

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



**CARACTERIZACIÓN DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE
RESIDUOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Isabel Ortiz González

Bajo la dirección de los doctores

Rosa María Pérez Pastor
José María Sánchez Hervás

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

CARACTERIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS

TESIS DOCTORAL

Isabel Ortiz González

Madrid, 2013



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID



CARACTERIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica

Memoria presentada para optar al título de doctor presentada por:
Isabel Ortiz González

Directores:

Dra. Rosa María Pérez Pastor (CIEMAT)
Dr. José María Sánchez Hervás (CIEMAT)

Madrid, 2013

Dra. Rosa M^a Pérez Pastor, Investigadora Titular de OPIS y Jefa de la Unidad de Cromatografía de la División de Química, Departamento de Tecnología, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Dr. José M^a Sánchez Hervás, Investigador Titular de OPIS de la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos, del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: “CARACTERIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS GENERADOS EN LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS” constituye la memoria que presenta la Lda. Isabel Ortiz González para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y que ha sido realizado bajo nuestra dirección en la Unidad de Cromatografía y la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 10 de junio de 2013.

Fdo.: Dra. Rosa M^a Pérez Pastor Fdo.: Dr. José M^a Sánchez Hervás

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al CIEMAT por concederme la beca que ha permitido la realización del trabajo que se describe en la presente memoria.

Este trabajo se ha desarrollado en la División de Química y la División de Combustión y Gasificación del CIEMAT, concretamente en la Unidad de Cromatografía y la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos. Por ello, quisiera expresar mi agradecimiento a los directores de ambas unidades, el Dr. Alberto Quejido Cabezas y Don Juan Otero de Becerra, por poner a mi disposición las instalaciones de ambas divisiones.

Este trabajo forma parte del proyecto “Tecnologías para la reducción, reutilización y valorización de residuos generados en la gasificación de fangos de E.D.A.R.” y por ello quiero expresar mi agradecimiento al Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, por subvencionar el proyecto y a la empresa CADAGUA, S.A., por hacerlo posible.

Quiero reconocer y agradecer el esfuerzo de mis directores de tesis, la Dra. Rosa M^a Pérez Pastor y el Dr. José M^a Sánchez Hervás que han estado siempre pendientes del trabajo ayudándome y apoyándome en todo momento. También agradecer a la Dra. M^a Eugenia de León González de la Universidad Complutense que aceptara la tutoría académica de este trabajo.

Este trabajo no hubiera sido posible sin todas aquellas personas que me han ayudado tanto en el trabajo como fuera de él, por ello quiero expresar mi agradecimiento:

A los compañeros del laboratorio de cromatografía que han sido mi gran apoyo durante estos años. A Oscar por sus buenos consejos, a Ana que siempre me hace sonreír, a Susana por estar siempre dispuesta a ayudar, a Domingo por su colaboración y a Marisa con la que siempre se puede contar.

A los compañeros del CEDER-CIEMAT por su trabajo en la planta de gasificación, especialmente a Virginia por su ayuda y su amistad.

A los compañeros de la unidad de valorización por brindarme su ayuda, especialmente a Jesús por sus buenos consejos y su compañía en los viajes a Soria.

A los compañeros de química, especialmente a Carolina, Estefanía, Fernando y Eva por esos buenos ratos a la hora del café.

Por último mi más sincero agradecimiento a mi familia. A mis padres, Pedro y Herminia, por estar siempre a mi lado y haber hecho posible que llegara hasta aquí y a mis hermanos Carmen y Félix por vuestro apoyo incondicional. Gracias.

Isabel

A mis Padres

ÍNDICE

SUMMARY	1
1. PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS.	23
2. INTRODUCCIÓN.	29
2.1. GASIFICACIÓN.	32
2.1.1. GENERALIDADES.	32
2.1.2. GASIFICACIÓN DE LODOS DE DEPURADORA.	35
2.2. ALQUITRANES.	37
2.2.1. INTRODUCCIÓN.	37
2.2.2. CONCEPTO.	37
2.2.3. COMPOSICIÓN.	40
2.2.3.1. Combustible alimentado.	40
2.2.3.2. Tipo de gasificador.	41
2.2.3.3. Condiciones de operación.	41
2.2.4. CLASIFICACIÓN.	41
2.2.5. PROPIEDADES.	43
2.3. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA EL ESTUDIO DE LOS ALQUITRANES.	46
2.3.1. METODOLOGÍAS EN CONTINUO.	46
2.3.2. METODOLOGÍAS EN DISCONTINUO.	48
2.3.2.1. Muestreo.	48
2.3.2.2. Tratamiento de las muestras.	54
2.3.2.3. Técnicas analíticas.	55
3. PARTE EXPERIMENTAL.	57
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS.	59
3.1.1. MATERIAL DE MUESTREO.	59
3.1.2. EQUIPOS CROMATOGRÁFICOS.	60
3.1.3. OTROS EQUIPOS.	60
3.1.4. PATRONES, DISOLVENTES Y REACTIVOS.	60
3.1.5. MATERIAL VOLUMÉTRICO.	61
3.1.6. MATERIAL DIVERSO.	62

3.2. PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA.	62
3.2.1. LIMPIEZA DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO.	62
3.2.2. LIMPIEZA DE LAS JERINGAS DE VIDRIO.	63
3.3. PREPARACIÓN DE PATRONES.	63
3.4. PLANTA DE GASIFICACIÓN EXPERIMENTAL.	65
3.5. ANÁLISIS DE ALQUITRANES.	66
3.5.1. MUESTREO CON BORBOTEADORES.	67
3.5.1.1. Muestreo.	67
3.5.1.2. Análisis de las muestras.	68
3.5.1.2.1. Filtros de fibra de vidrio.	69
3.5.1.2.2. Condensados acuosos.	72
3.5.1.2.3 Disoluciones en isopropanol.	73
3.5.1.3. Calibrados.	73
3.5.1.4. Cálculo de la incertidumbre.	74
3.5.2. MUESTREO CON CARTUCHOS DE ADSORCIÓN EN FASE SÓLIDA.	79
3.5.2.1 Selección del cartucho.	79
3.5.2.1.1. Muestreo.	82
3.5.2.1.2. Análisis de las muestras.	83
3.5.2.1.3. Calibrados.	86
3.5.2.2. Caracterización del cartucho seleccionado.	87
3.5.2.2.1. Muestreo.	89
3.5.2.2.2. Análisis de las muestras.	89
3.5.2.2.3. Estabilidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH ₂ .	90
3.5.2.2.4. Capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH ₂ .	92
3.5.2.2.5. Volumen de ruptura de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH ₂ .	93
3.5.2.2.6. Influencia de la composición del gas.	94
3.5.2.2.6.1. Influencia del agua.	94
3.5.2.2.6.2. Influencia del amoníaco.	95
3.5.2.2.6.3. Influencia del ácido sulfhídrico.	95
3.5.2.2.6.4. Influencia de otros gases.	95
3.5.2.2.7. Vida útil.	96
3.5.2.3. Muestreo en la planta de gasificación experimental.	96
3.5.2.4. Comparación entre sistemas de muestreo.	97
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99

4.1. CONTROL DE CALIDAD.	101
---------------------------------	------------

4.1.1. CALIBRADOS.	101
4.1.2. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.	104
4.1.3. INTERVALO DINÁMICO LINEAL.	105
4.1.4. SENSIBILIDAD Y SELECTIVIDAD.	105
4.1.5. PRECISIÓN.	108
4.1.6. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.	109
4.1.6.1. Análisis de materiales de referencia.	109
4.1.6.2. Estudio intercomparativo de análisis.	111
4.1.7. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE.	113
4.1.7.1. Cálculo de la incertidumbre de las muestras tomadas con borboteadores.	113
4.1.7.1.1 Especificación del mesurando.	113
4.1.7.1.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre.	115
4.1.7.1.2.1. Filtros de fibra de vidrio.	116
4.1.7.1.2.2. Condensados acuosos.	116
4.1.7.1.2.3. Disoluciones en isopropanol.	117
4.1.7.1.3. Cuantificación de la incertidumbre de cada componente.	117
4.1.7.1.3.1. Concentración determinada cromatográficamente.	117
4.1.7.1.3.2. Contribución del volumen de la muestra.	127
4.1.7.1.3.3. Contribución del volumen de gas muestreado.	130
4.1.7.1.3.4. Contribución de la recuperación en los condensados acuosos.	132
4.1.7.1.3.5. Contribución de la recuperación y concentración en los filtros.	132
4.1.7.1.4. Cálculo de la incertidumbre combinada.	134
4.1.7.2. Cálculo de la incertidumbre de las muestras tomadas con cartuchos de adsorción en fase sólida.	144
4.1.7.2.1. Especificación del mesurando.	144
4.1.7.2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre.	145
4.1.7.2.3. Cuantificación de la incertidumbre de cada componente.	146
4.1.7.2.3.1. Contribución de la concentración determinada cromatográficamente.	146
4.1.7.2.3.2. Contribución del volumen de la muestra.	150
4.1.7.2.3.4. Contribución del volumen de gas muestreado.	151
4.1.7.2.3.3. Contribución de la recuperación.	153
4.1.7.2.4. Cálculo de la incertidumbre combinada.	154
4.2. SELECCIÓN DE LOS ALQUITRANES MÁS REPRESENTATIVOS.	156
4.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL MUESTREO CON BORBOTEADORES.	158
4.3.1. RECUPERACIÓN DE FILTROS DE FIBRA DE VIDRIO.	158
4.3.2. EXTRACCIÓN DE MUESTRAS ACUOSAS.	159
4.3.3. MUESTRAS DEL GASIFICADOR EXPERIMENTAL.	161

4.4. MUESTREO CON CARTUCHOS DE ADSORCIÓN EN FASE SÓLIDA.	164
4.4.1. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN.	164
4.4.2. SELECCIÓN DEL CARTUCHO DE SPA.	165
4.4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARTUCHOS ENVI-CARB TM /NH ₂ .	168
4.4.3.1. Estabilidad.	168
4.4.3.2. Capacidad.	170
4.4.3.3. Volumen de ruptura.	171
4.4.3.4. Influencia del agua.	172
4.4.3.5. Influencia del amoníaco.	173
4.4.3.6. Influencia del ácido sulfhídrico.	173
4.4.3.7. Influencia de otros gases.	174
4.4.4.8. Estudio de reutilización.	175
4.4.5. MUESTRAS DEL GASIFICADOR EXPERIMENTAL.	177
4.5. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE MUESTREO.	178
4.5.1. EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE.	178
4.5.2. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.	180
4.5.2.1. Alquitranes totales.	181
4.5.2.2. BTX.	184
4.5.2.3. PAH's.	186
4.5.2.4. Alquitranes polares.	189
4.5.2.5. Alquitranes individuales.	191
5.4.3. EVALUACIÓN FUNCIONAL Y ECONÓMICA.	192
<u>5. CONCLUSIONES.</u>	195
<u>6. APÉNDICE</u>	201
6.1. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA COMPUESTO INDIVIDUALES	203
6.1.1. BENCENO.	203
6.1.2. PIRIDINA.	204
6.1.3. TOLUENO.	206
6.1.4. <i>M+P</i> -XILENO.	207
6.1.5. <i>O</i> -XILENO.	209
6.1.6. ANILINA.	211
6.1.7. BENZONITRILO.	213
6.1.8. FENOL.	215
6.1.9. NAFTALENO.	217

6.1.10. ACENAFTILENO.	219
6.1.11. ACENAFTENO.	221
6.1.12. FLUORENO.	223
6.1.13. FENANTRENO.	224
6.1.14. ANTRACENO.	226
6.1.15. FLUORANTENO.	228
6.1.16. PIRENO.	229
6.1.17. BENZO[A]ANTRACENO.	231
6.1.18. CRISENO.	232
6.1.19. BENZO[B]FLUORANTENO.	233
6.1.20. BENZO[K]FLUORANTENO.	235
6.1.21. BENZO[A]PIRENO.	236
6.1.22. INDENO[1,2,3-CD]PIRENO.	238
6.1.23. DIBENZO[A,H]ANTRACENO.	239
6.1.24. BENZO[GHI]PERILENO.	241
6.2. PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO.	243

7. NOMENCLATURA **275**

8. BIBLIOGRAFÍA. **283**

LISTADO DE TABLAS

<i>Tabla 1. Estructura de los 16 PAH's de la EPA.</i>	45
<i>Tabla 2. Comparación métodos de muestreo.</i>	54
<i>Tabla 3. Características principales de los cartuchos de SPA.</i>	59
<i>Tabla 4. Compuestos objeto de estudio.</i>	69
<i>Tabla 5. Condiciones cromatográficas.</i>	71
<i>Tabla 6. Disolución patrón de PAH's para ensayos de recuperación.</i>	71
<i>Tabla 7. Concentraciones calibrado BTX y Polares.</i>	74
<i>Tabla 8. Factor de corrección para $n < 10$.</i>	76
<i>Tabla 9. Extracto tabla de puntos porcentuales de la distribución normal.</i>	78
<i>Tabla 10. Condiciones de operación del reactor.</i>	81
<i>Tabla 11. Disolución de alquitranes.</i>	82
<i>Tabla 12. Condiciones cromatográficas corriente de alquitrán.</i>	83
<i>Tabla 13. Alquitranes para estudiar la recuperación.</i>	84
<i>Tabla 14. Procedimiento de elución de cartuchos.</i>	85
<i>Tabla 15. Condiciones cromatográficas análisis SPA.</i>	85
<i>Tabla 16. Concentraciones calibrado corriente gaseosa.</i>	86
<i>Tabla 17. Concentraciones calibrado cartuchos.</i>	87
<i>Tabla 18. Disolución patrón de alquitranes.</i>	90
<i>Tabla 19. Disolución patrón de alquitranes.</i>	91
<i>Tabla 20. Condiciones de operación.</i>	91
<i>Tabla 21. Cantidad de analito inyectada en cartucho para determinar la capacidad.</i>	92
<i>Tabla 22. Disolución patrón.</i>	93
<i>Tabla 23. Condiciones de operación.</i>	94
<i>Tabla 24. Calibrado de PAH's.</i>	102
<i>Tabla 25. Calibrado BTX y Polares.</i>	103
<i>Tabla 26. Calibrado del equipo para el análisis de la corriente gaseosa.</i>	103
<i>Tabla 27. Límites de cuantificación de PAH's.</i>	104
<i>Tabla 28. Límites de detección y cuantificación BTX y Polares.</i>	104
<i>Tabla 29. Linealidad.</i>	105
<i>Tabla 30. Sensibilidad y Selectividad de PAH's.</i>	106
<i>Tabla 31. Sensibilidad y selectividad análisis SPA.</i>	107
<i>Tabla 32. Precisión GC Agilent.</i>	108

<i>Tabla 33. Repetibilidad GC Hewlett-Packard.</i>	109
<i>Tabla 34. Material de referencia LGC6140.</i>	110
<i>Tabla 35. Material de referencia ERM[®]-CC013.</i>	111
<i>Tabla 36. Incertidumbre debida a la concentración.</i>	120
<i>Tabla 37. Incertidumbre debida a la pureza.</i>	120
<i>Tabla 38. Incertidumbre tolerancia material volumétrico.</i>	121
<i>Tabla 39. Incertidumbre: repetibilidad del material volumétrico.</i>	122
<i>Tabla 40. Incertidumbre: temperatura del material volumétrico.</i>	123
<i>Tabla 41. Incertidumbre debida a la dilución.</i>	123
<i>Tabla 42. Incertidumbre debida a los patrones.</i>	124
<i>Tabla 43. Contribución del calibrado a la incertidumbre.</i>	126
<i>Tabla 44. Incertidumbre: repetibilidad del equipo cromatográfico.</i>	128
<i>Tabla 45. Incertidumbre: tolerancia del material volumétrico.</i>	129
<i>Tabla 46. Incertidumbre: repetibilidad del volumen de muestra.</i>	129
<i>Tabla 47. Incertidumbre de la temperatura.</i>	130
<i>Tabla 48. Incertidumbre del volumen de muestra.</i>	130
<i>Tabla 49. Incertidumbre: extracción de condensados acuosos.</i>	133
<i>Tabla 50. Incertidumbre: extracción y concentración de filtros de vidrio.</i>	134
<i>Tabla 51. Contribuciones a la incertidumbre de filtros de fibra de vidrio.</i>	136
<i>Tabla 52. Contribuciones a la incertidumbre de condensados acuosos.</i>	137
<i>Tabla 53. Contribuciones a la incertidumbre de disoluciones en isopropanol.</i>	138
<i>Tabla 54. Incertidumbre combinada para cada tipo de muestra.</i>	141
<i>Tabla 55. Incertidumbre total combinada y expandida.</i>	143
<i>Tabla 56. Incertidumbre típica de los patrones.</i>	148
<i>Tabla 57. Incertidumbre: repetibilidad equipo cromatográfico.</i>	149
<i>Tabla 58. Contribución del calibrado a la incertidumbre.</i>	150
<i>Tabla 59. Incertidumbre: repetibilidad volumen de muestra.</i>	151
<i>Tabla 60. Repetibilidad.</i>	152
<i>Tabla 61. Incertidumbre de la recuperación.</i>	154
<i>Tabla 62. Incertidumbre combinada y expandida.</i>	155
<i>Tabla 63. Recuperación de filtros en función del tiempo de extracción.</i>	158
<i>Tabla 64. Recuperación extracción líquido – líquido muestras acuosas.</i>	160
<i>Tabla 65. Recuperación extracción muestras acuosas con SPE.</i>	161
<i>Tabla 66. Porcentajes de eliminación según el tipo de compuesto.</i>	162

<i>Tabla 67. Retención en la unidad de eliminación por vía seca.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabla 68. Recuperación de los cartuchos de adsorción en fase sólida.</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 69. Comparación entre cuatro tipos de cartucho de SPA.</i>	<i>166</i>
<i>Tabla 70. Muestras tomadas con cartuchos en la planta experimental de gasificación.....</i>	<i>177</i>
<i>Tabla 71. Incertidumbre combinada y expandida según el método de muestreo utilizado.</i>	<i>179</i>
<i>Tabla 72. Datos de alquitraneos totales para la comparación de muestreos.</i>	<i>181</i>
<i>Tabla 73. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para los alquitraneos totales.</i>	<i>184</i>
<i>Tabla 74. Datos de BTX para la comparación de muestreos.</i>	<i>185</i>
<i>Tabla 75. Parámetros de la regresión lineal para la comparación de métodos para los BTX.....</i>	<i>186</i>
<i>Tabla 76. Datos de PAH's para la comparación de muestreos.</i>	<i>187</i>
<i>Tabla 77. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para los PAH's.....</i>	<i>188</i>
<i>Tabla 78. Datos de alquitraneos polares para la comparación de muestreos.....</i>	<i>189</i>
<i>Tabla 79. Parámetros de las regresiones realizadas para los alquitraneos polares.</i>	<i>190</i>
<i>Tabla 80. Evaluación económica de los métodos de muestreo.....</i>	<i>193</i>

LISTADO DE FIGURAS

<i>Figura 1. Esquema gasificador lecho fluidizado [8].</i>	34
<i>Figura 2. Esquema de formación de los alquitranes según Elliott [52].</i>	41
<i>Figura 3. Estructura benceno.</i>	44
<i>Figura 4. Estructura tolueno.</i>	44
<i>Figura 5. Estructura del fenol.</i>	45
<i>Figura 6. Esquema detector desarrollado en IVD-Stuttgart.</i>	48
<i>Figura 7. Cabezal con placa fritada, vaso y cabezal sin placa fritada de un borboteador [87].</i>	49
<i>Figura 8. Sistema de muestreo recomendado en la guía del CEN [97].</i>	51
<i>Figura 9. Planta de gasificación.</i>	65
<i>Figura 10. Sistema de limpieza de gases.</i>	65
<i>Figura 11. Esquema de la planta de gasificación.</i>	66
<i>Figura 12. Sistema de muestreo tradicional.</i>	68
<i>Figura 13. Reactor de microactividad Microactivity-Pro.</i>	80
<i>Figura 14. Esquema Reactor Microactivity-Pro.</i>	81
<i>Figura 15. Punto de muestreo para SPA.</i>	82
<i>Figura 16. Sistema de vaporización de alquitranes (SVA).</i>	87
<i>Figura 17. Cuerpo de inyección del SVA [118].</i>	88
<i>Figura 18. Muestreo de alquitranes en el SVA.</i>	89
<i>Figura 19. Gráfico de puntuación Z.</i>	112
<i>Figura 20. Esquema del método analítico.</i>	114
<i>Figura 21. Diagrama de Causa-Efecto filtros fibra de vidrio.</i>	116
<i>Figura 22. Diagrama de Causa-Efecto condensados acuosos.</i>	116
<i>Figura 23. Diagrama de Causa-Efecto disoluciones en isopropanol.</i>	117
<i>Figura 24. Contribuciones a la incertidumbre para los filtros.</i>	139
<i>Figura 25. Contribuciones a la incertidumbre para las disoluciones acuosas.</i>	140
<i>Figura 26. Contribuciones a la incertidumbre para las disoluciones en isopropanol.</i>	140
<i>Figura 27. Esquema del método analítico.</i>	144
<i>Figura 28. Diagrama de Causa-Efecto.</i>	146
<i>Figura 29. Esquema del cálculo de la incertidumbre asociada a la determinación cromatográfica.</i>	147

<i>Figura 30. Componentes de la incertidumbre.....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 31. Cromatograma muestras orgánicas Agilent.</i>	<i>156</i>
<i>Figura 32. Cromatograma muestras orgánicas Hewlett-Packard.</i>	<i>157</i>
<i>Figura 33. Cromatograma muestras acuosas Agilent.....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 34. Cromatograma muestras acuosas Hewlett Packard.....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 35. Prueba de recuperación de PAH's.</i>	<i>159</i>
<i>Figura 36. Retención en el adsorbente según el tipo de compuesto.</i>	<i>162</i>
<i>Figura 37. Selección del cartucho: benceno, tolueno, fenol.</i>	<i>167</i>
<i>Figura 38. Selección del cartucho: naftaleno, fenantreno.....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 39. Selección del cartucho: anilina, benzonitrilo.....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 40. Estabilidad de las muestras.....</i>	<i>169</i>
<i>Figura 41. Estudio de la capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂.</i>	<i>170</i>
<i>Figura 42. Estudio del volumen de ruptura de los cartuchos Carb/NH₂.....</i>	<i>172</i>
<i>Figura 43. Influencia del agua.</i>	<i>172</i>
<i>Figura 44. Influencia del amoniaco en la retención de alquitranes.</i>	<i>173</i>
<i>Figura 45. Influencia del ácido sulfhídrico.</i>	<i>174</i>
<i>Figura 46. Influencia de la composición del gas en los cartuchos Carb/NH₂.....</i>	<i>175</i>
<i>Figura 47. Cartuchos sin usar.....</i>	<i>176</i>
<i>Figura 48. Cartuchos utilizados para el muestreo en gasificador real.</i>	<i>176</i>
<i>Figura 49. Incertidumbre expandida de los distintos sistemas de muestreo utilizados.</i>	<i>180</i>
<i>Figura 50. Representaciones gráficas para los alquitranes totales.</i>	<i>182</i>
<i>Figura 51. Representaciones gráficas para los BTX.</i>	<i>186</i>
<i>Figura 52. Representaciones gráficas para los PAH's.</i>	<i>188</i>
<i>Figura 53. Representaciones gráficas para los alquitranes polares.</i>	<i>190</i>

SUMMARY

INTRODUCTION

This work is included in the CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) line of development of analytical tools and methodologies to be applied to the field of energy valorization of fuels and residues and is part of the research project: “Tecnologías para la reducción, reutilización y valorización de los residuos generados en la gasificación de fangos de E.D.A.R.” (Technologies for the reduction, reutilization and energy valorization of residues from sewage sludge gasification), funded by the Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino through the Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008 – 2011.

Due to the progressive depletion of fossil fuels and the environmental problems associated with them such as global warming, the public interest for renewable energies more efficient and friendly with the environment has grown in the last years. This interest is reflected in the politics destined to reduce CO₂ emissions.

In the same way, the efforts to manage the residues in a sustainable way have increased in the last years. For example, dumping has been restricted and the thermal valorisation of residues is recommended.

With the gasification of biomass and other organic residues such as sewage sludge this double target is achieved. On the one hand, the increase of CO₂ emissions is avoided, since the carbon used in the gasification process can be considered neutral inside its cycle because the amount of CO₂ generated in the gasification is the amount consumed in the photosynthesis, and on the other hand, the use of dumps is limited because the residue volume is reduced and the energy content in the biomass and residues is recovered.

Gasification technology can produce renewable energy using the gasification gas in turbines or engines. Nevertheless, the application of this technology in power markets is limited by the high levels of tar present in the gasification gas.

Tars are organic compounds present in the gasification gas that can condense, polymerize, dehydrate or adsorb on particles producing fouling, corrosion and obstructing pipes, filters, engines....

So the analysis of tar is very important not only from an operational point of view but also from an environment point of view.

From an operational point of view, tar chemical composition gives information about the gasification process. In function of its composition, it is possible to control the process performance, design the reactor and decide the gas cleaning devices.

From an environmental point of view, tars are organic compounds, mainly aromatic, that can be harmful to the environment and to the health of workers.

To evaluate the composition and concentration of tars in the gasification gas, the first step is sampling. Sampling is one of the most important steps of the analytical method.

Tar sampling has been performed traditionally using a series of impinger bottles filled with an organic solvent. There is a technical specification of the European Committee for Standardization for the sampling and analysis of tar and particles in product gases of biomass gasification (CEN/TS 15439). This guide provides guidelines to sampling tar from different gasifiers with a wide range of operational conditions.

This sampling system requires cheap equipment and is easy to run, but the set-up and subsequent cleaning are annoying and it involves large quantity of solvents and long sampling periods. Losses are possible due to aerosol formation and owing to the influence of the flow stability in the sampling, the uncertainty associated with this type of sampling is high.

Because the drawbacks previously mentioned, other sampling strategies are being studied such as solid-phase adsorption. Solid-phase adsorption is a separation process whereby the analytes in a gaseous or liquid sample passes to a solid phase

formed by the adsorbent. So, solid-phase cartridges can be used to tar sampling. When the gasification gas is forced to pass through a solid-phase cartridge, tars will be retained into the cartridge. Then, tars will be eluted with organic solvents and analysed with gas chromatography.

This sampling type is easier, faster and involves less solvent consumption. The uncertainty associated with this system is lower and the results have high accuracy and repeatability but it is reported that the solid-phase cartridges are expensive and only light tar compounds up to a molecular weight of 300 can be determined.

OBJECTIVES

The aim of this study was to evaluate the utilization of solid phase cartridges for tar sampling in the gasification of sewage sludge and to compare this sampling system with the traditional tar sampling in a real gasification plant.

To reach this aim, the following studies were carried out:

- selection of the most representative tar compounds from gasification of sewage sludge,
- determination of levels of concentration of the selected tar in the gasification gas using the traditional sampling system,
- optimization of extraction steps of the traditional sampling method,
- evaluation of the uncertainty associated to the traditional sampling system,
- selection of the commercial solid-phase cartridges,

- determination of the most suitable cartridge for sampling and analysis of the selected tar compounds,
- build-up of a device to determine the parameters, such as capacity and breakthrough volume, of the cartridge selected,
- evaluation of the capacity, breakthrough volume and influence of gas pollutants in sampling and analysis in the cartridge selected,
- sampling in the real gasification plant with the cartridge selected,
- evaluation of the uncertainty associated with the alternative tar sampling system,
- comparison of the different tar sampling systems employed from different points of view (economic, performance...)

EXPERIMENTAL

Two sampling systems were employed in a real gasification plant consisting of an atmospheric bubbling fluidised bed gasifier with a capacity of 100 kg/h of dried sewage sludge: traditional tar sampling method and solid-phase cartridges.

Traditional tar sampling method

Based on the technical specification aforementioned, traditional tar sampling method was instituted in a gasification plant. The sampling set-up was made up in four modules. First module consisted in pipes and valves to prepare the gas for sampling. The second module was a filter in a hot box to avoid the condensation of light tars while heavy tars condense on it. Third module consisted of seven impinger bottles submerged in a thermostatic bath. The first and the last impinger bottles were empty while the others are filled with isopropyl alcohol. The first five were kept at 25

°C and the last two were kept at -20 °C. The fourth module consisted in a pump and measurement systems. For tar sampling, 100 L of gas were passed through the sampling system in about 1 hour.

With this sampling system, three types of samples were collected: filters, aqueous solution, for the first impinger bottle, and organic solution, for the rest of impinger bottles which were collected together.

Tar sampling with solid-phase cartridges

The sampling setup consists of a syringe needle, solid-phase adsorption column without preconditioning and a syringe connected in series. Samples were taken by a septum port of a T-connection located in a pipe of the gasification plant. A sample of 100 mL of gas was taken by pulling back the syringe plunger.

RESULTS

Selection of representative tar compounds

Due to tar is formed by hundreds of different compounds, their individual quantification can be very complex so, the most representatives tar compounds from gasification of sewage sludge were selected taking into account their abundance in the samples, their importance as indicators of the gasification process and their environmental importance.

Twenty-five compounds were selected. Sixteen PAH's (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and benzo[ghi]perylene), five volatiles (benzene, toluene and *m*-, *o*-, *p*- xylene), three nitrogen-compounds (pyridine, aniline and benzonitrile) and phenol.

Quality of the analytical methodologies

To quantify samples, all of the equipments used were calibrated. To obtain calibration curves, standard solutions were analyzed in triplicate and the least squares linear fit was performed. The linearity of the curves was assessed through the analysis of the variance. In all cases this analysis showed a linear relation between the concentration and the area with a level of confidence of 99 %. Correlation coefficients obtained for the majority of the compounds were 0.999.

To determine the quality of the analytical results, the following parameters were determined: quantification and detection limits, linear range, sensitivity, selectivity and precision. Detection limits ranged from 0.01 to 0.49 $\mu\text{g/mL}$ and quantification limits ranged from 0.04 to 1.64 $\mu\text{g/mL}$. Sensitivity defined as the slope of the calibration curve was similar for PAH's except for acenaphthene which was lower (0.74 L/mg). In the case of BTX and polar compounds, the compounds which presented the lower sensitivity were pyridine and aniline. Selectivity was expressed as the separation coefficient which indicates the separation between two consecutive chromatographic peaks. The results indicated that the chromatographic separation was obtained for all compounds except for pyridine and toluene that co-eluted and the *m*-xylene and *p*-xylene isomers. Pyridine and toluene were analysed independently because the detection was made with mass spectrometry but the isomers were analysed together. Precision was evaluated like standard deviation. Different standards were investigated five times in the equipments and the results showed precision values lower than 10 % for all cases except for aniline (11 %) and dibenzo[b]fluoranthene (16 %).

Due to the characteristics of the samples it was not possible to find a similar reference material, although to verify results from PAH's, two certified reference materials were analysed and also the laboratory participated in an international interlaboratory study of analysis. The certified reference materials were soils and had different concentrations of PAH's (490 and 90 mg/kg). The results were within the limits set dispersion. The results from the intercomparison study were successful for all compounds except for indeno[1,2,3-cd]perylene because this compound eluted at the end of the chromatogram and it was in the sample in low concentration.

Bias of filter and aqueous samples was investigated by spiking and recovery tests. Three filters spiked with 50 μL of a PAH's mixture (2000 – 100 $\mu\text{g/L}$) were extracted and concentrated as the real sample and four aqueous samples surrogated with 25 μL of PAH's mixture (2000 – 100 $\mu\text{g/L}$) were extracted as non-surrogated samples. Standard deviations were lower than 8 % for all cases. Recovery results for filter samples were greater than 80 % for all compounds except for benzo[a]anthracene, chrysene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and dibenzo[a,h]anthracene. In the case of aqueous samples, the recoveries were lower, and for anthracene, pyrene, benzo[b]fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene the recoveries obtained were lower than 70 %.

The uncertainty of the analytical methodologies employed was evaluated using the ISO or bottom-up methodology. This strategy consists in identifying and quantifying each individual source of uncertainty and then combining them to obtain the total uncertainty. This methodology involves four steps: specify measure, identify sources, quantify components and calculate combined uncertainty.

In the case of impinger bottles methodology, owing to the tar concentration in the producer gas is the sum of the tar concentration in each type of sample (filter, aqueous and organic samples), the global uncertainty depends on the uncertainty associated to each sample type.

In all cases, the main contributions to the uncertainty related to each sample kind were the contribution associated to the chromatographic analysis and the recovery and extraction steps in the case of filter and aqueous samples.

The lowest combined uncertainties were obtained for organic solution samples, for which values between 3 and 12 % were obtained because these samples implicate less steps. Aqueous and filter samples involve extraction and concentration steps so higher uncertainties were obtained (5 – 20 %). Nevertheless, the contributions to these steps have been overestimated because the correction factor used was big (2.3) since the number of repetitions was low (3).

Despite the uncertainties of each kind of sample was low, the global uncertainty was high and expanded uncertainties showed values between 12 % for toluene and 49 % for benzo[b]fluoranthene.

In the case of the tar sampling system that involved the use of solid-phase cartridges, the main contribution to the global uncertainty was the one associated to the recovery step. The contribution related to the chromatographic analysis of pyridine and aniline was important too. The expanded total uncertainty showed values between 9 % for dibenzothiophene and 22 % for aniline and phenol.

Traditional tar sampling method (optimization of the extraction steps)

The Soxhlet extraction of filter samples was optimized. Filter extraction was carried out during 8 and 24 hours. The results were evaluated with the Mann-Whitney test. No significant differences were observed in the recovery results. The fact that the increase in the time of extraction did not improve the recovery results but raised the variability of the results, extraction time was fixed in 8 hours.

The extraction of aqueous samples was carried out in two ways: a liquid-liquid extraction and a solid-phase extraction. The recoveries when solid-phase cartridges were used were higher than the results when liquid-liquid extraction was used. Only for six compounds (fluorene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene) the total recovery was not reached and of these, only for fluorene and benzo[ghi]perylene the recoveries were lower than 80 %.

Once the analytical methodology had been optimized, the impinger tar sampling system was employed in the real gasification plant to check one of the stages of gas cleaning. Samples from an atmospheric bubbling fluidised bed gasifier with a capacity of 100 kg/h of dried sewage sludge were taken before and after the dry tar removal system. The results showed that the adsorbent used removed preferentially heavy aromatic tar compounds and it hardly adsorbed any polar compounds and BTX. For aromatic compounds there was a relationship between the

molecular weight and the elimination rate. The higher the molecular weight, the higher the percentage of removal.

Tar sampling with solid-phase cartridges.

To evaluate the utilization of solid-phase cartridges to tar sampling, four commercial cartridges were selected: Discovery[®] DSC-NH₂, Supelclean[™] ENVI-Chrom P, Supelclean[™] ENVI-Carb/NH₂ and Supelclean[™] ENVI-Carb II/PSA. The recoveries of selected compounds were investigated in two ways. 10 µl of a standard solution were added to each cartridge. Then, two methods were carried out: elution with organic solvents was performed immediately after the addition of the standard solution, and a stream of nitrogen was applied before proceeding to the elution with organic solvents of the retained compounds, to simulate the flow of the gas stream through the cartridge. The recovery study was performed in triplicate for both methodologies and the samples were analyzed by GC-MS.

When no nitrogen was applied, the recovery of pyridine and benzene in Discovery[®] DSC-NH₂ and the recovery of pyridine and aniline in ENVI-Carb[™] II/PSA was around 90 %. In the case of benzonitrile and phenanthrene, the recoveries in ENVI-Carb[™] II/PSA were 85 % and 70 % respectively.

When the nitrogen stream was applied before the elution, lower recoveries were obtained. In Discovery[®] DSC-NH₂ cartridges, when the stream of nitrogen flowed through them, a decrease of around 80 % in the recovery of benzene and 25 % in toluene was observed, which may be due to a low breakthrough volume or a low retention capacity for these compounds. In Supelclean[™] ENVI-Chrom P cartridges this effect was not so pronounced and recovery decreased just by 30 % and 20 % respectively. On the other hand, for the heavy compounds such as phenanthrene high recoveries were not obtained for any of the studied cartridges, except for DSC-NH₂ cartridge, what may be due to irreversible adsorption.

The selection of most suitable cartridge for tar collection and analysis was studied by generating a controlled stream of selected tar compounds. 100 mL of the

generated stream were sampled with each type of cartridge in triplicate. Of the four selected cartridges, Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ showed greater capacity to sample compounds like naphthalene and benzene which are usually the most abundant tar compounds in gasification gases. However it had a low capacity to retain phenanthrene. This may be due to the low recovery obtained for this compound. Supelclean™ ENVI-Chrom P and Supelclean™ ENVI-Carb II/PSA cartridges had a similar holding capacity but lower than the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge, while Discovery® DSC-NH₂ exhibited the least-holding capacity to the compounds studied, except for phenanthrene.

Once the cartridge was selected, it was characterized evaluating the breakthrough volume, the capacity, the stability and the influence of the gasification gas in the retention capacity.

The stability of the samples at different storage conditions was determined. Samples were stored at 4 and -18 °C for one to seven days. Regardless of the temperature used, the storage of samples for seven days produced losses of phenol, *m+p*-xylene and naphthalene. Higher losses were obtained when the storage was at 4 °C. So, taken into account the results, the best storage conditions was one day at -18 °C.

To assess the capacity of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges, the amount of analytes injected into them was increased gradually whereas the gas sampled volume was maintained constant. No significant decreases in the recoveries of the studied compounds were observed when the amount of analyte was increased. Therefore the capacity was not exceeded for any of the compounds studied. So it can be concluded that the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge capacity was over 4.18 mg for benzene, 3.06 mg for toluene, 0.61 mg for phenol, 0.47 mg for naphthalene and 0.78 mg for phenanthrene. These results indicate that with Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ it would be possible to sample gases with at least 42 g/Nm³ of benzene, 31 g/Nm³ of toluene, 6 g/Nm³ of phenol, 5 g/Nm³ of naphthalene and 8 g/Nm³ of phenanthrene. Our experience in the sewage sludge gasification in fluidized bed gasifier showed that the product gas has around 10 g/Nm³ of tar in total of which around 80 % are volatile compounds (benzene and

toluene), so the values found are higher than the concentration level expected in gas from the gasification of sewage sludge, so Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges would be suitable for tar collection.

