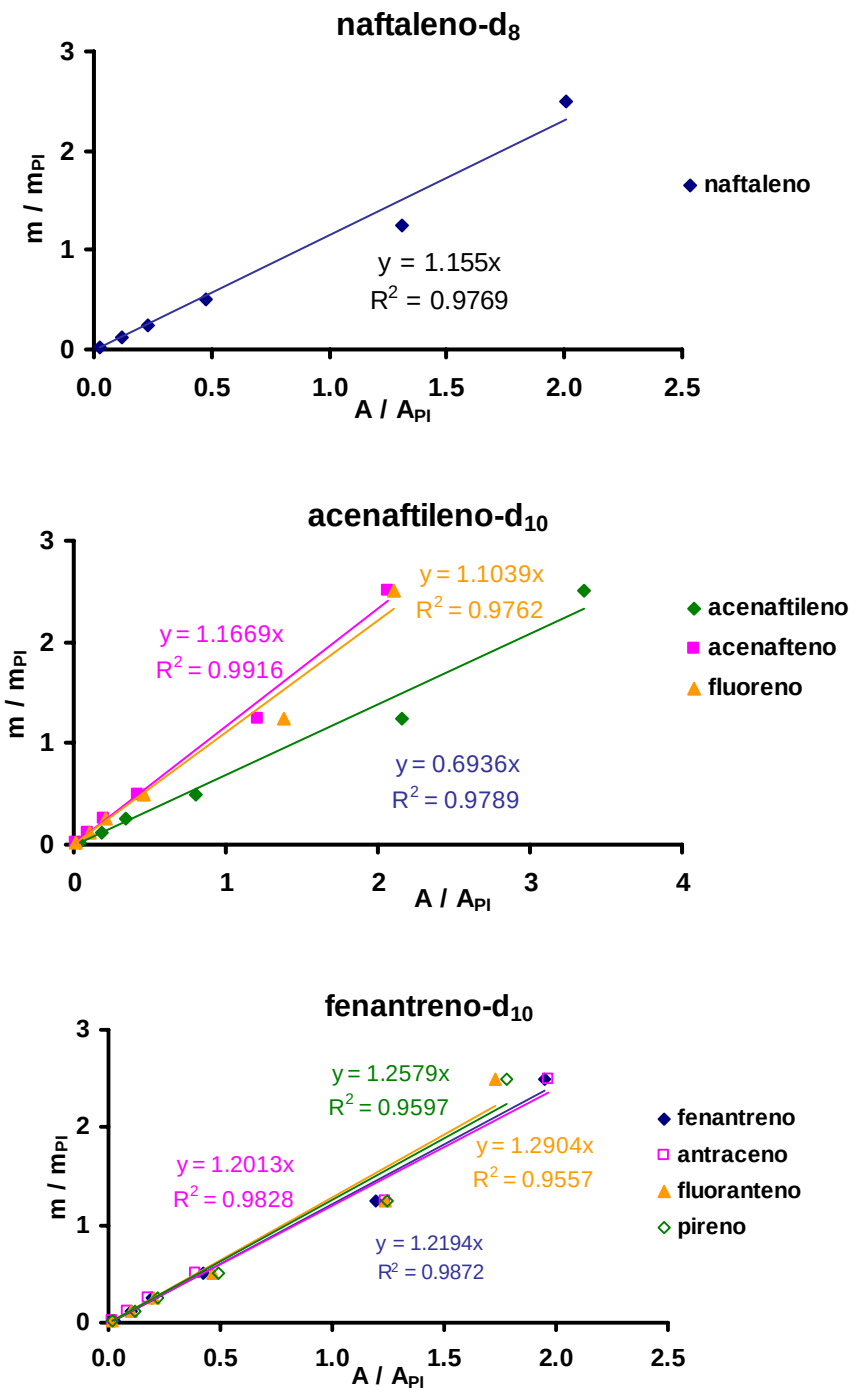
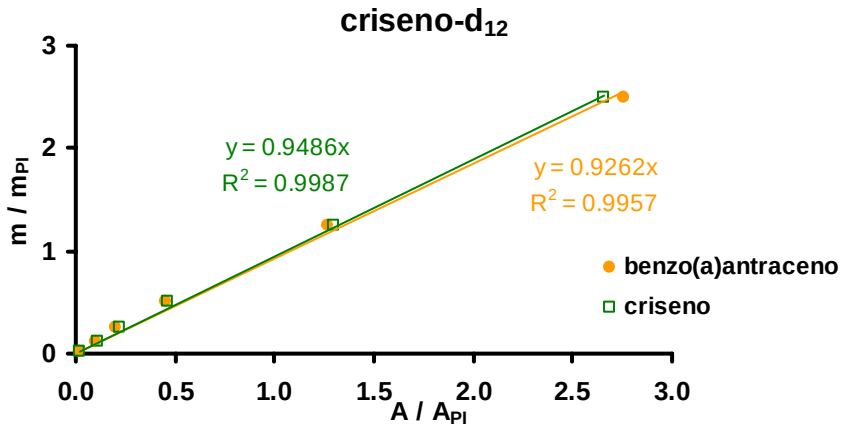



*Figura 10.4. Rectas de calibrado de los 16 PAHs y factores de respuesta calculados.*



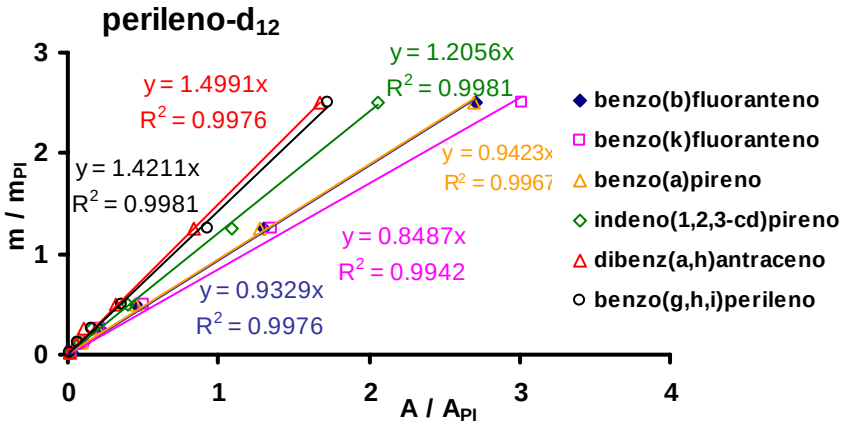




*Figura 10.4 (cont.). Rectas de calibrado de los 16 PAHs y factores de respuesta calculados.*

## 10.3 PCDDs/Fs Y PCBs SIMILARES A DIOXINAS

La cuantificación de las dioxinas y furanos y los PCBs similares a dioxinas, analizados mediante HRGC-HRMS, se realizó siguiendo el método de dilución isótópica descrito en el apartado 5.4.6. En la Tabla 10.2 aparece un ejemplo de algunos de los parámetros calculados por el software Quanlynx versión 4.0 instalado en el equipo de HRGC-HRMS.