The breakthrough volume was studied increasing gradually the volume of gas sampled while the tar concentration was maintained constant. When collecting tar from gaseous sources using solid-phase adsorption methods, the gas volume usually sampled is 100 mL. This volume is generally enough to reach the analytical detection limits for most tar compounds. But it can be necessary to increase the volume of sampled gas if one wants to determine other tar components which are in low concentration in the gas stream. So it is important to ensure that there are no losses of analytes when the volume of gas sampled is increased. To this aim, 100, 500 and 1500 mL of gas were sampled. Results showed that recovery did not decrease when the sampling gas volume increases, so the breakthrough volume was not reached under the studied conditions. The breakthrough volume for all compounds evaluated was greater than 1.5 L.

The influence of water, hydrogen sulphide and ammonia in the retention capacity of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges was evaluated. Actual gasification gases contain a significant amount of steam which is known to adsorb strongly on solid adsorbents. Hydrogen sulphide and ammonia are contaminants of the gas generated in the gasification of sewage sludge that can be trapped in the carbon phase of the selected cartridge. Therefore, the presence of any of these compounds in the gas could modify the holding capacity of the cartridges. The influence of each compound was evaluated individually. To study the influence of water in the adsorption efficiency of the cartridges, a nitrogen stream was saturated with water. The stream was forced to bubble into an impinger bottle full with water at ambient temperature. To evaluate the influence of hydrogen sulphide and ammonia, experiments were conducted using mixtures with two concentration levels of hydrogen sulphide (100 and 1000 µL/L) or ammonia (1000 and 5000 µL/L) in a nitrogen stream used as carrier gas.

For the studied compounds no significant differences were observed in the retention capacity when water or ammonia in the gas stream was present. The

presence of hydrogen sulphide did not interfere with the sampling of the compounds studied except in the case of dibenzothiophene, for which a poorer performance of the cartridge was achieved when there were 1000 $\mu\text{L/L}$ of H_2S in the gas.

The influence of the main compounds of the gasification gas in the retention cartridge was assessed. Different mixtures of gasification gas were employed. The presence of carbon dioxide and carbon monoxide did not change the retention capacity of SupelcleanTM ENVI-Carb/ NH_2 cartridges although when there were hydrogen and methane in the gas, the retention of toluene and xylenes diminished to 50 %. When the four components were in the gas stream, the retention capacity decreased in the same way.

With the aim of reducing the cost of tar sampling, the reuse of the cartridges was investigated. While no significant differences were found for BTX, significant differences were found for most PAH's, so the cartridges reuse is not possible.

The developed solid-phase adsorption method was used to check one of the stages of gas cleaning in an atmospheric bubbling fluidised bed gasifier with a capacity of 100 kg/h of dried sewage sludge. Sampling was accomplished fast, easily and successfully proving that it can be implemented as an alternative method to the solvent absorption method. The results indicated that the coated filter retained mainly the compounds with high molecular weight such as naphthalene whereas volatile compounds like benzene were retained only around 50 %.

Comparison between sampling methods.

The two methodologies employed for tar sampling and analysis in the gasification plant were successfully used to evaluate the removal efficiency of the filter, but to determine which method was better, simultaneous sampling was carried out in the gasifier.

In the first place, the comparison between the uncertainties associated with each sampling system was evaluated. When this comparison was made, it could be

observed that the uncertainty for almost all polycyclic aromatic compounds was higher when the impinger bottles were used. In the case of volatile and polar compounds, the uncertainties were similar for both methodologies except for aniline and benzonitrile for which uncertainty was higher when the impinger bottles were employed.

Due to the characteristics of the study, to make a suitable comparison between methods, the following considerations must be taken into account:

- the variability in the gasification plant was high,
- only one sample could be taken with impinger bottles per day,
- the uncertainty associated with both methodologies was high,
- taking samples along a wide concentration range had not been possible,
- the number of samples was limited,
- the samples were taken in different days with different experimental conditions,
- the methodology which employed the impinger bottles was considered as reference method for comparison since it is the most used and it is based on the technical specification CEN/TS 15439.

Taken into account the considerations aforementioned, both methodologies were compared using t-test per paired samples and different regression analysis.

In the first place the comparison for total tar was made. The different tests made (t-test, Bland-Altman diagram, linear least squares regression, Deming regression and Passing – Bablok regression) indicated that there were no differences between both methodologies.

Regarding BTX, the regression studies could not be performed but the t-test for paired samples indicated that there were no significant differences between the results from both methods.

In relation to PAH's, the different studies showed that there was a proportional difference between methodologies. When the PAH's concentration in the gasification gas was low, more PAH's were taken with the impinger sampling system than when solid-phase adsorption cartridges were used for sampling. On the other hand, when the concentration of PAH's in the gasification gas was higher, the solid-phase adsorption cartridges showed better uptake of these compounds. This may be explained because when the concentration of PAH's in the gasification gas was low, the detection limits for this compounds during solid-phase adsorption were not reached because the sampling volume used is thousand times lower than when impinger bottles were employed.

For polar compounds, tests showed that there was a significant difference between both methodologies. When the solid-phase adsorption cartridges were used, around 600 mg/m³ of polar compounds more were collected than when impinger bottles were used for tar sampling.

When individual compounds were considered, similar results were obtained for volatile compounds except for benzene in which case, a proportional difference was observed. When benzene concentration was high, greater results were obtained when the impinger bottles were used probably due to saturation of solid-phase adsorption cartridges.

Regarding polar compounds, the regression study could be performed only for benzonitrile because for the other compounds, the results were in the extreme of the concentration range. Nevertheless, the t-test for paired samples showed that there were no differences between methods except for pyridine; for which higher results were obtained when solid-phase adsorption cartridges were used.

For naphthalene, anthracene, benzo[b]fluoranthene, dibenzo[a,h]anthracene y benzo[ghi]perylene contradictory results were obtained between t-test and regression

analysis. Owing to the fact that few values were available and in some cases they were clustered in the extremes of the concentration range, the t-test could be considered more appropriate taken into account its limitations.

For those PAH's which were in the gasification gas in low concentrations such as acenaphthene, fluorene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[k]fluoranthene and indene[1,2,3-cd]pyrene, regression analysis could not be performed. t-test for these compounds indicated that there were no differences between both methodologies except for benzo[a]anthracene, benzo[k]fluoranthene and indeno[1,2,3-cd]perylene.

If the methods are compared from the functional point of view, sampling with impinger bottles involves a set-up and subsequent cleaning more complicated and requires longer sampling time, although it is easier handling because when the sampling is over, the samples are transferred to bottles and are sent to the laboratory whereas solid-phase adsorption cartridges should be eluted in-situ to avoid losses of analytes during transport.

However the eluted solutions after solid-phase adsorption are ready to analyse whereas samples taken with impinger bottles require filtration and extraction steps for aqueous samples and Soxhlet extraction and concentration steps for filter samples, time analysis is shorter for samples taken with solid-phase adsorption cartridges.

The employment of solid-phase adsorption cartridges for tar sampling reduce the use of solvents, so it is friendlier with the environment and it is, per sample, 4.5 cheaper than samples taken with impinger bottles. However, with the solid-phase adsorption cartridges, gravimetric determination is not possible and if only 100 mL of sample are taken, it might be necessary to take more samples in order to get representative results so the costs could equalise.

CONCLUSIONS

Development of analytical methodologies for tar analysis using impinger bottles for sampling.

The extraction time for filter samples was optimized. It was determined that eight hours was the suitable extraction time.

The extraction step for aqueous samples was optimized using Supelclean™ ENVI-Chrom P cartridges.

The analysis of the uncertainty of the traditional tar sampling system was conducted. The results showed that the step which generates more uncertainty was the extraction stage. Filter samples showed a large uncertainty due to the extraction and concentration steps. Although uncertainties of individual samples have low values, the resulting global uncertainty is very high because the procedure involves the addition of several types of samples.

Despite the high uncertainty associated with the using of impinger bottles for tar analysis, the traditional tar sampling system allowed the evaluation of the pre-coated filter performance in the real gasification plant.

Study of alternative sampling systems

In the study of an alternative sampling system, solid-phase adsorption cartridges were chosen instead of impinger bottles for tar sampling due to their potential advantages. Four types of commercial solid-phase adsorption cartridges were evaluated to determine the most suitable one for sampling of the individual tar compounds from sewage sludge gasification gas.

The recovery of model tar compounds in the commercial solid-phase adsorption cartridges selected was evaluated and optimized.

Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges resulted the most promising and were chosen for further studies because they presented more retention capacity for naphthalene and benzene which are usually the most abundant aromatic species in gasification gases.

Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges were characterized by determining the breakthrough volume and the capacity. The breakthrough volume for Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges was over 1.5 L. This value allows to increase the sampling gas volume to achieve the quantification levels for minority tar. Results showed that the capacity is higher than the expected levels for all the main tar compounds in gasification gases.

Stability results indicated that the storage of samples is not recommended but in case of necessity the samples can be stored for one day at -18 °C.

The influence of expected contaminants of the gasification gas in the retention capacity was evaluated. The presence of water, hydrogen sulphide or ammonia in gas stream did not produce significant alterations in the retention capacity of the selected cartridges.

In the same way, the influence of the major compounds of the gasification gas was investigated. The presence of hydrogen and methane produced significant alterations in the retention capacity of the volatile compounds especially in toluene and xylene.

The reutilization of the cartridges was assessed. The studies showed that the solid phase of the cartridges was altered once used, involving a decrease in the retention of some analytes, especially polycyclic aromatic compounds. So the reutilization of the cartridges was not possible.

The uncertainty analysis associated to the determination of the main tar components using solid-phase adsorption cartridges was carried out. Lower expanded uncertainties were found for solid-phase adsorption tar sampling over traditional tar sampling.

The Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges were successfully applied to tar sampling in a real gasification plant and was used to determine the efficiency of the tar removal filter.

Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ can be used to sampling tar in gasification gases but if the objective is to compare results from different gases, it must be taken into account that the performance of the cartridges can be different for some compounds due to the composition of the gasification gas.

Comparison between tar sampling systems

The comparison of the different tar sampling systems was made from different points of view. In the first place, the uncertainties associated with each of the sampling systems were compared. The uncertainty associated with the solid-phase adsorption cartridges is lower than the uncertainty associated with impinger tar sampling system for the majority of the compounds analysed.

The performance of both analytical methodologies was compared considering total tar, families tar, and individually tar compounds. Despite the difficulties encountered and in view of the results obtained it can be said that both methodologies yields similar results for total tar and BTX.

Higher levels of PAH's were obtained when using cartridges except when their concentration in the gasification gas was low. It is likely to be due to the fact that the detection limits for these compounds were not reached. For polar tar, the amount is much higher when using cartridges.

In the case of individual tar compounds, differences were found between the results of both methodologies for benzene, pyridine, naphthalene, anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene and indene[1,2,3-cd]pyrene.

The set up and subsequent clean up is more complicated when using impinger bottles rather than when using solid-phase cartridges and the sampling time is longer too.

The aqueous samples taken with impinger bottles need filtration and extraction steps. Filter samples need Soxhlet extraction and concentration, so the analysis results take longer times.

From an environmental and economical viewpoint, the use of solid-phase adsorption cartridges for tar sampling decreases the volume of solvent used and reduce the cost per sample.

In spite of the advantages, with the solid-phase adsorption cartridges only the tar which can be chromatographically determined can be analyzed and particulate material cannot be determined.

1. PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

El presente trabajo se incluye entre las líneas de investigación que el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) está llevando a cabo y forma parte del proyecto de investigación: “Tecnologías para la reducción, reutilización y valorización de los residuos generados en la gasificación de fangos de E.D.A.R.”, financiado por el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino a través del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008 – 2011.

A medida que se ha tomado conciencia del impacto medioambiental de los combustibles fósiles, las fuentes de energía renovables han cobrado importancia. La gasificación es una tecnología que produce una fuente de energía renovable mediante la aplicación del gas generado en turbinas o motores.

Por otro lado, los esfuerzos por conseguir una gestión sostenible de los residuos se han visto incrementados en los últimos años limitando el uso de vertederos y favoreciendo el aprovechamiento térmico de los residuos.

Con la gasificación de lodos de depuradoras de aguas residuales, se consigue este doble objetivo. Por un lado, se limita el aumento de la concentración de CO₂ y por otro se consigue reducir el uso de vertederos al disminuir el volumen de los residuos.

Sin embargo uno de los mayores problemas con los que se enfrenta esta tecnología para su implantación en el mercado, es la reducción de los altos niveles de alquitranes presentes en el gas producto de la gasificación.

El estudio y análisis de los alquitranes procedentes de procesos de gasificación es de gran interés tanto desde un punto de vista tecnológico - operacional como medioambiental.

Desde un punto de vista tecnológico - operacional, la composición química de los alquitranes proporciona información acerca del proceso de gasificación. En función de su composición se puede controlar el funcionamiento del proceso, diseñar el reactor y determinar las pautas para la posterior limpieza y aplicación del gas.

Desde el punto de vista medioambiental, los alquitranes están formados por gran variedad de compuestos orgánicos, mayoritariamente aromáticos, que pueden tener efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud de los operadores, por lo que su determinación y cuantificación es vital para controlar las emisiones y asegurar la salud de los trabajadores.

Para determinar la composición y concentración de alquitranes en el gas de gasificación lo primero es realizar el muestreo de los mismos. El muestreo es una de las etapas más importantes del método analítico.

El muestreo clásico de alquitranes se ha venido realizando mediante borboteadores con un disolvente orgánico. Sin embargo, debido a la complejidad de este sistema de muestreo en la práctica, se han buscado alternativas como los cartuchos de adsorción en fase sólida.

Los objetivos del presente trabajo son evaluar la utilización de cartuchos de adsorción en fase sólida para el muestreo de alquitranes procedentes de un proceso de gasificación de lodos de depuradora y comparar este sistema de muestreo con el sistema de muestreo tradicional en una planta de demostración de gasificación de lodos de depuradora.

Para lograr estos objetivos se han realizado los siguientes estudios:

- Selección de los alquitranes más representativos del proceso de gasificación de lodos de depuradora.
- Determinación de los niveles de alquitranes seleccionados en el gas de gasificación real mediante el muestreo clásico.
- Evaluación del muestreo clásico mediante el cálculo de incertidumbres.
- Selección de cartuchos de adsorción en fase sólida comerciales.
- Determinación del cartucho de adsorción en fase sólida más adecuado para el muestreo y análisis de los alquitranes seleccionados en las condiciones de ensayo.

- Montaje de un sistema experimental para el estudio de diversos parámetros del cartucho seleccionado.
- Evaluación de la capacidad, volumen de ruptura e influencia de contaminantes del gas en el muestreo y análisis de alquitranes con el cartucho seleccionado.
- Realización de muestreos en la planta de gasificación experimental con el sistema de muestro alternativo.
- Evaluación de la incertidumbre asociada al muestreo alternativo.
- Comparación de los sistemas de muestreo empleados desde diferentes puntos de vista (económico, funcional...)

2. INTRODUCCIÓN

Debido al progresivo agotamiento de los combustibles fósiles y a los problemas ambientales derivados de ellos (calentamiento global), el interés público por las energías renovables, más eficientes y respetuosas con el medio ambiente, ha aumentado considerablemente en los últimos años [1, 2], lo cual se ha visto reflejado en las distintas políticas destinadas a la reducción de las emisiones de CO₂.

De la misma manera, los esfuerzos por conseguir la gestión de los residuos de manera sostenible se han visto incrementados en los últimos años. Por ejemplo, se limita el uso de vertederos y se favorece el aprovechamiento térmico de los residuos.

Con la gasificación de biomasa y otros desechos orgánicos como son los lodos de depuradoras de aguas residuales, se consigue este doble objetivo. Por un lado, se limita el aumento de la concentración de CO₂ al utilizar un carbono que se puede considerar neutral dentro de su ciclo ya que lo que se produce durante la gasificación es equivalente a lo que se consume durante la fotosíntesis [3, 4] y por otro se consigue reducir el uso de vertederos al disminuir el volumen de los residuos y se recupera parte de la energía contenida en ellos [5].

Teniendo en cuenta estos supuestos, la empresa CADAGUA, S.A., que gestiona depuradoras de aguas residuales, en colaboración con el CIEMAT pusieron en marcha una planta experimental para la gasificación de lodos de E.D.A.R. y bajo esta colaboración surge un proyecto con el objetivo de estudiar la posibilidad de reducir los subproductos y residuos generados en una planta experimental de gasificación, así como los que se producen durante el acondicionamiento del gas generado.

Uno de los subproductos generados en la gasificación son los alquitranes. Por tanto, para alcanzar los objetivos del proyecto habrá que realizar un estudio exhaustivo de los alquitranes producidos.

2.1. GASIFICACIÓN.

2.1.1. Generalidades.

La gasificación es un proceso termoquímico que permite la conversión de un combustible sólido (biomasa, carbón, coque de lignito, etc.) en otro gaseoso mediante un proceso de oxidación parcial en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) a altas temperaturas. En este proceso se genera una mezcla combustible de gases compuesta básicamente por monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, vapor de agua y, en menor medida, otros hidrocarburos pesados y alquitranes.

Durante la gasificación se producen simultáneamente gran cantidad de reacciones en serie y en paralelo, tanto heterogéneas sólido-gas como en fase gas [6]. Sin embargo, el proceso global se puede dividir en dos etapas que se producen generalmente de forma consecutiva y que corresponden a la pirólisis y a las reacciones de gasificación del sólido poroso llamado char.

Pirólisis [7]: en primer lugar se produce el secado del combustible a temperaturas superiores a 200 °C. Posteriormente, superados los 400 °C, se produce su pirólisis o descomposición térmica. Durante la pirólisis, el combustible alimentado se descompone térmicamente dando lugar a un residuo carbonoso llamado char, y a gases condensables (hidrocarburos ligeros y pesados) y no condensables (metano, vapor de agua, monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono).

Gasificación [7]: cuando la temperatura del char supera los 700 °C tienen lugar las reacciones de gasificación que pueden ser tanto heterogéneas (gas – sólido) como homogéneas (gas – gas). El char reacciona con los gases formados durante la pirólisis y los gases reaccionan entre sí para producir la mezcla final de gas.

El resultado final del proceso es un gas, que tiene como constituyentes principales monóxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrocarburos alifáticos; y como contaminantes, compuestos de naturaleza inorgánica (amoníaco, ácido clorhídrico...) y compuestos de naturaleza orgánica (alquitranes).

Los procesos de gasificación se pueden clasificar en función de diversos parámetros: el agente gasificante utilizado, el tipo de gasificador, la temperatura de gasificación, etc. Sin embargo, la descripción detallada de cada tipo está fuera del ámbito de este trabajo por lo que sólo se va a comentar aquí el tipo de gasificador empleado para la realización del mismo.

El gasificador utilizado es un gasificador de lecho fluidizado burbujeante que usa como agente gasificante aire y trabaja a presión atmosférica.

Los gasificadores de lecho fluidizado (figura 1) se caracterizan porque el agente gasificante se sopla a través de un lecho de partículas sólidas a suficiente velocidad como para mantenerlas en estado de suspensión. El lecho se empieza a calentar externamente y cuando se ha alcanzado una temperatura suficientemente elevada se introduce el material de alimentación. Las partículas del combustible se introducen por el fondo del reactor, se mezclan muy rápidamente con el material del lecho y se calientan casi instantáneamente alcanzando la temperatura del lecho. Como resultado, el combustible se piroliza rápidamente dando una mezcla con una cantidad elevada de materiales gaseosos [8].

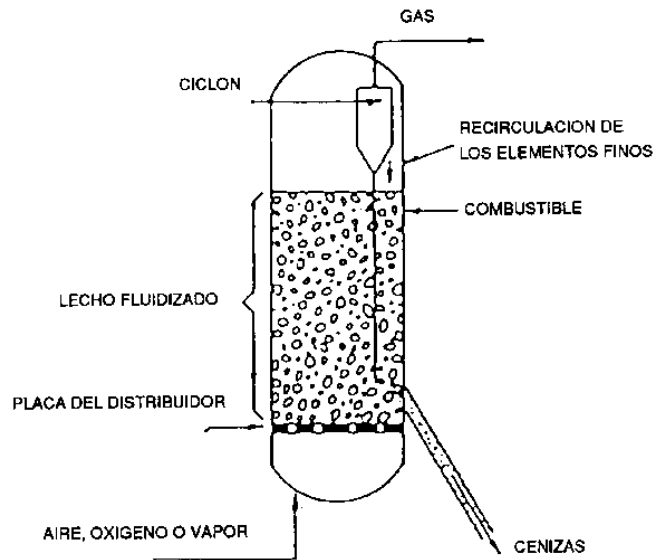


Figura 1. Esquema gasificador lecho fluidizado [8].

Los gasificadores de lecho fluidizado, frente a otros tipos de gasificadores (lechos fijos, etc.), presentan una elevada mezcla y por tanto unas rápidas velocidades de reacción gas – sólido [9-11]. Estas características favorecen el escalado del proceso y le confieren una gran flexibilidad; permiten la utilización de diferentes tipos de combustible al no ser sensibles a las características del mismo, exceptuando el tamaño de partícula, que debe ser pequeño (< 1 cm), [8, 11-15].

Sus principales desventajas son: lo mal que responden a los cambios de carga, el contenido bastante alto de partículas sólidas emitidas en el gas de salida que disminuye la eficiencia del proceso debido al carbón de las cenizas volantes y el contenido elevado de alquitranes (hasta 500 mg/m^3) que complica las subsecuentes etapas de depuración y acondicionamiento de los gases [6, 8, 11].

Los gasificadores de lecho fluidizado se clasifican atendiendo a la velocidad de fluidización, en [6]:

- lecho fluidizado burbujeante cuando se usan velocidades de fluidización en el rango de $1 - 2 \text{ m/s}$,

- lecho fluidizado circulante cuando se utilizan velocidades de fluidización mayores de 5 m/s.

Como agente gasificante se puede utilizar aire, oxígeno, vapor de agua o mezclas oxígeno/vapor. El caso más simple implica la utilización de aire; el oxígeno del aire permite quemar parcialmente el residuo carbonoso procedente de la pirólisis generando así el calor necesario para el proceso. Al no necesitar fuente de calor externa, este proceso tiene un bajo coste de operación pero se obtiene un gas de bajo poder energético (4 – 6 MJ/Nm³) debido a su alto contenido en nitrógeno [10, 16, 17].

Aunque la gasificación presenta frente a otras tecnologías diversas ventajas [13, 18-21]: mayor eficiencia energética que la combustión, versatilidad en la valorización del residuo al poder aprovechar la energía que contiene en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis para la obtención de productos químicos, y menor impacto ambiental debido a la limitada formación de dioxinas y a las menores emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre en comparación con otras técnicas como la combustión, el mayor escollo para la implantación de esta tecnología sigue siendo la eliminación de los alquitranes [19, 22] y es por ello que la mayoría de las investigaciones van enfocadas a encontrar soluciones a este problema [11, 16, 19, 23-31]. Dentro de esta problemática, la caracterización y cuantificación de los alquitranes es de vital importancia ya que la composición del mismo proporciona información acerca del proceso de gasificación y determina las pautas para la posterior limpieza y aplicación del gas.

2.1.2. Gasificación de lodos de depuradora.

Los lodos de depuradora son un subproducto de las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales. Debido al aumento de la población y a los estándares de calidad del agua cada vez más restrictivos, la generación de lodos en España y Europa ha ido aumentando durante los últimos años y se espera que siga creciendo [27, 32-35].

Las vías más habituales de eliminación de estos residuos son el almacenamiento en vertedero y la aplicación en el suelo como fertilizante. Sin embargo, debido al aumento de los costes de almacenamiento y a la conciencia cada vez mayor de los posibles efectos adversos que pueden tener en el suelo la acumulación de metales pesados, fosfatos y compuestos inalterados como hormonas y residuos de productos farmacéuticos, el interés por alternativas como el tratamiento térmico ha ido aumentando progresivamente [15, 27, 34-43].

Los lodos son susceptibles de valorización energética debido a su alto contenido en materia orgánica y a su poder calorífico. Además, su valorización energética mediante gasificación, presenta una serie de ventajas [15, 27, 32, 34, 36, 37, 40, 44, 45]:

- eliminación de la materia orgánica y de los patógenos,
- fijación de metales pesados,
- reducción del volumen del residuo y por tanto de los costes de su tratamiento,
- recuperación de parte de la energía contenida en el residuo (7 – 12 MJ/kg),
- bajo coste en el control de emisiones a la atmósfera, ya que debido a las condiciones subestequiométricas del proceso se reduce la formación de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, la emisión de metales pesados, cenizas volantes, dioxinas y furanos.

Como se ha comentado anteriormente, los lodos pueden llegar a tener un poder calorífico similar al del carbón [46], sin embargo este hecho dependerá de su composición que a su vez depende de muchos factores. Pese a que un factor decisivo puede ser el país o la región donde se producen los lodos [43], como norma general se puede decir que tienen, frente a otros combustibles como carbón y madera, una alta proporción de agua, una gran proporción de materia volátil (que puede llegar a alcanzar el 90 % en base seca), una gran cantidad de cenizas (aproximadamente del 50 % en base seca) y un gran contenido en nitrógeno (puede ser mayor del 9% en base seca) [32, 38, 41-43, 46-50].

2.2. ALQUITRANES.

2.2.1. Introducción.

Los alquitranes son subproductos o impurezas de los procesos de gasificación. Cuando la temperatura es inferior al punto de condensación de los alquitranes se produce la formación de aerosoles o la condensación de los mismos sobre las partes internas de los equipos (tuberías, filtros, motores, turbinas...) produciendo ensuciamiento, corrosión y obstrucciones. Además, debido a la repolimerización y deshidratación de los alquitranes en fase gaseosa y a las interacciones con otros contaminantes como la adsorción con partículas finas se puede producir hollín [3, 51].

Por otro lado, la composición de los alquitranes puede utilizarse como indicador del funcionamiento y diseño del reactor [52]. Según Milne y col. [52] la presencia de productos primarios (derivados de la celulosa) y terciarios (hidrocarburos aromáticos policíclicos) en un mismo alquitrán indica que el reactor trabaja en condiciones heterogéneas de operación, ya que de trabajar en condiciones uniformes, los productos primarios habrían desaparecido antes de que se formasen los productos terciarios.

Por tanto, el análisis de la cantidad y de la composición de los alquitranes es de gran utilidad para controlar y optimizar el proceso de gasificación, para decidir las posteriores etapas de limpieza del gas y determinar la aplicación del mismo.

2.2.2. Concepto.

Debido a la variabilidad en la composición del gas de gasificación, a los distintos requerimientos de alquitranes según el uso final del mismo y a las distintas metodologías empleadas para la toma y análisis de las muestras de alquitranes, en la bibliografía se pueden encontrar diversas definiciones para el término alquitrán.

Algunos ejemplos se recogen a continuación:

- compuestos orgánicos condensables a temperatura ambiente formados en reacciones termoquímicas [53],
- compuestos orgánicos, mayoritariamente de naturaleza aromática, producidos bajo procesos térmicos o bajo regímenes de oxidación parcial (gasificación) a partir de cualquier material orgánico [16, 52, 54],
- todos los compuestos orgánicos presentes en un gas excluyendo los hidrocarburos gaseosos [53, 55],
- productos del proceso de gasificación normalmente aromáticos y poliaromáticos condensables a temperatura ambiente excepto el benceno, debido a su alta concentración de saturación a 25 °C [56],
- mezcla de compuestos aromáticos en los que se incluye una fracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos [51],
- moléculas orgánicas con peso molecular mayor que el benceno [17, 30, 57-60],
- todos los compuestos orgánicos con punto de ebullición superior al benceno [52],
- mezcla compleja de gran número de compuestos que incluyen ácidos, aldehídos, alcoholes, cetonas, furanos sustituidos derivados de la celulosa y hemicelulosa y fenoles y compuestos cíclicos oxigenados derivados de la lignina [61],
- mezcla compleja de ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, fenoles e hidrocarburos aromáticos [24],
- hidrocarburos aromáticos condensables (compuestos aromáticos de uno a cinco anillos) junto con otros hidrocarburos oxigenados y

complejos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's) [13, 19, 26, 34, 62],

- hidrocarburos condensables y compuestos nitrogenados [63],
- hidrocarburos de bajo y alto peso molecular que condensan a temperatura ambiente [9],
- compuesto hidrocarbonado que permanece líquido a temperatura ambiente, que puede condensar y que es una mezcla de sustancias con estructura de anillo [64],
- hidrocarburos aromáticos con peso molecular superior a 78 (benceno) e inferior a 300 [65],
- mezcla de hidrocarburos condensables, compuestos aromáticos, hidrocarburos oxigenados e hidrocarburos policíclicos aromáticos [27],
- todos los hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos presentes en el gas [66].

En este trabajo se va a destacar la definición dada por el Comité Europeo para la Estandarización (CEN) en su Guía para el muestreo y análisis de los alquitranes y partículas en gases producidos en gasificación [67], que es:

“término genérico e inespecífico para la entidad de todos los compuestos orgánicos presentes en un gas producto de gasificación excluyendo los hidrocarburos gaseosos (C1 al C6)”

En la definición del CEN no se considera el benceno como parte de los alquitranes. Sin embargo, en este trabajo se va a considerar como tal ya que el benceno es uno de los compuestos aromáticos mayoritarios y más estables del gas y algunos autores han referido los problemas que causa en las posteriores aplicaciones del mismo, como en la conversión catalítica del gas [56]. Además, el

benceno es desde el punto de vista medioambiental y de salud laboral un riesgo, estando catalogado por la Agencia de Protección Medioambiental como una sustancia carcinogénica [51].

2.2.3. Composición.

Los alquitranes procedentes de un proceso de gasificación son una mezcla compleja que puede estar formada por cientos de compuestos con gran variedad de propiedades físicas y químicas.

La composición y cantidad de los alquitranes depende de factores como el tipo de combustible alimentado, la humedad y tamaño del combustible, el tipo de gasificador y las condiciones de operación del mismo, etc. [5, 55, 61, 68].

2.2.3.1. Combustible alimentado.

La cantidad y composición del alquitrán está directamente relacionado con el tipo de combustible gasificado. De este modo, la gasificación de carbón produce menor cantidad de alquitranes que la gasificación de biomasa [57] debido a que por lo general, la biomasa tiene el doble de materia volátil que el carbón y esta puede ser la precursora del alquitrán a baja temperatura [20]. Dentro de los distintos tipos de biomasa, la gasificación de *Pennisetum purpureum* Schum produce menor cantidad de alquitranes que la gasificación de paja o de astillas de abedul [69]. Por otro lado, el contenido de humedad del combustible influye en la temperatura del reactor siempre que éste no haya sido calentado externamente, por tanto, al aumentar la humedad del combustible aumenta el contenido de alquitranes en el gas producido [70]. Otro factor influyente en la producción de los alquitranes relacionado con el combustible gasificado es el tamaño de partícula del mismo. Nunes y col. [5] han observado que al aumentar el tamaño de partícula del combustible gasificado aumenta la cantidad de alquitranes producida.

2.2.3.2. Tipo de gasificador.

En la bibliografía se ha descrito que la cantidad de alquitranes contenida en la corriente de gas puede variar entre 0,5 y 100 g/m³ dependiendo del tipo de gasificador [3, 51, 71]. Con los reactores de lecho móvil se generan grandes cantidades de alquitranes, ya que la pirólisis se realiza a baja temperatura con poco craqueo. En los gasificadores de lecho fluidizado, la cantidad de alquitranes disminuye (10 mg/Nm³) y en los de lecho arrastrado es prácticamente nula debido a las altas temperaturas en el interior del gasificador.

2.2.3.3. Condiciones de operación.

Varios estudios muestran que al aumentar la temperatura de gasificación disminuye la cantidad de alquitranes generada [5, 72, 73]. Sin embargo, si se estudian los compuestos de manera individual, el aumento de la temperatura puede promover la destrucción de algunos compuestos mientras que favorece la formación de otros [72]. Por ejemplo, por encima de 700 °C se producen las reacciones que cierran anillos por lo que la cantidad de alquitranes aromáticos aumenta [41]. Según la temperatura de gasificación, Elliott [52] propone un esquema (figura 2) para la formación de los alquitranes.

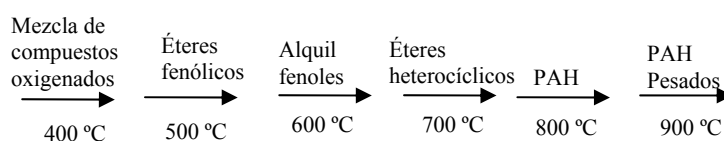


Figura 2. Esquema de formación de los alquitranes según Elliott [52].

2.2.4. Clasificación.

Cuando se aborda la clasificación de los distintos componentes que integran los alquitranes, encontramos en la bibliografía diversas clasificaciones. Entre ellas se pueden destacar las realizadas por Milne y col. [52] y Van Paasen y Kiel [74].

Milne y col. [52] clasifican los componentes del alquitrán según los productos obtenidos mediante craqueo térmico en cuatro grupos:

- Productos primarios: derivados de la celulosa.
- Productos secundarios: compuestos fenólicos y olefinas.
- Productos alquil – terciarios: compuestos orgánicos aromáticos metilados.
- Productos condensados terciarios: hidrocarburos aromáticos policíclicos sin sustituyentes.

Van Paasen y Kiel [74], dividen los componentes del alquitrán en cinco grupos según el número de anillos y de acuerdo a los heteroátomos que forman parte de los compuestos.

- Grupo 1: no detectables por GC, se determinan restando la fracción detectable por GC a la total determinada gravimétricamente.
- Grupo 2: compuestos fenólicos y heterocíclicos aromáticos.
- Grupo 3: hidrocarburos aromáticos de un anillo.
- Grupo 4: hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros (2 – 3 anillos).
- Grupo 5: hidrocarburos aromáticos policíclicos pesados (4 – 7 anillos)

Por otro lado, también se pueden clasificar según su punto de ebullición [75] en tres grupos: alquitranes ligeros (p.e. < 150 °C), alquitranes medios (p.e. entre 150 y 250 °C) y alquitranes pesados con puntos de ebullición superiores a 250 °C. O en

función de su peso molecular en dos grupos (ligeros y pesados) [5, 76]. Brage y col. [77] definen los componentes del alquitrán como:

“alquitrán ligero: mezcla de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles que resultan de la gasificación de biomasa. Estos compuestos incluyen compuestos fenólicos y aromáticos con un peso molecular normalmente menor a 300 (coroneno). Los alquitranes ligeros pueden eluir en una columna capilar de cromatografía de gases. El alquitrán pesado es una mezcla de compuestos polares oxigenados con presiones de vapor por debajo de $2 \cdot 10^{-10}$ Pa y pesos moleculares superiores a 300. Estos compuestos o sus derivados no pueden eluir en una columna de cromatografía de gases”

En este trabajo se va a considerar esta última clasificación por su sencillez y conveniencia para el mismo. Dado que los alquitranes pesados poseen una estructura desconocida, y no son susceptibles de ser analizados por cromatografía de gases, caen fuera del ámbito de este estudio, que se centrará en el desarrollo de una metodología de muestreo con cartuchos de adsorción en fase sólida y determinación por cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas para la caracterización de alquitranes ligeros.

2.2.5. Propiedades.

Para hablar de las características de estos compuestos se van a dividir en cuatro grupos:

BTEX: el acrónimo BTEX corresponde a: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. Son compuestos volátiles que se encuentran naturalmente en el petróleo y sus derivados. Los más importantes dentro de los alquitranes son el benceno (figura 3) y el tolueno (figura 4). Aunque para algunas aplicaciones del gas (calor) estos componentes se pueden considerar beneficiosos ya que aumentan el poder calorífico del mismo [75], para otras aplicaciones puede ser altamente perjudiciales como en el caso de la conversión catalítica al envenenar los catalizadores utilizados

en el proceso. Por otro lado, estos compuestos son tóxicos, el benceno es mutagénico mientras que los demás son dañinos para el sistema nervioso central.



Figura 3. Estructura benceno.

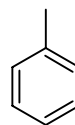


Figura 4. Estructura tolueno.

PAH's: los hidrocarburos aromáticos policíclicos son una familia de compuestos formada por condensados de dos o más anillos de benceno. Son compuestos que se forman principalmente en la combustión incompleta de la materia orgánica y son los componentes principales de los alquitranes si se excluye el benceno. Son compuestos planos con elevados puntos de fusión y bajas presiones de vapor. Son sustancias bastante estables por lo que se las considera dentro de los compuestos orgánicos persistentes. Aunque su toxicidad depende de la estructura, en general se pueden considerar genotóxicos (teratogénicos, mutagénicos y/o carcinogénicos). La EPA ha designado como contaminantes prioritarios los 16 PAH's cuyas estructuras se muestran en la tabla 1. Aunque la mayoría de estos compuestos ha sido identificado en gases de gasificación, para el estudio de los mismos, normalmente se utilizan como representantes el naftaleno y el fenantreno [76].

Fenoles: los fenoles son compuestos aromáticos con al menos un grupo hidroxilo. Dentro de estos compuestos, el más importante en los alquitranes es el fenol [76] (figura 5). La importancia en la determinación de estos compuestos radica en que son corrosivos para los motores de combustión interna [77] a la vez que son tóxicos, tienen cierta solubilidad en agua por lo que pueden contaminar tanto las aguas superficiales como las subterráneas.

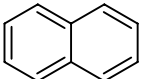
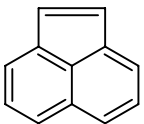
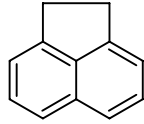
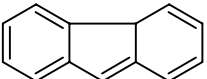
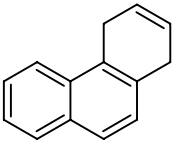
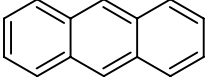
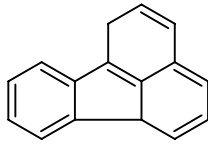
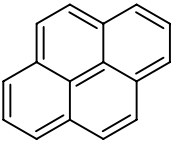
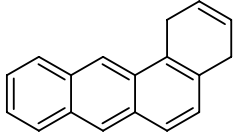
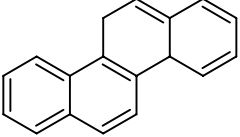
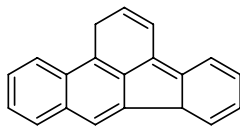
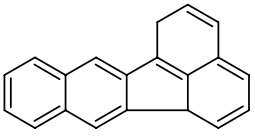
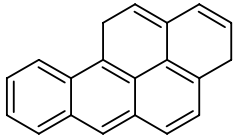
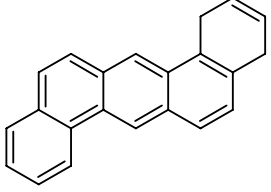
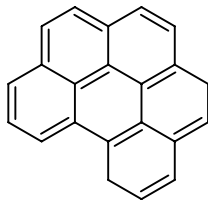
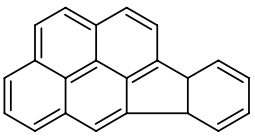
			
Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno
			
Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno
			
Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[b]fluoranteno	Benzo[k]fluoranteno
			
Benzo[a]pireno	Dibenzo[a,h]antraceno	Benzo[ghi]perileno	Indeno[1,2,3-cd]pireno

Tabla 1. Estructura de los 16 PAH's de la EPA.

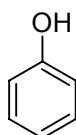


Figura 5. Estructura del fenol.

Otros compuestos: otros compuestos presentes en el alquitrán son los compuestos nitrogenados ya sean aminas, amidas o nitrilos. Aunque esta clase de compuestos suele ser minoritaria, en la gasificación de lodos de E.D.A.R se ha encontrado un porcentaje considerable de los mismos [53] debido al alto contenido de nitrógeno presente en este tipo de combustible.

2.3. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA EL ESTUDIO DE LOS ALQUITRANES.

El alquitrán procedente de procesos de gasificación puede estar formado por cientos de compuestos que varían según las condiciones de gasificación. Debido a que los alquitranes puedan pertenecer a diversas familias con distintas características físicas y químicas y a que los compuestos pueden estar en escalas muy diferentes de concentración abordar el muestreo y análisis de los alquitranes supone una gran complejidad.

El desarrollo de un método analítico para la determinación de los compuestos individuales del alquitrán no sólo es importante para controlar los parámetros operacionales de las unidades de gasificación y monitorizar las emisiones de las plantas, también es importante conocer la composición del alquitrán para evitar problemas operacionales relacionados con la condensación del mismo ya que la condensación del alquitrán no sólo depende de la concentración de éste en el gas, sino que depende de los constituyentes del mismo.

Las metodologías utilizadas para el análisis de los alquitranes son muy variadas y se pueden dividir en dos grupos: las que realizan el análisis del alquitrán en continuo y las que requieren una etapa previa de muestreo o metodologías en discontinuo.

2.3.1. Metodologías en continuo.

Aunque en principio, las tecnologías en continuo podrían suponer una ventaja frente a las tecnologías en discontinuo al obtenerse una información continua del proceso, debido a las características de los alquitranes, son las menos desarrolladas e implantadas.

Algunas de las metodologías que se han desarrollado o se están estudiando se basan en la ionización molecular, la emisión espectroscópica, la absorción espectroscópica o la reflexión [78].

Uno de los primeros sistemas que han sido estudiados consiste en un medidor del punto de rocío del alquitrán. El sistema consiste en un módulo para el acondicionamiento del gas formado por un filtro y una serie de condensadores y un módulo de medida formado por una celda en la que un haz de luz se focaliza sobre una superficie óptica y un sensor que mide la reflexión del haz de luz. La celda se enfría con aire de modo que a medida que disminuye la temperatura, los alquitranes condensan en la superficie óptica, esto hace que la intensidad de la luz varíe. La superficie óptica se recupera pasando un flujo de gas a la vez que se incrementa la temperatura. El equipo compara el punto de rocío del alquitrán con la temperatura de operación de modo que cuando ambas temperaturas están próximas emite una alarma [79].

En IVD-Stuttgart (Institute of Combustion and Power Plant Technology) [80] han desarrollado una metodología semi-online para el análisis de los alquitranes. Este analizador, cuyo diagrama se muestra en la figura 6 consiste en un detector de ionización de llama (FID) y un filtro a temperatura controlada (0 – 50 °C) para la condensación de los alquitranes. Con este sistema se compara la respuesta del detector al gas bruto con la respuesta al gas tras haber pasado por el filtro para la eliminación de los alquitranes. Su principal ventaja es que el tiempo de muestreo y análisis es de 2 minutos por lo que la cuantificación de los alquitranes es casi on-line. Sin embargo, no proporciona información sobre los compuestos individuales que forman el alquitrán [77] y su uso es apropiado sólo para concentraciones de alquitranes relativamente elevadas [81]. Con este sistema sólo se pueden detectar concentraciones de alquitranes superiores a 50 mg/m³, cuando la mayoría de las aplicaciones del gas requieren concentraciones de alquitranes inferiores a este valor [3].

Para analizar concentraciones de alquitrán bajas, la empresa BTG (Biomass Technology Group BV) y la universidad KTH (Royal Institute of Technology) están desarrollando en colaboración, un analizador de alquitranes on-line basado en un detector de foto-ionización (PID) [81]. Este detector consta de una lámpara de xenón que emite a una longitud de onda de 8,4 eV de modo que los alquitranes con un potencial de ionización inferior a este valor se ionizarán y serán detectados por un

par de electrodos. Este detector está todavía en fase de desarrollo pero sería indicado para corrientes gaseosas con bajos niveles de alquitranes [78].

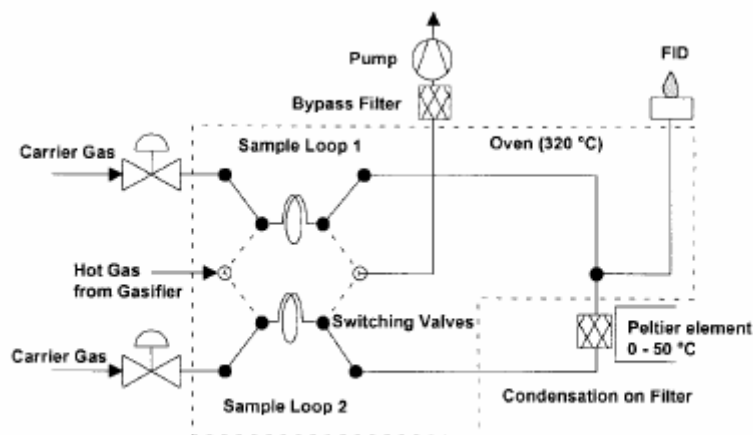


Figura 6. Esquema detector desarrollado en IVD-Stuttgart.

2.3.2. Metodologías en discontinuo.

Las metodologías en discontinuo son más habituales no sólo porque están más desarrolladas sino porque aportan información acerca de la composición del alquitrán. Esta información es muy importante ya que una misma concentración de alquitrán puede ser problemática (condensación) o no dependiendo de la composición del mismo.

Las metodologías en discontinuo constan básicamente de tres etapas:

- muestreo
- preparación de la muestra
- análisis

2.3.2.1. Muestreo.

Durante el muestreo se captan los analitos de interés. La forma más sencilla consiste en recoger los alquitranes que han ido condensando en una trampa fría o

en las partes frías del gasificador y disolverlos en algún disolvente orgánico como metanol:cloroformo [52, 82], acetona [72, 83], cloroformo [41, 84] o diclorometano [85, 86]. Este sistema pese a ser muy sencillo no es el más adecuado ni empleado debido a que la condensación de los alquitranes sin un medio de dilución puede dar lugar a reacciones entre los compuestos atrapados [2] alterando las muestras obtenidas.

El sistema de muestreo más utilizado para la captación de los alquitranes consiste en un conjunto de borboteadores con disolvente. Los borboteadores (figura 7) son dispositivos que permiten recoger una muestra gaseosa en un absorbente líquido. Al hacer pasar el gas contaminado durante un tiempo determinado y a un caudal constante a través del absorbente líquido se produce la absorción de los analitos en el mismo.

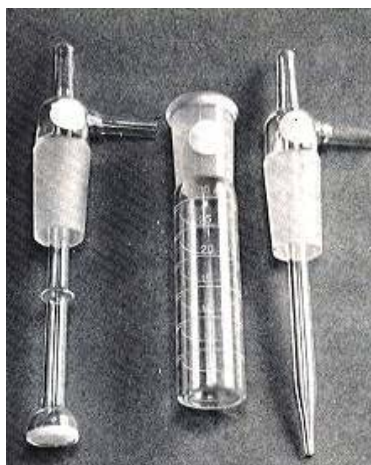


Figura 7. Cabezal con placa fritada, vaso y cabezal sin placa fritada de un borboteador [87].

En la bibliografía se pueden encontrar referencias a diversos disolventes orgánicos utilizados para la captación de alquitranes como diclorometano [1, 57, 59, 88-93], acetona [89], tolueno [89], anisol [76], sulfuro de carbono [94], cloroformo:metanol [31], metanol [92] o isopropanol [95, 96].

Debido a que el uso de borboteadores para el muestreo permite, con un equipamiento económico y de forma sencilla, el muestreo de gases, se desarrolló

una Guía para el muestreo y análisis de alquitranes y partículas en gases producidos en gasificación [67] basada en este tipo de muestreo.

Esta guía recoge un procedimiento para la medida de las partículas y alquitranes en un gas producto de un proceso de gasificación de biomasa y está indicado para distintos tipos de gasificadores en varias condiciones de operación:

Temperatura gasificación: hasta 900 °C

Presión: 0,6 – 60 bar

Concentración alquitrán: 1 – 300 mg/m³

El sistema de muestreo consta de cuatro módulos (figura 8). El primero consiste en un conjunto de válvulas y tuberías que permiten el acondicionamiento del gas para su muestreo, este módulo será más o menos complicado según el gasificador; el segundo consiste en una caja en la que se coloca un filtro de partículas, este filtro se mantiene a una temperatura elevada para evitar en él la condensación de los alquitranes más ligeros mientras que los más pesados quedarán retenidos en él; el tercer módulo consiste en un conjunto de borboteadores en el que se retendrán los alquitranes que no hayan condensado en el filtro de partículas; mientras que el último módulo consiste en la bomba de aspiración y medidores de caudal, presión, etc.

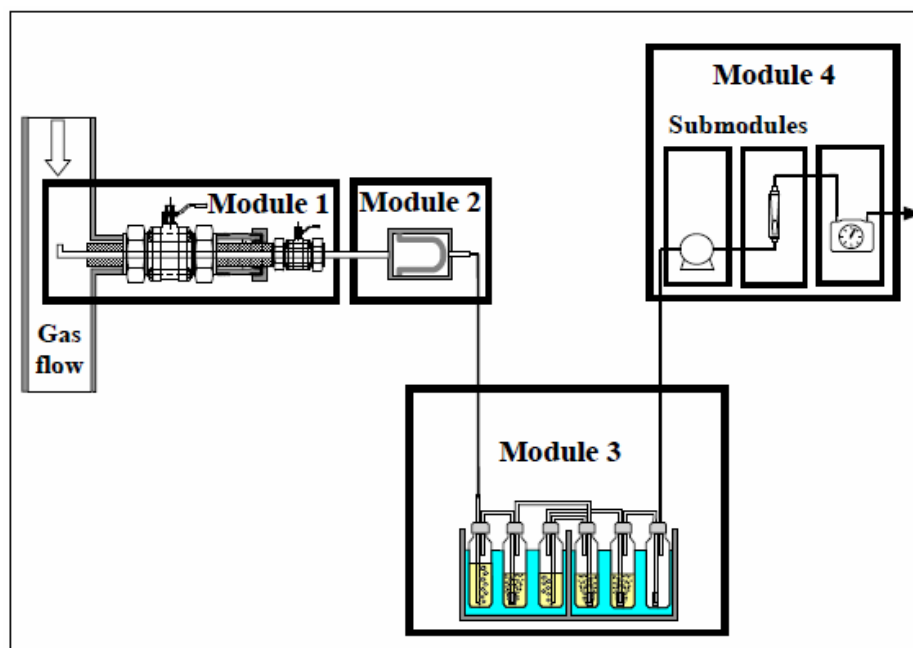


Figura 8. Sistema de muestreo recomendado en la guía del CEN [97].

El tercer módulo consiste en una serie de cinco borboteadores con isopropanol y un borboteador vacío sumergidos en un baño a temperatura controlada, los tres primeros a 40 °C y los tres últimos a -20 °C. El segundo, cuarto y quinto borboteador constarán de placa porosa ya que su uso facilita la difusión del gas en el líquido, sin embargo debido a la caída de presión que se produce en el sistema, habrá que elegir cuidadosamente el tipo de frita utilizado.

Cuando el gas pasa por el primer borboteador condensan en él el agua y parte de los alquitranes mientras que el resto son absorbidos y condensados en los siguientes borboteadores.

Este sistema de muestreo pese a requerir un equipamiento barato y sencillo implica un elevado consumo de disolventes y largos periodos de tiempo de muestreo lo que encarece el proceso. Por otro lado, debido a la gran influencia que tiene la estabilidad del caudal sobre el muestreo, la incertidumbre asociada a este sistema es muy elevada.

Por ello, Brage y col. [98] han propuesto la utilización de cartuchos de adsorción en fase sólida como alternativa para el muestreo de los alquitranes.

La adsorción en fase sólida (SPA) es un proceso de separación por el cual los analitos presentes en una muestra líquida o gaseosa pasan a la fase sólida formada por el adsorbente. La muestra se hace pasar por el adsorbente sólido aplicando presión o haciendo vacío a un caudal constante para que se produzca la adsorción de los analitos de interés. Los mecanismos por los cuales los solutos son retenidos dependerán del tipo de fase estacionaria y del soluto. Se podrán dar interacciones hidrofóbicas (fuerzas de van der Waals), hidrofílicas (enlaces de hidrógeno, interacciones $\pi - \pi$) o atracciones electrostáticas entre grupos cargados.

Los adsorbentes utilizados en SPA se pueden clasificar en tres grandes grupos:

Sílice modificada: según la modificación encontramos fases estacionarias polares (con grupos ciano, amino, diol...), apolares (con grupos metil, octal, octadecil...) y de intercambio iónico. Son las más empleadas aunque son poco estables al pH debido a que se hidrolizan las fases enlazadas a la sílice.

Carbón activo: los hay con propiedades muy diferentes pero son adsorbentes inespecíficos y muy porosos. Gracias a su gran área superficial tienen una gran capacidad de adsorción, pero la elución suele ser lenta y en muchos casos incompleta.

Adsorbentes poliméricos: tienen una gran área superficial y mayor estabilidad frente al pH que los de sílice modificada. Frente a los de carbón activo podemos decir que en la mayoría de los casos los analitos se adsorben con facilidad y se desorben totalmente con poco volumen de disolvente. El polímero más utilizado es el estireno-divinilbenceno.

Para caracterizar los cartuchos de SPA se utilizan dos parámetros:

la capacidad de carga: se define como la masa de analito que se adsorbe por unidad de masa de adsorbente.

volumen de ruptura: se define como el volumen de muestra que puede atravesar el adsorbente sin pérdida de analito.

Brage y col. [98] propusieron la utilización de cartuchos de adsorción en fase sólida tipo amino para determinar los componentes del alquitrán comprendidos entre el benceno y el coroneno (78 – 300) procedentes de la gasificación de biomasa entre 700 y 1000 °C. Realizando la elución con eluyentes de diferente fuerza eluotrópica, recogen los alquitranes en dos fracciones: compuestos aromáticos y compuestos fenólicos para su posterior análisis por cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

Con este método se recoge de forma sencilla hasta una muestra por minuto lo cual permite obtener mayor información del proceso comparado con el muestreo con borboteadores. Sin embargo, con los cartuchos tipo amino, la determinación de algunos compuestos volátiles como el benceno puede ser complicada debido al volumen de ruptura del adsorbente [51]. Rabou [71] encontró resultados irreales para algunos compuestos como benceno y tolueno cuando comparó este sistema de muestreo con el uso de borboteadores. Otros autores han utilizado otro tipo de cartuchos como XAD-2 [99] o Tenax TA [13] y Dufour y col. [56] han planteado la posibilidad de utilizar la desorción térmica para mejorar la determinación de los compuestos volátiles y evitar la dilución de las muestras.

En la tabla 2 se comparan las características del muestreo con borboteadores y el muestreo con cartuchos de adsorción en fase sólida.

	Borboteadores	SPA
Coste equipo	+	-
Autonomía	-	+
Incertidumbre	--	+
Consumo disolventes	--	+
Tiempo de muestreo	--	++
Reproducibilidad	-	+
Exactitud	-	+
Alquitranes pesados (> 300 uma)	+	--
Alquitranes ligeros (< 300 uma)	+	+

Tabla 2. Comparación métodos de muestreo.

2.3.2.2. Tratamiento de las muestras.

Dependiendo del sistema de muestreo utilizado y la técnica analítica de medida, las muestras requerirán un tratamiento previo al análisis. Este tratamiento previo puede ser tan simple como dilución y adición de patrones internos hasta procesos de extracción, concentración y purificación de muestras.

Si las muestras se han tomado con borboteadores, la Guía para el muestreo y análisis de alquitranes y partículas en gases producidos en gasificación del CEN [67] recomienda una extracción con Soxhlet del filtro de partículas mientras que para las muestras acuosas será necesario realizar una extracción si la técnica analítica de medida no admite matrices acuosas.

Si el muestreo se ha realizado con cartuchos de SPA, la elución de los analitos adsorbidos se podrá realizar, dependiendo del tipo de cartucho utilizado, con disolventes o mediante desorción térmica. La desorción con disolventes permite, en caso necesario, la purificación de las muestras; para ello, se utiliza un disolvente

adecuado, que eluya las impurezas sin eluir los analitos de interés. Por otro lado, la utilización de disolventes permite eluir de forma selectiva los analitos de interés de modo que se pueden obtener distintas fracciones. La desorción térmica mejora los límites de detección al no haber dilución de la muestra, sin embargo, el uso de elevadas temperaturas favorece reacciones de descomposición, polimerización, condensación, etc. que forman compuestos secundarios que pueden distorsionar los resultados.

2.3.2.3. Técnicas analíticas.

Entre las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de alquitranes se pueden encontrar: HPLC – UV [100-102], cromatografía de exclusión molecular con detector ultravioleta (SEC – UV) [5, 41, 84, 85, 103], cromatografía en capa fina (TLC) [104], TOC [52, 105] o análisis térmico diferencial y termogravimetría (TGA/DTA) [17, 41, 57], aunque las técnicas más empleadas son la cromatografía de gases bien con detector de ionización de llama (FID) [1, 17, 41, 59, 69, 72, 84, 85, 94, 106-109] o acoplado a la espectrometría de masas [5, 17, 41, 57, 68, 86, 90, 93, 96, 100, 110] y la determinación gravimétrica [57, 83, 84, 88, 106, 111].

Dado que el alquitrán es una muestra muy compleja, para determinar la composición del mismo por cromatografía de gases, es necesario el uso de columnas cromatográficas capilares y espectrometría de masas. La cromatografía de gases con detectores convencionales no proporciona información acerca de la estructura de las moléculas, y el único parámetro que se puede utilizar para la identificación es el tiempo de retención, lo cual, no es suficiente para una identificación inequívoca. En cambio, con la espectrometría de masas, las moléculas que emergen de la columna se ionizan y se rompen produciendo un patrón de fraccionamiento que es característico de la molécula y que por tanto se puede utilizar para identificar la molécula o elucidar su estructura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS.

3.1.1. Material de muestreo.

- Borboteadores de vidrio.
- Filtros de fibra de vidrio, 25 x 100 mm (Spirax Sarco).
- Contador volumétrico, KROMSCHROEDER, BK-G4.
- Reactor de microactividad, Microactivity-Pro. IPC – Control de procesos. CSIC.
- Bomba de líquidos Gilson.
- Cartuchos de SPA: Discovery® DSC-NH₂, Supelclean™ ENVI-Chrom P, Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, Supelclean™ ENVI-Carb™ II/PSA, cuyas características principales se resumen en la tabla 3.
- Jeringa de 100 mL.

		Cantidad adsorbente	Volumen	Tamaño partícula	Tamaño poro	Área superficial
Chrom P		250 mg	3 mL	80 – 160 μm	110 – 175 Å	900 m ² /g
	DSC- NH ₂	100 mg	1 mL	50 μm	70 Å	480 m ² /g
Carb/NH ₂	Carb	500 mg	3 mL	120 – 400 mesh	-	100 m ² /g
	NH ₂	500 mg		45 μm	60 Å	475 m ² /g
Carb™ II/PSA	Carb™ II	500 mg	6 mL	-	-	-
	PSA	500 mg		50 μm	70 Å	-

Tabla 3. Características principales de los cartuchos de SPA.

3.1.2. Equipos cromatográficos.

- Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II acoplado a un detector de espectrometría de masas Hewlett-Packard 5971A, equipado con una columna cromatográfica ZB-640 (30 m x 0,25 mm x 1,40 μm).
- Cromatógrafo de gases Agilent 6890 acoplado a un detector de espectrometría de masas Agilent serie 5975 con inyector automático Agilent serie 7683, equipado con una columna cromatográfica de sílice fundida HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm).
- Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II con detector de ionización de llama (FID), equipado con una columna cromatográfica DBpetro (50 m x 0,20 mm x 0,5 μm).

3.1.3. Otros equipos.

- Baño de ultrasonidos Branson serie 5200.
- Rotavapor Büchi R-200.
- Baño de calor Büchi Heating Bath B-490.
- Centrifuga ORTO ALRESA Modelo Tornax.
- Balanza analítica. Sartorius BP 211D.
- Estufa Selecta.
- Manta calefactora Isopad.
- Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno.

3.1.4. Patrones, disolventes y reactivos.

- 4-bromofluorobenceno de 2000 $\mu\text{g/mL}$ en metanol (Supelco)
- HC BTEX de 2000 $\mu\text{g/mL}$ en metanol (Supelco)

- PAH-Mix de 100 µg/mL en ciclohexano (Dr. Ehrenstorfer GmbH)
- Fenantreno D10 de 10 ng/µL en ciclohexano (Dr. Ehrenstorfer GmbH)
- Piridina 2000 µg/mL en metanol (Supelco)
- Naftaleno 5000 µg/mL en metanol (Supelco)
- Fenantreno 5000 µg/mL en metanol (Supelco)
- Benceno para HPLC 99,7 % (Scharlau)
- Tolueno 99,5 % GC (Merck)
- Anilina estándar para GC ≥ 99,5 (Fluka)
- Piridina 99 % (Aldrich)
- Benzonitrilo 99 % (Sigma – Aldrich)
- Fenol, SigmaUltra, ≥ 99,5 % GC (Sigma – Aldrich)
- Naftaleno estándar para GC ≥ 99,7 GC (Fluka)
- Fenantreno sublimado, ≥ 99,5 % (Aldrich)
- m-xileno estándar para GC ≥ 99,5 % (Fluka)
- p-xileno estándar para GC ≥ 99,5 % (Fluka)
- o-xileno estándar para GC ≥ 99,5 % (Fluka)
- Dibenzotiofeno OEKANAL® 99,1 % (Riedel-de Haën)
- Diclorometano, hexano, acetona, acetonitrilo de calidad cromatográfica (SDS)
- 2-propanol PESTICAN 99.8 % GC (Riedel-de Haën)
- Metanol de calidad cromatográfica (Scharlau)
- Agua desionizada (Milli Q, Millipore)
- Etilenglicol como refrigerante (Fluka)

3.1.5. Material volumétrico.

- Jeringas de 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 µL para la inyección de muestras y preparación de patrones.
- Viales de vidrio de 1, 5, y 10 mL.
- Matraces aforados de 5, 10, 25, 50, 100 y 250 mL para la preparación de disoluciones.

- Sistema Soxhlet compuesto por matraz redondo de 250 mL, recipiente de sifonado y refrigerante.
- Matraces redondos de 100 y 250 mL para la concentración de muestras en el rotavapor.
- Probetas de 10, 25, 100 y 250 mL.
- Vasos de precipitados de 5, 10, 50, 100, 250, 500 y 800 mL.

3.1.6. Material diverso.

- Gases: helio, nitrógeno y aire de pureza del 99,999 %.
- Cartuchos de extracción de celulosa 35 x 80 mm (ALBET).
- Material de vidrio (vidrios de reloj, pesa sustancias, embudos, tubos de ensayo y frascos).
- Papel de aluminio y teflón.
- Agitadores magnéticos.
- Desecadores.
- Soporte para columnas.
- Pipetas pasteur.

3.2. PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA.

3.2.1. Limpieza del material volumétrico.

Para la limpieza del material volumétrico se siguió el procedimiento que se describe a continuación:

1. lavado del material con el último disolvente empleado,
2. lavado con detergente,
3. aclarado con agua desionizada,
4. secado,
5. acondicionamiento con el disolvente que se vaya a utilizar.

3.2.2. Limpieza de las jeringas de vidrio.

Regularmente las jeringas son sumergidas completamente en acetona y colocadas en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos. Además, para evitar la contaminación en la preparación de patrones y muestras las jeringas son acondicionadas con el disolvente a utilizar antes de su uso y una vez utilizadas son lavadas con el disolvente empleado.

3.3. PREPARACIÓN DE PATRONES.

Los distintos patrones y disoluciones empleados para este trabajo se prepararon a partir de disoluciones concentradas o compuestos puros según la disponibilidad comercial de cada compuesto. Para la preparación de los mismos se utilizó una balanza analítica y diverso material volumétrico como jeringas y matraces aforados.

- Disolución madre de naftaleno, fenantreno y fenol: se pesan 0,25 g de cada compuesto puro y se disuelven en 50 mL de diclorometano. Se obtiene así una disolución de 5000 $\mu\text{g/mL}$ de cada compuesto.
- Disolución madre de benceno: se diluye el compuesto puro en diclorometano hasta obtener una disolución de 10000 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de tolueno: se diluye el compuesto puro en diclorometano hasta obtener una disolución de 5000 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de piridina: se diluye el compuesto puro en diclorometano hasta obtener una disolución de 5000 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de benzonitrilo: se diluye el compuesto puro en diclorometano hasta obtener una disolución de 5000 $\mu\text{g/mL}$.

- Disolución madre de anilina: se diluye el compuesto puro en diclorometano hasta obtener una disolución de 5000 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de *m*-, *o*- y *p*-xileno: se diluyen los compuestos puros en diclorometano hasta obtener una disolución de 5000 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de dibenzotiofeno: se pesan 0,05 g del compuesto puro y se disuelven en 50 mL de diclorometano para obtener una disolución de 100 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de fenol: se pesan 0,05 g del compuesto puro y se disuelven en 50 mL de agua desionizada. Se obtiene así una disolución de 100 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de anilina: se diluye el compuesto puro en metanol hasta obtener una disolución de 100 $\mu\text{g/mL}$.
- Disolución madre de piridina: se diluye el compuesto puro en agua desionizada hasta obtener una disolución de 100 $\mu\text{g/mL}$.

Las diferentes disoluciones de trabajo se prepararon por dilución a partir de las correspondientes disoluciones madre. Todas las disoluciones se mantuvieron a una temperatura de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo máximo de tres meses para las disoluciones madre y de 10 días para las disoluciones de trabajo.

Para la preparación del patrón de 4-bromofluorobenceno se partió de una disolución concentrada 2000 $\mu\text{g/mL}$ que se diluyó con metanol hasta obtener una disolución de 50 $\mu\text{g/mL}$.

3.4. PLANTA DE GASIFICACIÓN EXPERIMENTAL.

En primer lugar se va a describir y explicar de forma breve el funcionamiento de la planta de demostración que consiste en una unidad de gasificación y un sistema de limpieza de gases. La unidad de gasificación, que se muestra en la figura 9, consiste en un gasificador de lecho fluidizado a presión atmosférica burbujeante, que trabaja a 820 °C con capacidad para el tratamiento de 100 kg/h de fango secado térmicamente al 95 %. El sistema de limpieza de gases que se muestra en la figura 10 consiste en:

- una unidad de eliminación de alquitranes por vía seca: básicamente se trata de inyectar un adsorbente sólido en la corriente de gas para, una vez adsorbidos los alquitranes más pesados, separar el adsorbente del gas con un filtro de pre-capa,
- una unidad de eliminación de alquitranes por vía húmeda: que consiste en una torre de lavado con un disolvente orgánico,
- y una torre de lavado para la eliminación de contaminantes inorgánicos.



Figura 9. Planta de gasificación.



Figura 10. Sistema de limpieza de gases.

En la planta de demostración se colocaron varios puntos para la toma de muestras de alquitranes. Se colocaron puntos de muestreo a la entrada y a la salida de las distintas unidades de eliminación de alquitranes: filtro de pre-capa y torre de lavado. En la figura 11 se muestra un esquema de la planta de demostración junto con la ubicación de los puntos de muestreo.

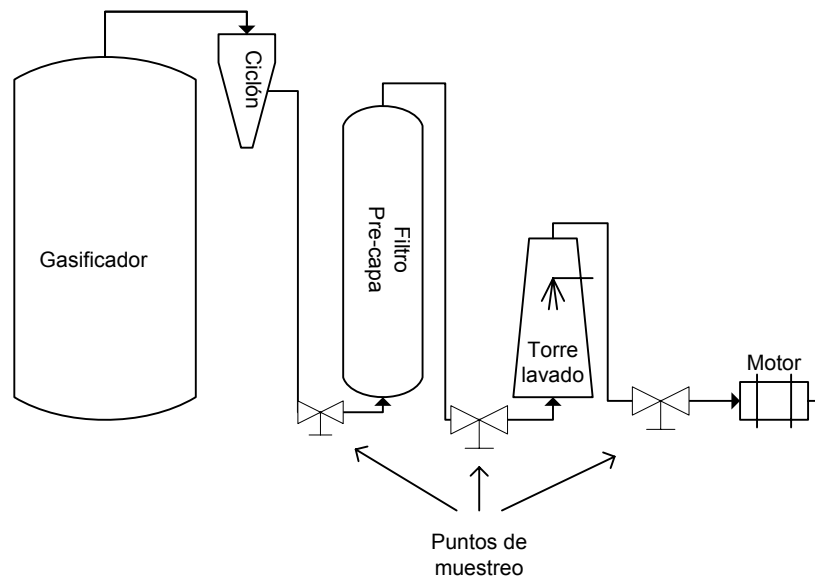


Figura 11. Esquema de la planta de gasificación.

3.5. ANÁLISIS DE ALQUITRANES.

Los alquitranes son subproductos de los procesos de gasificación que pueden condensar bloqueando tuberías y motores. Por tanto, son contaminantes que han de ser eliminados antes del uso del gas en motores o en la producción de compuestos químicos.

Para seleccionar y optimizar las metodologías de limpieza de alquitranes es fundamental conocer la naturaleza y concentración de los alquitranes presentes en el gas. Para ello se necesitan sistemas de muestreo y análisis de alquitranes eficaces.

El análisis de alquitranes se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante el muestreo con borboteadores. Sin embargo este sistema, a pesar de ser la metodología estándar, representa en la práctica una gran complejidad por lo que en los últimos años se han planteado sistemas de muestro alternativos como los cartuchos de adsorción en fase sólida. En este trabajo se van a evaluar distintas metodologías empleadas para el muestreo y análisis de alquitranes en una planta de gasificación de lodos de depuradora.

3.5.1. Muestreo con borboteadores.

Para realizar el muestreo con borboteadores se utilizó como base la especificación técnica CEN/TS 15439 para el muestreo de alquitranes para los procesos de gasificación de biomasa. Debido a las características de la instalación no se utilizaron borboteadores con fritas o placas porosas debido a atascos y pérdidas de presión y se aumentó el número de borboteadores. El sistema de muestreo utilizado se describe detalladamente en el siguiente apartado.

3.5.1.1. Muestreo.

El sistema de muestreo utilizado consiste en una caja caliente a una temperatura controlada de 150 °C, en cuyo interior se aloja un filtro de fibra de vidrio, y una serie de borboteadores en los que condensan y se absorben los alquitranes (figura 12).

La serie de borboteadores consiste en un borboteador vacío a temperatura ambiente en el que condensan el agua y algunos alquitranes, seguido de cuatro borboteadores a temperatura ambiente con 75 mL de isopropanol y dos borboteadores más, el primero con 75 mL de isopropanol y el segundo vacío, sumergidos en un baño criogénico a -20 °C. Para el muestreo de alquitranes se hacen pasar 100 L de gas en aproximadamente una hora de muestreo. De este sistema de muestreo se obtienen tres tipos de muestras: filtros de fibra de vidrio, condensados acuosos y disoluciones en isopropanol.

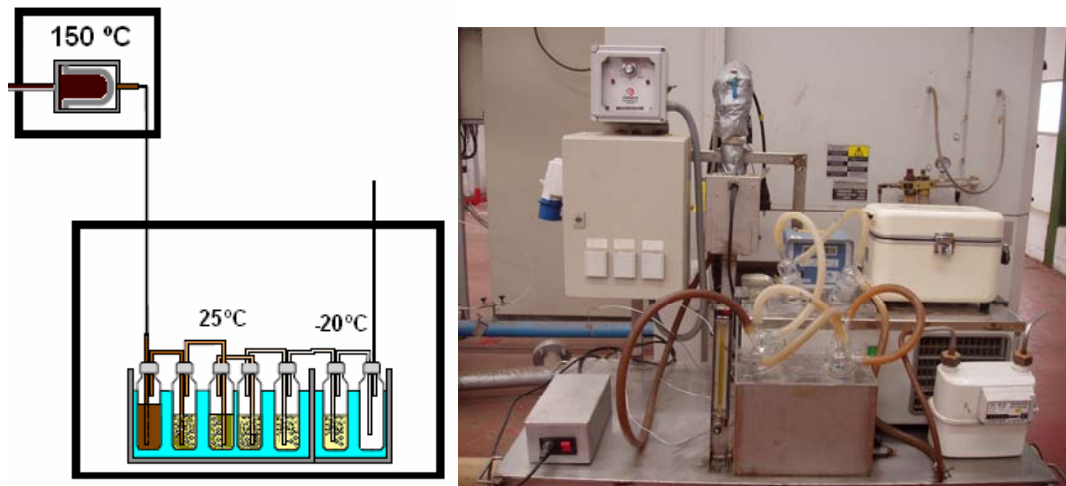


Figura 12. Sistema de muestreo tradicional.

3.5.1.2. Análisis de las muestras.

Como se ha indicado anteriormente, el alquitrán está compuesto por cientos de compuestos distintos. Esto implica que su cuantificación individual sea muy compleja debido a la necesidad de tener patrones puros de cada compuesto y a que las concentraciones de unos y otros pueden estar en un intervalo muy diferente. Por ello, se decidió seleccionar varios compuestos para su cuantificación. Esta selección se realizó teniendo en cuenta la abundancia de los compuestos en las muestras, su importancia como indicadores del proceso de gasificación y su importancia medioambiental.

Los compuestos que han sido objeto de estudio se reflejan en la tabla 4 donde se indica en qué tipo de muestras han sido analizados.

Tipo de muestra	Compuesto
Filtros de fibra de vidrio	PAH's (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno), Polares (piridina, anilina, fenol, benzonitrilo)
Condensados acuosos	PAH's, BTX (benceno, tolueno, m+p-xileno, o-xileno), Polares
Disoluciones en isopropanol	PAH's, BTX, Polares

Tabla 4. Compuestos objeto de estudio.

Debido a que el sistema de muestreo utilizado supone la disgregación de los analitos en tres matrices distintas, el análisis de las diferentes muestras será diferente según la misma.

3.5.1.2.1. Filtros de fibra de vidrio.

En los filtros de fibra de vidrio se recogen las partículas volantes del gas antes de que éste entre en los borboteadores y los alquitranes más pesados. El filtro de fibra de vidrio se mantiene a 150 °C durante el muestreo para evitar la condensación de los alquitranes más ligeros, pero las partículas volantes llevan asociados alquitranes por lo que es necesario extraer los alquitranes de las mismas.

Esta extracción se realiza con Soxhlet utilizando como disolvente isopropanol como recomienda la guía para el muestreo y análisis de alquitranes y partículas en gases producidos en gasificación [112]. Los filtros son extraídos durante un periodo de tiempo de 8 horas. Posteriormente se concentra el extracto en un rotavapor hasta un volumen final de 10 mL.

Los extractos son analizados por cromatografía de gases (Agilent 6890) acoplado a un detector de espectrometría de masas (Agilent 5975) con inyector automático (Agilent 7683) para evaluar su concentración en PAH's utilizando como patrón interno fenantreno deuterado (10 ng/ μ L). La concentración de los compuestos polares se determina mediante cromatografía de gases (Hewlett Packard 5890 series II) acoplado a un detector de espectrometría de masas (Hewlett Packard 5971A) utilizando como patrón interno 4-bromofluorobenceno (50 μ g/mL). Las condiciones de ambos métodos cromatográficos se resumen en la tabla 5.

Para evaluar la recuperación de los PAH's en los filtros de fibra de vidrio y dado la inexistencia de materiales de referencia certificados se realizaron ensayos de fortificación [113]. Para ello se llevaron a cabo tres ensayos de extracción durante 8 y 24 horas con filtros marcados con 50 μ L de una disolución patrón de PAH's (ver tabla 6)

Para determinar la recuperación de los compuestos polares se realizaron tres ensayos de extracción durante 8 horas con filtros marcados con 0,5 mg de piridina, 0,5 mg anilina, 0,5 mg benzonitrilo y 0,5 mg fenol.

	GC Hewlett Packard BTX / Polares	GC Agilent PAH's
Columna cromatográfica	ZB-624 (30 m x 0,25 mm x 1,40 μ m)	HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m)
Modo inyección	Splitless	Splitless
Temperatura inyector	250 °C	TPV 100 °C; 0,10 min 150 °C/min 350 °C, 5 min
Volumen muestra	1 μ L	1 μ L
Gas portador	He (21 KPa)	He (1 mL/min)
Temperatura detector	280 °C	280 °C
Programa temperatura horno	60 °C, 1 min 3 °C/min, 105 °C 8 °C/min, 250°C 5 °C/min, 260 °C, 5 min	90 °C, 5 min 5 °C/min 300 °C, 13 min
Modo detector	SIM	SIM
Solvent delay	3 min	5 min
Temperatura fuente de iones	230 °C	230 °C

Tabla 5. Condiciones cromatográficas.

Compuesto	Concentración μ g/mL	Compuesto	Concentración μ g/mL
Naftaleno	1000	Benzo[a]antraceno	1000
Acenaftileno	2000	Criseno	100
Acenafteno	1000	Benzo[b]fluoranteno	200
Fluoreno	200	Benzo[k]fluoranteno	100
Fenantreno	100	Benzo[a]pireno	100
Antraceno	1000	Indeno[1,2,3-cd]pireno	100
Fluoranteno	200	Dibenzo[a,h]antraceno	200
Pireno	100	Benzo[ghi]perileno	200

Tabla 6. Disolución patrón de PAH's para ensayos de recuperación.