*Tabla 10.2. Ejemplo de resultados obtenidos para un patrón CS3.*

| Name | pg | M1/M2 | %Rec | LOD | RFF %Rel SD | RFF Medio | Ruido | Señal/Ruido |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2378-TCDF | 10.8 | 0.77 | 107.8 | 0.018 | 3.700 | 0.9 | 2903.757 | 1317.38 |
| 12378-PeCDF | 52.8 | 1.55 | 105.5 | 0.06 | 4.076 | 0.921 | 7024.451 | 3125.38 |
| 23478-PeCDF | 51.1 | 1.59 | 102.2 | 0.064 | 3.755 | 0.975 | 7024.451 | 2908.022 |
| 123478-HxCDF | 50.8 | 1.26 | 101.6 | 0.565 | 3.755 | 1.110 | 7360.207 | 2423.854 |
| 123678-HxCDF | 50.8 | 1.25 | 101.6 | 0.622 | 4.443 | 1.117 | 7360.207 | 2519.693 |
| 234678-HxCDF | 52.3 | 1.23 | 104.6 | 0.703 | 4.292 | 1.13 | 7360.207 | 2276.788 |
| 123789-HxCDF | 52.1 | 1.23 | 104.2 | 0.848 | 2.825 | 1.057 | 7360.207 | 1907.045 |
| 1234678-HpCDF | 51.6 | 1.06 | 103.2 | 0.079 | 2.719 | 1.281 | 5635.619 | 2729.263 |
| 1234789-HpCDF | 50.6 | 1.05 | 101.3 | 0.331 | 3.712 | 1.16 | 5635.619 | 642.481 |
| OCDF | 101.2 | 0.89 | 101.2 | 0.068 | 3.727 | 1.034 | 2772.33 | 4470.594 |
| 2378-TCDD | 11.2 | 0.77 | 111.8 | 0.068 | 3.727 | 0.83 | 2896.33 | 750.37 |
| 12378-PeCDD | 50.4 | 1.55 | 100.9 | 0.051 | 3.059 | 0.95 | 5097.319 | 2939.812 |
| 123478-HxCDD | 47.3 | 1.25 | 94.5 | 0.083 | 3.059 | 1.032 | 8501.981 | 1421.94 |
| 123678-HxCDD | 48.4 | 1.26 | 96.8 | 0.084 | 6.439 | 0.89 | 8501.981 | 1473.94 |
| 123789-HxCDD | 51.6 | 1.25 | 103.2 | 0.081 | 3.18 | 1.065 | 8501.981 | 1473.221 |
| 1234678-HpCDD | 51 | 1.04 | 102.1 | 0.032 | 6.571 | 1.061 | 2070.875 | 5277.497 |
| OCDD | 104.4 | 0.89 | 104.4 | 0.032 | 3.157 | 0.906 | 11241973 | 2.580.457 |
| 13C-2378-TCDF | 100.4 | 0.79 | 100.4 | 0.032 | 2.447 | 1.503 | 5273.632 | 7527.358 |
| 13C-12378-PeCDF | 89.7 | 1.58 | 89.7 | 0.059 | 7.315 | 1.543 | 13854.08 | 3281.842 |
| 13C-23478-PeCDF | 91.5 | 1.57 | 91.5 | 0.056 | 8.500 | 1.63 | 13854.08 | 2934.132 |
| 13C-123478-HxCDF | 106.6 | 0.52 | 106.6 | 0.088 | 8.575 | 0.849 | 5629.961 | 3222.063 |
| 13C-123678-HxCDF | 95.2 | 0.52 | 95.2 | 0.079 | 4.047 | 1.157 | 5629.961 | 3526.64 |
| 13C-234678-HxCDF | 89.8 | 0.53 | 89.8 | 0.084 | 7.896 | 1.091 | 5629.961 | 3106.62 |
| 13C-123789-HxCDF | 91.9 | 0.53 | 91.9 | 0.089 | 8.615 | 1.026 | 5629.961 | 2754.795 |
| 13C-1234678-HpCDF | 90.6 | 0.45 | 90.6 | 0.065 | 7.369 | 1.007 | 5808.481 | 2407.464 |
| 13C-1234789-HpCDF | 91.5 | 0.45 | 90.5 | 0.082 | 5.924 | 0.795 | 5808.481 | 1250.34 |
| 13C-1234-TCDD | 100 | 0.77 | 100 | 0.038 | 7.53 | 1 | 4545.839 | 6038.659 |
| 13C-2378-TCDD | 96.6 | 0.78 | 96.6 | 0.035 | 6.992 | 1.088 | 4545.839 | 6092.905 |
| 13C-12378-PeCDD | 98.7 | 1.58 | 98.7 | 0.025 | 4.96 | 1.158 | 3338.427 | 9266.802 |
| 13C-123478-HxCDD | 97.3 | 1.26 | 97.3 | 0.074 | 5.84 | 0.837 | 4741.838 | 5242.947 |
| 13C-123678-HxCDD | 98.7 | 1.25 | 98.7 | 0.058 | 3.883 | 1.057 | 4741.838 | 6023.186 |
| 13C-1234678-HpCDD | 92.7 | 1.04 | 92.7 | 0.071 | 7.468 | 0.871 | 5634.608 | 3537.778 |
| 13C-OCDD | 191.8 | 0.9 | 95.5 | 0.057 | 7.489 | 0.811 | 3625.258 | 6334.846 |
| 13C-123789-HxCDD | 100 | 1.23 | 100 | 0.062 | 5.960 | 1 | 4741.838 | 5736.451 |
| 37C-2374-TCDD | 9.9 | | 99.4 | 0.01 | 4.29 | 1.109 | 2333.844 | 2798.593 |

En las Figuras 10.5 y 10.6 se muestran ejemplos de los cromatogramas obtenidos para un patrón de la recta de calibrado de PCDDs/Fs y un patron de PCBs similares a dioxinas, respectivamente.

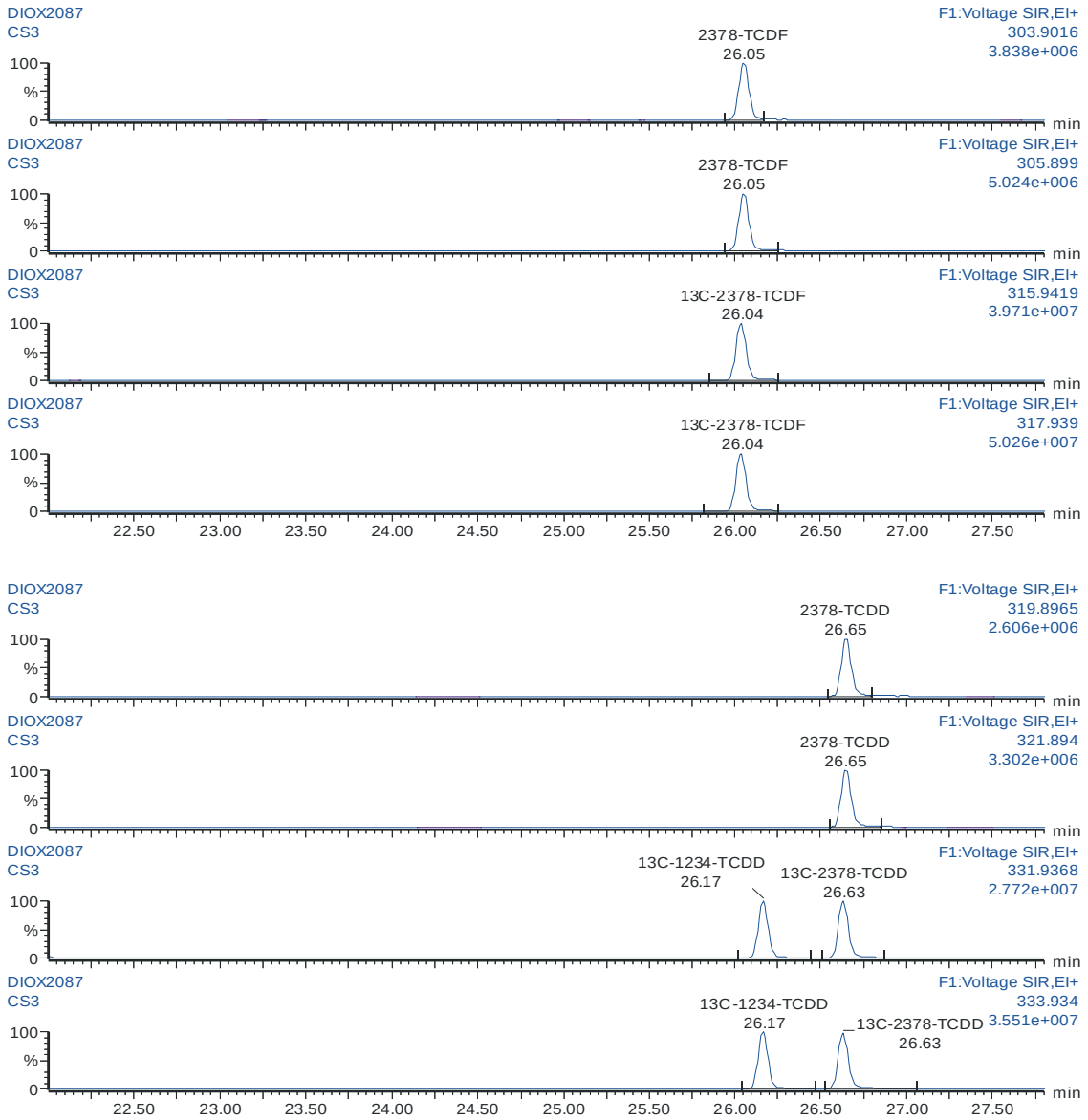



*Figura 10.5. Primera ventana cromatográfica (congéneres tetraclorados) del patrón de PCDDs/Fs denominado CS3.*