3.5.1.2.2. Condensados acuosos.

Los condensados acuosos proceden del primer borboteador del tren de muestreo. En este borboteador, que al principio del muestreo está vacío y a temperatura ambiente, condensan principalmente el agua y los alquitranes más polares. Para el estudio de estas muestras por cromatografía de gases, es necesario realizar una extracción previa de los analitos de interés debido a que se encuentran en una matriz acuosa incompatible con esta técnica analítica.

Aunque en la primera fase de este estudio se procedió a realizar una extracción líquido – líquido con diclorometano, posteriormente se decidió realizar la preparación de la muestra mediante cartuchos de extracción en fase sólida Supelclean™ ENVI-Chrom P.

Un mililitro de muestra se mezcla con un mililitro de isopropanol. Un mililitro de esta mezcla se pasa por el cartucho Supelclean™ ENVI-Chrom P que ha sido previamente acondicionado con 3 mL de metanol. El cartucho se seca en la centrifuga a 4000 rpm durante 20 minutos y posteriormente se procede a su elución de la siguiente manera:

- 3 x 0,5 mL de MeOH
- 4 x 0,5 mL de DCM

Las fracciones de metanol, en la que se acumulan los BTX y compuestos polares, y las fracciones de diclorometano, en la que se obtienen los PAH's, se recogen por separado y se procede a su análisis cromatográfico según se describe en el apartado anterior.

Al igual que en el caso anterior, para este tipo de muestras no fue posible encontrar un material de referencia para evaluar la recuperación. Por ello se optó a evaluarla mediante ensayos de fortificación [113]. A una alícuota (1 mL) de la muestra se le añaden 10 µL de una disolución patrón de alquitranes (100 µg/mL), se deja reposar durante una hora y se extrae con el procedimiento descrito anteriormente junto con una alícuota de la muestra que no ha sido fortificada.

3.5.1.2.3 Disoluciones en isopropanol.

Estas muestras proceden del tren de muestreo, del segundo al quinto borboteador. En un principio, se analizaron los borboteadores de manera individual para comprobar que el sistema de muestreo funcionaba correctamente. Es decir, que la concentración de alquitranes iba disminuyendo progresivamente y que en el último borboteador con isopropanol no se encontraban restos de alquitranes. Una vez comprobado esto, se decidió analizar el segundo borboteador individualmente y juntar el resto de los borboteadores en una única muestra.

Como los compuestos aquí recogidos se encuentran en un disolvente compatible con el análisis por cromatografía de gases, estas muestras fueron analizadas directamente o, como único tratamiento previo, filtración y dilución en caso de que así la muestra lo requiriera. El equipo y condiciones cromatográficas utilizadas se describen en el apartado 3.5.1.2.1.

3.5.1.3. Calibrados.

En las muestras obtenidas en la planta de gasificación experimental se han cuantificado los PAH's, el benceno y el tolueno mediante la calibración con patrones externos.

La calibración de los PAH's se llevó a cabo en el intervalo 0,5 – 40 mg/L mientras que el calibrado de los BTX y los compuestos polares se realizó según se refleja en la tabla 7.

Compuesto	Nivel de calibración (µg/mL)				
	1	2	3	4	5
Benceno	500	250	125	60	30
Piridina	100	50	25	12	6
Tolueno	500	250	125	60	30
m+p xileno	50	25	12	6	3
o-xileno	50	25	12	6	3
Anilina	100	50	25	12	6
Benzonitrilo	100	50	25	12	6
Fenol	50	25	12	6	3

Tabla 7. Concentraciones calibrado BTX y Polares.

3.5.1.4. Cálculo de la incertidumbre.

Los laboratorios analíticos tienen el deber de proporcionar resultados fiables y adecuados para la finalidad o el propósito perseguido. Para demostrar la fiabilidad de los resultados es necesario verificar la trazabilidad del método analítico y proporcionar la incertidumbre asociada a los resultados [114].

La incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado al aportar un intervalo de valores entre los que se encuentra el valor considerado verdadero. Se define en el Vocabulario de Metrología Internacional (VIM) como “un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que pueden ser razonablemente atribuidos al mesurando”.

Para determinar la incertidumbre es necesario identificar y cuantificar todas las fuentes de incertidumbre que pueden afectar al método analítico. Este proceso puede ser muy complejo dependiendo del método analítico empleado, por ello, se han buscado alternativas más sencillas que consisten en calcular la contribución combinada de algunas o todas las fuentes de incertidumbre utilizando para ello la información generada en los ejercicios interlaboratorio de tipo colaborativo como

propuso el Analytical Methods Committee (AMC) o la información generada en la verificación de la trazabilidad del método analítico [115]. Sin embargo, estas aproximaciones no tienen en cuenta fuentes de incertidumbre relacionadas con la heterogeneidad de la muestra, diferencias de matriz o de concentración por lo que en la mayoría de los casos es necesario incluir estos y otros términos en la incertidumbre final. Además, la necesidad de disponer de datos de estudios colaborativos para el tipo de muestra y el método analítico utilizado y la falta de materiales de referencia certificados hace que esta metodología no sea siempre aplicable [115].

La estrategia que implica la identificación y cuantificación de cada una de las fuentes de incertidumbre para luego combinarlas se conoce como ISO o *bottom-up*. Aplicar esta estrategia puede derivar en la sobreestimación de la incertidumbre final además de ser muy compleja y requerir un elevado consumo de tiempo y esfuerzo. Sin embargo, permite identificar y optimizar los factores de incertidumbre críticos y con mayor peso.

Esta estrategia consta de cuatro etapas [116]:

- Especificar el mesurando:
En esta etapa se establece la relación entre el resultado analítico y los parámetros de los que depende mediante una expresión matemática.
- Identificar las fuentes de incertidumbre:
En esta etapa es necesario hacer una lista de cada una de las fuentes de incertidumbre que afectan al proceso analítico empezando por cada uno de los parámetros de la expresión matemática utilizada para averiguar el resultado analítico. Cada uno de estos parámetros lleva asociado una incertidumbre y por tanto una fuente potencial de incertidumbre. Por otra parte, habrá que considerar el método analítico utilizado para identificar otros parámetros que no aparecen en la expresión matemática y que pueden ser fuentes de incertidumbre como el tiempo de extracción o la temperatura. Para identificar todas las

fuentes de incertidumbre y evitar duplicaciones se utiliza el diagrama de causa y efecto.

- Cuantificar la incertidumbre de cada componente:

La incertidumbre asociada a cada parámetro se puede evaluar de dos formas distintas dependiendo de si se determina de forma experimental o utilizando la información de certificados, manuales, etc.

- Estimaciones de Tipo A.

Consiste en evaluar la incertidumbre mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. De este modo, la incertidumbre típica es la desviación típica experimental de la medida que se deriva de un procedimiento o de un análisis de regresión.

$$u_{(x)} = s_{(x)} = \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Para poder garantizar la fiabilidad de la varianza, el valor de n tiene que ser suficientemente grande. Este valor se considera adecuado cuando es igual o superior a 10. En caso de que no se dispongan de datos suficientes se puede utilizar un factor de corrección que depende del valor de n. En la tabla 8 se muestran los valores del factor de corrección.

n	Factor de corrección
2	7,0
3	2,3
4	1,7
5	1,4
6 / 7	1,3
8 / 9	1,2

Tabla 8. Factor de corrección para n < 10.

- Estimaciones de Tipo B.

Consiste en evaluar la incertidumbre mediante otro procedimiento que no se base en el análisis estadístico. Cuando no se conoce el valor de la magnitud pero sí el intervalo máximo de variación (tolerancia) la incertidumbre se puede calcular según la función de distribución.

- Distribución rectangular: dentro de la tolerancia cualquier valor es igual de probable que sea el verdadero. Se utiliza cuando la tolerancia proviene de certificados de materiales de referencia que no especifican el nivel de confianza, lecturas digitales, etc.

$$u(x) = \frac{\textit{tolerancia}}{\sqrt{3}} \quad \textit{Ecuación 2}$$

- Distribución triangular: dentro de la tolerancia los valores centrales tienen más probabilidades de ser los verdaderos. Se utiliza cuando la información proviene de materiales volumétricos, escalas analógicas, etc.

$$u(x) = \frac{\textit{tolerancia}}{\sqrt{6}} \quad \textit{Ecuación 3}$$

- Distribución normal: cuando se conoce el intervalo de confianza a un nivel de confianza determinado, la incertidumbre se calcula dividiendo el valor del intervalo de confianza entre el valor de la tabla de puntos porcentuales para el nivel de confianza dado. En la tabla 9 se muestra un extracto de la tabla de puntos porcentuales de la distribución normal.

n / P	90 %	95 %	98 %	99 %	99,5 %	99,8 %	99,9 %
∞	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Tabla 9. Extracto tabla de puntos porcentuales de la distribución normal.

- Calcular la incertidumbre combinada:

Una vez calculada cada una de las contribuciones a la incertidumbre total, hay que combinarlas según la ley de propagación de incertidumbres para determinar la incertidumbre total o incertidumbre combinada. Esta vendrá dada por la expresión:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \dots$$

Ecuación 4

Sin embargo esta expresión se puede simplificar cuando las variables no están correlacionadas teniendo en cuenta que si el valor proviene de una operación de medida directa en el equipo o la cantidad se ha obtenido mediante una función fundamental que implica sólo sumas y/o restas se aplica la ecuación 5 mientras que si la función implica multiplicación y/o división se aplica la ecuación 6.

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

Ecuación 5

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p} \right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q} \right)^2 + \dots}$$

Ecuación 6

El último paso será calcular la incertidumbre expandida (U). La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el que se espera encontrar la mayor parte de los valores de la distribución que pueden ser atribuidos al mesurando. Para calcular la incertidumbre expandida

se multiplica la incertidumbre combinada $u_c(y)$ por un factor de cobertura k .

$$U = k \cdot u_c(y) \quad \text{Ecuación 7}$$

Como factor de cobertura se suele utilizar $k = 2$ que corresponde a un nivel de confianza del 95%.

3.5.2. Muestreo con cartuchos de adsorción en fase sólida.

3.5.2.1 Selección del cartucho.

Para seleccionar el tipo de cartucho más adecuado para el caso que nos ocupa, se utilizó un reactor de microactividad. Este equipo permite, utilizando patrones, producir una corriente de gas que contiene una concentración de alquitrán parecida a la que se produce en un gasificador.

El reactor de microactividad (figura 13) es un reactor de laboratorio que se utiliza habitualmente para la caracterización de adsorbentes y catalizadores en el estudio de reacciones catalíticas en fase gas. En este trabajo fue empleado para producir una corriente de gas y alquitrán similar a la que produce la planta experimental de gasificación de lodos de E.D.A.R. Por tanto, el objetivo del muestreo en este equipo es reproducir el muestreo con SPA en la planta experimental de gasificación de una manera sencilla utilizando patrones. De esta manera se han comparado cuatro tipos de cartuchos de adsorción en fase sólida comerciales que han sido seleccionados en función de la bibliografía consultada y sus características fisicoquímicas.



Figura 13. Reactor de microactividad Microactivity-Pro.

El sistema consiste básicamente en:

- alimentador de gas
- alimentador de líquidos
- caja caliente

Para producir la corriente de gas con alquitranes, se utiliza como gas, nitrógeno y para generar la corriente de alquitranes, una disolución con componentes seleccionados del alquitrán. La elección de los patrones utilizados para reproducir la corriente de alquitranes se hizo teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las muestras tomadas con borboteadores en la planta experimental de gasificación de lodos de E.D.A.R. Como patrones se seleccionaron: benceno, tolueno, anilina, benzonitrilo, fenol, naftaleno y fenantreno y como disolvente para la disolución se eligió diclorometano por ser un buen disolvente para estos compuestos y tener un bajo punto de ebullición.

La corriente de gas y la corriente de líquido se calientan a 200 °C de manera independiente en dos espirales situadas en el interior de la caja caliente. En estas

espirales se produce el calentamiento del gas y la evaporación de la disolución introducida mediante una bomba peristáltica. El calor necesario para vaporizar la disolución y calentar el gas se suministra mediante la introducción de aire caliente en la caja. Después del calentamiento, ambas corrientes se mezclan en la unidad de homogeneizado.

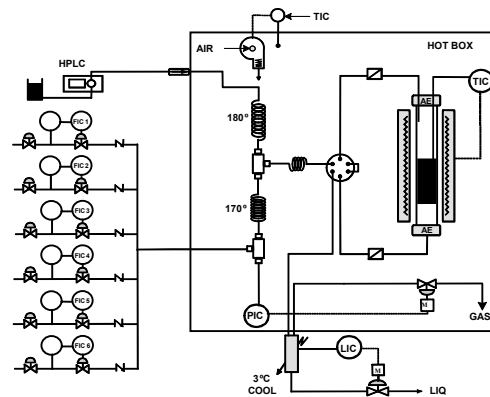


Figura 14. Esquema Reactor Microactivity-Pro.

Dado que el reactor no puede generar el mismo caudal que la planta experimental, se llevó a cabo una reducción de escala teniendo en cuenta que en la planta experimental se obtiene un gas que contiene aproximadamente 10 g/Nm^3 de alquitranes a un caudal de $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Las condiciones de trabajo del reactor se muestran en la tabla 10 y la disolución preparada para alimentar la bomba de líquidos en la tabla 11.

Condiciones de operación reactor	
Temperatura horno	200 °C
Caudal bomba líquidos	0,25 mL/min
Caudal gas	100 mL/min

Tabla 10. Condiciones de operación del reactor.

Disolución de alquitranes	
Compuesto	Concentración (mg/L)
Benceno	2800
Tolueno	800
Naftaleno	200
Fenantreno	200
Fenol	800
Anilina	300
Benzonitrilo	250

Tabla 11. Disolución de alquitranes.

3.5.2.1.1. Muestreo.

Para realizar el muestreo se coloca, a la salida del reactor, una conexión en forma de T con un septum (figura 15) y se mantiene a 200 °C para evitar posibles condensaciones.

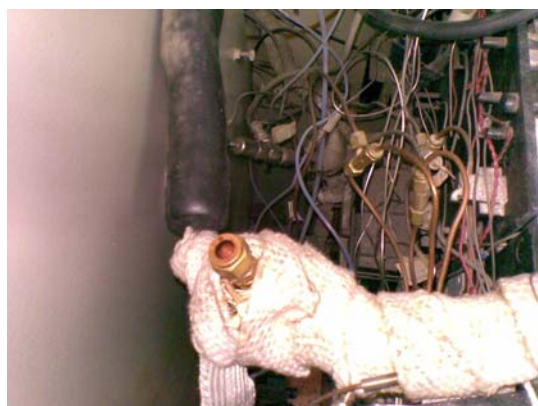


Figura 15. Punto de muestreo para SPA.

Las muestras se obtienen haciendo pasar 100 mL de gas a través del cartucho de SPA.

Se utilizaron cartuchos Discovery[®] DSC-NH₂ como recomiendan Brage y Quizhuang [98], otros de Supelclean[™] ENVI-Chrom P que contienen un adsorbente polimérico de estireno-divinilbenceno que poseen una gran área superficial y cuyo mecanismo puede ser de fase inversa o adsorción. Están indicados para la extracción de compuestos aromáticos polares como fenoles en matrices acuosas así como para la adsorción de compuestos aromáticos apolares o de polaridad media [117]. También se seleccionó para este ensayo la fase PSA que es un adsorbente polimérico de etilendiamina-N-propil cuyo mecanismo de retención puede ser de fase normal o de intercambio aniónico. Es una fase parecida a la DSC-NH₂ en términos de selectividad pero que tiene mayor capacidad debido a la presencia de aminas secundarias [117]. Por otro lado se decidió combinar las fases con carbono grafito para mejorar la retención de los compuestos más volátiles.

3.5.2.1.2. Análisis de las muestras.

Para comprobar la corriente de alquitrán generada, ésta se lleva a través de una línea traceada a 200 °C hasta un cromatógrafo de gases (Hewlett-Packard 5890 series II) con detector de ionización de llama (FID). Las condiciones cromatográficas se resumen en la tabla 12.

GC Hewlett Packard	
Columna cromatográfica	DBpetro (25 m x 0,20 mm x 0,5 µm)
Modo inyección	Split (1 : 30)
Temperatura inyector	280 °C
Volumen muestra	1 µL
Gas portador	He (0,85 mL/min)
Temperatura detector	300 °C
Programa temperatura horno	60 °C, 5 °C/min, 130 °C, 5 min, 70 °C/min, 250°C, 15 min

Tabla 12. Condiciones cromatográficas corriente de alquitrán.

La elución de las muestras depende del tipo de cartucho utilizado para su obtención.

Para evaluar la recuperación de los analitos de interés se añadió por triplicado a cada tipo de cartucho 5 μ L de una disolución patrón en diclorometano (tabla 13) y se utilizaron dos procedimientos distintos. En el primero, los analitos fueron eluidos inmediatamente después de su adición al cartucho con disolventes orgánicos mientras que en la otra, se simuló el paso de la corriente gaseosa a través del cartucho introduciendo 100 mL de nitrógeno antes de proceder a la elución según se refleja en la tabla 14.

Compuesto	μ g en cartucho
Benceno	265
Piridina	55
Tolueno	297
m+p xileno	112
o-xileno	61
Anilina	76
Benzonitrilo	67
Fenol	69
Naftaleno	82
Dibenzotiofeno	71
Fenantreno	114

Tabla 13. Alquitrans para estudiar la recuperación.

		DSC-NH ₂	Chrom P	Carb/NH ₂	Carb II/PSA
1)	Añadir	2mL DCM		3 mL DCM	
2)	Eluir	Aplicando una presión positiva			
3)	Añadir	2 mL AcCN/IP/DCM (8:1:1)	-	2 mL Acetona	
4)	Eluir	Aplicando una presión positiva			

Tabla 14. Procedimiento de elución de cartuchos.

Una vez eluidas las muestras, se añade a cada fracción 100 µL de patrón interno (4-bromofluorobenceno 50 µg/mL) y se analizan por cromatografía de gases (Hewlett-Packard 5890 series II) acoplado a un detector de espectrometría de masas (Hewlett-Packard 5971A). Las condiciones cromatográficas se resumen en la tabla 15.

	GC Hewlett Packard
Columna cromatográfica	ZB-624 (30 m x 0,25 mm x 1,40 µm)
Modo inyección	Splitless
Temperatura inyector	250 °C
Volumen muestra	1 µL
Gas portador	He (21 KPa)
Temperatura detector	280 °C
Programa temperatura horno	60 °C, 1 min 3 °C/min, 105 °C, 8 °C/min, 250 °C 5°C/min, 260 °C, 5 min
Modo detector	SIM
Solvent delay	3 min
Temperatura fuente de iones	230°C

Tabla 15. Condiciones cromatográficas análisis SPA.

3.5.2.1.3. Calibrados.

Para determinar la concentración de alquitranes en la corriente gaseosa generada por el reactor, esta se inyecta directamente en un cromatógrafo de gases, en línea con el reactor, con detector de ionización de llama, que previamente ha sido calibrado. Para realizar esta calibración se han inyectado patrones líquidos con diferentes concentraciones como se recoge en la tabla 16.

Compuesto	Nivel de calibración ($\mu\text{g/mL}$)						
	1	2	3	4	5	6	7
Benceno	4000	3000	2000	1000	500	200	100
Tolueno	2000	1500	1000	500	250	100	50
Fenol	100	75	50	25	12,5	5	-
Anilina	20	15	10	5	2,5	1	-
Benzonitrilo	20	15	10	5	2,5	1	-
Naftaleno	400	300	200	100	50	20	10
Fenantreno	200	150	100	50	25	10	-

Tabla 16. Concentraciones calibrado corriente gaseosa.

Para el análisis de las muestras obtenidas al eluir los cartuchos, se ha procedido al calibrado del cromatógrafo utilizado para dicho análisis. El calibrado se ha realizado inyectando disoluciones de diferentes concentraciones como refleja la tabla 17.

Compuesto	Nivel de calibración ($\mu\text{g/mL}$)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Benceno	504	252	126	63	31	15	8	4
Piridina	98	49	24	12	6	-	-	-
Tolueno	505	252	126	63	31	15	8	4
m+p xileno	100	50	25	12	6	3	2	0,78
o-xileno	50	25	12	6	3	1	0,78	0,39
Anilina	102	51	25	13	6	3	2	-
Benzonitrilo	100	50	25	12	6	3	2	0,78
Fenol	50	25	12	6	3	1	0,78	0,39
Naftaleno	100	50	25	12	6	3	2	0,78
Dibenzotiofeno	50	25	12	6	3	1	0,78	0,39
Fenantreno	100	50	25	12	6	3	2	0,78

Tabla 17. Concentraciones calibrado cartuchos.

3.5.2.2. Caracterización del cartucho seleccionado.

Para caracterizar los cartuchos de adsorción en fase sólida se utilizó el sistema que se muestra en la figura 16:



Figura 16. Sistema de vaporización de alquitranes (SVA).

El sistema de vaporización de alquitranes (SVA) consiste en: un cuerpo de inyección, una cámara de vaporización, y un cuerpo de salida de gas.

Como se puede ver en la figura 17, el cuerpo de inyección consiste en una entrada de gas, una válvula de corte, una válvula de aguja para regular el caudal de entrada de gas, un puerto de inyección con septum y una conexión de ¼” en la que se acopla la cámara de evaporación que consiste en un tubo de acero inoxidable de 24,5 cm con una resistencia y un sensor de temperatura.

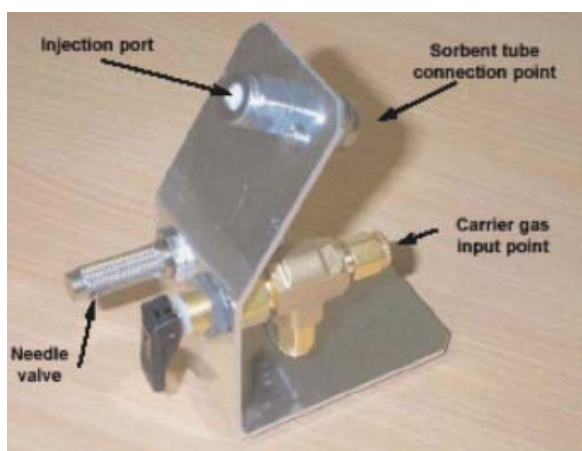


Figura 17. Cuerpo de inyección del SVA [118].

Con este sistema se consigue generar una pseudo-corriente gaseosa de alquitranes al introducir mediante una jeringa una disolución de los alquitranes seleccionados en la cámara de vaporización, a temperatura controlada, donde pasan a estado gaseoso y son arrastrados por la corriente de gas.

Este sistema de vaporización de alquitranes se ha utilizado para caracterizar los cartuchos SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂ seleccionados para el muestro de alquitranes procedentes de un proceso de gasificación de lodos de EDAR.

3.5.2.2.1. Muestreo.

Para realizar el muestreo se acopla el cartucho de SPA al final de la cámara de vaporización, que se mantiene a una temperatura de 250 °C, mediante una aguja y un septum (figura 18).

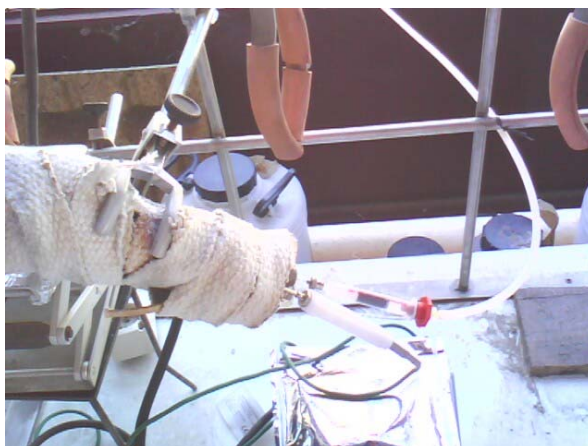


Figura 18. Muestreo de alquitranes en el SVA.

Para tomar las muestras se inyectan 5 μL de la disolución de alquitranes seleccionados (ver tabla 18) en la cámara de vaporización y se dejan pasar 100 mL de gas a través del cartucho de SPA.

3.5.2.2.2. Análisis de las muestras.

El análisis de las muestras obtenidas se realiza con el mismo equipo y método cromatográfico utilizado para el análisis de las muestras procedentes del reactor de microactividad (ver apartado 3.5.2.1.2.)

Disolución patrón de alquitranes	
Compuesto	Concentración (mg/mL)
Benceno	59,40
Piridina	29,34
Tolueno	40,02
m+p xileno	20,01
o-xileno	10,02
Anilina	30,63
Benzonitrilo	30,00
Fenol	10,50
Naftaleno	10,03
Dibenzotiofeno	10,19
Fenantreno	10,05

Tabla 18. Disolución patrón de alquitranes.

3.5.2.2.3. Estabilidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂.

El análisis inmediato de las muestras no siempre es posible, ya sea por la cercanía o la disponibilidad de los laboratorios analíticos. Sin embargo, el almacenamiento de las muestras puede producir alteraciones en las mismas dependiendo del tiempo y de las condiciones a las que se sometan las muestras. Por tanto, estudiar la estabilidad de las mismas en diferentes condiciones es de gran interés.

Para estudiar la estabilidad de las muestras tomadas con los cartuchos de SPA, se tomaron muestras con el sistema de vaporización de alquitranes descrito en el apartado 3.5.2.2 y se almacenaron a 4 y -18 °C durante 1 y 7 días.

Para tomar las muestras se inyectaron 5 μL de la disolución patrón (ver la tabla 19) en el sistema de vaporización de alquitranes operando en las condiciones reflejadas en la tabla 20.

Compuesto	Concentración (mg/mL)
Benceno	5,94
Tolueno	4,00
m+p xileno	2,02
o-xileno	1,00
Fenol	1,05
Naftaleno	1,00
Dibenzotiofeno	1,02
Fenantreno	1,00

Tabla 19. Disolución patrón de alquitranes.

Condiciones de operación	
Temperatura cámara	250 °C
Gas	nitrógeno
Caudal gas	200 mL/min
Volumen disolución patrón inyectada	5 μL
Volumen gas muestreado	100 mL

Tabla 20. Condiciones de operación.

Una vez agotado el tiempo de almacenamiento las muestras se eluyen y se analizan como se describe en el apartado 3.5.2.1.2.

3.5.2.2.4. Capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂.

La capacidad de los cartuchos de adsorción en fase sólida es uno de los parámetros más importantes. Este parámetro está relacionado con el número de centros activos que tiene la fase sólida por unidad de masa y por tanto determina la cantidad de analito que es capaz de retener.

La capacidad de los cartuchos se ha estudiado mediante el muestreo de concentraciones crecientes de alquitranes. Para ello, se inyectaron 5 µL de disoluciones con concentraciones crecientes de alquitranes en el sistema de vaporización de alquitranes descrito en el apartado 3.5.2.2 operando en las condiciones descritas en la tabla 20. Las muestras así obtenidas se eluyen y analizan según se refleja en el apartado 3.4.1.2. En la tabla 21 se muestra la cantidad de analito inyectada.

Compuesto	Cantidad (mg)					
	1	2	3	4	5	6
Benceno	0,12	0,37	0,49	0,74	1,03	4,18
Piridina	-	0,03	0,08	0,24	0,46	0,54
Tolueno	0,09	0,28	0,41	0,70	1,93	3,06
m+p-xileno	-	0,06	0,11	0,33	0,96	2,09
o-xileno	0,03	0,15	0,20	0,54	1,24	1,75
Anilina	0,10	0,27	0,95	1,27	1,64	2,23
Benzonitrilo	0,01	0,04	0,06	0,11	0,36	0,47
Fenol	0,02	0,05	0,08	0,15	0,46	0,61
Naftaleno	-	0,03	0,06	0,10	0,37	0,47
Dibenzotiofeno	-	0,01	0,02	0,05	0,06	0,07
Fenantreno	0,02	0,06	0,09	0,16	0,26	0,78

Tabla 21. Cantidad de analito inyectada en cartucho para determinar la capacidad.

3.5.2.2.5. Volumen de ruptura de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂.

Junto con la capacidad, el volumen de ruptura de un cartucho de adsorción en fase sólida es el parámetro más importante ya que determina la cantidad de efluente que puede atravesar el cartucho sin que se produzcan pérdidas de analitos.

Cuando se muestrean alquitranes utilizando cartuchos de adsorción en fase sólida, el volumen normalmente muestreado es de 100 mL [51, 98]. Este volumen es generalmente suficiente para alcanzar los límites de detección para la mayoría de los alquitranes. Sin embargo, puede ser necesario aumentar el volumen de muestra si se quieren determinar otros componentes del alquitrán que se encuentran en el gas en bajas concentraciones. Por ello, es importante determinar si se producen pérdidas de los analitos captados cuando el volumen de gas muestreado es mayor de 100 mL.

Disolución patrón de alquitranes	
Compuesto	Concentración (mg/mL)
Benceno	59,40
Piridina	29,34
Tolueno	40,02
m+p xileno	20,01
o-xileno	10,02
Anilina	30,63
Benzonitrilo	30,00
Fenol	10,50
Naftaleno	10,03
Dibenzotiofeno	10,19
Fenantreno	10,05

Tabla 22. Disolución patrón.

El volumen de ruptura se evaluó muestreando volúmenes crecientes de gas mientras se mantiene la concentración de alquitranes constante. Para ello, se añadieron 5 μL de una disolución patrón (ver tabla 22) al sistema de vaporización de alquitranes operando en las condiciones que se describen en la tabla 23 y se muestrearon: 100, 200, 500, 1000 y 1500 mL de gas.

Condiciones de operación	
Temperatura cámara	250 °C
Gas	nitrógeno
Caudal gas	200 mL/min

Tabla 23. Condiciones de operación.

3.5.2.2.6. Influencia de la composición del gas.

El gas producto de un proceso de gasificación es un gas formado por multitud de compuestos, orgánicos e inorgánicos, gases permanentes y condensables que pueden interferir en el muestreo de los analitos de interés.

3.5.2.2.6.1. Influencia del agua.

Aunque a priori la presencia de vapor de agua en el gas de gasificación no debería afectar a la fase amino de los cartuchos seleccionados, dado que esta fase está indicada para su uso con matrices acuosas; la fase de carbono puede verse alterada por la presencia de agua según algunos estudios [119].

Para estudiar la influencia del agua en la adsorción de los alquitranes seleccionados en los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, se procedió a saturar el gas de arrastre de los alquitranes mediante el burbujeo de la corriente de nitrógeno en agua a temperatura ambiente.

Las condiciones de operación establecidas así como la disolución de alquitranes introducida se reflejan en la tabla 22 y 23 respectivamente.

3.5.2.2.6.2. Influencia del amoniaco.

Uno de los contaminantes inorgánicos mayoritarios presentes en el gas de gasificación de lodos de depuradora es el amoniaco. Para evaluar la posible influencia del amoniaco en la adsorción de los alquitranes en los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ fueron seleccionados dos niveles de concentración diferentes. Para ello se utilizó el sistema SVA operando a 250 °C, a un caudal de 200 mL/min, utilizando como gas de arrastre amoniaco en nitrógeno en concentraciones de 1000 y 5000 µL/L, inyectando 5 µL de una disolución patrón de alquitranes (ver tabla 22) y muestreando 100 mL de gas.

3.5.2.2.6.3. Influencia del ácido sulfhídrico.

Del mismo modo que en el caso del amoniaco, el ácido sulfhídrico puede quedar retenido en los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ reduciendo la eficacia de los mismos. Por tanto, es necesario evaluar la posible influencia de este gas en la adsorción de los alquitranes seleccionados.

El efecto del ácido sulfhídrico en la adsorción de los alquitranes se evaluó de la misma forma que la presencia de amoniaco. Para ello se seleccionaron concentraciones de 100 y 1000 µL/L de ácido sulfhídrico en nitrógeno.

3.5.2.2.6.4. Influencia de otros gases.

La presencia de otros gases como el hidrógeno, el monóxido de carbono, etc. puede afectar a las fases estacionarias o quedar retenidas en las mismas alterando las propiedades de éstas y por tanto su viabilidad para el muestreo de alquitranes. Para estudiar el posible efecto de estos gases se realizaron estudios con el sistema

SVA operando a 250 °C, a un caudal de 200 mL/min, utilizando como gas de arrastre distintas mezclas de gases, se inyectaron 5 µL de una disolución patrón de alquitrans (ver tabla 22) y se muestrearon 100 mL de gas. Las mezclas de gases seleccionadas fueron:

- 18 % CO₂ + 12 % CO
- 16 % H₂ + 4 % CH₄
- 15 % CO₂ + 12 % H₂ + 10 % CO + 3 % CH₄

3.5.2.2.7. Vida útil.

A fin de abaratar los costes de los análisis de alquitrans se decidió evaluar la reutilización de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂. Para ello, los cartuchos utilizados y limpios se dejan secar tras la elución de los alquitrans y se utilizan posteriormente para el muestreo.

3.5.2.3. Muestreo en la planta de gasificación experimental.

Como se ha comentado anteriormente, en la planta de demostración se colocaron puntos de muestreo a la entrada y a la salida de las distintas unidades de eliminación de alquitrans: filtro de pre-capa y torre de lavado.

Los puntos de muestreo consisten en una conexión en forma de T con una septum y se mantienen a una temperatura de 200 °C para evitar condensaciones.

El muestreo se realiza utilizando los mismos cartuchos de Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ ensayados en el laboratorio y haciendo pasar 100 mL de gas a través del cartucho con ayuda de una jeringa. Los cartuchos son extraídos en el momento como se indica en el apartado 3.5.2.1.2. Los extractos se conservan a -18 °C hasta el momento de su análisis cromatográfico. Los análisis se realizan antes de una semana.

3.5.2.4. Comparación entre sistemas de muestreo.

Cuando se quieren evaluar distintos métodos hay que considerar diversos aspectos. Por un lado habrá que considerar si se cumplen las especificaciones de calidad, de modo que el método sirva para lo que esté previsto, y por otro habrá que considerar cuestiones relacionadas con la funcionalidad del mismo (facilidad, tiempo de ejecución y precio). La consideración conjunta de estos factores puede dar lugar a que un método pueda ser elegido sobre otro a pesar de no ser el de mayor calidad desde un punto de vista analítico.

A la hora de evaluar un método desde un punto de vista de calidad analítica, los resultados obtenidos deben ser precisos y confiables. Para ello habrá que demostrar la trazabilidad del método analítico y proporcionar la incertidumbre asociada a los resultados.

Si el caso es comparar dos métodos que cumplen las especificaciones de calidad requeridas, los parámetros analíticos a evaluar serán la precisión y el error. Para ello se puede evaluar la incertidumbre de los métodos, realizar test t para muestras pareadas y realizar análisis de la regresión de un método frente al otro.

Para comparar ambas metodologías analíticas se realizaron muestreos simultáneos en la planta de gasificación experimental.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CONTROL DE CALIDAD.

4.1.1. Calibrados.

Para cuantificar las distintas muestras recogidas se procedió a calibrar los distintos equipos cromatográficos utilizados.

- Cromatógrafo de gases Agilent 6890 acoplado a un detector de espectrometría de masas Agilent serie 5975.

Para la calibración de este equipo, en el que se cuantifican los compuestos policíclicos aromáticos, se midieron las siguientes concentraciones: 40, 20, 10, 5, 2, 1 y 0,5 mg/L de PAH's, utilizando como patrón interno fenantreno D10 de 10 mg/L.

- Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II acoplado a un detector de espectrometría de masas Hewlett-Packard 5971A.

La calibración de este equipo, en el que se cuantifican los compuestos polares y los BTX de las muestras tomadas con borboteadores y las muestras tomadas con cartuchos de adsorción en fase sólida, se llevó a cabo como se describe en los apartados 3.5.1.1.3., utilizando como patrón interno 4-bromofluorobenceno.

- Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II con detector de ionización de llama (FID).

La calibración de este equipo, en el que se mide la corriente generada por el reactor de microactividad, se realizó según se describe en el apartado 3.5.1.1.3.

Realizando un ajuste por mínimos cuadrados con los datos obtenidos se determinó que la respuesta del detector selectivo de masas es lineal para todos los analitos en el rango de concentración estudiado. Aunque el coeficiente de determinación (r^2) indica la bondad del ajuste obtenido, de modo que cuanto más se acerque a 1 mayor será el grado de fiabilidad con el que la recta describe la relación entre los datos, es conveniente realizar un análisis de la regresión lineal. Este

análisis se ha realizado con el programa Statgraphics y con él, se ha evaluado la linealidad de las curvas de calibrado mediante el análisis de la varianza. Para todos los casos este análisis ha demostrado que existe una relación lineal entre la concentración y el área con un nivel de confianza superior al 99 %. En las tablas 24, 25 y 26 se recogen los datos obtenidos en los distintos calibrados realizados.

Calibrado PAH's				
Compuesto	Ordenada en el origen	Pendiente	r ²	N
Naftaleno	1,5 ± 0,2	1,09 ± 0,01	0,994	7
Acenaftileno	0,4 ± 0,2	1,24 ± 0,01	0,999	7
Acenafteno	0,2 ± 0,3	0,74 ± 0,02	0,999	7
Fluoreno	-0,3 ± 0,4	1,02 ± 0,02	0,999	7
Fenantreno	-0,9 ± 0,4	1,67 ± 0,02	0,999	7
Antraceno	-1,1 ± 0,4	1,77 ± 0,02	0,999	7
Fluoranteno	-0,8 ± 0,4	1,90 ± 0,02	0,999	7
Pireno	-0,8 ± 0,3	1,96 ± 0,02	0,999	7
Benzo[a]antraceno	-0,6 ± 0,3	1,70 ± 0,02	0,999	7
Criseno	-0,6 ± 0,3	1,65 ± 0,02	0,999	7
Benzo[b]fluoranteno	-0,5 ± 0,3	1,64 ± 0,02	0,999	7
Benzo[k]fluoranteno	-1,0 ± 0,3	1,72 ± 0,02	0,999	7
Benzo[a]pireno	-0,6 ± 0,4	1,58 ± 0,02	0,999	7
Indeno[1,2,3-cd]pireno	-0,6 ± 0,4	1,59 ± 0,02	0,999	7
Dibenzo[a,h]antraceno	-1,2 ± 0,4	1,79 ± 0,02	0,999	7
Benzo[ghi]perileno	-0,4 ± 0,4	1,68 ± 0,02	0,999	7

Tabla 24. Calibrado de PAH's.