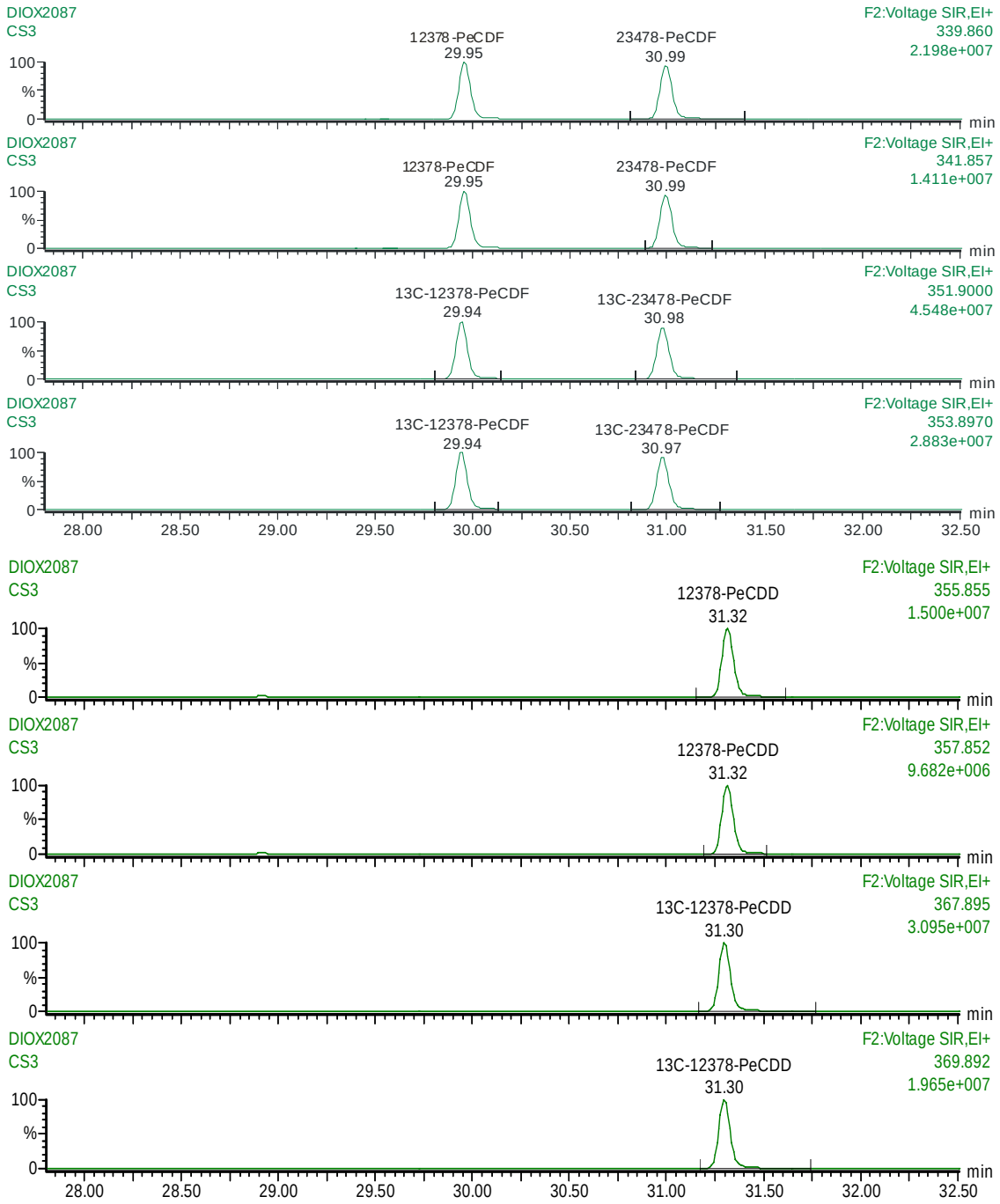



*Figura 10.5 (cont.). Segunda ventana cromatográfica (congéneres pentaclorados) del patrón de PCDDs/Fs denominado CS3.*

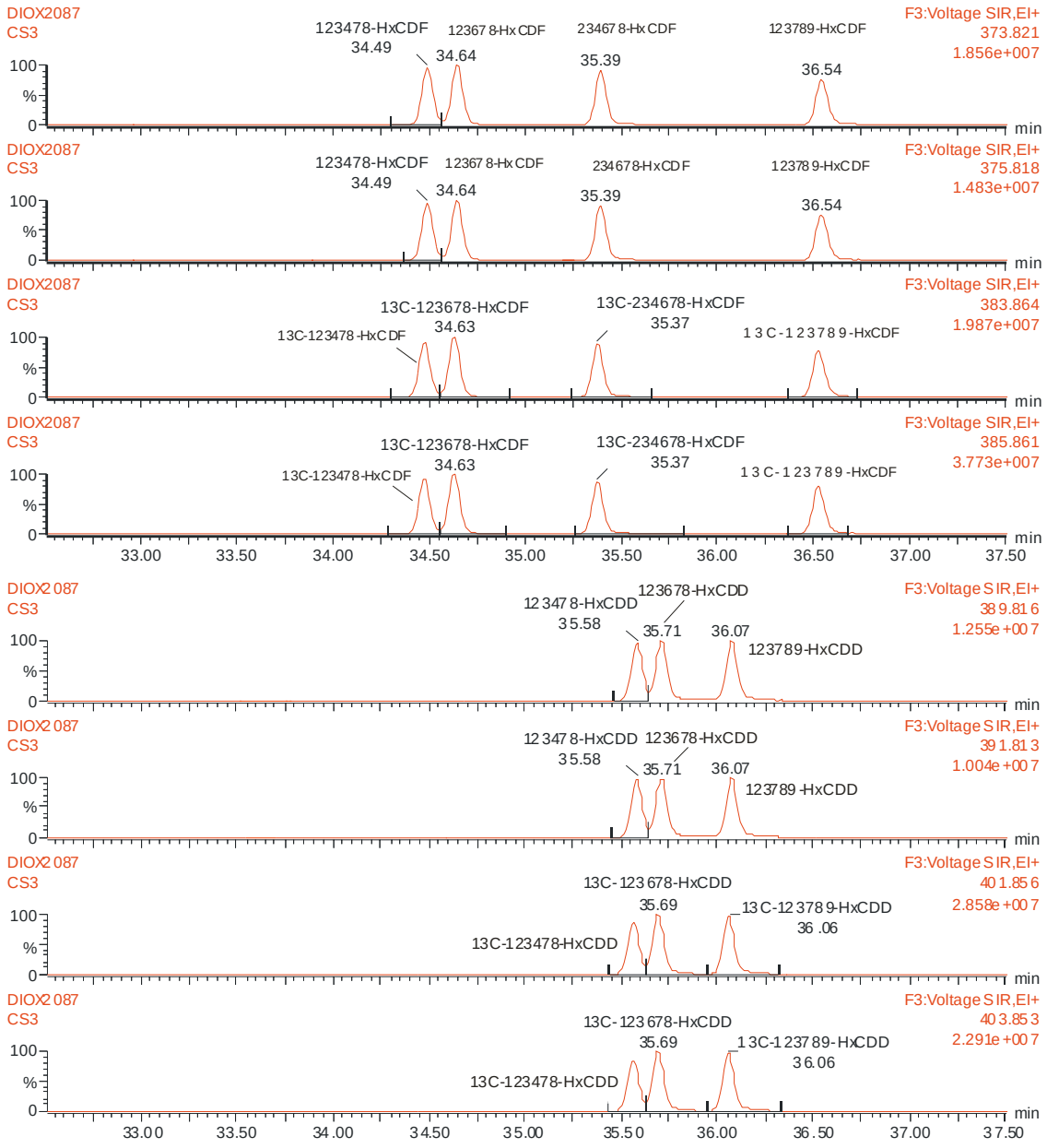



*Figura 10.5 (cont.). Tercera ventana cromatográfica (congéneres hexaclorados) del patrón de PCDDs/Fs denominado CS3.*

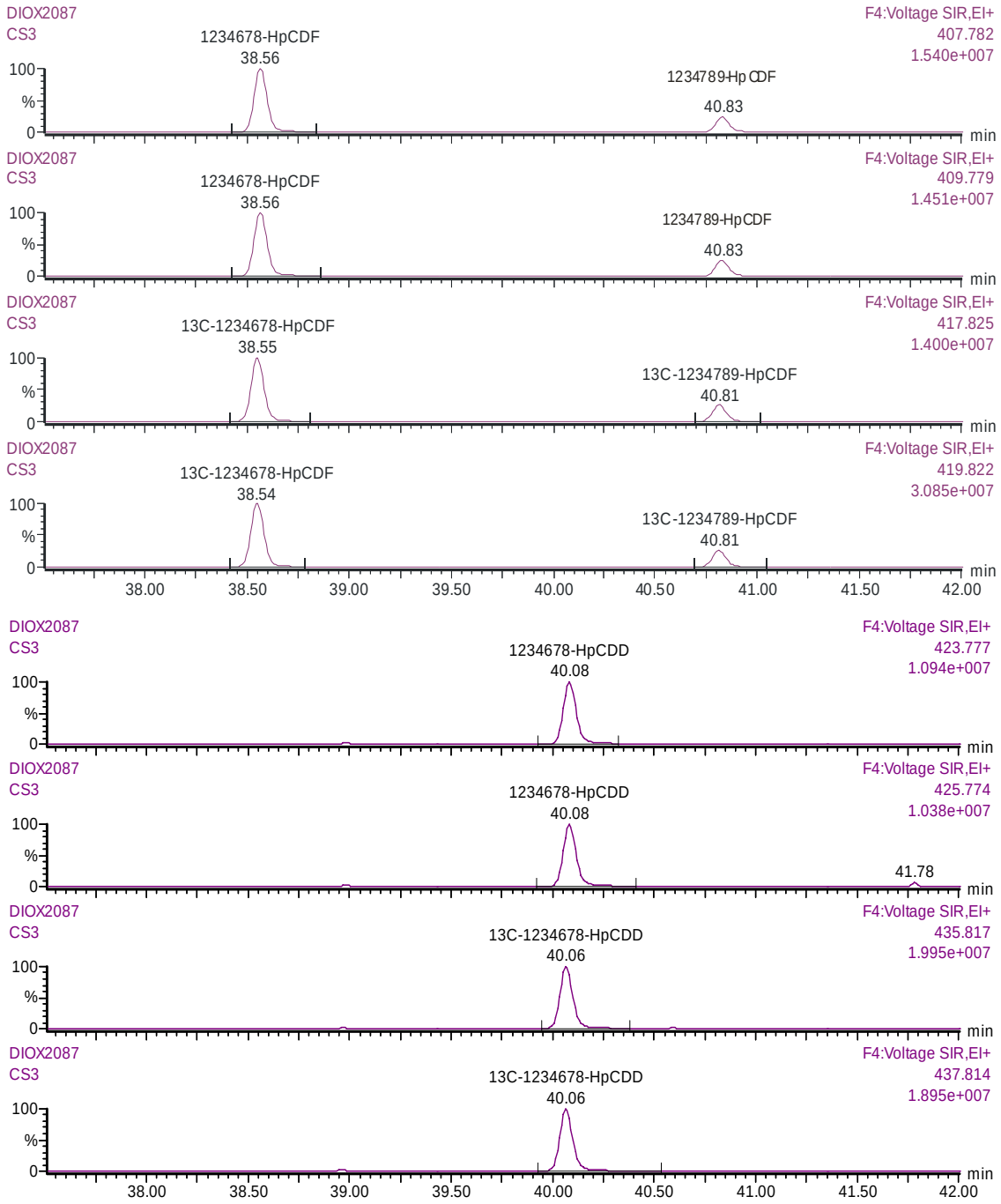



*Figura 10.5 (cont.). Cuarta ventana cromatografiíta (congéneres heptaclorados) del patrón de PCDDs/Fs denominado CS3.*

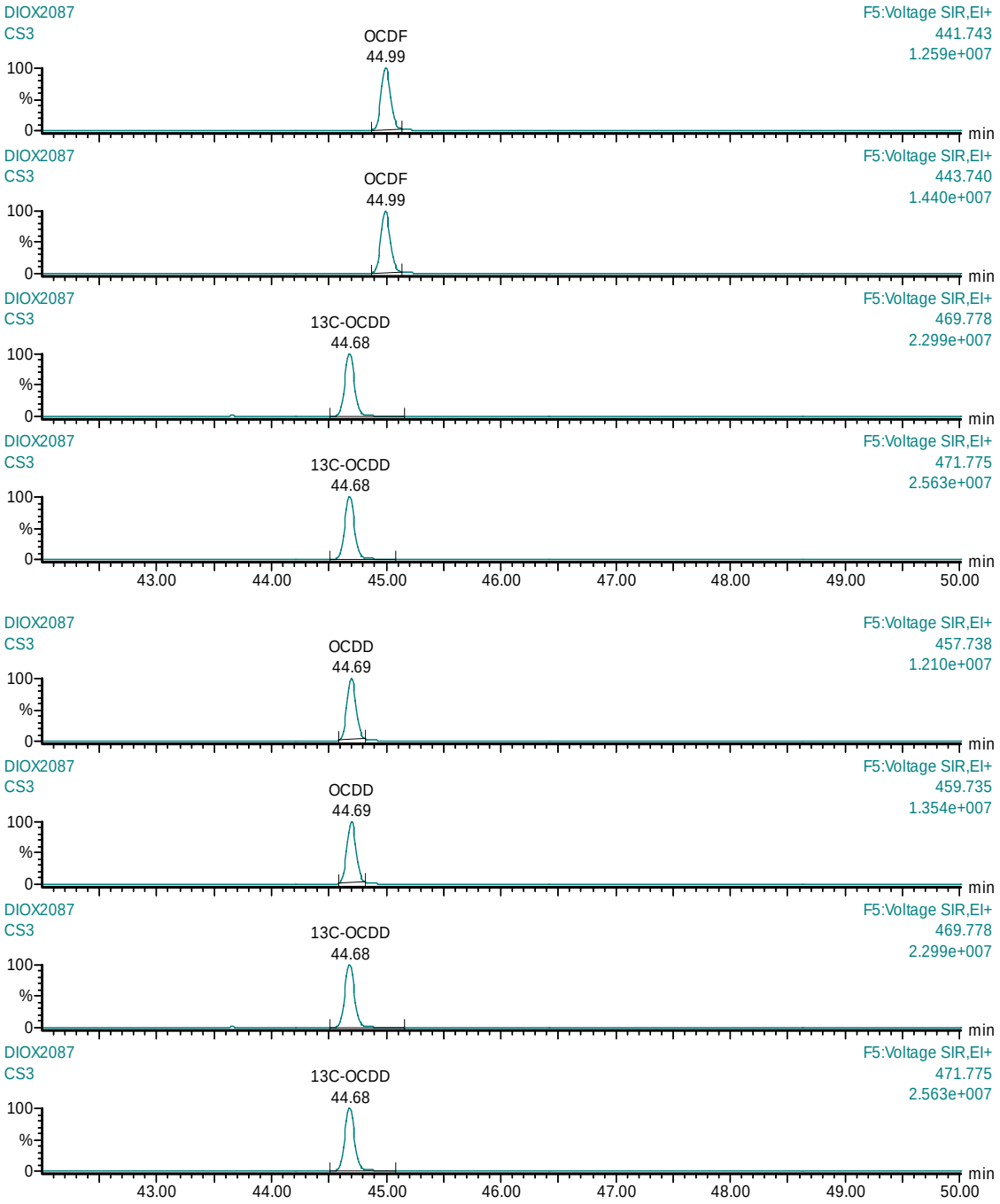



*Figura 10.5 (cont.). Quinta ventana cromatográfica (congéneres octaclorados) del patrón de PCDDs/Fs denominado CS3.*