Calibrado BTX y Polares				
Compuesto	Ordenada en el origen	Pendiente	r ²	N
Benceno	-0,01 ± 0,06	1,72 ± 0,03	0,999	8
Piridina	-0,18 ± 0,03	0,93 ± 0,03	0,998	5
Tolueno	0,01 ± 0,06	1,61 ± 0,03	0,999	7
m+p xileno	-0,002 ± 0,01	1,90 ± 0,03	0,999	8
o-xileno	0,001 ± 0,006	1,84 ± 0,03	0,999	8
Anilina	-0,08 ± 0,03	0,82 ± 0,04	0,999	5
Benzonitrilo	-0,01 ± 0,06	1,90 ± 0,07	0,999	8
Fenol	-0,005 ± 0,008	1,42 ± 0,02	0,999	8
Naftaleno	0,20 ± 0,08	2,3 ± 0,1	0,988	6
Dibenzotiofeno	0,004 ± 0,01	1,97 ± 0,03	0,999	8
Fenantreno	0,02 ± 0,01	1,14 ± 0,01	0,999	8

Tabla 25. Calibrado BTX y Polares.

Calibrado equipo análisis corriente gaseosa				
Compuesto	Ordenada en el origen	Pendiente	r ²	N
Benceno	-1,7 ± 0,4	1,5 ± 0,2	0,999	7
Tolueno	-1,1 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,999	7
Fenol	-0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,998	6
Anilina	-0,09 ± 0,03	0,94 ± 0,03	0,996	6
Benzonitrilo	-0,04 ± 0,03	1,41 ± 0,03	0,998	6
Naftaleno	-0,7 ± 0,5	1,6 ± 0,2	0,999	7
Fenantreno	-0,002 ± 0,02	1,5 ± 0,1	0,999	6

Tabla 26. Calibrado del equipo para el análisis de la corriente gaseosa.

4.1.2. Límites de detección y cuantificación.

El límite de detección es la menor cantidad de analito que genera una señal distinguible del ruido. Para determinarlo se considera como tres veces la desviación típica del blanco, siendo el blanco una disolución patrón de concentración muy baja. Por otro lado, el límite de cuantificación se considera como diez veces la desviación típica del blanco.

Los límites de detección y cuantificación obtenidos se muestran en las tablas 27 y 28.

Compuesto	L _D (µg/mL)	L _Q (µg/mL)	Compuesto	L _D (µg/mL)	L _Q (µg/mL)
Naftaleno	0,03	0,10	Benzo[a]antraceno	0,01	0,04
Acenaftileno	0,03	0,10	Criseno	0,02	0,05
Acenafteno	0,03	0,09	Benzo[b]fluoranteno	0,01	0,04
Fluoreno	0,02	0,06	Benzo[k]fluoranteno	0,02	0,05
Fenantreno	0,02	0,06	Benzo[a]pireno	0,04	0,12
Antraceno	0,02	0,06	Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,01	0,05
Fluoranteno	0,01	0,04	Dibenzo[a,h]antraceno	0,03	0,10
Pireno	0,02	0,06	Benzo[ghi]perileno	0,01	0,05

Tabla 27. Límites de cuantificación de PAH's.

Compuesto	L _D (µg/mL)	L _Q (µg/mL)	Compuesto	L _D (µg/mL)	L _Q (µg/mL)
Benceno	0,03	0,10	Benzonitrilo	0,07	0,22
Piridina	0,08	0,28	Fenol	0,10	0,30
Tolueno	0,15	0,48	Naftaleno	0,01	0,03
m+p xileno	0,13	0,43	Dibenzotiofeno	0,02	0,06
o-xileno	0,05	0,16	Fenantreno	0,06	0,21
Anilina	0,49	1,64			

Tabla 28. Límites de detección y cuantificación BTX y Polares.

4.1.3. Intervalo dinámico lineal.

El intervalo dinámico lineal es el tramo de concentraciones de analito en el que la respuesta es función lineal de la concentración. En la tabla 29 se muestran los intervalos lineales para los compuestos analizados.

Compuesto	Intervalo lineal (mg/L)
PAH's	40 – 0,5
Benceno	500 – 30
Piridina	100 – 6
Tolueno	500 – 30
m+p xileno	100 – 3
o-xileno	50 – 0.5
Anilina	100 – 6
Benzonitrilo	100 – 1
Fenol	100 – 0.5
Naftaleno	100 – 3
Dibenzotiofeno	50 – 0,5
Fenantreno	100 – 1

Tabla 29. Linealidad.

4.1.4. Sensibilidad y selectividad.

La sensibilidad de un método analítico es su capacidad para discernir pequeñas variaciones en la concentración de analito. De esto modo, cuanto mayor sea la sensibilidad, las variaciones de la concentración del analito producirán mayores cambios en la señal analítica. La sensibilidad se define como la pendiente de la curva de calibrado. Como se muestra en la tabla 30, la sensibilidad es parecida para los PAH's excepto para el acenafteno cuya sensibilidad es menor que para el resto de PAH's. En el caso de los BTX y compuestos polares (tabla 31), los que presentan menor sensibilidad son la piridina y la anilina.

Compuesto	Sensibilidad (L/mg)	α	R_s
Naftaleno	1,09	2,36	61
Acenaftileno	1,24	1,07	8
Acenafteno	0,74	1,18	8
Fluoreno	1,02	1,27	25
Fenantreno	1,67	1,01	2
Antraceno	1,77	1,26	2
Fluoranteno	1,90	1,04	8
Pireno	1,96	1,21	8
Benzo[a]antraceno	1,70	1,01	2
Criseno	1,65	1,14	2
Benzo[b]fluoranteno	1,64	1,01	1
Benzo[k]fluoranteno	1,72	1,03	1
Benzo[a]pireno	1,58	1,11	9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,59	1,01	1
Dibenzo[a,h]antraceno	1,79	1,02	1
Benzo[ghi]perileno	1,68		6

Tabla 30. Sensibilidad y Selectividad de PAH's.

La selectividad es la capacidad del método analítico para diferenciar entre componentes en la muestra. En cromatografía, la selectividad se expresa mediante el factor de separación, α , que indica la separación entre dos picos cromatográficos consecutivos. El factor de separación se calcula con la ecuación 8, donde κ es el factor de retención, t_m el tiempo básico de la columna y t_r el tiempo de retención del compuesto.

$$\alpha = \frac{\kappa_B}{\kappa_A} = \frac{t_{r_B} - t_m}{t_{r_A} - t_m} \quad \text{Ecuación 8}$$

Compuesto	Sensibilidad (L/mg)	α	R_s
Benceno	1,72	3,57	6
Piridina	0,93	1,00	0,03
Tolueno	1,61	2,06	0,03
m+p xileno	1,90	1,16	4
o-xileno	1,84	1,70	4
Anilina	0,82	1,01	1
Benzonitrilo	1,90	1,12	1
Fenol	1,42	1,23	12
Naftaleno	2,29	1,54	32
Dibenzotiofeno	1,97	1,02	2
Fenantreno	1,14		2

Tabla 31. Sensibilidad y selectividad análisis SPA.

Otro parámetro que indica la separación cromatográfica es la resolución. La resolución indica la capacidad de una columna para separar dos solutos, se calcula según la ecuación 9 donde w_b es la anchura del pico.

$$R_s = \frac{t_{rA} - t_{rB}}{\frac{1}{2}(w_{bA} + w_{bB})} \quad \text{Ecuación 9}$$

En las tablas 30 y 31 se muestra el valor del factor de separación y la resolución para cada compuesto. Los valores obtenidos muestran que la separación cromatográfica se consigue para todos los compuestos estudiados excepto para la piridina que coeluye con el tolueno y los isómeros m-xileno y p-xileno. La piridina y el tolueno se analizan de forma independiente ya que la detección se realiza mediante espectrometría de masas, sin embargo los isómeros se determinan conjuntamente dado que poseen el mismo ión molecular.

4.1.5. Precisión.

Para determinar la repetitividad de los análisis cromatográficos se evaluó la precisión como desviación estándar. Para ello, se inyectaron en los diferentes equipos cromatográficos distintas muestras patrón por quintuplicado el mismo día y en días consecutivos.

En las tablas 32 y 33 se muestran los resultados obtenidos.

Compuesto	Concentración (µg/mL)	Precisión (%)	Precisión entre días (%)
Naftaleno	5	6	8
Acenaftileno	10	4	8
Acenafteno	5	4	5
Fluoreno	1	1	3
Fenantreno	0,5	2	4
Antraceno	5	2	4
Fluoranteno	1	2	6
Pireno	0,5	3	4
Benzo[a]antraceno	5	8	10
Criseno	0,5	2	4
Benzo[b]fluoranteno	1	16	20
Benzo[k]fluoranteno	0,5	8	9
Benzo[a]pireno	0,5	4	6
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,5	8	10
Dibenzo[a,h]antraceno	1	10	14
Benzo[ghi]perileno	1	2	4

Tabla 32. Precisión GC Agilent.

Compuesto	Concentración (mg/L)	Precisión (%)	Precisión entre días (%)
Benceno	131	4	5
Piridina	24	8	9
Tolueno	129	4	5
m+p xileno	12	3	6
o-xileno	12	2	6
Anilina	13	11	14
Benzonitrilo	74	2	7
Fenol	9	5	8
Naftaleno	3	2	4
Dibenzotiofeno	13	7	9
Fenantreno	25	6	8

Tabla 33. Repetibilidad GC Hewlett-Packard.

4.1.6. Validación del método.

Debido a las características de las muestras estudiadas, no se dispone de materiales de referencia adecuado para llevar a cabo la validación de los métodos analíticos descritos. Sin embargo, para verificar la calidad de los análisis de PAH's realizados, se han llevado a cabo diversos estudios. Por un lado se han estudiado dos materiales de referencia certificados, dos suelos contaminados con distintos niveles de concentración de estos compuestos, y por otro, se ha participado en un estudio intercomparativo de análisis.

4.1.6.1. Análisis de materiales de referencia.

Se han analizado dos materiales de referencia con distintos niveles de concentración de PAH's. Por un lado se ha analizado un suelo contaminado (LGC6140) con un nivel de concentración alto (PAH's total = 490 ± 110 mg/Kg) y un

suelo contaminado (ERM[®]-CC013) con un nivel de concentración bajo (PAH's total = 99 ± 5 mg/Kg).

El análisis de ambos materiales de referencia se ha realizado como se describe en el apartado 3.5.1.2.1. y los resultados obtenidos se muestran en las tablas 34 y 35.

Para ambos materiales de referencia los resultados obtenidos están dentro de los límites de dispersión establecidos.

LGC6140		
Compuesto	Valor certificado (mg/kg)	Valor obtenido (mg/kg)
Antraceno	11 ± 3	10 ± 1
Benzo[a]antraceno	30 ± 7	29 ± 4
Benzo[b]fluoranteno	22 ± 6	24 ± 3
Benzo[k]fluoranteno	20 ± 6	22 ± 4
Benzo[ghi]perileno	17 ± 6	13 ± 3
Benzo[a]pireno	7 ± 2	7 ± 3
Criseno	36 ± 10	40 ± 5
Fluoranteno	89 ± 24	102 ± 9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	17 ± 7	17 ± 3
Fenantreno	123 ± 36	142 ± 16
Pireno	93 ± 22	87 ± 8

Tabla 34. Material de referencia LGC6140.

ERM [®] -CC013		
Compuesto	Valor certificado (mg/kg)	Valor obtenido (mg/kg)
Antraceno	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,3
Benzo[a]antraceno	7,3 ± 0,8	8,7 ± 0,3
Benzo[b]fluoranteno	7,2 ± 0,7	8,1 ± 0,4
Benzo[k]fluoranteno	3,8 ± 0,4	7,6 ± 0,4
Benzo[ghi]perileno	5,7 ± 0,6	5,9 ± 0,3
Benzo[a]pireno	7,9 ± 0,6	8,5 ± 0,5
Criseno	6,8 ± 0,9	7,3 ± 0,4
Fluoranteno	15,9 ± 0,8	16,5 ± 0,8
Indeno[1,2,3-cd]pireno	5,3 ± 0,7	5,8 ± 0,6
Fenantreno	14 ± 1	14 ± 1
Dibenzo[a,h]antraceno	1,7 ± 0,3	1,9 ± 0,1
Pireno	13 ± 1	13,2 ± 0,8

Tabla 35. Material de referencia ERM[®]-CC013.

4.1.6.2. Estudio intercomparativo de análisis.

El ejercicio intercomparativo en el que participaron diversos laboratorios a nivel europeo fue organizado por la empresa Quality Consult (Roma) y se basó en el análisis de un material de referencia utilizando diferentes técnicas cromatográficas. En nuestro caso, este análisis se realizó por cromatografía de gases utilizando como detector un espectrómetro de masas. El material de referencia utilizado es un suelo contaminado con PAH's de referencia 07CS2 preparado y caracterizado en términos de homogeneidad y estabilidad por Analyka Ltd (CK).

Uno de los parámetros utilizados para estimar la adecuación de los resultados obtenidos en este tipo de ensayos es la puntuación Z. Este valor permite comparar los resultados obtenidos por distintos laboratorios. La puntuación Z se obtiene restándole al valor obtenido (x) la media aritmética (\bar{x}) y dividiendo el resultado por la desviación típica (S) (ecuación 10).

$$Z = \frac{X - \bar{X}}{S} \quad \text{Ecuación 10}$$

Los resultados para aquellos compuestos cuya puntuación Z en valor absoluto sea inferior a 2 se consideraran correctos mientras que aquellos cuyas puntuaciones Z sean superiores, en valor absoluto, a 3 tendrán que ser descartados del análisis.

De este modo, según se muestra en la figura 19, en la que se han destacado los resultados obtenidos por nuestro laboratorio, el único compuesto para el cual no se ha obtenido un resultado satisfactorio ha sido el indeno[1,2,3-cd]pireno. Hay que señalar, que este compuesto, que se eluye al final del cromatograma, se encuentra en la muestra en un nivel de concentración muy bajo.

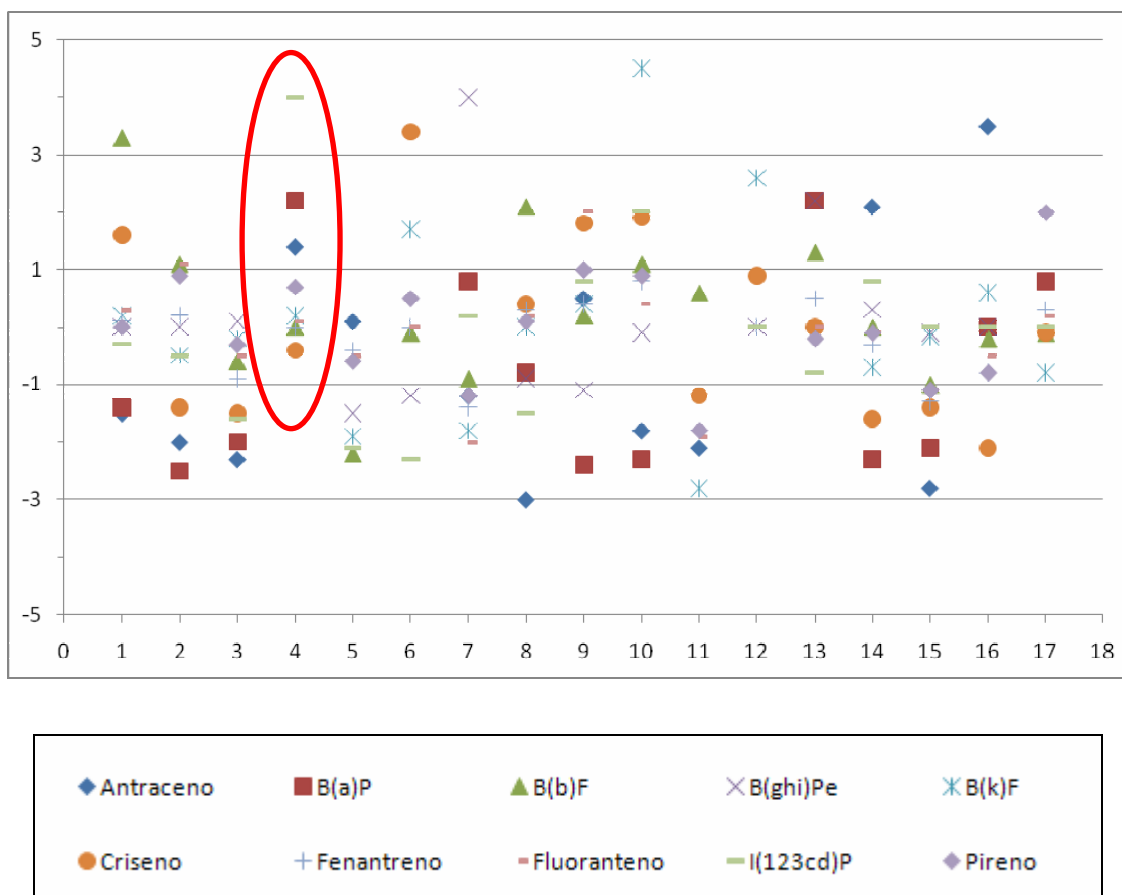


Figura 19. Gráfico de puntuación Z.

4.1.7. Cálculo de la incertidumbre.

El cálculo de la incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado al aportar un intervalo de valores entre los que se encuentra el valor considerado verdadero. Para determinar la incertidumbre se utilizó la estrategia ISO o *bottom-up* que se describe en el apartado 3.5.1.4.

Debido a que la incertidumbre depende del método analítico, habrá que diferenciar las muestras tomadas con borboteadores de las muestras tomadas con cartuchos de adsorción en fase sólida.

4.1.7.1. Cálculo de la incertidumbre de las muestras tomadas con borboteadores.

4.1.7.1.1 Especificación del mesurando.

Para determinar la concentración de alquitranes en la corriente gaseosa generada por un gasificador se utilizó el método analítico que se describe en el apartado 3.5.1.2. y que se muestra de forma esquemática en la figura 20.

- Muestreo: el muestreo consiste en hacer pasar 100 L de gas a través de un filtro de fibra de vidrio a 150 °C y un conjunto de borboteadores, el primero vacío y los siguientes con 75 mL de isopropanol a temperatura controlada. De esta forma se obtienen tres tipos de muestras que se analizarán de forma independiente: filtros de fibra de vidrio (MF), condensados acuosos (MA) y disoluciones en isopropanol (MO).
- Extracción: los alquitranes retenidos en el filtro de fibra de vidrio y en los condensados acuosos requieren una etapa de extracción previa a su análisis cromatográfico. En el caso de los filtros de vidrio, la extracción se realiza con Soxhlet y en el caso de los condensados acuosos se utilizan cartuchos de extracción en fase sólida.

- Concentración: la etapa de concentración sólo afecta a las muestras procedentes del filtro de fibra de vidrio. Esta se realiza en rotavapor y con corriente de nitrógeno.
- Determinación cromatográfica: inyección de un microlitro de muestra en GC-MS para obtener el área del pico cromatográfico.
- Preparación de los patrones para la curva de calibrado.
- Calibración de GC-MS: inyección de un microlitro de los patrones preparados y determinación del área del pico cromatográfico obtenido.

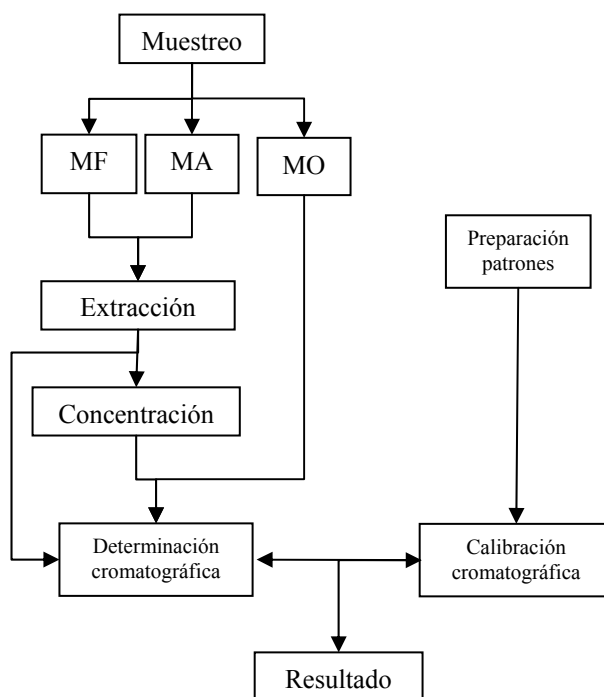


Figura 20. Esquema del método analítico.

La concentración de alquitrán en la corriente gaseosa será la suma de la concentración de alquitranes retenidos en los tres tipos de muestras: filtros de fibra de vidrio, disoluciones en isopropanol y condensados acuosos.

$$C_a = C_{a_F} + C_{a_C} + C_{a_B}$$

Ecuación 11

C_a : concentración (mg/Nm³) total de alquitrán en la corriente gaseosa

C_{a_F} : concentración (mg/Nm³) de alquitrán en la corriente gaseosa retenida por el filtro.

C_{a_B} : concentración (mg/Nm³) de alquitrán en la corriente gaseosa retenida en borboteadores con isopropanol

C_{a_C} : concentración (mg/Nm³) de alquitrán en la corriente gaseosa retenida en el borboteador vacío.

a) $C_{a_F} = \frac{C_{GC} \cdot V_m}{V_g \cdot R}$

b) $C_{a_C} = \frac{C_{GC} \cdot V_m}{V_g \cdot R}$

c) $C_{a_B} = \frac{C_{GC} \cdot V_m}{V_g}$

Ecuación 12

C_{GC} : concentración (µg/mL) de la muestra analizada por GC

V_m : volumen (mL) de muestra

R: recuperación

V_g : volumen (L) gas muestreado

4.1.1.7.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre.

Para identificar las fuentes de incertidumbre y evitar repeticiones se utiliza el diagrama de causa y efecto. Dado que el método analítico empleado depende del tipo de muestra, se van a tratar de forma independiente.

4.1.1.7.2.1. *Filtros de fibra de vidrio.*

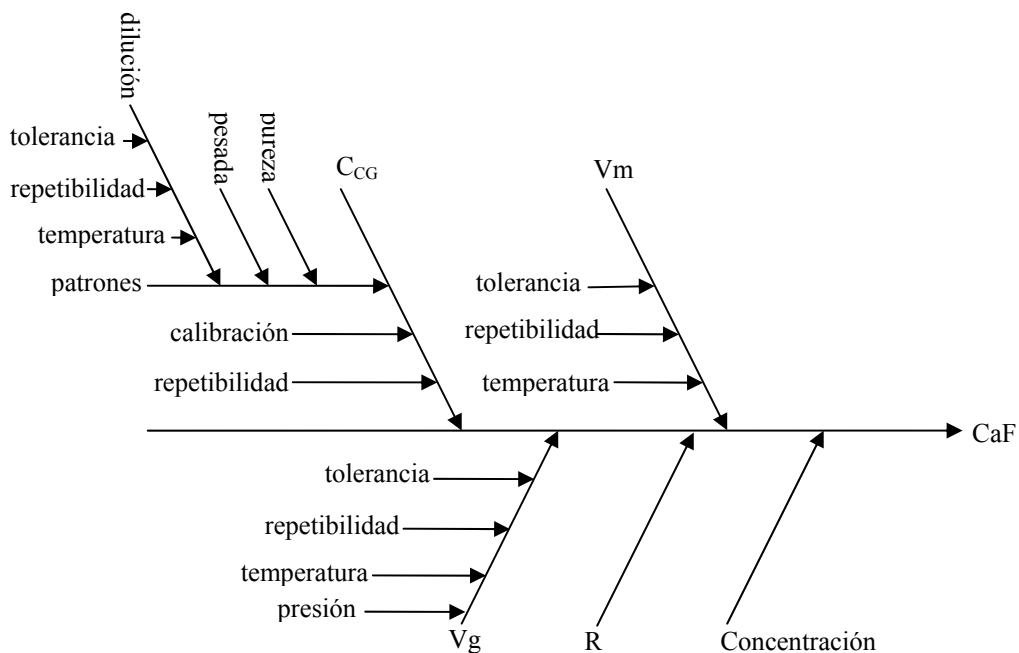


Figura 21. Diagrama de Causa-Efecto filtros fibra de vidrio.

4.1.1.7.2.2. *Condensados acuosos.*

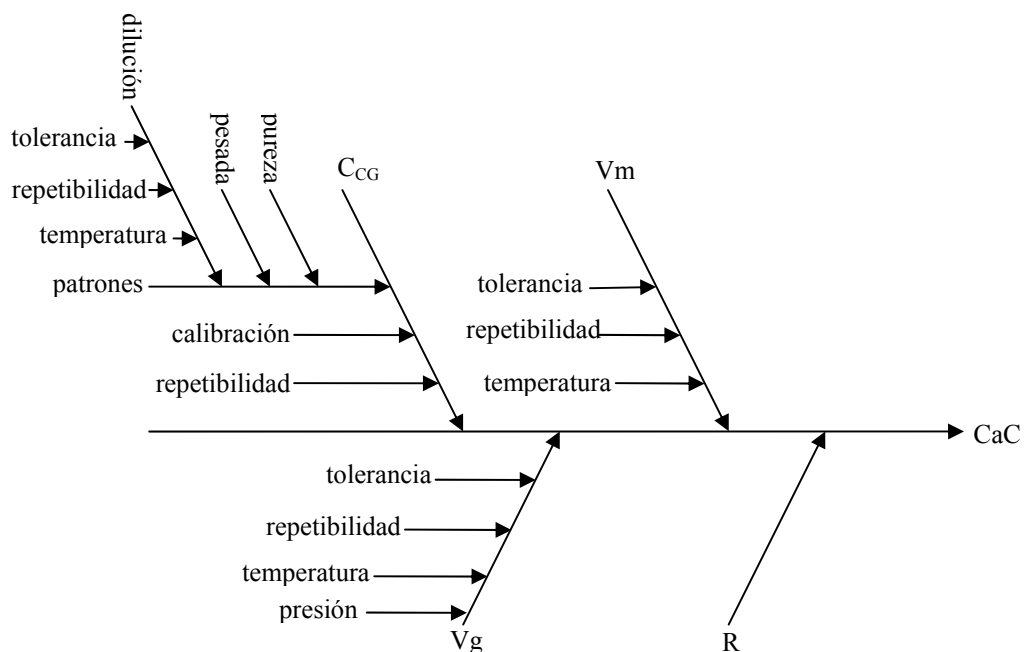


Figura 22. Diagrama de Causa-Efecto condensados acuosos.

4.1.1.7.2.3. Disoluciones en isopropanol.

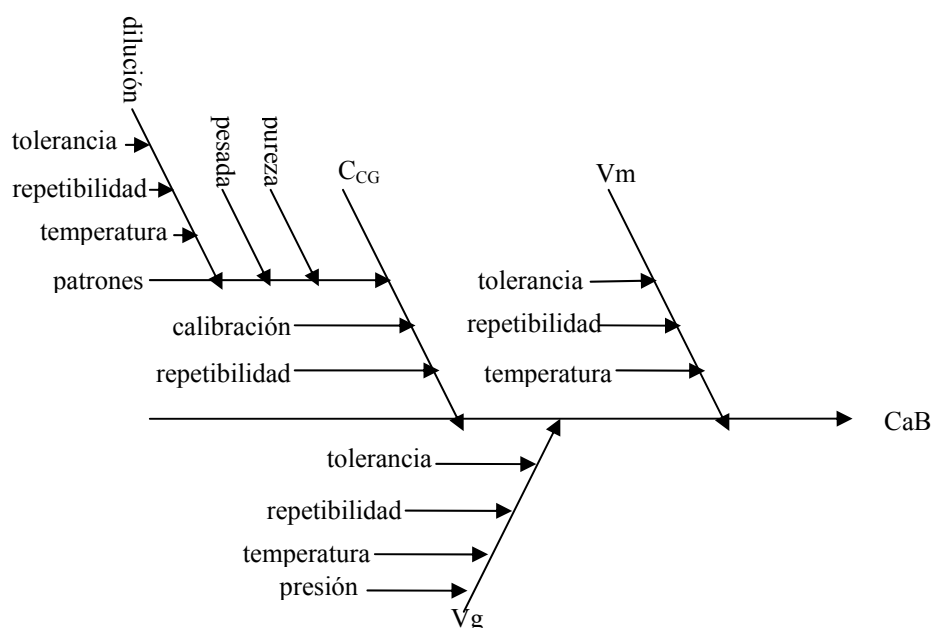


Figura 23. Diagrama de Causa-Efecto disoluciones en isopropanol.

4.1.1.7.3. Cuantificación de la incertidumbre de cada componente.

4.1.1.7.3.1. Concentración determinada cromatográficamente.

Esta contribución no está relacionada con el tipo de muestra, sino con el equipo y método cromatográfico empleado. Por tanto, ésta contribución es común para todos los tipos de muestras.

La incertidumbre típica asociada a la determinación cromatográfica (u_{CGC}) tiene tres componentes principales. La primera debida a los patrones y a su preparación (u_P), la segunda debida a la repetibilidad del equipo cromatográfico (u_r) y la tercera debida a la curva de calibrado (u_C). Por tanto la incertidumbre debida a la determinación cromatográfica vendrá dada por la expresión 13:

$$\frac{u_{C_{GC}}}{C_{GC}} = \sqrt{\left(\frac{u_P}{C_P}\right)^2 + \left(\frac{u_r}{C_r}\right)^2 + \left(\frac{u_C}{C_C}\right)^2}$$

Ecuación 13

C_{GC} : concertación determinada

Cromatográficamente

C_P : concentración del patrón

C_r : concentración patrón de repetitividad

C_C : concentración de calibración

a) Incertidumbre en la preparación patrones.

Los patrones se han preparado partiendo o bien de una disolución concentrada comercial en el caso de los PAH's y BTX o bien partiendo de compuestos puros como es el caso de los compuestos polares (piridina, fenol, anilina y benzonitrilo). Por tanto, como fuentes de incertidumbre en la preparación de los patrones (u_P) habrá que tener en cuenta la incertidumbre asociada a la concentración del patrón de partida (u_{C_o}), y el proceso de dilución (u_D) cuando se parte de una disolución comercial o en el caso de partir de compuestos puros, la incertidumbre asociada a la pureza (u_{Pu}), la incertidumbre asociada a la pesada (u_M) y la incertidumbre asociada al proceso de dilución (u_D).

$$\frac{u_P}{C_P} = \sqrt{\left(\frac{u_{co}}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{u_D}{V}\right)^2}$$

Ecuación 14

C_o : concentración inicial del patrón

V : volumen final de la dilución

$$\frac{u_P}{C_P} = \sqrt{\left(\frac{u_{Pu}}{Pu}\right)^2 + \left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_D}{V}\right)^2}$$

Ecuación 15

Pu : pureza del compuesto

M : masa

a1) Concentración.

Para determinar la incertidumbre asociada a la concentración inicial de los patrones (u_{C_o}) utilizados se tuvieron en cuenta los certificados de análisis del

fabricante. Estos certificados presentan una incertidumbre del 0,5 % tanto para los PAH's como para los BTX. Debido a que en los certificados no se especifican los límites, se va a considerar aquí una distribución rectangular aplicando la ecuación 16.

$$u_{Co} = \frac{Co \cdot 0,5\%}{\sqrt{3}} \quad \text{Ecuación 16}$$

En la tabla 36 se muestra la concentración inicial de los patrones así como su incertidumbre típica asociada.

a2) Pureza.

La incertidumbre asociada a la pureza (u_{Pu}) se puede calcular considerando una distribución rectangular aplicando la fórmula 17.

$$u_{Pu} = \frac{\text{Pureza}}{\sqrt{3}} \quad \text{Ecuación 17}$$

En la tabla 37 se muestra la pureza suministrada por el fabricante para cada compuesto junto con su incertidumbre estándar asociada según la ecuación anterior.

a3) Pesada.

La incertidumbre asociada a la balanza analítica (u_M) fue calculada por el Gabinete de Calidad del CIEMAT obteniéndose un valor de incertidumbre estándar igual a $7,5 \cdot 10^{-5}$ g.

Compuesto	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	u_{Co} ($\mu\text{g/mL}$)
Naftaleno	1052	3,04
Acenaftileno	2103	6,07
Acenafteno	1056	3,05
Fluoreno	209	0,60
Fenantreno	103	0,30
Antraceno	104	0,30
Fluoranteno	214	0,62
Pireno	97	0,28
Benzo[a]antraceno	104	0,30
Criseno	104	0,30
Benzo[b]fluoranteno	210	0,61
Benzo[k]fluoranteno	104	0,30
Benzo[a]pireno	107	0,31
Indeno[1,2,3-cd]pireno	102	0,29
Dibenzo[a,h]antraceno	207	0,60
Benzo[ghi]perileno	206	0,60
Benceno	100	0,29
Tolueno	100	0,29
o-xileno	100	0,29
m-xileno	100	0,29
p-xileno	100	0,29

Tabla 36. Incertidumbre debida a la concentración.

Compuesto	Pureza (%)	u_{Pu}
Piridina	99 \pm 1	0,0058
Anilina	99,5 \pm 0,1	0,00058
Benzonitrilo	99 \pm 1	0,0058
Fenol	99,5 \pm 0,1	0,00058

Tabla 37. Incertidumbre debida a la pureza.

a4) Dilución.

En el proceso de dilución hay que considerar la influencia de la temperatura (u_T), la repetibilidad (u_r) y la tolerancia del material volumétrico empleado (u_t). Por tanto, la incertidumbre de la dilución (u_D) se puede expresar como:

$$u_D = \sqrt{u_t^2 + u_r^2 + u_T^2} \quad \text{Ecuación 18}$$

Para preparar los patrones se han utilizado jeringas de 1 mL, 0,5 mL, 0,25 mL, 0,1 mL y 0,05 mL en el caso de los PAH's y BTX mientras que para los compuestos polares se han utilizado también matraces de 50 mL.

a4.1) Tolerancia.

Para calcular la incertidumbre de la tolerancia (u_t) se ha considerado una distribución triangular.

$$u_t = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{6}} \quad \text{Ecuación 19}$$

En la tabla 38 se muestra la tolerancia suministrada por el fabricante para cada material volumétrico junto con su incertidumbre típica según la ecuación 19.

Jeringa / Matraz (mL)	Tolerancia (mL)	u_t (mL)
1	0,01	0,0041
0,5	0,01	0,0041
0,25	0,005	0,0020
0,1	0,001	0,00041
0,05	0,0005	0,00020
50	0,05	0,020

Tabla 38. Incertidumbre tolerancia material volumétrico.

a4.2) Repetibilidad.

La incertidumbre típica asociada a la repetibilidad (u_r) ha sido calculada experimentalmente como una incertidumbre de tipo A. Para ello se realizaron cinco réplicas del peso del volumen dispensado por el material volumétrico utilizado. Se determinó su incertidumbre según la ecuación 3 y se aplicó el factor de corrección correspondiente según la tabla 8. En la tabla 39 se reflejan los resultados obtenidos.

Jeringa / Matraz (mL)	S	u_r (mL)
1	0,0022	0,0011
0,5	0,0051	0,0025
0,25	0,0043	0,0018
0,1	0,00093	0,00046
0,05	0,00020	9,71E-05
50	0,022	0,012

Tabla 39. Incertidumbre: repetibilidad del material volumétrico.

a4.3.) Temperatura.

De acuerdo con las especificaciones del fabricante, el material volumétrico está calibrado a 20 °C. Debido a que la temperatura del laboratorio puede variar ± 5 °C respecto a la temperatura de calibración, la incertidumbre asociada al efecto de la temperatura (u_T) se puede calcular teniendo en cuenta el intervalo de temperatura y el coeficiente de expansión volumétrico del líquido. El coeficiente de expansión volumétrico del material se considera despreciable frente al del líquido. El coeficiente de expansión volumétrico (β) para líquidos orgánicos se puede considerar como $1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [116]. De este modo y considerando una distribución rectangular, la incertidumbre típica asociada a la temperatura se puede calcular como:

$$u_T = \frac{V \cdot \Delta T \cdot \beta}{\sqrt{3}}$$

Ecuación 20

V: volumen material volumétrico

ΔT : diferencia de temperatura respecto a la temperatura de calibración.

β : coeficiente de expansión volumétrico

En la tabla 40 se muestran las incertidumbres típicas debidas a la temperatura para cada material volumétrico empleado.

Jeringa / Matraz (mL)	u_T (mL)
1	0,0029
0,5	0,0014
0,25	0,00072
0,1	0,00029
0,05	0,00014
50	0,14

Tabla 40. Incertidumbre: temperatura del material volumétrico.

Según lo expuesto anteriormente, la contribución de la dilución dependerá del tipo de compuesto. Esta contribución está recogida en la tabla 41.

u_D PAH's	u_D BTX	u_D Polares
0,0077 mL	0,0077 mL	0,15 mL

Tabla 41. Incertidumbre debida a la dilución.

En la tabla 42 se muestra la incertidumbre típica relativa de los patrones, calculada según la ecuación 14 o 15 dependiendo de si se parte de compuestos puros o de disoluciones concentradas.

Compuesto	u_{Co} ($\mu\text{g/mL}$)	u_D (mL)	u_{Pu}	u_M (g)	$u_{P/p}$
Naftaleno	3,04	0,0077	-	-	0,0082
Acenaftileno	6,07	0,0077	-	-	0,0082
Acenafteno	3,05	0,0077	-	-	0,0082
Fluoreno	0,60	0,0077	-	-	0,0082
Fenantreno	0,30	0,0077	-	-	0,0082
Antraceno	0,30	0,0077	-	-	0,0082
Fluoranteno	0,62	0,0077	-	-	0,0082
Pireno	0,28	0,0077	-	-	0,0082
Benzo[a]antraceno	0,30	0,0077	-	-	0,0082
Criseno	0,30	0,0077	-	-	0,0082
Benzo[b]fluoranteno	0,61	0,0077	-	-	0,0082
Benzo[k]fluoranteno	0,30	0,0077	-	-	0,0082
Benzo[a]pireno	0,31	0,0077	-	-	0,0082
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,29	0,0077	-	-	0,0082
Dibenzo[a,h]antraceno	0,60	0,0077	-	-	0,0082
Benzo[ghi]perileno	0,60	0,0077	-	-	0,0082
Benceno	0,29	0,0077	-	-	0,0082
Tolueno	0,29	0,0077	-	-	0,0082
m-xileno	0,29	0,0077	-	-	0,0082
p-xileno	0,29	0,0077	-	-	0,0082
o-xileno	0,29	0,0077	-	-	0,0082
Piridina	-	0,15	0,0058	-	0,0065
Anilina	-	0,15	0,00058	-	0,0030
Benzonitrilo	-	0,15	0,0058	-	0,0065
Fenol	-	0,15	0,00058	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,0030

Tabla 42. Incertidumbre debida a los patrones.

b) Curva de calibrado.

La concentración de la muestra medida por CG se estima mediante la interpolación en una recta de calibrado cuya expresión matemática es:

$$C_{GC} = \frac{A_p - a}{b}$$

Ecuación 21

A_p : área del pico cromatográfico corregida con el patrón interno.
 a : ordenada en el origen de la recta de calibrado.
 b : pendiente de la recta de calibrado.

Para obtener la curva se preparan cinco estándares de calibración de concentraciones comprendidas entre 0,5 y 40 mg/L para los PAH's y entre 500 y 30 mg/L para los BTX y se realiza el ajuste por mínimos cuadrados.

Hay cuatro fuentes de incertidumbre asociadas a la calibración (u_c): variaciones aleatorias en la medida de la señal, errores en la asignación de la concentración de las disoluciones, errores al asumir la linealidad y errores desconocidos. De estas contribuciones, en la práctica normal la más importante es la contribución de la medida de la señal. Esta contribución se puede calcular a partir de los datos de calibración aplicando las expresiones 22 y 23.

$$u_c = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_m - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

Ecuación 22

S : error estándar del estimador
 b : pendiente
 p : nº de medidas para determinar C_0
 n : nº de medidas para la calibración
 C_m : concentración de alquitrán determinada

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

Ecuación 23

\bar{C} : media de las concentraciones de los patrones de calibración

Cada punto del calibrado fue medido 3 veces y se realizó el análisis estadístico con el programa Statgraphics obteniéndose los datos reflejados en la tabla 43.

Compuesto	b	S	C _m (µg/mL)	\bar{C} (µg/mL)	S _{xx}	u _c (µg/mL)
Naftaleno	1,59	0,55	5,64	7,6	724	0,24
Acenaftileno	1,87	1,34	10,71	15,2	2894,4	0,38
Acenafteno	0,99	0,28	5,46	7,6	723,6	0,19
Fluoreno	0,93	0,085	1,01	1,52	28,94	0,034
Fenantreno	1,20	0,094	0,91	0,76	7,2	0,050
Antraceno	0,15	0,052	3,15	7,6	723,6	0,11
Fluoranteno	1,66	0,16	0,61	1,52	28,94	0,024
Pireno	1,56	0,062	0,91	0,76	7,2	0,027
Benzo[a]antraceno	0,092	0,12	11,11	7,6	723,6	1,070
Criseno	1,67	0,077	0,095	0,76	7,24	0,0077
Benzo[b]fluoranteno	0,95	0,24	1,15	1,52	28,9	0,14
Benzo[k]fluoranteno	2,03	0,14	0,34	0,76	7,24	0,033
Benzo[a]pireno	1,14	0,043	1,11	0,76	7,2	0,034
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,44	0,070	0,46	0,76	7,24	0,027
Dibenzo[a,h]antraceno	0,81	0,10	0,88	1,52	28,9	0,069
Benzo[ghi]perileno	1,29	0,077	0,49	1,52	28,9	0,015
Benceno	2,02	0,38	131,36	195,3	442940	3,48
Tolueno	1,91	0,35	128,98	195,53	446996	3,10
m+p-xileno	4,86	0,063	12,52	19,38	4359	0,25
o-xileno	2,40	0,0029	12,53	19,38	4359	0,17
Piridina	1,51	0,077	24,37	37,90	16679	1,22
Anilina	2,56	0,043	12,79	39,56	18177	0,84
Benzonitrilo	0,9449	0,044	74,01	38,75	17437	1,03
Fenol	3,19	0,083	8,64	19,38	4359	0,25

Tabla 43. Contribución del calibrado a la incertidumbre.

c) Repetibilidad del equipo cromatográfico.

La incertidumbre típica asociada a la repetibilidad del equipo cromatográfico (u_r) se puede calcular como una incertidumbre de tipo A calculando la repetibilidad de la señal analítica. Para ello se realizaron 5 réplicas de inyección de una disolución patrón, se calculó su desviación estándar y su incertidumbre aplicando la fórmula 3.

En la tabla 44 se muestra la desviación típica y la incertidumbre típica obtenida para cada compuesto.

4.1.1.7.3.2. *Contribución del volumen de la muestra.*

La incertidumbre asociada al volumen final de la muestra (u_{V_m}) tiene tres fuentes: la tolerancia suministrada por el fabricante del material volumétrico (u_t), el efecto de la temperatura (u_T) y la repetibilidad (u_r). De este modo la incertidumbre asociada al volumen de la muestra se puede expresar según la ecuación 24.

$$u_{V_m} = \sqrt{u_t^2 + u_r^2 + u_T^2} \quad \text{Ecuación 24}$$

Para determinar esta contribución habrá que diferenciar entre los distintos tipos de muestra.

- Filtros: los extractos procedentes de los filtros se llevan a un volumen final de 10 mL en un matraz aforado.
- Condensados acuosos: el volumen de las muestras de condensados acuosos se mide con una probeta de 50 mL.
- Disoluciones en isopropanol: el volumen de las disoluciones en isopropanol se determina con una probeta de 100 mL.

Compuesto	S	u_r ($\mu\text{g/mL}$)
Naftaleno	0,31	0,20
Acenaftileno	0,42	0,26
Acenafteno	0,24	0,15
Fluoreno	0,015	0,0092
Fenantreno	0,0075	0,0047
Antraceno	0,11	0,071
Fluoranteno	0,019	0,012
Pireno	0,014	0,0087
Benzo[a]antraceno	0,32	0,20
Criseno	0,011	0,0069
Benzo[b]fluoranteno	0,16	0,099
Benzo[k]fluoranteno	0,045	0,028
Benzo[a]pireno	0,021	0,013
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,035	0,022
Dibenzo[a,h]antraceno	0,091	0,057
Benzo[ghi]perileno	0,016	0,010
Benceno	5,28	3,30
Tolueno	4,66	2,91
m+p-xileno	0,33	0,21
o-xileno	0,22	0,14
Piridina	1,93	1,21
Anilina	1,35	0,84
Benzonitrilo	1,46	0,91
Fenol	0,39	0,25

Tabla 44. Incertidumbre: repetibilidad del equipo cromatográfico.

a) Tolerancia:

Según las especificaciones del fabricante y considerando una distribución triangular, la incertidumbre típica (u_t) se puede calcular según la ecuación 19.

	Matraz 10 mL	Probeta 50 mL	Probeta 100 mL
Tolerancia (mL)	0,03	1	1
u_t (mL)	0,012	0,41	0,41

Tabla 45. Incertidumbre: tolerancia del material volumétrico.

b) Repetibilidad:

La incertidumbre típica asociada a la repetibilidad (u_r) se ha calculado de forma experimental pesando el volumen contenido o dispensado de los distintos materiales volumétricos utilizados. La incertidumbre se ha calculado como tipo A realizando 6 pesadas, calculando la desviación típica de los resultados y la incertidumbre típica según la ecuación 3. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 46.

	Desviación típica	u_r (mL)
Matraz 10 mL	0,0064	0,0034
Probeta 50 mL	0,063	0,031
Probeta 100 mL	0,18	0,096

Tabla 46. Incertidumbre: repetibilidad del volumen de muestra.

c) Temperatura:

En la tabla 47 se refleja la incertidumbre típica asociada a la temperatura (u_T) aplicando las mismas consideraciones que en el apartado 4.1.1.7.3.1.

	Matraz 10 mL	Probeta 50 mL	Probeta 100 mL
u_T (mL)	0,029	0,030	0,22

Tabla 47. Incertidumbre de la temperatura.

Por tanto la incertidumbre asociada al volumen final de muestra aplicando la ecuación 24 será:

	Filtros	Condensados acuosos	Disoluciones isopropanol
u_{V_m} (mL)	0,032	0,41	0,47

Tabla 48. Incertidumbre del volumen de muestra.

4.1.1.7.3.3. Contribución del volumen de gas muestreado.

En la incertidumbre asociada al volumen de gas muestreado (u_{V_g}) hay que considerar el equipo utilizado para medir el volumen de gas (u_e), la temperatura (u_T) y la presión (u_{Pr}). De esto modo, la contribución del volumen de gas muestreado a la incertidumbre vendrá dado por la expresión:

$$u_{V_g} = \sqrt{u_e^2 + u_{Pr}^2 + u_T^2} \quad \text{Ecuación 25}$$

a) Equipo.

Para medir el volumen de gas muestreado se utiliza un contador volumétrico que según las especificaciones del fabricante posee una exactitud del 0,5 %. Si consideramos una distribución rectangular, la incertidumbre típica (u_e) se puede calcular como:

$$u_t = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,0029 \text{ L}$$

b) Temperatura.

El cálculo de la contribución a la incertidumbre de la temperatura (u_T) en la medida de gases se puede llevar a cabo de la misma forma que se ha calculado la contribución a la incertidumbre de la temperatura en la medida de líquidos. En este caso, se ha considerado que la variación de la temperatura es de 15 °C y que el coeficiente de expansión volumétrico para el gas se puede asimilar al del aire a 20 °C que tiene un valor de $34,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$. De este modo, se ha calculado que la incertidumbre típica es igual a:

$$u_T = 2,95 \text{ L}$$

c) Presión.

La variación de la presión durante y entre muestreos se considera mínima por lo que esta contribución (u_P) se considera despreciable.

Por tanto la incertidumbre estándar debida al volumen de gas muestreado será:

$$u_{V_g} = 2,95 \text{ L}$$

4.1.1.7.3.4. Contribución de la recuperación en los condensados acuosos.

La contribución del proceso de extracción se evaluó como una incertidumbre de tipo A realizando 5 ensayos de recuperación. Para ello se analizó una muestra para conocer el fondo, y posteriormente se fortificó con un patrón y se procedió a su extracción y análisis cromatográfico. De esta forma se obtiene una incertidumbre u_{Rexp} que incluye la contribución de la recuperación (u_{R}) y la contribución de la determinación cromatográfica. Por tanto, para determinar la contribución de la recuperación (u_{R}) a la incertidumbre habrá que restar a la incertidumbre determinada experimentalmente (u_{Rexp}) la contribución de la determinación cromatográfica (u_{CGC}). En la tabla 49 se muestran los resultados obtenidos.

4.1.1.7.3.5. Contribución de la recuperación y concentración en los filtros.

La contribución del proceso de extracción y concentración a la incertidumbre (u_{RC}) se evaluó de forma conjunta como una incertidumbre de tipo A realizando 4 ensayos de recuperación. Para ello se marcó un filtro con los analitos de interés y se procedió a su extracción en Soxhlet durante 8 horas, concentración en rotavapor hasta un volumen final de 10 mL y análisis cromatográfico. Al igual que en el caso anterior, este procedimiento proporciona una incertidumbre (u_{RCexp}) que incluye la contribución de la determinación cromatográfica por lo que habrá que restar ésta a la determinada experimentalmente. En la tabla 50 se muestran los resultados obtenidos. Como es de esperar, los compuestos más volátiles se pierden en el proceso de extracción y concentración por lo que estos analitos no se cuantifican en este tipo de muestras.

Compuesto	R (%)	S (%)	u_{Rexp} (%)	u_R/R
Naftaleno	91	11	9,35	0,093
Acenaftileno	105	19	16,15	0,15
Acenafteno	89	9	7,65	0,079
Fluoreno	62	2	1,70	0,027
Fenantreno	91	20	17,00	0,18
Antraceno	90	13	11,05	0,12
Fluoranteno	80	5	4,25	0,035
Pireno	81	4	3,40	0,030
Benzo[a]antraceno	97	13	11,05	0,061
Criseno	90	11	9,35	0,065
Benzo[b]fluoranteno	93	11	9,35	0,10
Benzo[k]fluoranteno	80	10	8,50	0,043
Benzo[a]pireno	72	5	4,25	0,051
Indeno[1,2,3-cd]pireno	85	6	3,40	0,040
Dibenzo[a,h]antraceno	89	5	2,83	0,032
Benzo[ghi]perileno	38	8	3,20	0,078
Benceno	87	17	7	0,074
Tolueno	92	8	3	0,0025
m+p-xileno	96	10	9	0,037
o-xileno	90	12	10	0,052
Piridina	90	9	7	0,040
Anilina	107	17	14	0,063
Benzonitrilo	94	22	9	0,093
Fenol	119	19	16	0,057

Tabla 49. Incertidumbre: extracción de condensados acuosos.

Compuesto	R (%)	S (%)	u_{RCexp} (%)	u_{RC}/RC
Naftaleno	98	10	13	0,13
Acenaftileno	102	8	11	0,10
Acenafteno	101	13	18	0,17
Fluoreno	99	12	16	0,16
Fenantreno	100	4	6	0,02
Antraceno	99	4	6	0,05
Fluoranteno	100	10	13	0,13
Pireno	90	9	12	0,13
Benzo[a]antraceno	67	2	9	0,08
Criseno	67	10	13	0,18
Benzo[b]fluoranteno	91	9	12	0,06
Benzo[k]fluoranteno	82	6	9	0,04
Benzo[a]pireno	80	6	8	0,09
Indeno[1,2,3-cd]pireno	79	8	10	0,12
Dibenzo[a,h]antraceno	76	10	14	0,16
Benzo[ghi]perileno	94	6	8	0,08
Anilina	96	7	12	0,10
Benzonitrilo	102	10	17	0,16
Fenol	104	1	2	0,019

Tabla 50. Incertidumbre: extracción y concentración de filtros de vidrio.

4.1.1.7.4. Cálculo de la incertidumbre combinada.

Una vez calculada cada una de las contribuciones a la incertidumbre total, hay que combinarlas según la ley de propagación de incertidumbres para determinar la incertidumbre total o incertidumbre combinada. Esta incertidumbre se calcula, en función del tipo de muestra, aplicando las siguientes expresiones:

- Filtros de fibra de vidrio.

$$\frac{u_{Ca_F}}{Ca_F} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_{GC}}}{C_{GC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vm}}{Vm}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vg}}{Vg}\right)^2 + \left(\frac{u_{RC}}{RC}\right)^2} \quad \text{Ecuación 26}$$

- Condensados acuosos.

$$\frac{u_{Ca_C}}{Ca_C} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_{GC}}}{C_{GC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vm}}{Vm}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vg}}{Vg}\right)^2 + \left(\frac{u_R}{R}\right)^2} \quad \text{Ecuación 27}$$

- Disoluciones en isopropanol.

$$\frac{u_{Ca_B}}{Ca_B} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_{GC}}}{C_{GC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vm}}{Vm}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vg}}{Vg}\right)^2} \quad \text{Ecuación 28}$$

En las tablas 51 al 53 se reflejan los valores de las incertidumbres típicas relativas que contribuyen a la incertidumbre combinada para cada uno de los tipos de muestra.

Filtros de fibra de vidrio				
Compuesto	$\frac{u_{GC}}{GC}$	$\frac{u_{Vm}}{Vm}$	$\frac{u_{Vg}}{Vg}$	$\frac{u_{RC}}{RC}$
Naftaleno	0,043	0,0032	0,030	0,13
Acenaftileno	0,036	0,0032	0,030	0,10
Acenafteno	0,035	0,0032	0,030	0,17
Fluoreno	0,034	0,0032	0,030	0,16
Fenantreno	0,055	0,0032	0,030	0,02
Antraceno	0,034	0,0032	0,030	0,05
Fluoranteno	0,040	0,0032	0,030	0,13
Pireno	0,030	0,0032	0,030	0,13
Benzo[a]antraceno	0,096	0,0032	0,030	0,08
Criseno	0,081	0,0032	0,030	0,18
Benzo[b]fluoranteno	0,12	0,0032	0,030	0,06
Benzo[k]fluoranteno	0,097	0,0032	0,030	0,04
Benzo[a]pireno	0,030	0,0032	0,030	0,09
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,059	0,0032	0,030	0,12
Dibenzo[a,h]antraceno	0,079	0,0032	0,030	0,16
Benzo[ghi]perileno	0,031	0,0032	0,030	0,08
Anilina	0,066	0,0032	0,030	0,10
Benzonitrilo	0,014	0,0034	0,030	0,16
Fenol	0,029	0,0034	0,030	0,019

Tabla 51. Contribuciones a la incertidumbre de filtros de fibra de vidrio.

Condensados acuosos				
Compuesto	$\frac{u_{GC}}{GC}$	$\frac{u_{Vm}}{Vm}$	$\frac{u_{Vg}}{Vg}$	$\frac{u_R}{R}$
Naftaleno	0,043	0,0082	0,030	0,093
Acenaftileno	0,036	0,0082	0,030	0,15
Acenafteno	0,035	0,0082	0,030	0,079
Fluoreno	0,034	0,0082	0,030	0,027
Fenantreno	0,055	0,0082	0,030	0,18
Antraceno	0,034	0,0082	0,030	0,12
Fluoranteno	0,040	0,0082	0,030	0,035
Pireno	0,030	0,0082	0,030	0,030
Benzo[a]antraceno	0,096	0,0082	0,030	0,061
Criseno	0,081	0,0082	0,030	0,065
Benzo[b]fluoranteno	0,12	0,0082	0,030	0,10
Benzo[k]fluoranteno	0,097	0,0082	0,030	0,043
Benzo[a]pireno	0,030	0,0082	0,030	0,051
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,059	0,0082	0,030	0,040
Dibenzo[a,h]antraceno	0,079	0,0082	0,030	0,032
Benzo[ghi]perileno	0,031	0,0082	0,030	0,078
Benceno	0,026	0,0082	0,030	0,074
Tolueno	0,024	0,0082	0,030	0,025
m+p-xileno	0,020	0,0082	0,030	0,037
o-xileno	0,014	0,0082	0,030	0,052
Piridina	0,050	0,0082	0,030	0,040
Anilina	0,066	0,0082	0,030	0,063
Benzonitrilo	0,014	0,0082	0,030	0,093
Fenol	0,029	0,0082	0,030	0,057

Tabla 52. Contribuciones a la incertidumbre de condensados acuosos.

Disoluciones en isopropanol			
Compuesto	$\frac{u_{GC}}{GC}$	$\frac{u_{Vm}}{Vm}$	$\frac{u_{Vg}}{Vg}$
Naftaleno	0,043	0,0063	0,030
Acenaftileno	0,036	0,0063	0,030
Acenafteno	0,035	0,0063	0,030
Fluoreno	0,034	0,0063	0,030
Fenantreno	0,055	0,0063	0,030
Antraceno	0,034	0,0063	0,030
Fluoranteno	0,040	0,0063	0,030
Pireno	0,030	0,0063	0,030
Benzo[a]antraceno	0,096	0,0063	0,030
Criseno	0,081	0,0063	0,030
Benzo[b]fluoranteno	0,12	0,0063	0,030
Benzo[k]fluoranteno	0,097	0,0063	0,030
Benzo[a]pireno	0,030	0,0063	0,030
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,059	0,0063	0,030
Dibenzo[a,h]antraceno	0,079	0,0063	0,030
Benzo[ghi]perileno	0,031	0,0063	0,030
Benceno	0,026	0,0063	0,030
Tolueno	0,024	0,0063	0,030
m+p-xileno	0,020	0,0063	0,030
o-xileno	0,014	0,0063	0,030
Piridina	0,050	0,0063	0,030
Anilina	0,066	0,0063	0,030
Benzonitrilo	0,014	0,0063	0,030
Fenol	0,029	0,0063	0,030

Tabla 53. Contribuciones a la incertidumbre de disoluciones en isopropanol.

En las graficas 24 – 26 se puede apreciar que las contribuciones más importantes a la incertidumbre son las debidas a la determinación cromatográfica, a la recuperación y a la determinación del volumen del gas muestreado.

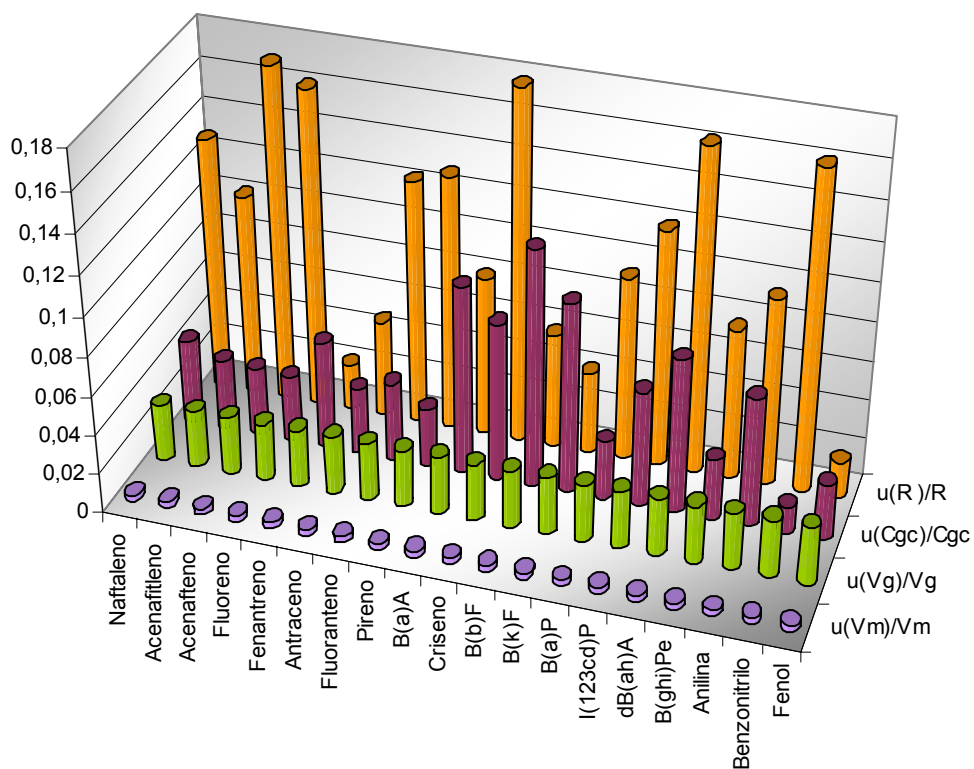


Figura 24. Contribuciones a la incertidumbre para los filtros.

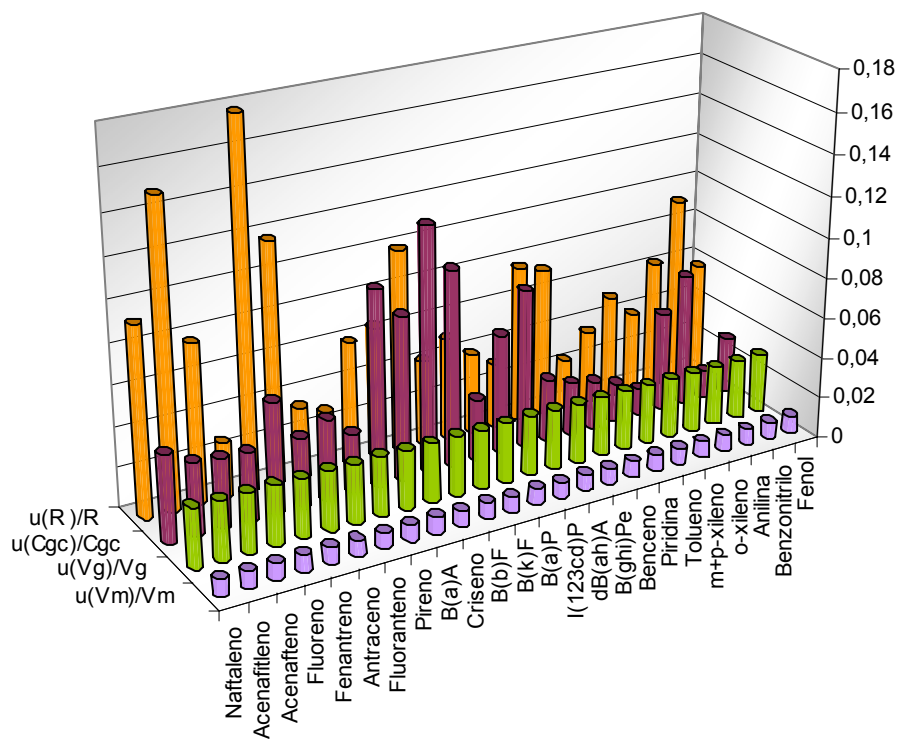


Figura 25. Contribuciones a la incertidumbre para las disoluciones acuosas.

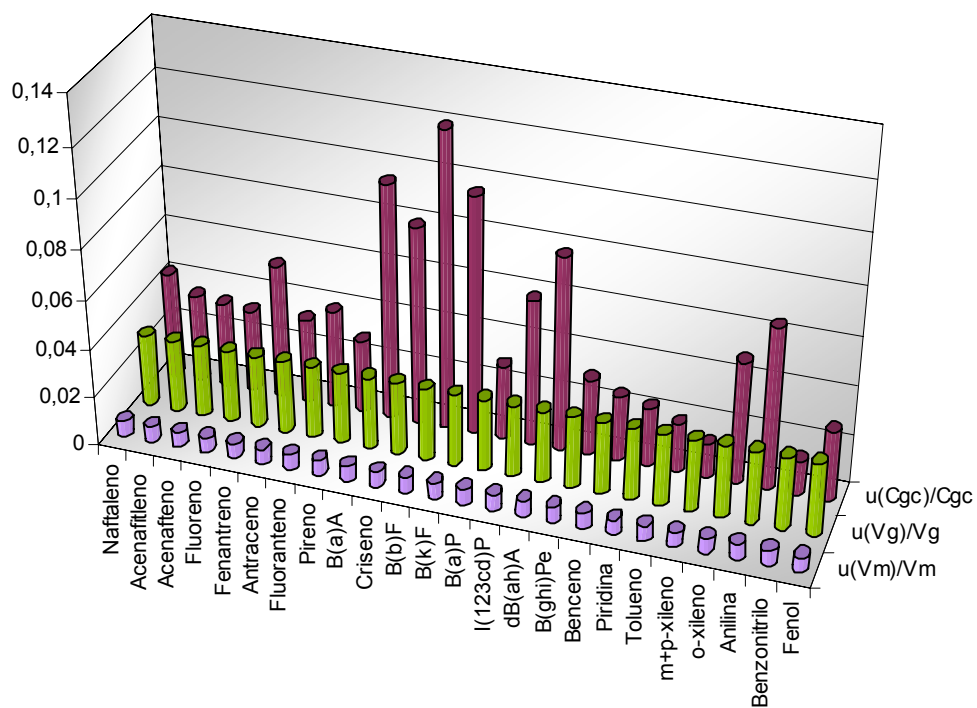


Figura 26. Contribuciones a la incertidumbre para las disoluciones en isopropanol.

En la tabla 54 se muestra el valor de la incertidumbre combinada en tanto por ciento para cada uno de los tipos de muestra.

Incertidumbre combinada (%)			
Compuesto	Filtros fibra de vidrio	Condensados acuosos	Disoluciones isopropanol
Naftaleno	14	11	5
Acenaftileno	11	16	5
Acenafteno	18	9	5
Fluoreno	17	5	5
Fenantreno	7	19	6
Antraceno	7	13	5
Fluoranteno	13	6	5
Pireno	14	5	4
Benzo[a]antraceno	13	12	10
Criseno	20	11	9
Benzo[b]fluoranteno	14	16	12
Benzo[k]fluoranteno	11	11	10
Benzo[a]pireno	10	7	4
Indeno[1,2,3-cd]pireno	14	8	7
Dibenzo[a,h]antraceno	18	9	8
Benzo[ghi]perileno	9	9	4
Benceno	-	8	4
Tolueno	-	5	4
m+p-xileno	-	5	4
o-xileno	-	6	3
Piridina	-	7	6
Anilina	12	10	7
Benzonitrilo	17	10	3
Fenol	5	14	4

Tabla 54. Incertidumbre combinada para cada tipo de muestra.

Como cabe esperar, las menores incertidumbres combinadas se dan para las disoluciones en isopropanol que presentan valores comprendidos entre el 3 y el 12 % ya que son las muestras cuyo análisis implica menos manipulación. Por otro lado, el estudio de las muestras de filtros de fibra de vidrio suponen etapas de extracción y concentración por lo que presentan los mayores valores de incertidumbre combinada mostrando valores comprendidos entre el 5 y el 20 %. Sin embargo, cabe destacar que esta contribución puede estar sobreestimada debido a que el factor de corrección utilizado es relativamente alto (2,3) dado que el número de repeticiones no es muy elevado (3).

Teniendo en cuenta que la concentración de alquitranes en el gas es la suma de las concentraciones en los tres tipos de muestras, la incertidumbre total habrá que calcularla aplicando la ley de propagación de incertidumbres según la ecuación 29.

$$\frac{u_{Ca}}{Ca} = \sqrt{\left(\frac{u_{Ca_B}}{Ca_B}\right)^2 + \left(\frac{u_{Ca_C}}{Ca_C}\right)^2 + \left(\frac{u_{Ca_F}}{Ca_F}\right)^2} \quad \text{Ecuación 29}$$

En la tabla 55, se muestra el valor en tanto por ciento de la incertidumbre total combinada y expandida utilizando un factor de cobertura igual a 2.

Aunque las incertidumbres para cada uno de los tipos de muestras presentan valores relativamente bajos, las incertidumbres globales para cada uno de los analitos son muy elevadas, presentando valores de incertidumbre expandida entre el 12 % para el tolueno y el 49 % para el benzo[b]fluoranteno. Este hecho es debido a la suma de distintas clases de muestras. Por tanto, para minimizar la incertidumbre en la determinación de los alquitranes habría que buscar sistemas de muestreo que no impliquen la segregación de la muestra en diferentes matrices.

Compuesto	Incertidumbre total combinada (%)	Incertidumbre total expandida (%)
Naftaleno	18	37
Acenaftileno	20	40
Acenafteno	20	41
Fluoreno	18	36
Fenantreno	21	42
Antraceno	15	30
Fluoranteno	16	31
Pireno	15	30
Benzo[a]antraceno	20	40
Criseno	24	48
Benzo[b]fluoranteno	25	49
Benzo[k]fluoranteno	19	37
Benzo[a]pireno	13	26
Indeno[1,2,3-cd]pireno	17	34
Dibenzo[a,h]antraceno	22	45
Benzo[ghi]perileno	13	27
Benceno	9	19
Tolueno	6	12
m+p-xileno	6	13
o-xileno	7	14
Piridina	9	18
Anilina	17	34
Benzonitrilo	20	39
Fenol	9	19

Tabla 55. Incertidumbre total combinada y expandida.

4.1.7.2. Cálculo de la incertidumbre de las muestras tomadas con cartuchos de adsorción en fase sólida.

Como en el caso anterior se va a utilizar la metodología ISO o *bottom-up* para el cálculo de la incertidumbre.

4.1.7.2.1. Especificación del mesurando.

Para determinar la concentración de alquitranes en la corriente gaseosa generada por un gasificador se utilizó el método analítico descrito anteriormente en el apartado 3.5.2. y que se muestra de forma esquemática en la figura 27.

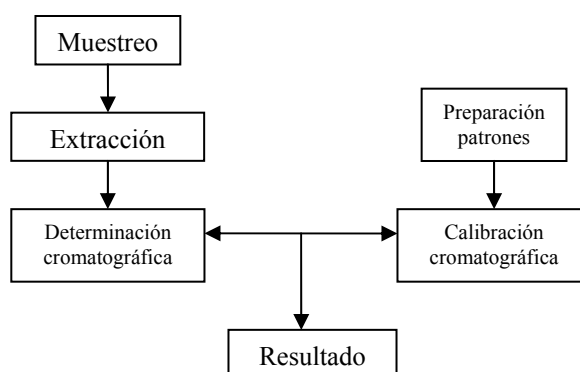


Figura 27. Esquema del método analítico.

- Muestreo: con ayuda de una jeringa se hacen pasar 100 mL de gas a través de un cartucho de adsorción en fase sólida.
- Extracción: se procede a la extracción cuantitativa con disolventes orgánicos de los analitos retenidos en el adsorbente.
- Determinación cromatográfica: inyección de un microlitro de muestra en GC-MS para obtener el área del pico cromatográfico.
- Preparación de los patrones para la curva de calibrado.

- Calibración de GC-MS: inyección de un microlitro de los patrones preparados y determinación del área del pico cromatográfico obtenido.

La concentración de alquitrán en la corriente gaseosa viene dada por la expresión 30.

$$C_a = \frac{C_{GC} \cdot V_m}{R \cdot V_g} \cdot 10^3$$

Ca: concentración (mg/Nm³) de alquitrán en la corriente gaseosa

C_{GC}: concentración (μg/mL) de la muestra analizada por GC

V_m: volumen (mL) de muestra

R: recuperación

V_g: volumen (mL) gas muestreado

Ecuación 30

4.1.7.2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre.

Se han identificado cada una de las fuentes de incertidumbre que afectan a los parámetros de la ecuación 30 teniendo en cuenta el método analítico descrito en el apartado anterior y comprobando que no hay otras posibles fuentes de incertidumbre que afectan al método que no están reflejadas en la ecuación 30. Para identificar las fuentes de incertidumbre y evitar repeticiones se ha utilizado el diagrama de causa y efecto que se muestra en la figura 28.

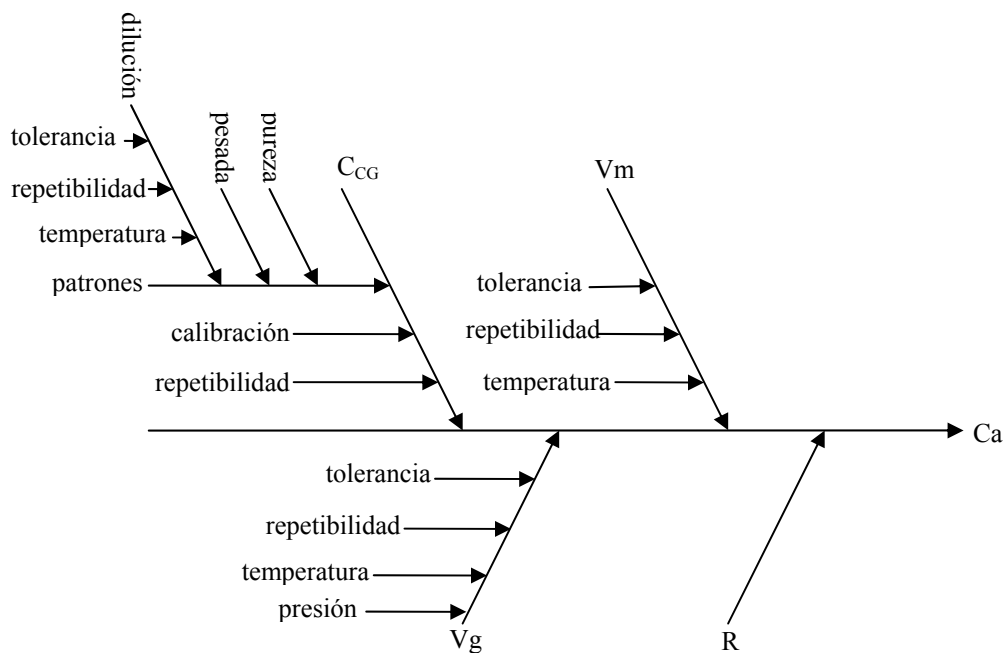


Figura 28. Diagrama de Causa-Efecto.

4.1.7.2.3. Cuantificación de la incertidumbre de cada componente.

Pese a que el cálculo de la incertidumbre depende de la metodología de muestreo y análisis utilizada, muchas de las contribuciones se obtendrán de forma análoga a las mostradas anteriormente. Por ello, sólo se van a detallar los procedimientos para aquellas contribuciones que no se han calculado en el apartado anterior (4.1.7.1).

4.1.7.2.3.1. Contribución de la concentración determinada cromatográficamente.

Esta contribución está relacionada con el equipo y el método cromatográfico empleado. Para los análisis de las muestras tomadas con cartuchos se utilizó el cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5971A equipado con una columna cromatográfica ZB-640.

Esta contribución se determina de manera análoga a la descrita en el apartado 4.1.1.7.3.1. y que se resume de forma esquemática en la figura 29.

a) Preparación patrones.

Para determinar la incertidumbre asociada a la preparación de los patrones hay que tener en cuenta que todos los patrones se prepararon partiendo de compuestos puros.

En la tabla 56 se muestra la pureza suministrada por el fabricante para cada compuesto, la incertidumbre asociada a la misma (u_{Pu}), la incertidumbre asociada a la dilución (u_D), la incertidumbre debida a la pesada (u_M) y la incertidumbre típica asociada a la preparación de patrones (u_P).

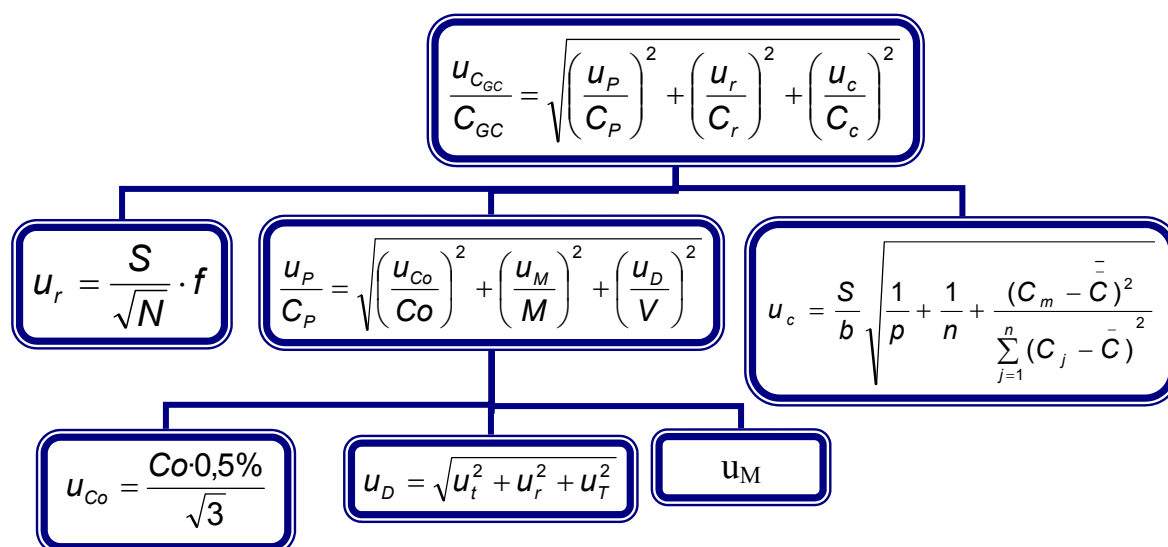


Figura 29. Esquema del cálculo de la incertidumbre asociada a la determinación cromatográfica.