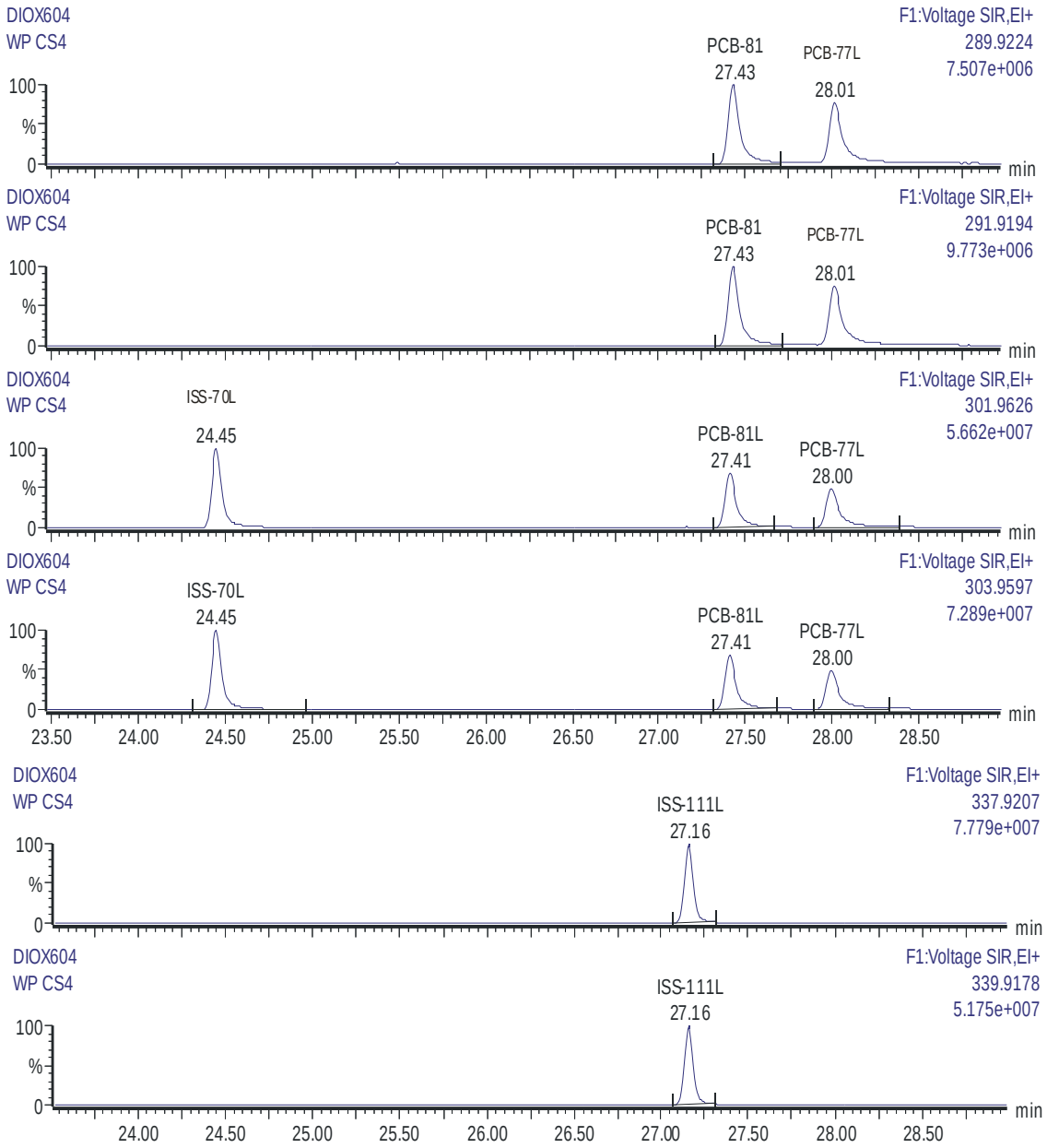



*Figura 10.6. Primera ventana cromatográfica (congéneres tetra y pentaclorados) del patrón de PCBs denominado WP-CS4.*

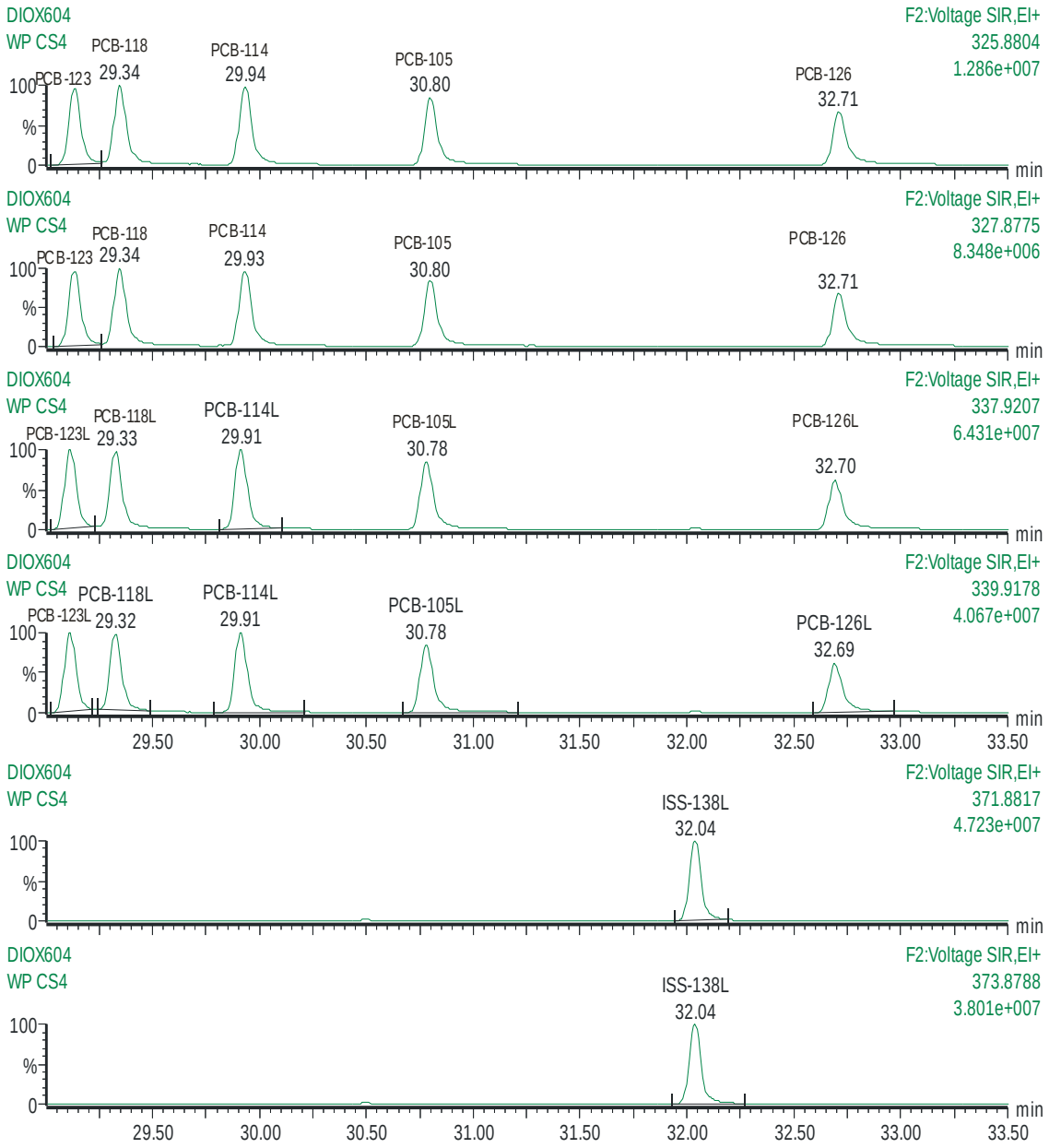



*Figura 10.6 (cont.). Segunda ventana cromatográfica (congéneres penta y hexaclorados) del patrón de PCBs denominado WP-CS4.*