Compuesto	Pureza (%)	u_{Pu}	u_D	u_M	u_P
Benceno	99,7 ± 0,1	0,00058	0,14	-	0,0030
Piridina	99 ± 1	0,0058	0,14	-	0,0065
Tolueno	99,5 ± 0,1	0,00058	0,14	-	0,0030
m+p-xileno	99,5 ± 0,1	0,00082	0,14	-	0,0030
o-xileno	99,5 ± 0,1	0,00058	0,14	-	0,0030
Anilina	99,5 ± 0,1	0,00058	0,14	-	0,0030
Benzonitrilo	99 ± 1	0,0058	0,14	-	0,0065
Fenol	99,5 ± 0,1	0,00058	0,14	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,0030
Naftaleno	99,7 ± 0,1	0,00058	0,14	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,0030
Dibenzotiofeno	99,1 ± 0,1	0,00058	0,14	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,0030
Fenantreno	99,5 ± 0,1	0,00058	0,14	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,0030

Tabla 56. Incertidumbre típica de los patrones.

b) Repetibilidad del equipo cromatográfico.

En la tabla 57 se muestra la desviación típica y la incertidumbre típica obtenida para cada compuesto realizando 5 réplicas de inyección de una disolución patrón.

Compuesto	S	u_r ($\mu\text{g/mL}$)
Benceno	5,28	3,30
Piridina	1,93	1,21
Tolueno	4,66	2,91
m+p-xileno	0,33	0,21
o-xileno	0,22	0,14
Anilina	1,35	0,84
Benzonitrilo	1,46	0,91
Fenol	0,39	0,25
Naftaleno	0,065	0,040
Dibenzotiofeno	0,84	0,53
Fenantreno	1,60	1,00

Tabla 57. Incertidumbre: repetibilidad equipo cromatográfico.

c) Curva de calibrado.

Para obtener la curva se preparan cinco estándares de calibración según se describe en el apartado 3.4.1.3, y se realiza el ajuste por mínimos cuadrados.

Cada punto del calibrado fue medido 3 veces, el análisis estadístico se realizó con el programa Statgraphics obteniéndose los datos reflejados en la tabla 58.

La incertidumbre relativa asociada a la determinación cromatográfica se refleja en la tabla 62.

Compuesto	b	S	C _o	\bar{C}	S _{xx}	u _c (µg/mL)
Benceno	2,02	0,38	131	195	442940	0,10
Piridina	1,51	0,077	24	38	16679	0,027
Tolueno	1,91	0,35	129	196	443996	0,097
m+p-xileno	4,86	0,063	13	19	4359	0,0068
o-xileno	2,40	0,0029	13	19	4359	0,00063
Anilina	2,56	0,043	13	40	18178	0,0094
Benzonitrilo	0,94	0,044	74	39	17438	0,027
Fenol	3,19	0,083	9	19	4359	0,014
Naftaleno	3,28	0,18	3	4	174	0,0028
Dibenzotiofeno	3,97	0,12	13	19	4359	0,016
Fenantreno	2,45	0,17	25	39	17438	0,036

Tabla 58. Contribución del calibrado a la incertidumbre.

4.1.7.2.3.2. Contribución del volumen de la muestra.

a) Tolerancia:

Para medir el volumen final de la muestra se ha utilizado una jeringa de 2,5 mL, con una división mínima de 0,025 mL. Considerando una distribución triangular, la incertidumbre (u_t) se puede calcular como:

$$u_t = \frac{0,025}{\sqrt{6}} = 0,010 \text{ mL}$$

b) Repetibilidad:

La incertidumbre asociada a la repetibilidad (u_r) se ha calculado de forma experimental pesando el volumen dispensado por la jeringa de 2,5 mL. La incertidumbre se ha calculado como tipo A realizando 7 pesadas, calculando la

desviación típica de los resultados y la incertidumbre típica según la ecuación 3. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 59.

Desviación típica	u_r (mL)
0,0094	0,0046

Tabla 59. Incertidumbre: repetibilidad volumen de muestra.

c) Temperatura:

Aplicando las mismas consideraciones que en el apartado 4.1.1.7.3.1. se obtiene que la incertidumbre asociada a la temperatura (u_T) es igual a:

$$u_T = 0,0072 \text{ mL.}$$

Por tanto la incertidumbre estándar asociada al volumen final de muestra será:

$$u_{V_e} = \sqrt{u_t^2 + u_r^2 + u_T^2} = \sqrt{0,010^2 + 0,0046^2 + 0,0072^2} = 0,013 \text{ mL}$$

4.1.7.2.3.4. Contribución del volumen de gas muestreado.

En la incertidumbre asociada al volumen de gas muestreado (u_{V_g}) hay que considerar la tolerancia del equipo utilizado (u_t) para el muestreo que en este caso será una jeringa de 100 mL, la temperatura (u_t), la presión (u_{P_r}) y la repetibilidad (u_r). De esto modo, la contribución del volumen de gas muestreado a la incertidumbre vendrá dado por la expresión:

$$u_{V_g} = \sqrt{u_t^2 + u_r^2 + u_{P_r}^2 + u_T^2} \quad \text{Ecuación 31}$$

a) Tolerancia.

Para medir el volumen de gas muestreado se utiliza una jeringa de 100 mL, con una división mínima de 2 mL. Considerando una distribución triangular, la incertidumbre (u_t) se puede calcular como:

$$u_t = \frac{2}{\sqrt{6}} = 0,82 \text{ mL}$$

b) Repetibilidad.

La incertidumbre debida a la repetibilidad (u_r) de la jeringa utilizada para el muestreo se determinó como incertidumbre de tipo A. Para ello se realizaron 5 pesadas, calculando la desviación típica de los resultados y la incertidumbre típica según la ecuación 3. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 60.

Desviación típica (mL)	u_r (mL)
0,44	0,28

Tabla 60. Repetibilidad

c) Temperatura.

Para el cálculo de la contribución a la incertidumbre de la temperatura (u_T) se ha considerado que la variación de la temperatura es de 5 °C y que el coeficiente de expansión volumétrico para el gas se puede asimilar al del aire a 20 °C que tiene un valor de $34,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$. De este modo, se ha calculado que la incertidumbre típica aplicando la ecuación 20 es igual a:

$$u_T = 0,98 \text{ mL.}$$

d) Presión.

La variación de la presión durante y entre muestreos se considera mínima por lo que esta contribución (u_{Pr}) se considera despreciable.

Por tanto la incertidumbre estándar debida al volumen de gas muestreado será:

$$u_{V_g} = \sqrt{u_t^2 + u_r^2 + u_T^2} = \sqrt{0,816^2 + 0,28^2 + 0,984^2} = 1,31 \text{ mL}$$

4.1.7.2.3.3. Contribución de la recuperación.

La contribución de la recuperación a la incertidumbre (u_R) se calculó como una incertidumbre de tipo A realizando 3 ensayos de recuperación según se describe en el apartado 3.5.2.1.2. De esta manera se obtiene una incertidumbre u_{Rexp} que incluye la contribución de la recuperación y la contribución de la determinación cromatográfica. Por tanto, para determinar la contribución de la recuperación, habrá que restar a la incertidumbre determinada experimentalmente la contribución de la determinación cromatográfica. En la tabla 61 se muestran los resultados obtenidos.

Compuesto	S (%)	u_{Rexp} (%)	u_R/R
Benceno	7	6	0,07
Piridina	9	7	0,06
Tolueno	9	7	0,08
m+p-xileno	8	6	0,07
o-xileno	8	7	0,08
Anilina	12	10	0,09
Benzonitrilo	10	8	0,09
Fenol	13	10	0,11
Naftaleno	6	5	0,05
Dibenzotiofeno	2	2	0,02
Fenantreno	4	3	0,04

Tabla 61. Incertidumbre de la recuperación.

4.1.7.2.4. Cálculo de la incertidumbre combinada.

Una vez calculada cada una de las contribuciones a la incertidumbre total, hay que combinarlas según la ley de propagación de incertidumbres para determinar la incertidumbre total o incertidumbre combinada. Esta vendrá dada por la expresión:

$$\frac{u_{Ca}}{Ca} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_{GC}}}{C_{GC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Ve}}{Ve}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vg}}{Vg}\right)^2 + \left(\frac{u_R}{R}\right)^2} \quad \text{Ecuación 32}$$

En la tabla 62 se muestran cada uno de los componentes de la incertidumbre según el compuesto determinado así como la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida utilizando un valor de cobertura igual a 2.

Como se puede ver en la figura 30, la contribución más importante a la incertidumbre es la recuperación. También es importante la contribución de la determinación cromatográfica para los compuestos polares piridina y anilina. La

incertidumbre total expandida que se recoge en la tabla 62 muestra valores entre 9 % para el dibenzotiofeno y 22 % para anilina y fenol.

Compuesto	u_{GC}/GC	u_{Ve}/Ve	u_{Vg}/Vg	u_R/R	$U_{Ca} (%)$	$U_{Ca} (%)$
Benceno	0,025	0,0067	1,31	0,07	7	14
Piridina	0,050	0,0067	1,31	0,06	8	16
Tolueno	0,023	0,0067	1,31	0,08	9	17
m+p-xileno	0,017	0,0067	1,31	0,07	8	15
o-xileno	0,011	0,0067	1,31	0,08	8	16
Anilina	0,066	0,0067	1,31	0,09	11	22
Benzonitrilo	0,014	0,0067	1,31	0,09	10	19
Fenol	0,029	0,0067	1,31	0,11	11	22
Naftaleno	0,017	0,0067	1,31	0,05	5	11
Dibenzotiofeno	0,041	0,0067	1,31	0,02	5	9
Fenantreno	0,040	0,0067	1,31	0,04	6	11

Tabla 62. Incertidumbre combinada y expandida.

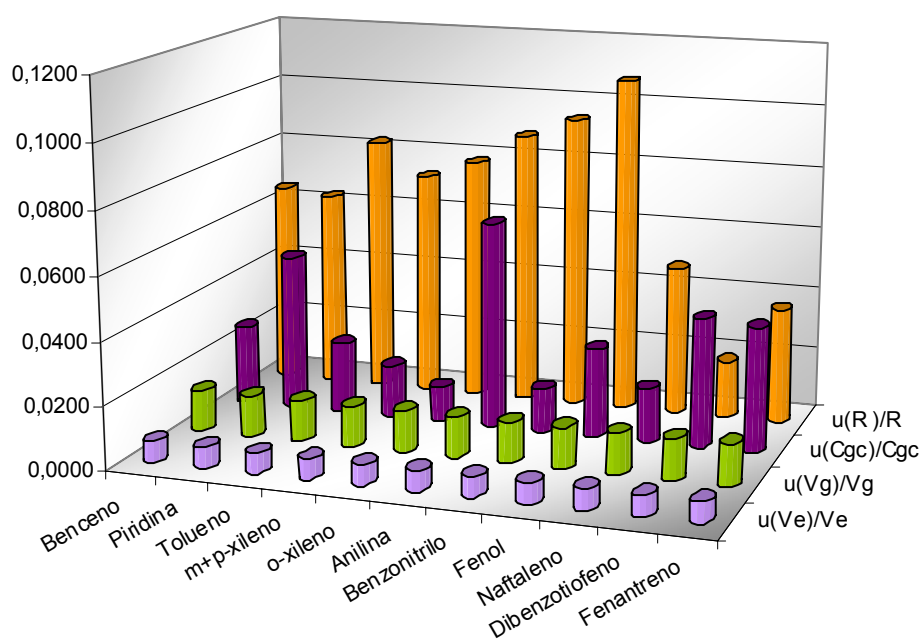


Figura 30. Componentes de la incertidumbre.

4.2. SELECCIÓN DE LOS ALQUITRANES MÁS REPRESENTATIVOS.

El alquitrán está formado por cientos de compuestos distintos, esto implica que su cuantificación individual sea muy compleja debido a la necesidad de disponer de patrones puros de cada compuesto y a que las concentraciones de unos y otros pueden estar en un intervalo muy diferente. Por ello se decidió seleccionar varios compuestos para su cuantificación. Esta selección se realizó teniendo en cuenta la abundancia de los compuestos en las muestras, su importancia como indicadores del proceso de gasificación y su importancia medioambiental.

En las figuras 31 – 34 se reflejan los cromatogramas obtenidos para distintas muestras reales tomadas con borboteadores en las que se han destacado los compuestos objeto de análisis.

- Muestras orgánicas

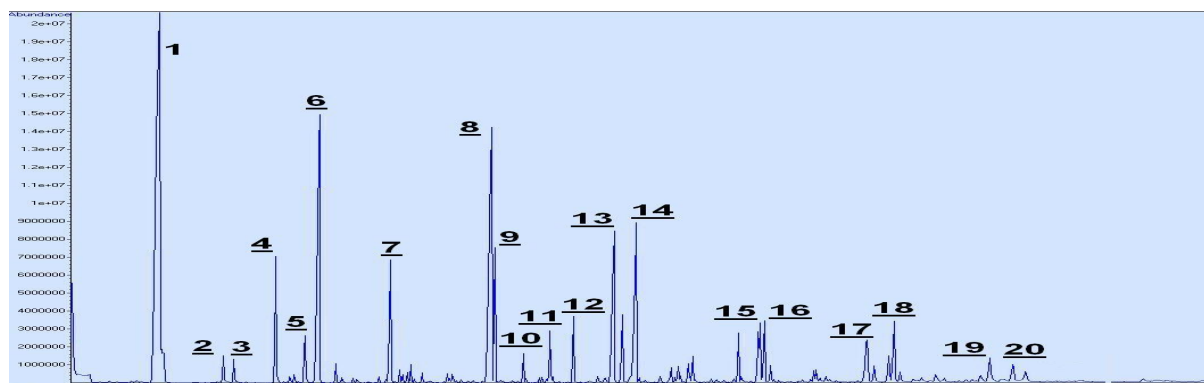


Figura 31. Cromatograma muestras orgánicas Agilent.

1: naftaleno, 2: 2-metilnaftaleno, 3: 1-metilnaftaleno, 4: bifenilo, 5: 2-etenilnaftaleno, 6: bifenileno, 7: fluoreno, 8: fenantreno, 9: antraceno, 10: 1-fenilnaftaleno, 11: benzo(def)fluoreno, 12: 2-fenilnaftaleno, 13: fluoranteno, 14: pireno, 15: benzo(a)antraceno, 16: criseno, 17: benzo(b)fluoranteno, 18: benzo(a)pireno, 19: indeno(123,cd)pireno, 20: benzo(ghi)perileno.

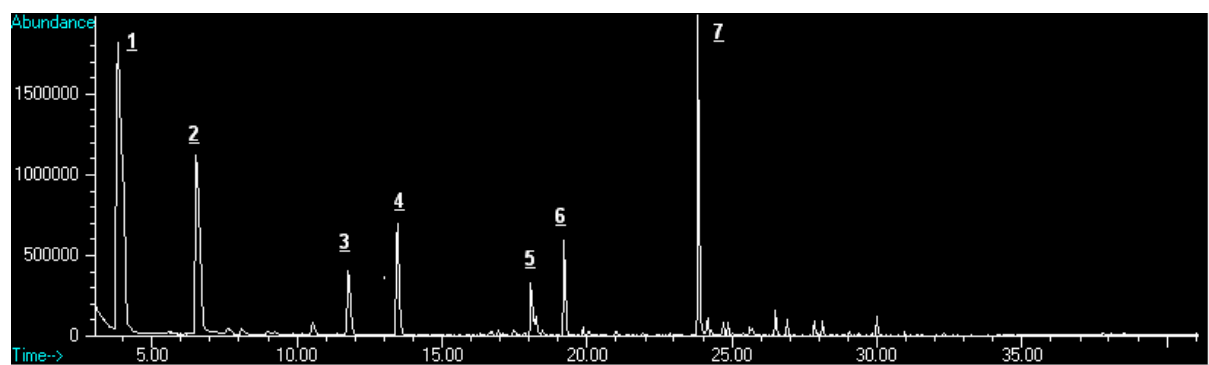


Figura 32. Cromatograma muestras orgánicas Hewlett-Packard.

1: benceno, 2: tolueno, 3: etenilbenceno, 4:PI, 5: benzonitrilo, 6: propenilbenceno, 7: naftaleno.

- Muestras acuosas

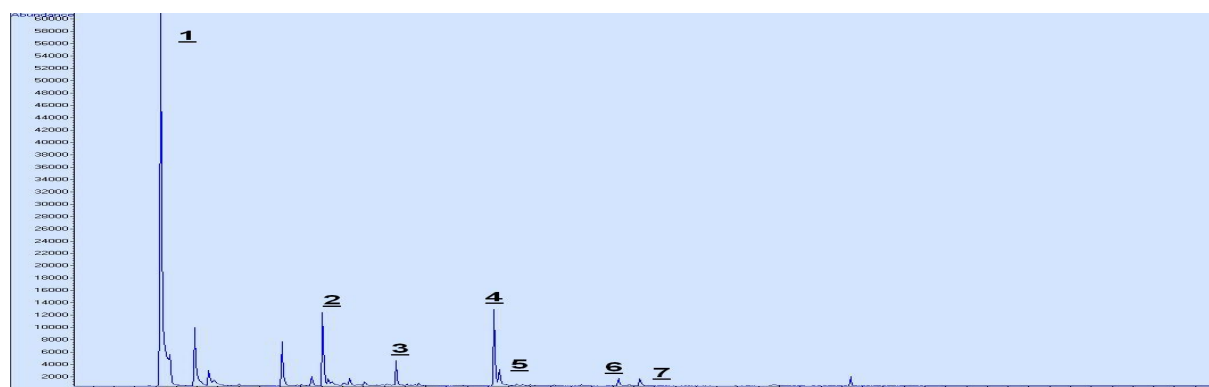


Figura 33. Cromatograma muestras acuosas Agilent.

1: naftaleno, 2: acenaftileno, 3: fluoreno, 4: fenantreno, 5: antraceno, 6: fluoranteno, 7: pireno.

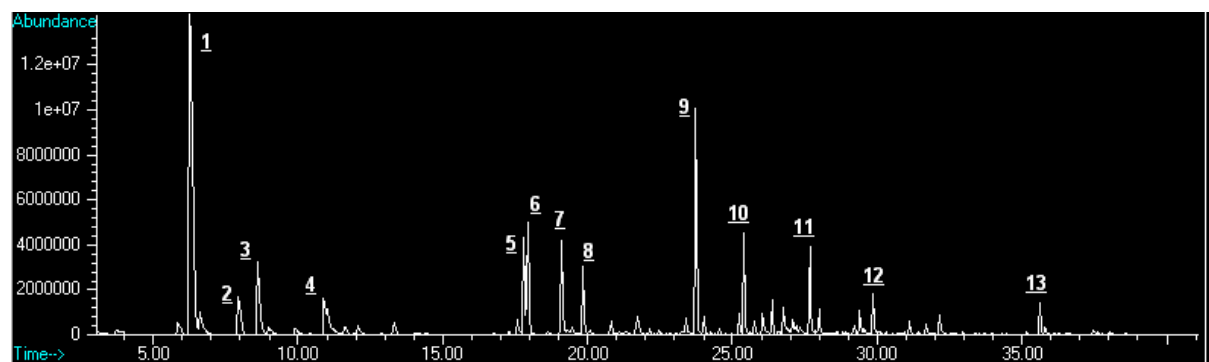


Figura 34. Cromatograma muestras acuosas Hewlett Packard.

1: piridina, 2: 1H-pirrol, 3: 2-metilpiridina, 4: 3-metilpiridina, 5: anilina, 6: benzonitrilo, 7: 3-piridinacarbonitrilo, 8: fenol, 9: naftaleno, 10: isoquinolina, 11: 1H-indol, 12: acenaftileno, 13: fenantreno.

4.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL MUESTREO CON BORBOTEADORES.**4.3.1. Recuperación de filtros de fibra de vidrio.**

Para optimizar la extracción de los alquitranes retenidos en los filtros de fibra de vidrio se realizaron estudios de recuperación en Soxhlet durante 8 y 24 horas. Las recuperaciones en tanto por ciento junto con las desviaciones estándar obtenidas se muestran en la tabla 63.

Compuesto	8 horas (%)	24 horas (%)
Naftaleno	98 ± 10	75 ± 22
Acenaftileno	102 ± 8	89 ± 15
Acenafteno	101 ± 13	94 ± 6
Fluoreno	99 ± 12	92 ± 11
Fenantreno	100 ± 4	99 ± 14
Antraceno	99 ± 5	91 ± 2
Fluoranteno	100 ± 10	120 ± 10
Pireno	98 ± 16	112 ± 2
Benzo[a]antraceno	67 ± 3	78 ± 17
Criseno	67 ± 15	79 ± 19
Benzo[b]fluoranteno	91 ± 8	122 ± 39
Benzo[k]fluoranteno	82 ± 8	109 ± 18
Benzo[a]pireno	80 ± 7	100 ± 19
Indeno[1,2,3-cd]pireno	79 ± 70	102 ± 19
Dibenzo[a,h]antraceno	76 ± 14	98 ± 12
Benzo[ghi]perileno	94 ± 6	99 ± 22

Tabla 63. Recuperación de filtros en función del tiempo de extracción.

Para comprobar si existen diferencias significativas en la recuperación de los compuestos estudiados en función del tiempo de extracción se procedió a realizar una comparación de medianas mediante el contraste W de Mann-Whitney.

El contraste W mostró que no existen diferencias significativas en la extracción de los analitos. Esto se puede ver gráficamente en la figura 35.

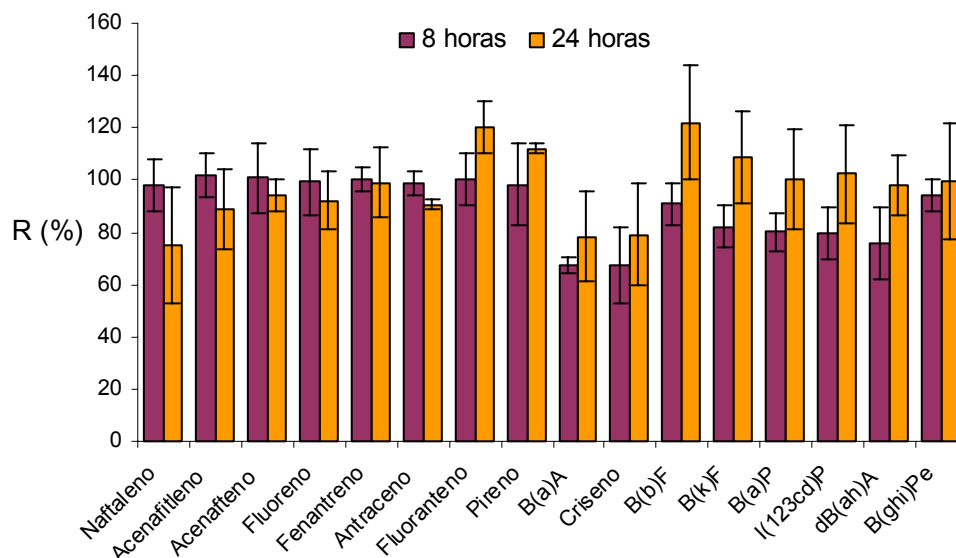


Figura 35. Prueba de recuperación de PAH's.

Debido a que el aumento del tiempo de extracción no produce una mejora significativa en la extracción de los analitos pero si produce un aumento en la variabilidad de los resultados, se decidió realizar las extracciones durante 8 horas.

4.3.2. Extracción de muestras acuosas.

Para extraer los analitos de interés de las muestras acuosas se ensayaron dos metodologías diferentes.

En primer lugar, una extracción líquido – líquido con diclorometano que se describe en el apartado 3.5.1.2.2.

La recuperación obtenida para los distintos compuestos se recoge en la tabla 64.

Compuesto	R (%)	RSD (%)	Compuesto	R (%)	RSD (%)
Naftaleno	115	7	Benzo[a]antraceno	93	7
Acenaftileno	81	3	Criseno	83	6
Acenafteno	90	5	Benzo[b]fluoranteno	69	2
Fluoreno	70	4	Benzo[k]fluoranteno	77	4
Fenantreno	99	1	Benzo[a]pireno	72	3
Antraceno	45	4	Indeno[1,2,3-cd]pireno	67	2
Fluoranteno	63	3	Dibenzo[ah]antraceno	83	2
Pireno	53	3	Benzo[ghi]perileno	61	3
Benceno	59	8	Anilina	111	12
Piridina	68	18	Benzonitrilo	67	27
Tolueno	76	7	Fenol	86	9
m+p-xileno	94	5	Dibenzotiofeno	105	4
o-xileno	94	5			

Tabla 64. Recuperación extracción líquido – líquido muestras acuosas.

Mediante el test t se comprobó que no se consigue la total recuperación para la mayoría de los PAH's ni para el benceno y el tolueno.

Para intentar mejorar la recuperación de los compuestos de interés se utilizaron cartuchos de extracción en fase sólida. Las recuperaciones obtenidas se muestran en la tabla 65.

Compuesto	R (%)	RSD (%)	Compuesto	R (%)	RSD (%)
Naftaleno	91	11	Benzo[a]antraceno	97	13
Acenaftileno	105	19	Criseno	90	11
Acenafteno	89	9	Benzo[b]fluoranteno	93	11
Fluoreno	62	2	Benzo[k]fluoranteno	80	10
Fenantreno	90	18	Benzo[a]pireno	72	5
Antraceno	90	13	Indeno[1,2,3-cd]pireno	85	6
Fluoranteno	80	5	Dibenzo[a,h]antraceno	89	5
Pireno	81	4	Benzo[ghi]perileno	38	8
Benceno	87	17	o-xileno	90	12
Piridina	90	9	Anilina	107	17
Tolueno	92	8	Benzonitrilo	94	22
m+p-xileno	96	10	Fenol	119	19

Tabla 65. Recuperación extracción muestras acuosas con SPE.

Igual que en el caso anterior se evaluó la recuperación mediante el test t. Sólo para 6 compuestos (fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno) no se obtiene la recuperación total de los analitos y de estos, sólo para el fluoreno y el benzo[ghi]perileno las recuperaciones obtenidas no superan el 80 %.

4.3.3. Muestras del gasificador experimental.

Utilizando el tren de muestreo con borboteadores, se tomaron muestras, antes y después de la etapa de eliminación de alquitranes por vía seca, para comprobar la eficacia de esta unidad. Debido al sistema de muestreo utilizado, por cada ensayo de gasificación realizado sólo fue posible recoger un par de muestras.

En la tabla 66 se recogen los porcentajes de eliminación que se obtienen en esta unidad según el tipo de compuesto analizado. Como se puede observar en la

figura 36, el adsorbente utilizado retiene preferentemente los compuestos aromáticos más pesados mientras que prácticamente no retiene los compuestos polares y los BTX.

Compuesto	AF (mg/Nm ³)	DF (mg/Nm ³)	% Eliminación
BTX	6322 ± 1600	4813 ± 1218	24
Aromáticos menor P.M. (<200 uma)	65 ± 16	24 ± 6	63
Aromáticos mayor P.M. (200 – 300 uma)	57 ± 29	1,89 ± 0,97	97
Pirídina, Anilina y Fenol	11,63 ± 7	8,39 ± 5	28

Tabla 66. Porcentajes de eliminación según el tipo de compuesto.

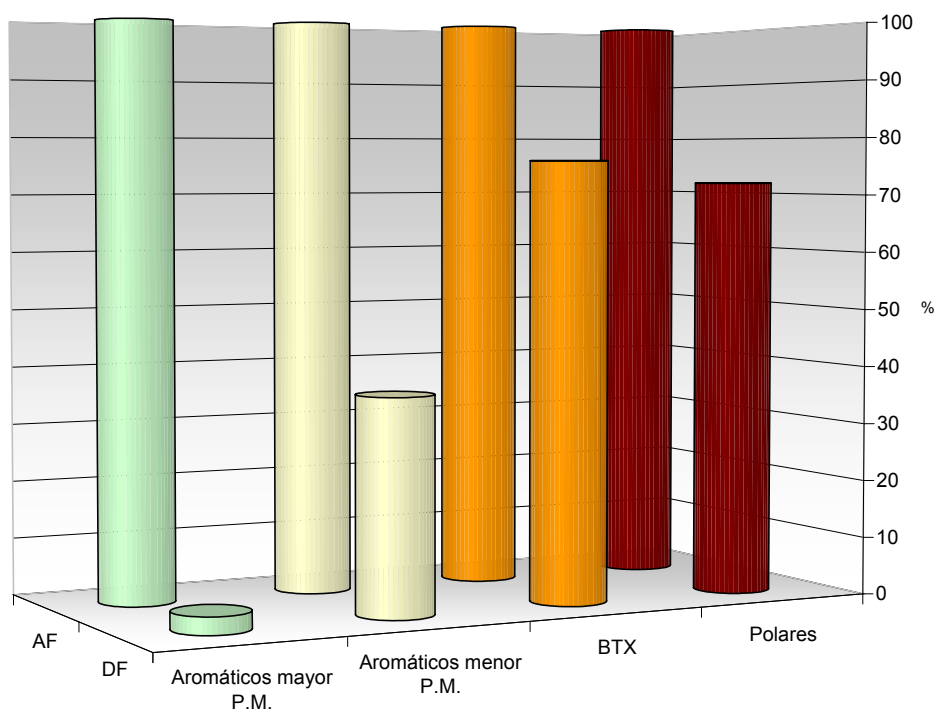


Figura 36. Retención en el adsorbente según el tipo de compuesto.

Respecto a los compuestos aromáticos se puede ver una clara dependencia entre el peso molecular del compuesto y el porcentaje de eliminación obtenido. En la tabla 67 se muestran los resultados obtenidos con el valor de la incertidumbre

expandida calculada usando un factor de cobertura de 2 que proporciona un nivel de confianza del 95 % aproximadamente.

Compuesto	AF (mg/Nm ³)	DF (mg/Nm ³)	P.M.	% Eliminación
Naftaleno	33 ± 12	15 ± 5	128	54
Acenaftileno	10 ± 3	3,2 ± 0,9	152	69
Acenafteno	0,6 ± 0,3	0,3 ± 0,1	154	57
Fluoreno	4 ± 2	1,1 ± 0,4	166	72
Fenantreno	13 ± 3	3,4 ± 0,8	178	73
Antraceno	4 ± 1	0,7 ± 0,2	178	83
Fluoranteno	9 ± 3	0,6 ± 0,2	202	93
Pireno	13 ± 4	0,7 ± 0,2	202	95
Benzo[a]antraceno	8 ± 4	0,2 ± 0,1	228	98
Criseno	13 ± 7	0,3 ± 0,1	228	98
Benzo[b]fluoranteno	2 ± 1	0,04 ± 0,02	252	98
Benzo[k]fluoranteno	4 ± 1	0,05 ± 0,02	252	99
Benzo[a]pireno	4 ± 1	0,05 ± 0,01	252	99
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,3 ± 0,4	0	276	100
Benzo[ghi]perileno	0,9 ± 0,4	0	276	100
Dibenzo[a,h]antraceno	0,4 ± 0,1	0	278	100

Tabla 67. Retención en la unidad de eliminación por vía seca.

Uno de los problemas que se han observado al analizar las muestras obtenidas con el tren de muestreo ha sido una gran variabilidad en los datos obtenidos. Aunque gran parte de la variabilidad se puede asociar al propio proceso, sobre todo si se considera que se trata de un proceso casi a escala industrial, parte de dicha variabilidad se considera debida al sistema de muestreo utilizado como así demuestra el cálculo de incertidumbres.

4.4. MUESTREO CON CARTUCHOS DE ADSORCIÓN EN FASE SÓLIDA.

Como se ha indicado anteriormente, la metodología off-line más utilizada para el muestreo de alquitranes consiste en utilizar un conjunto de borboteadores con un disolvente orgánico como isopropanol. Sin embargo, debido a la complejidad de este sistema se han buscado alternativas como los cartuchos de adsorción en fase sólida.

4.4.1. Estudio de la recuperación.

Para optimizar la etapa de elución se estudió la recuperación de los compuestos seleccionados como indicadores de los alquitranes presentes en el gas de gasificación de lodos de E.D.A.R. mediante dos metodologías distintas como se describe en el apartado 3.5.2.1.2. Los datos de recuperación obtenidos para cada compuesto según las condiciones de elución se muestran en la tabla 68.

Compuesto	DSC-NH ₂		Chrom P		Carb/NH ₂		Carb II/PSA	
	Sin corriente de N ₂ (%)	Con corriente de N ₂ (%)	Sin corriente de N ₂ (%)	Con corriente de N ₂ (%)	Sin corriente de N ₂ (%)	Con corriente de N ₂ (%)	Sin corriente de N ₂ (%)	Con corriente de N ₂ (%)
Benceno	91 ± 3	11 ± 2	109 ± 12	71 ± 5	84 ± 14	90 ± 1	105 ± 5	85 ± 7
Piridina	92 ± 1	91 ± 3	76 ± 12	85 ± 6	93 ± 15	81 ± 6	93 ± 2	93 ± 1
Tolueno	104 ± 9	74 ± 3	94 ± 4	79 ± 3	100 ± 15	93 ± 1	90 ± 6	88 ± 5
m+p-xileno	90 ± 15	87 ± 3	100 ± 1	80 ± 1	100 ± 14	94 ± 1	96 ± 3	87 ± 3
o-xileno	104 ± 3	88 ± 1	104 ± 14	114 ± 2	102 ± 13	94 ± 1	95 ± 10	88 ± 3
Anilina	109 ± 15	97 ± 3	103 ± 7	86 ± 3	101 ± 15	101 ± 5	91 ± 3	93 ± 1
Benzonitrilo	86 ± 15	88 ± 1	92 ± 11	77 ± 1	94 ± 18	95 ± 1	86 ± 2	75 ± 9
Fenol	106 ± 15	91 ± 5	108 ± 19	83 ± 2	97 ± 2	92 ± 5	100 ± 13	92 ± 4
Naftaleno	103 ± 7	90 ± 3	96 ± 7	81 ± 2	103 ± 11	103 ± 1	97 ± 15	89 ± 2
Dibenzotiofeno	86 ± 15	93 ± 2	72 ± 18	75 ± 1	73 ± 11	74 ± 11	75 ± 12	74 ± 10
Fenantreno	104 ± 15	95 ± 2	105 ± 8	76 ± 2	76 ± 11	75 ± 8	72 ± 11	73 ± 10

Tabla 68. Recuperación de los cartuchos de adsorción en fase sólida.

Para determinar si las condiciones de elución son adecuadas se determinó si las recuperaciones eran significativamente diferentes del 100 % aplicando el test t.

En los ensayos realizados sin paso de nitrógeno previo a la elución de los analitos retenidos se encontraron diferencias para piridina y benceno en los cartuchos Discovery[®] DSC-NH₂ y para piridina y anilina en los cartuchos ENVI-Carb[™] II/PSA en los que la recuperación obtenida está en torno al 90 %. En el caso del benzonitrilo y del fenantreno cuando se utilizan cartuchos ENVI-Carb[™] II/PSA se obtiene una recuperación en torno al 85 % y al 70 % respectivamente.

Cuando se hace pasar una corriente de nitrógeno antes de la elución, la recuperación de los analitos disminuye significativamente con respecto al caso anterior para:

- Discovery[®] DSC-NH₂: benceno (11 %), tolueno (74 %), o-xileno (88 %) y naftaleno (90 %)
- Supelclean[™] ENVI-Chrom P: benceno (71 %), tolueno (79 %), m+p-xileno (80 %), anilina (97 %), naftaleno (90 %) y fenantreno (76 %)
- Supelclean[™] ENVI-Carb/NH₂: tolueno (93 %) y m+p-xileno (94 %)
- Supelclean[™] ENVI-Carb[™] II/PSA: m+p-xileno (87 %)

Según los resultados obtenidos, para los compuestos volátiles no son adecuados los cartuchos que no tienen fase de carbono debido bien a que presentan un bajo volumen de ruptura o una baja capacidad de retención de estos compuestos. Este hecho se puede apreciar claramente en la recuperación del benceno con los cartuchos Discovery[®] DSC-NH₂.

4.4.2. Selección del cartucho de SPA.

Para estudiar el muestreo con cartuchos de SPA se simuló, con alquitranes seleccionados, la corriente de gas que se obtiene en la planta de gasificación de lodos de E.D.A.R. mediante un reactor de microactividad como se describe en el apartado 3.5.2.1.

Para seleccionar el tipo de cartucho más adecuado para el muestreo de los compuestos seleccionados, se tomaron muestras con los cuatro tipos de cartuchos mencionados anteriormente.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 69.

Compuesto	DSC-NH ₂		Chrom P		Carb/NH ₂		Carb II/PSA	
	µg	S	µg	S	µg	S	µg	S
Benceno	437	16	860	46	1231	58	1016	93
Tolueno	155	21	211	8	268	2	240	15
Naftaleno	17,2	15,7	29,7	3,1	43,3	2,0	29,5	0,8
Fenantreno	34,2	15,0	23,7	4,2	9,8	4,7	11,5	2,7
Fenol	181	20	313	6	428	71	332	100
Anilina	0,05	0,01	0,077	0,001	0,12	0,00	0,091	0,00
Benzonitrilo	0,038	0,00	0,058	0,002	0,062	0,00	0,061	0,002

Tabla 69. Comparación entre cuatro tipos de cartucho de SPA.

Las figuras 37, 38 y 39 muestran que, entre las fases que no tienen carbono se retienen mayor cantidad de analitos utilizando la fase Chrom P excepto para el fenantreno, esto puede ser debido a la baja recuperación que se obtiene para este compuesto con este tipo de cartuchos. Cuando se utilizan fases con carbono, las cantidades de analitos volátiles retenidas aumentan significativamente mientras que disminuye la cantidad de fenantreno retenido, sin embargo, este hecho puede ser debido a adsorciones irreversibles en la fase de carbono que hacen que la recuperación de este compuesto en estos cartuchos sea muy baja. Entre las fases con carbono, la más adecuada sería la fase Carb/NH₂ ya que retiene cantidades mayores de benceno, tolueno y naftaleno.