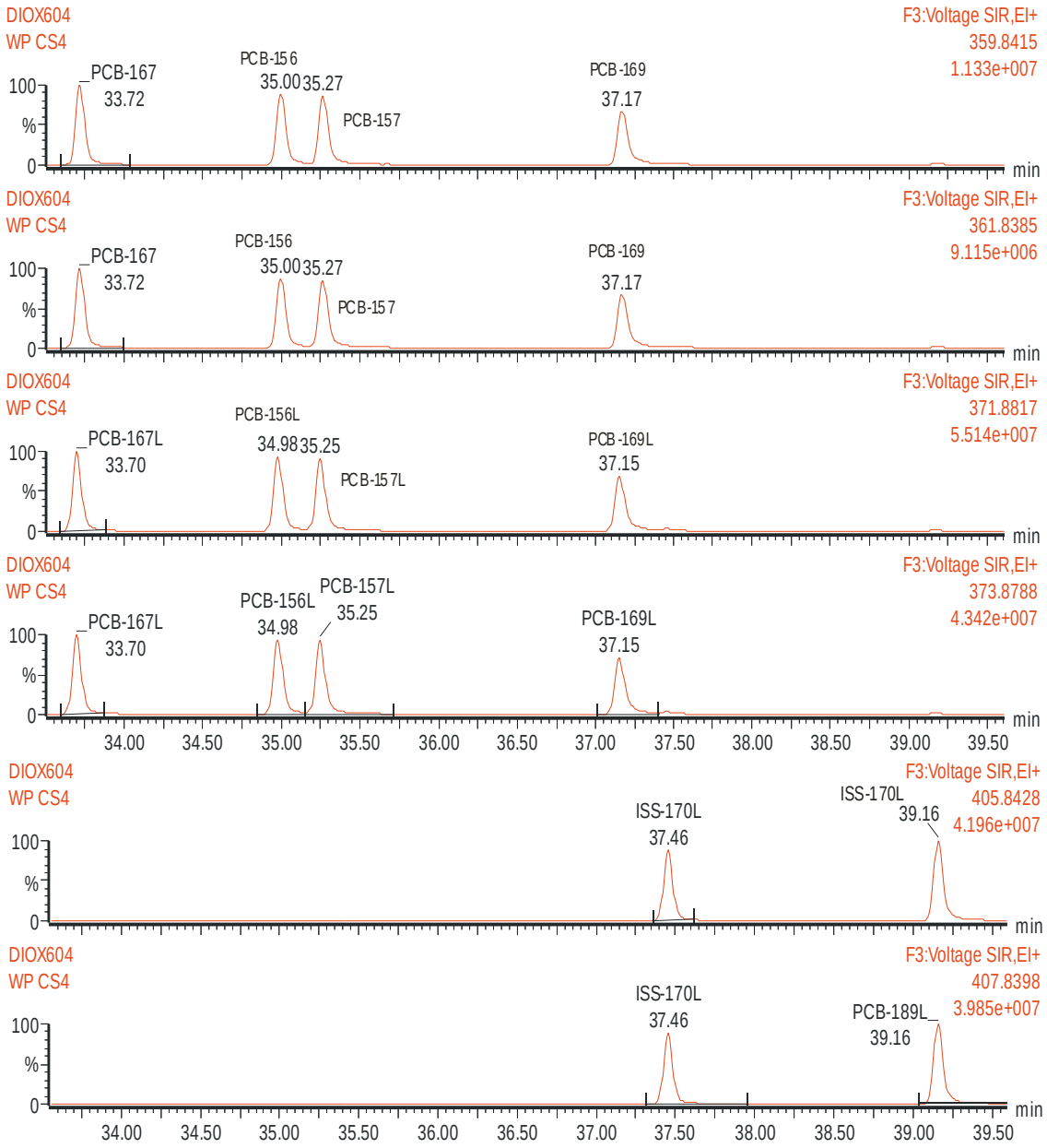



*Figura 10.6 (cont.). Tercera ventana cromatográfica (congéneres hexa y heptaclorados) del patrón de PCBs denominado WP-CS4.*

La Figura 10.7 muestra como ejemplo el cromatograma obtenido para el análisis de dioxinas y furanos de la tela de algodón.

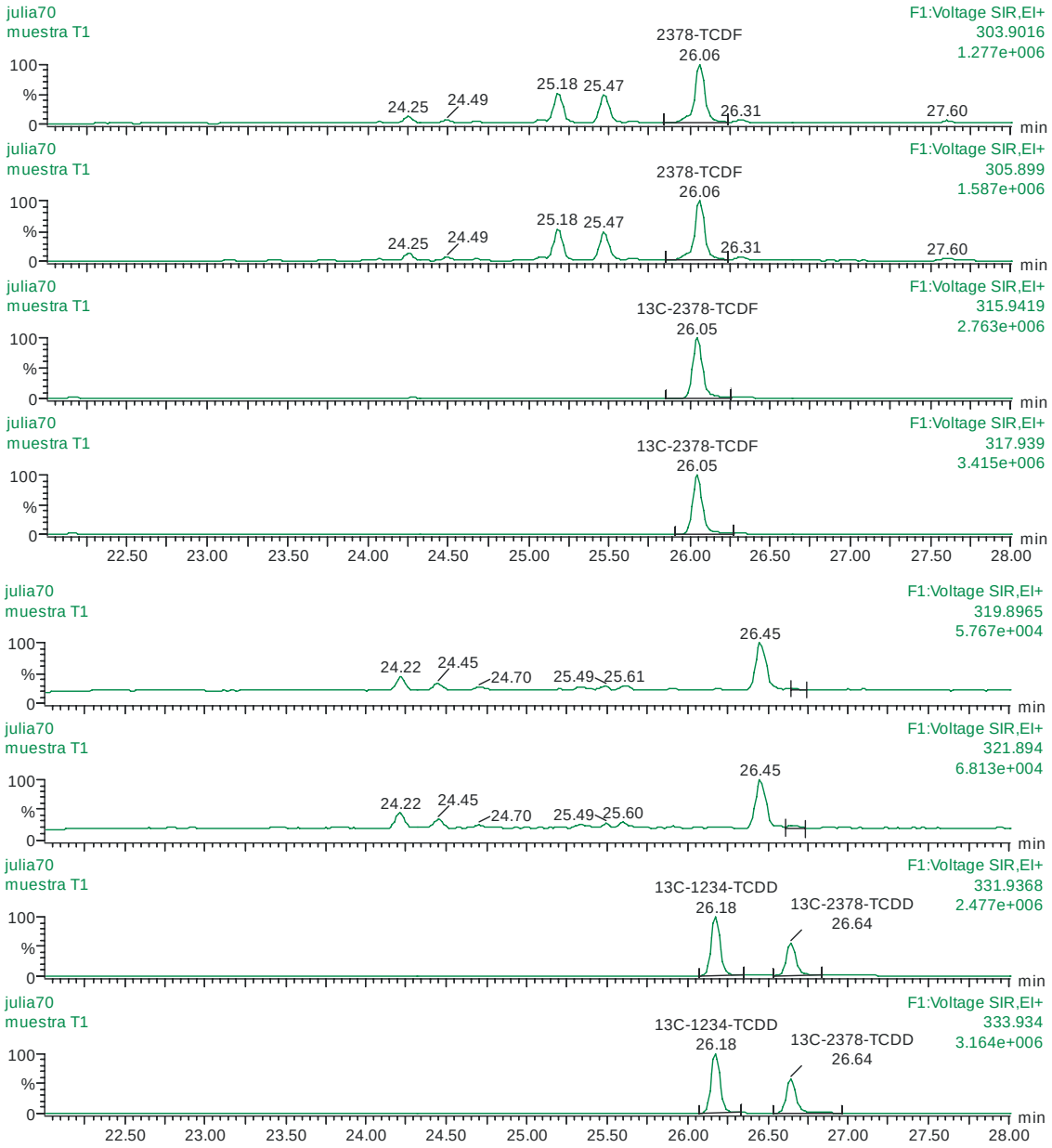



*Figura 10.7. Cromatograma obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de algodón.*

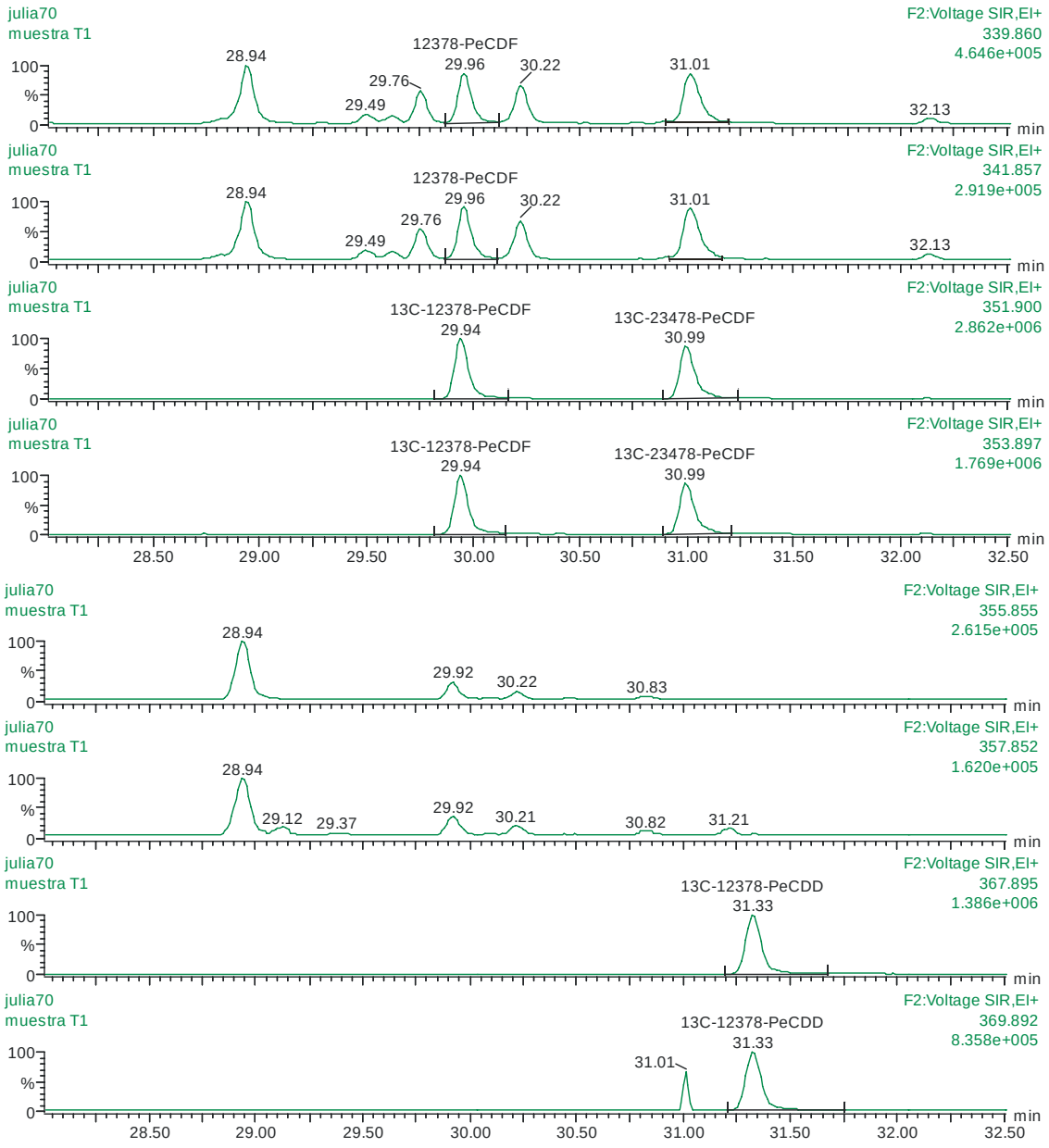



*Figura 10.7 (cont.). Cromatograma obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de algodón.*

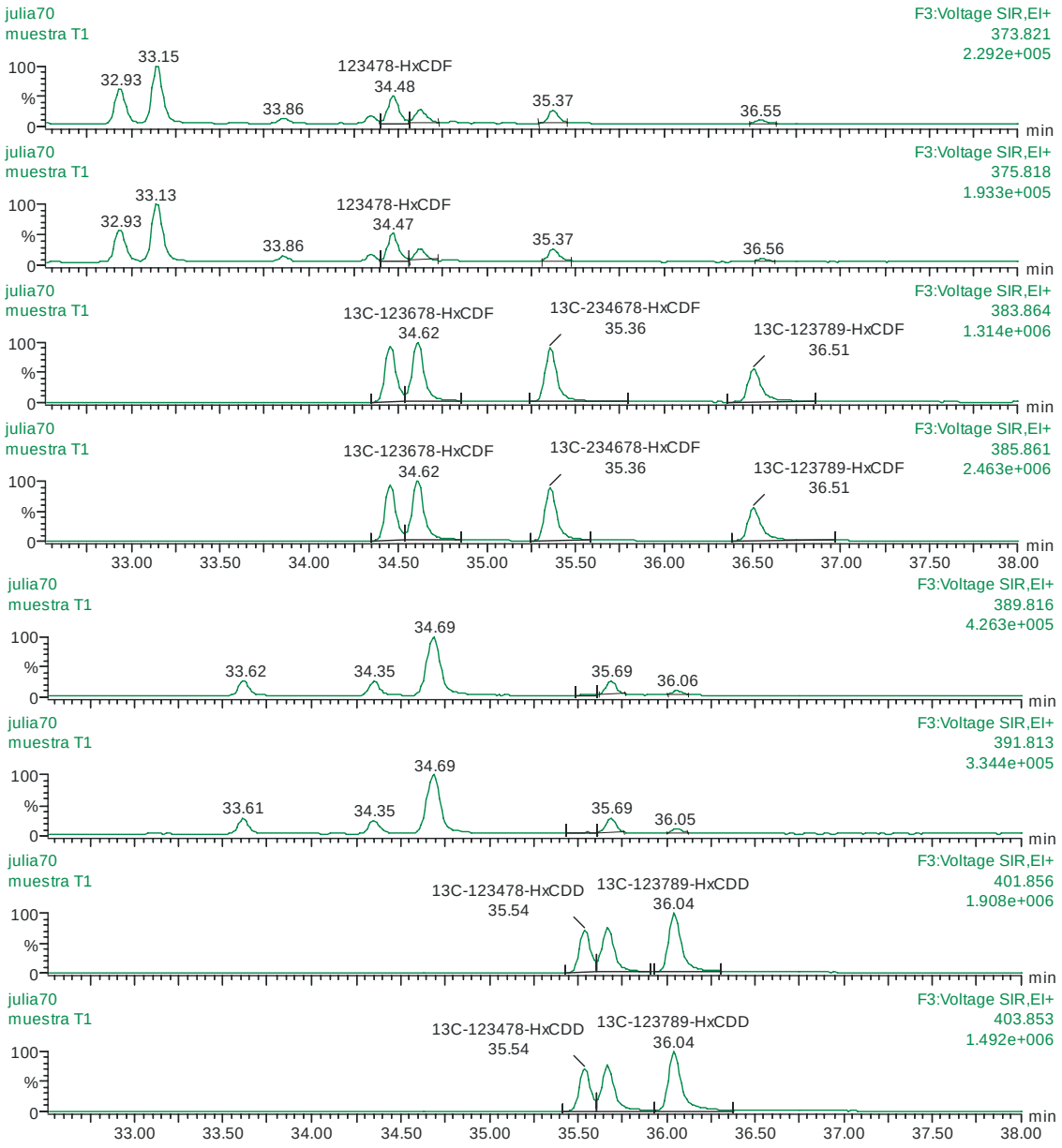



*Figura 10.7 (cont.). Cromatograma obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de algodón.*

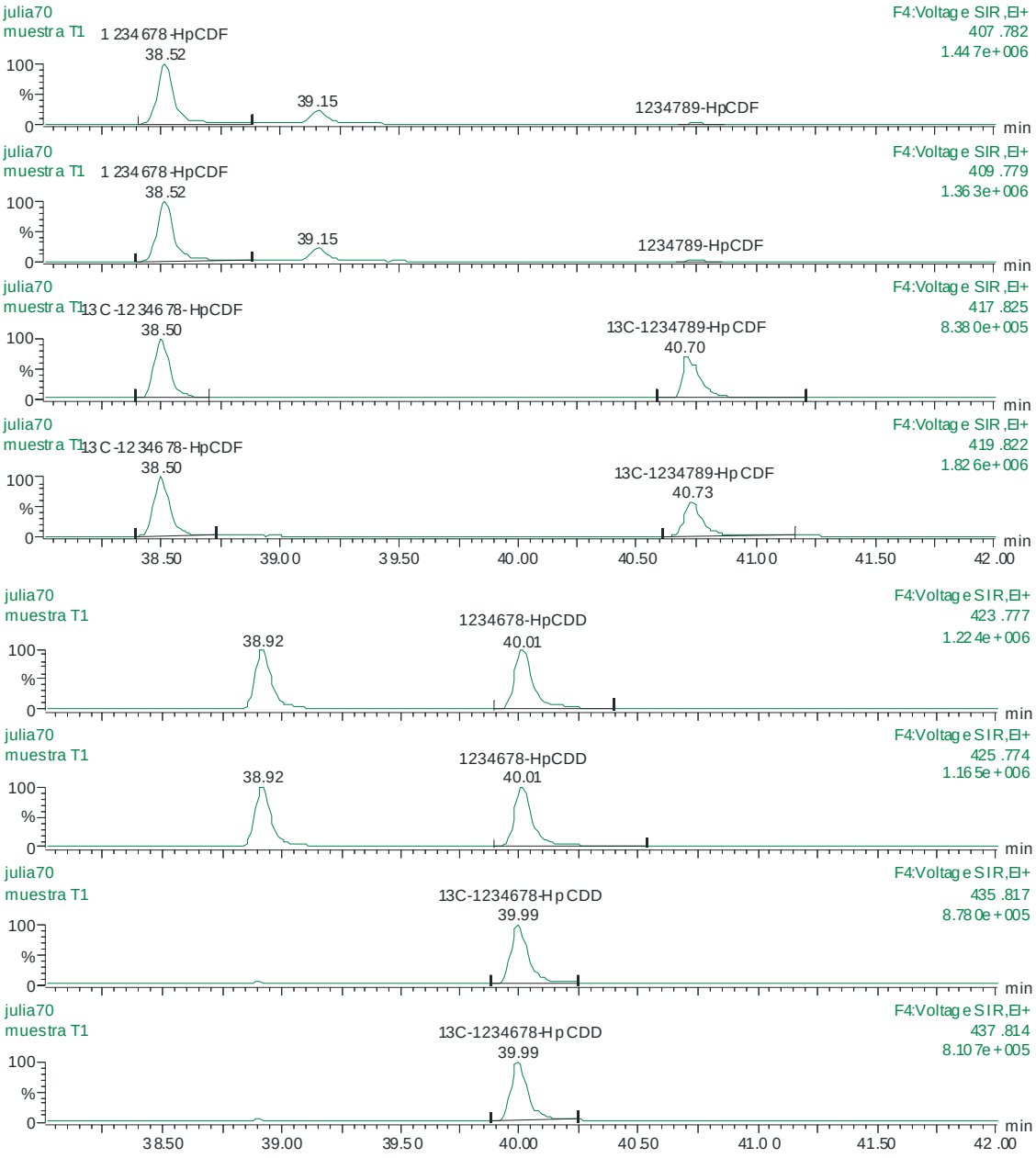



*Figura 10.7 (cont.). Cromatograma obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de algodón.*

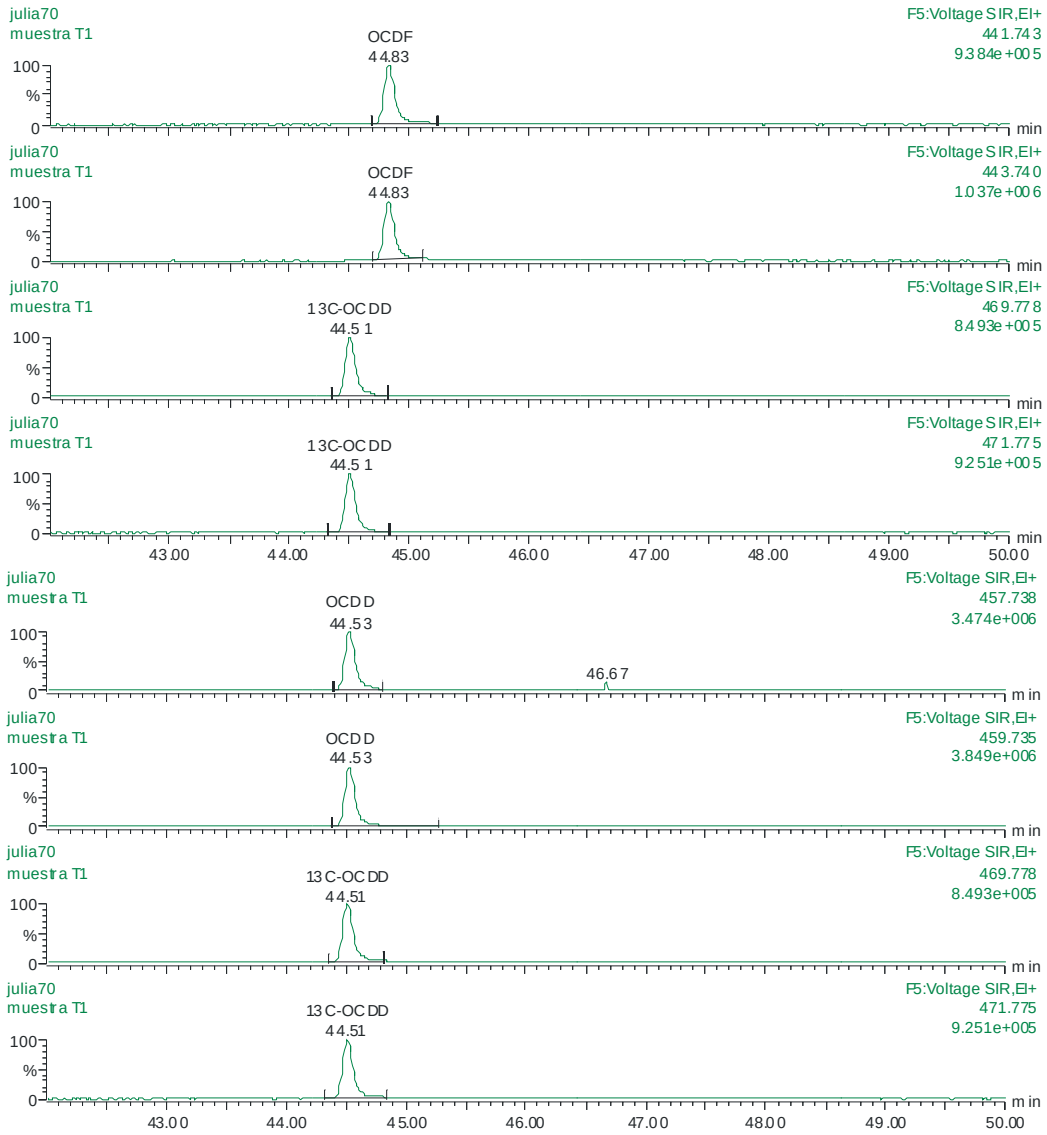



*Figura 10.7 (cont.). Cromatograma obtenido en el análisis de PCDDs/Fs de la tela de algodón.*

## 10.4 TRABAJOS PUBLICADOS

Los principales resultados comentados a lo largo de la presente memoria se han publicado en distintas revistas (los documentos pdf de los mismos se adjuntan en este CD). A continuación se muestran las referencias bibliografícas de los mismos:

MOLTÓ, J., CONESA, J. A., FONT, R., MARTÍN-GULLÓN, I., 2005. Organic compounds produced during the termal decomposition of cotton fabrics. *Environmental Science and Technology*, 39 (14), 5141 – 5147.

MOLTÓ, J., FONT, R., CONESA, J. A., MARTÍN-GULLÓN, I., 2006. Thermogravimetric análisis during the decomposition of cotton fabrics in an inert and air environment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 124 -131.

MOLTÓ, J., FONT, R., J. A., CONESA, 2006. Study of the organic compounds produced in the pyrolysis and combustion of used polyester fabrics. *Energy & Fuels*, 20, 1951 – 1958.

MOLTÓ, J., FONT, R., J. A., CONESA. Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* Aceptado 5-12-06.