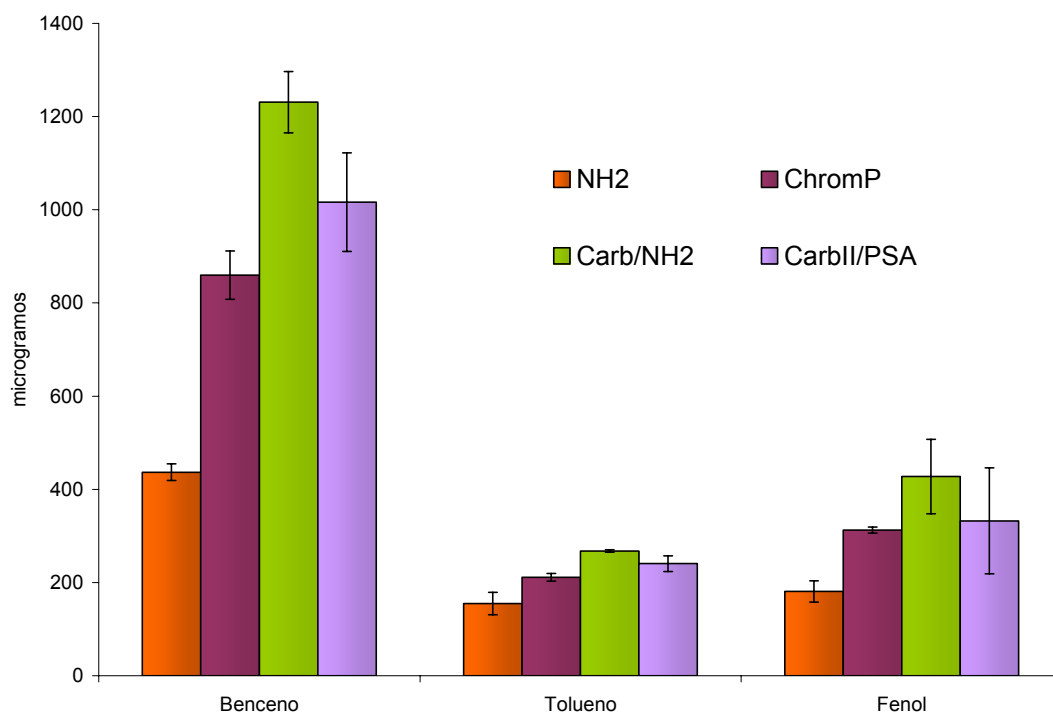


Figura 37. Selección del cartucho: benceno, tolueno, fenol.

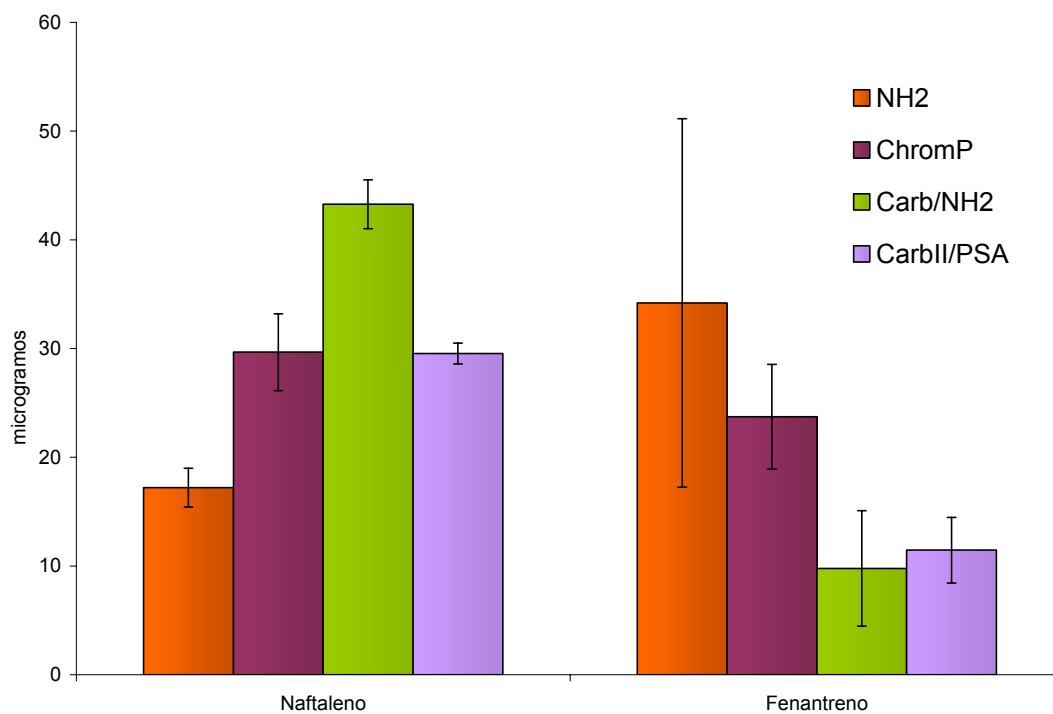


Figura 38. Selección del cartucho: naftaleno, fenantreno.

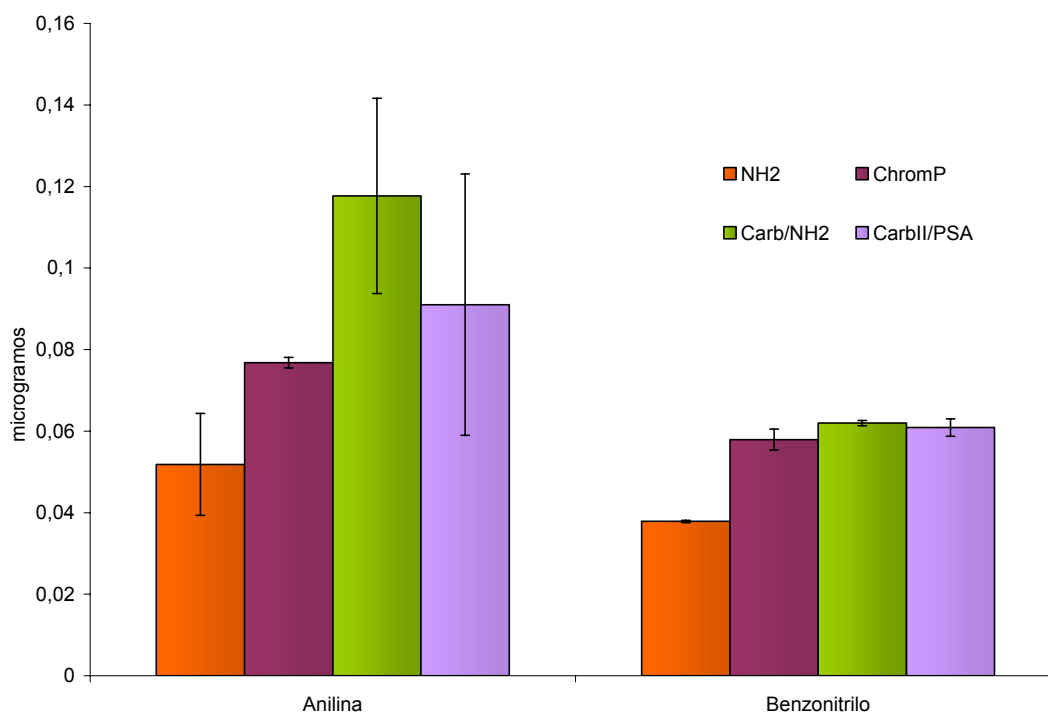


Figura 39. Selección del cartucho: anilina, benzonitrilo.

Por tanto, entre los cartuchos ensayados, el más adecuado para el muestreo en la corriente generada por el reactor de microactividad, sería el ENVI-CarbTM/NH₂

4.4.3. Caracterización de los cartuchos ENVI-CarbTM/NH₂.

Una vez seleccionados los cartuchos ENVI-CarbTM/NH₂ para el muestreo de alquitrans, se procedió a su caracterización mediante la determinación de la estabilidad, capacidad, volumen de ruptura e influencia de la composición del gas de gasificación utilizando el sistema SVA que se describe en el apartado 3.5.2.2.

4.4.3.1. Estabilidad.

Para estudiar la estabilidad de las muestras tomadas con cartuchos SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂, se tomaron 10 muestras. Dos se analizaron el mismo día del muestreo, cuatro se guardaron a 4 °C y otras cuatro se almacenaron a -18

°C. De las muestras almacenadas, cuatro se analizaron al día siguiente del muestreo (dos de las almacenadas a 4 °C y dos de las almacenadas a -18 °C) y las otras cuatro se analizaron al cabo de una semana.

En la figura 40 se reflejan los resultados obtenidos.

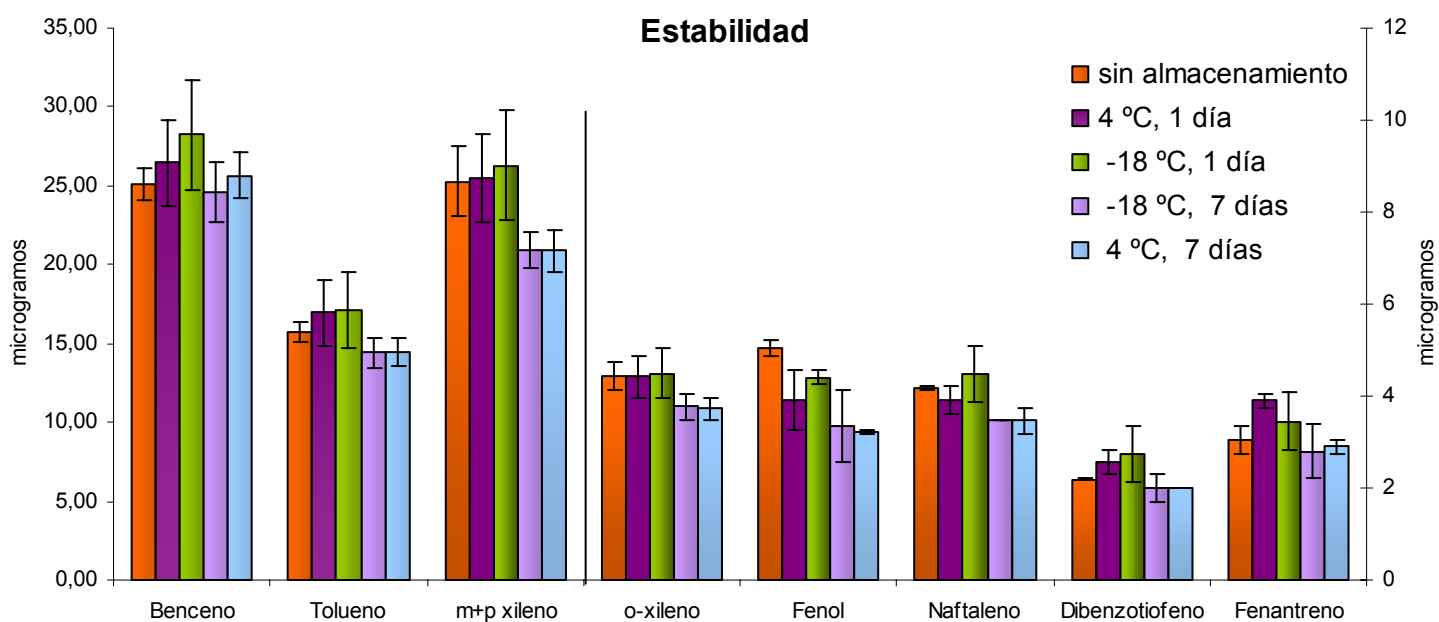


Figura 40. Estabilidad de las muestras.

Para determinar si se producen pérdidas significativas debido al almacenamiento de las muestras se utilizó el contraste de Kruskal – Wallis que compara las medianas. Este test determinó que se producen pérdidas significativas de fenol, m+p-xileno y naftaleno cuando se almacenan las muestras durante 7 días ya sea a 4 o a -18 °C. Las mayores pérdidas se producen cuando el almacenamiento se produce a 4 °C. En este caso, se obtiene un 33 % menos de fenol, un 10 % menos de naftaleno y un 4 % menos de m+p-xileno.

Por tanto, según los resultados obtenidos, las mejores condiciones de almacenamiento se obtienen almacenando los cartuchos durante un día a -18 °C.

4.4.3.2. Capacidad.

Para determinar la capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, se aumentó la concentración de alquitranes en la corriente gaseosa mediante la introducción de disoluciones patrón con concentraciones crecientes de alquitranes en el sistema SVA y el muestreo de volúmenes constantes de gas.

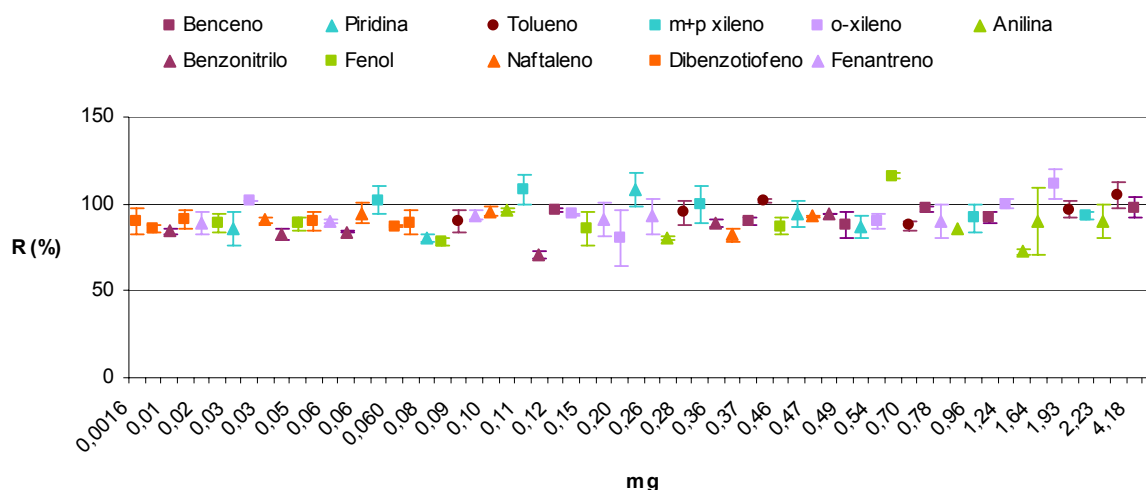


Figura 41. Estudio de la capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂.

En la figura 41 se representa la recuperación frente a la cantidad de analito inyectada en el cartucho para cada uno de los compuestos estudiados. Como muestra la figura, la capacidad no se ha superado para ninguno de los compuestos estudiados. Por tanto, se puede afirmar que la capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ es superior a:

- 4,18 mg para benceno
- 0,54 mg para piridina
- 3,06 mg para tolueno
- 2,09 mg para m+p-xileno
- 1,75 mg para o-xileno
- 2,23 mg para anilina
- 0,47 mg para benzonitrilo

- 0,61 mg para fenol
- 0,47 mg para naftaleno
- 7,2 μg para dibenzotiofeno
- 0,78 mg para fenantreno

Considerando estos resultados, con los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ es posible muestrear gases con 42 g/Nm³ de benceno; 5,4 g/Nm³ de piridina; 31 g/Nm³ de tolueno; 21 g/Nm³ de m+p-xileno; 17,5 g/Nm³ de o-xileno; 22 g/Nm³ de anilina; 5 g/Nm³ de benzonitrilo; 6 g/Nm³ de fenol, 5 g/Nm³ de naftaleno, 7 mg/Nm³ de dibenzotiofeno y 8 g/Nm³ de fenantreno.

Según nuestra experiencia en la gasificación de lodos de depuradora, en un gasificador de lecho fluidizado burbujeante el gas producido contiene aproximadamente 10 g/Nm³ de alquitranes, de los cuales, alrededor del 80 % son compuestos volátiles como el benceno y el tolueno. Por tanto, los valores encontrados son superiores a los niveles de concentración esperados en un gas de gasificación de lodos de E.D.A.R, por lo que los cartuchos seleccionados serían adecuados para el muestreo de alquitranes en estas corrientes.

4.4.3.3. Volumen de ruptura.

Para evaluar el volumen de ruptura de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, se muestrearon volúmenes crecientes de gas manteniendo la concentración de alquitranes en el gas constante. En la figura 42 se ha representado la recuperación frente al volumen de gas muestreado.

Como se puede observar en la figura 42, la recuperación no disminuye de forma significativa a medida que se aumenta el volumen de gas muestreado. Por tanto, se puede decir que el volumen de ruptura no se ha alcanzado en las condiciones ensayadas. El volumen de ruptura para todos los compuestos analizados es superior a 1,5 L.

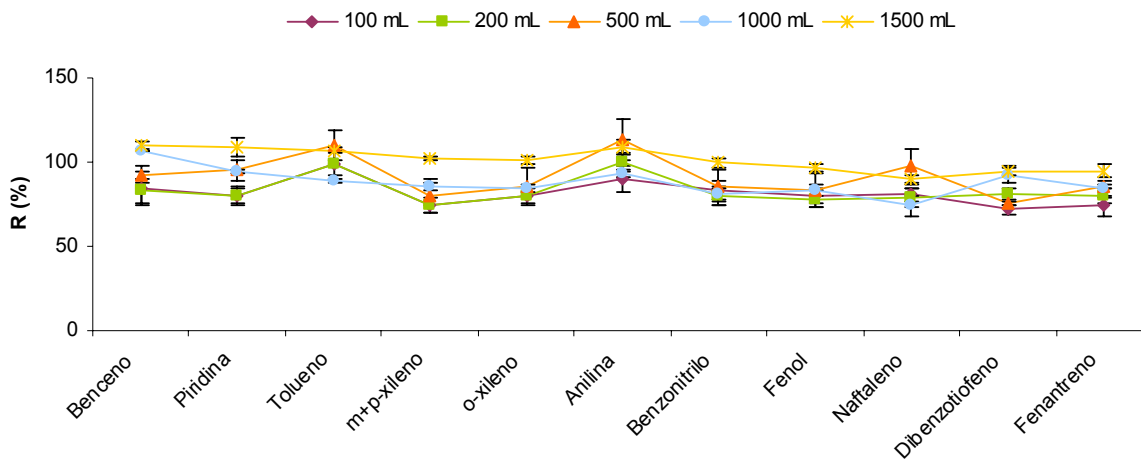


Figura 42. Estudio del volumen de ruptura de los cartuchos Carb/NH₂.

4.4.3.4. Influencia del agua.

La influencia del agua en la adsorción de los alquitranes seleccionados en los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ se estudió mediante la introducción de una corriente de nitrógeno saturada obtenida mediante el borbotado de la misma en agua a temperatura ambiente.

En la figura 43 se muestran los resultados obtenidos. El contraste W de Mann-Whitney, que compara medianas, muestra que no hay diferencias significativas en la recuperación de los compuestos analizados.

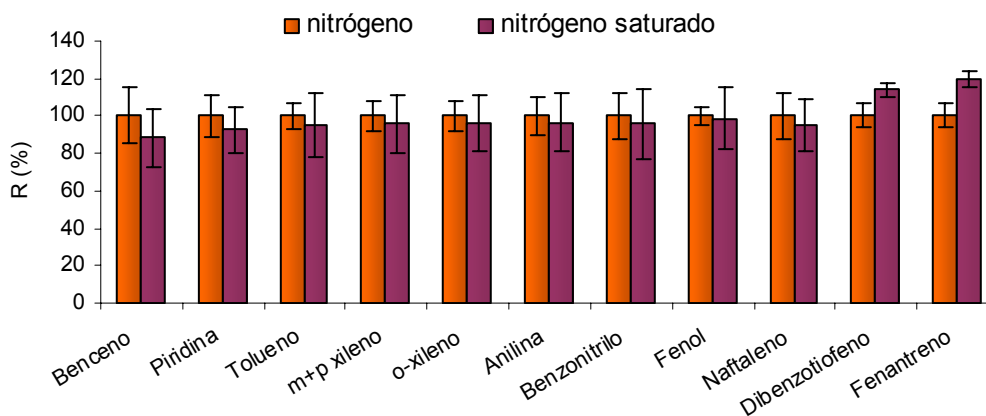


Figura 43. Influencia del agua.

4.4.3.5. Influencia del amoníaco.

Para comprobar si la presencia de amoníaco en la corriente gaseosa afecta a la adsorción de los alquitranes en los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, se probaron dos niveles de concentración, 1000 y 5000 µL/L de amoníaco en nitrógeno.

El contraste de Kruskal-Wallis determinó que la presencia de amoníaco en el gas no produce alteraciones significativas en la retención de los alquitranes seleccionados a los niveles de concentración estudiados. Este hecho se muestra gráficamente en la figura 44.

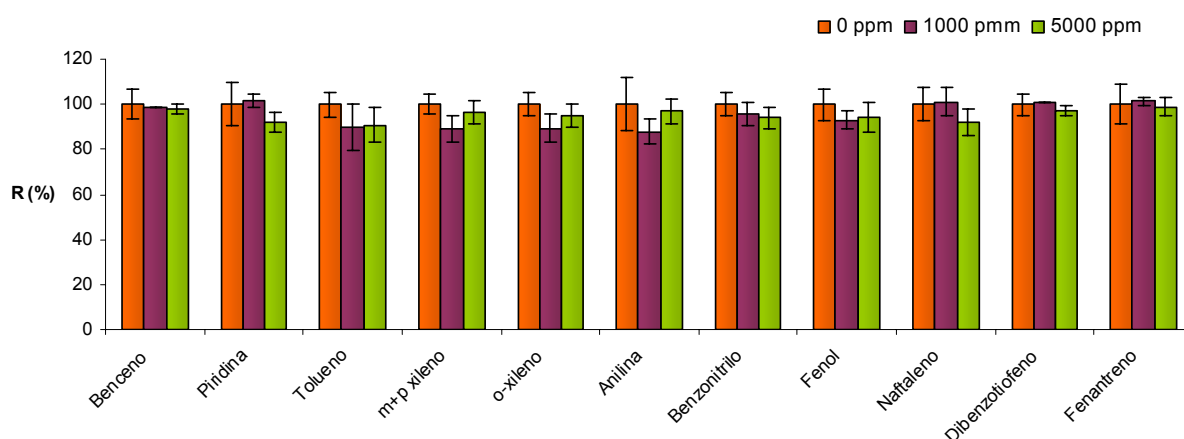


Figura 44. Influencia del amoníaco en la retención de alquitranes.

4.4.3.6. Influencia del ácido sulfhídrico.

Del mismo modo que en el caso del amoníaco, se estudió si la presencia de ácido sulfhídrico en la corriente gaseosa tenía algún efecto sobre la retención de los alquitranes en los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂. Para evaluar este efecto se hicieron pruebas con corrientes de 100 y 1000 µL/L de ácido sulfhídrico en nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 45.

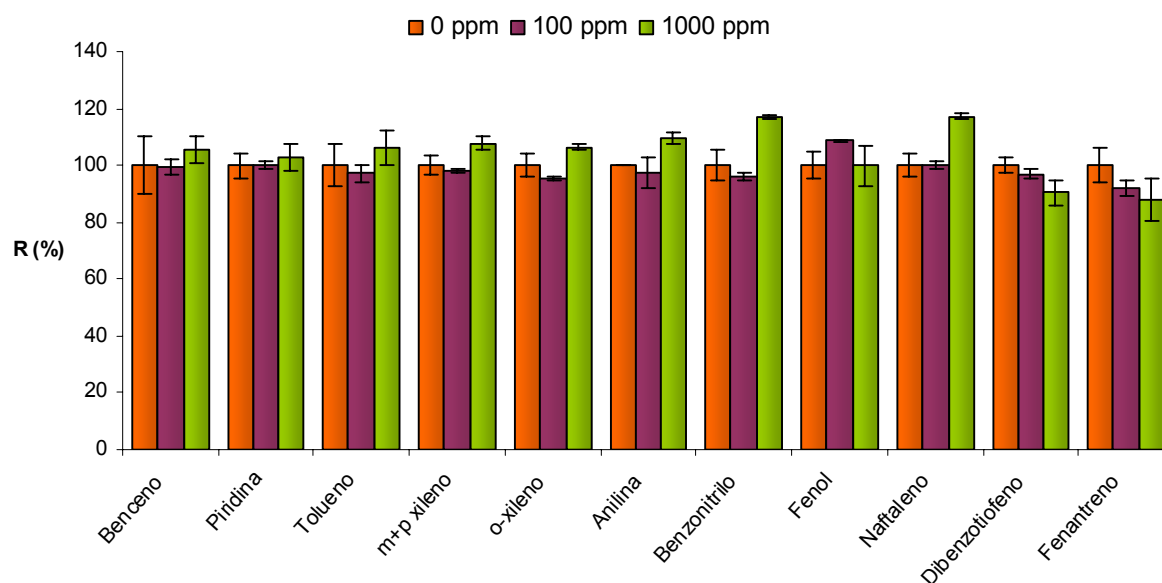


Figura 45. Influencia del ácido sulfhídrico.

El contraste de Kruskal-Wallis determinó que la presencia de ácido sulfhídrico en el gas no afecta de manera significativa a la retención de los alquitranes seleccionados excepto en el caso del dibenzotiofeno en el que se aprecia una ligera disminución de la retención de este compuesto cuando en la corriente gaseosa hay 1000 $\mu\text{L/L}$ de ácido sulfhídrico.

4.4.3.7. Influencia de otros gases.

La presencia de otros gases como el hidrógeno, el monóxido de carbono, etc. pueden afectar a las fases estacionarias o quedar retenidas en las mismas alternando las propiedades de éstas y por tanto su viabilidad para el muestreo de alquitranes. Para estudiar el posible efecto de estos gases se realizaron estudios con distintas mezclas de gases como se indica en el apartado 3.5.2.2.6.4.

En la figura 46 se muestran los resultados obtenidos.

■ N₂ ■ 18% CO₂, 12% CO ■ 16 % H₂, 4 % CH₄ ■ 15 % CO₂, 12 % H₂, 10 % CO, 3 % CH₄

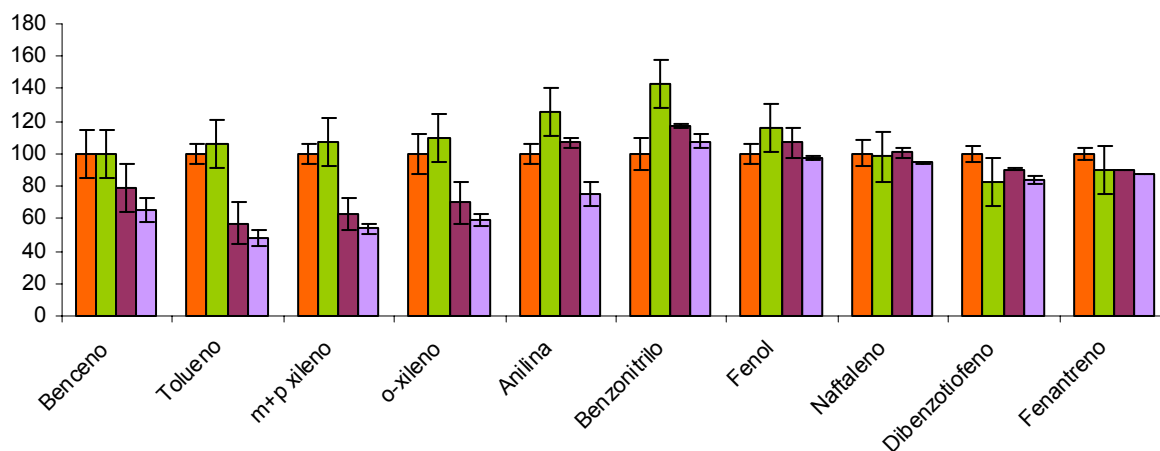


Figura 46. Influencia de la composición del gas en los cartuchos Carb/NH₂.

Para evaluar el efecto de la composición del gas en la recuperación de los analitos seleccionados se utilizó el contraste de Kruskal-Wallis.

Según los resultados obtenidos, la presencia de monóxido y dióxido de carbono no produce alteraciones significativas en la capacidad de los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, únicamente en el caso del benzonitrilo se obtiene una ligera mejora. Sin embargo, cuando la corriente utilizada tiene hidrógeno y metano la retención del tolueno y de los xilenos se ve disminuida en torno al 50 %. De igual modo ocurre cuando se tienen en la corriente gaseosa los cuatro componentes.

4.4.4.8. Estudio de reutilización.

Para intentar reducir los costes del muestreo de alquitrans con cartuchos de adsorción en fase sólida se decidió evaluar la posible reutilización de los mismos.

En la figura 47 se muestran los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ antes de su utilización para el muestreo de alquitrans mientras que en la figura 48 se muestran estos mismos cartuchos una vez utilizados para el muestreo de alquitrans

en la planta de gasificación. A simple vista se puede apreciar que la fase amina ha tornado a un color marrón anaranjado. Este cambio de color no se produce durante la toma de muestras sino que aparece tras la elución de los cartuchos durante el tiempo de secado.

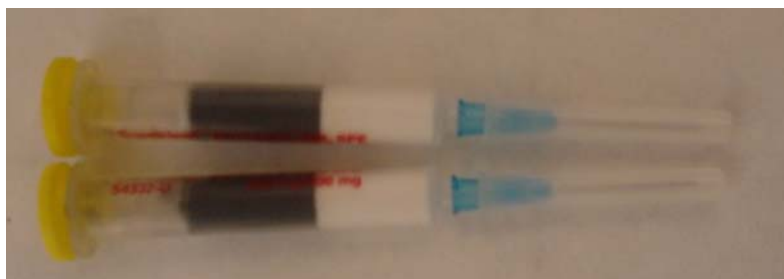


Figura 47. Cartuchos sin usar.



Figura 48. Cartuchos utilizados para el muestreo en gasificador real.

Pese a este cambio físico en los cartuchos se evaluó la reutilización de los mismos mediante el muestro en la planta de gasificación con cartuchos previamente utilizados.

Mediante el test t se compararon los resultados obtenidos con cartuchos nuevos y cartuchos usados. Mientras que para los BTX no se encontraron diferencias significativas, en el caso de los PAH's se encontraron recuperaciones significativamente menores para la mayoría de los compuestos analizados (ej.: naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[ghi]perileno).

Sin embargo, se apreció un aumento significativo en el benzonitrilo, este hecho junto con la disminución en la recuperación de los PAH's puede indicar una oxidación de la fase amina catalizada por alguno de los componentes del gas de gasificación.

4.4.5. Muestras del gasificador experimental.

Con el fin de comprobar la utilidad de los cartuchos seleccionados, se tomaron muestras en los puntos de muestreo situados a la entrada y salida del filtro de pre-capa como se indica en el apartado 3.5.2.3. para verificar la eficiencia de dicho filtro.

A modo de ejemplo, se muestran en la tabla 70 los resultados obtenidos para un día de ensayo junto con la incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2 que proporciona un nivel de confianza del 95 % aproximadamente.

Compuesto	Antes del filtro (g/Nm ³)	Después del filtro (g/Nm ³)
Benceno	2,8 ± 0,4	1,5 ± 0,2
Piridina	0,41 ± 0,06	0,21 ± 0,03
Tolueno	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,1
m+p xileno	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00
o-xileno	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Benzonitrilo	0,20 ± 0,00	0,06 ± 0,01
Fenol	0,024 ± 0,01	-
Naftaleno	0,75 ± 0,08	0,13 ± 0,01
Fenantreno	0,003 ± 0,00	-

Tabla 70. Muestras tomadas con cartuchos en la planta experimental de gasificación.

Se puede ver que el filtro de pre-capa retiene más los compuestos pesados como el naftaleno en cuyo caso se retiene el 83 % mientras que en el caso de los volátiles como el benceno se retiene sólo el 46 %.

4.5. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE MUESTREO.

Las dos metodologías utilizadas han demostrado ser útiles a la hora de determinar la eficiencia del filtro de eliminación de alquitranes. Sin embargo, a la hora de decidir que metodología es más conveniente, habrá que realizar una comparación más exhaustiva.

A la hora de comparar dos sistemas de muestreo y análisis, hay que tener en cuenta consideraciones de diversa índole. Por un lado habrá que considerar parámetros relacionados con el comportamiento de los métodos, es decir si cumple las especificaciones de calidad analíticas (precisión, sesgo, etc.) y por otro habrá que considerar cuestiones de índole más práctico como la facilidad, rapidez y precio.

4.5.1. Evaluación de la incertidumbre.

En la tabla 71 se muestra una comparativa de la incertidumbre combinada y de la incertidumbre expandida para los dos métodos analíticos descritos con anterioridad.

Como se muestra en la figura 49, la incertidumbre es superior para la mayoría de los compuestos aromáticos policíclicos cuando se utiliza el método con borboteadores, en el caso de los compuestos volátiles y polares la incertidumbre obtenida es muy similar para ambos métodos excepto en el caso de la anilina y el benzonitrilo para los cuales la incertidumbre hallada cuando se utilizan borboteadores es superior.

	Incertidumbre total combinada		Incertidumbre total expandida	
	Método borboteadores	Método SPA	Método borboteadores	Método SPA
Naftaleno	18	6	37	12
Acenaftileno	20	13	40	26
Acenafteno	20	21	41	42
Fluoreno	18	11	36	23
Fenantreno	21	7	42	13
Antraceno	15	23	30	46
Fluoranteno	16	6	31	12
Pireno	15	16	30	31
Benzo[a]antraceno	20	12	40	23
Criseno	24	29	48	58
Benzo[b]fluoranteno	25	13	49	26
Benzo[k]fluoranteno	19	13	37	26
Benzo[a]pireno	13	15	26	30
Indeno[1,2,3-cd]pireno	17	8	34	17
Dibenzo[a,h]antraceno	22	13	45	26
Benzo[ghi]perileno	13	17	27	33
Benceno	9	7	19	14
Tolueno	6	9	12	17
m+p-xileno	6	8	13	15
o-xileno	7	8	14	16
Piridina	9	8	18	16
Anilina	17	11	34	22
Benzonitrilo	20	10	39	19
Fenol	9	11	19	22

Tabla 71. Incertidumbre combinada y expandida según el método de muestreo utilizado.

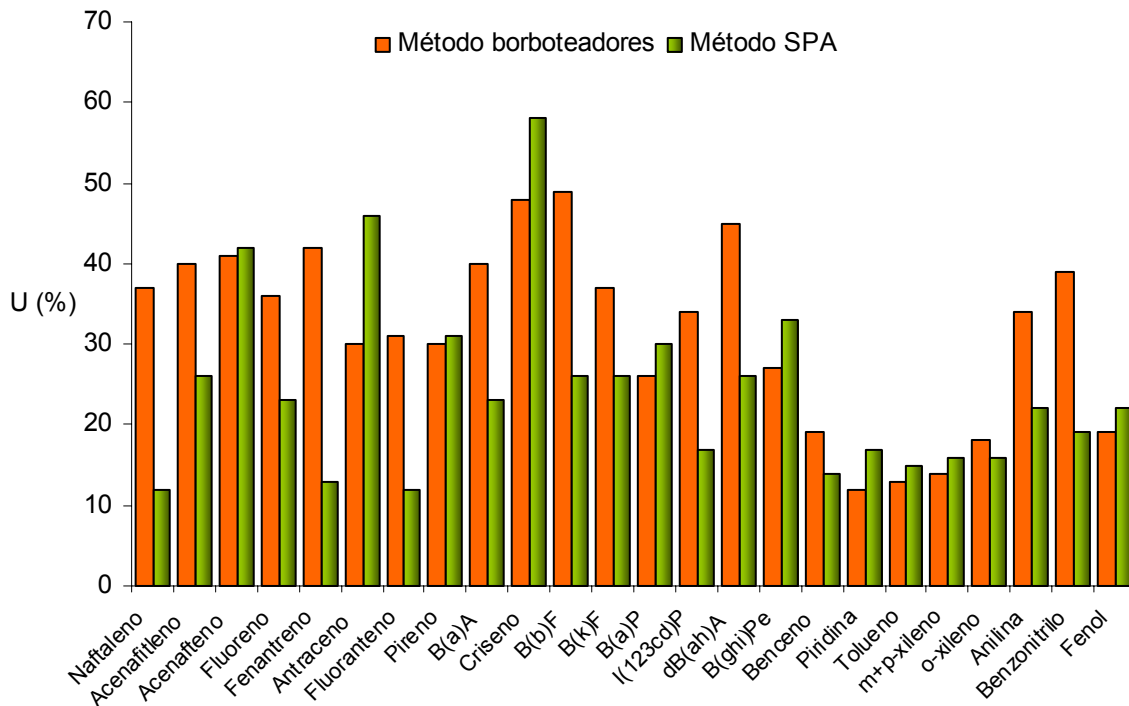


Figura 49. Incertidumbre expandida de los distintos sistemas de muestreo utilizados.

4.5.2. Evaluación de los resultados.

Como se ha comentado en el apartado 3.5.2.4., dos de los parámetros más importantes a la hora de comparar dos metodologías son la precisión y el sesgo. Para realizar una comparativa adecuada, habría que hacer un diseño de experimentos en el que se tendría en cuenta el intervalo de concertación de aplicación de los métodos, el número de muestras a analizar para conseguir un determinado poder estadístico, etc.

Debido a las características del estudio realizado, no se ha podido realizar dicho diseño por lo que a la hora de realizar la comparación, habrá que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- La variabilidad del proceso en la planta de gasificación real es elevada.
- Por cada ensayo de gasificación sólo se obtiene una muestra con borboteadores.
- La incertidumbre asociada a ambas metodologías es elevada.

- No se han podido obtener muestras a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones para todos los analitos estudiados.
- El número de muestras del que se dispone es limitado.
- Las muestras se han tomado en distintos días y condiciones experimentales.
- La metodología consistente en el muestreo con borboteadores se considera como método de referencia al ser la metodología más ampliamente utilizada y estar basada en la especificación técnica CEN/TS 15439.

Pese a estas dificultades, se ha querido realizar una comparación de las metodologías empleadas mediante el test t para muestras pareadas y el análisis de distintas regresiones.

En primer lugar se van a comparar los resultados para los alquitranes totales obtenidos por ambos métodos, luego se compararán los resultados por familias de compuestos y por último se hará una comparativa para cada uno de los componentes individuales determinados.

4.5.2.1. Alquitranes totales.

En la tabla 72 se muestran los resultados obtenidos para seis ensayos de gasificación diferentes.

Alquitranes totales	
M. tradicional (mg/Nm ³)	M. SPA (mg/Nm ³)
381,3	420,3
5.318,5	4.454,6
3.016,2	3.357,9
2.284,3	2.033,0
7.161,5	6.462,5
2.805,9	1.645,8

Tabla 72. Datos de alquitranes totales para la comparación de muestreos.

En la Figura 50 se muestran distintas representaciones gráficas de los datos obtenidos por las dos metodologías utilizadas.

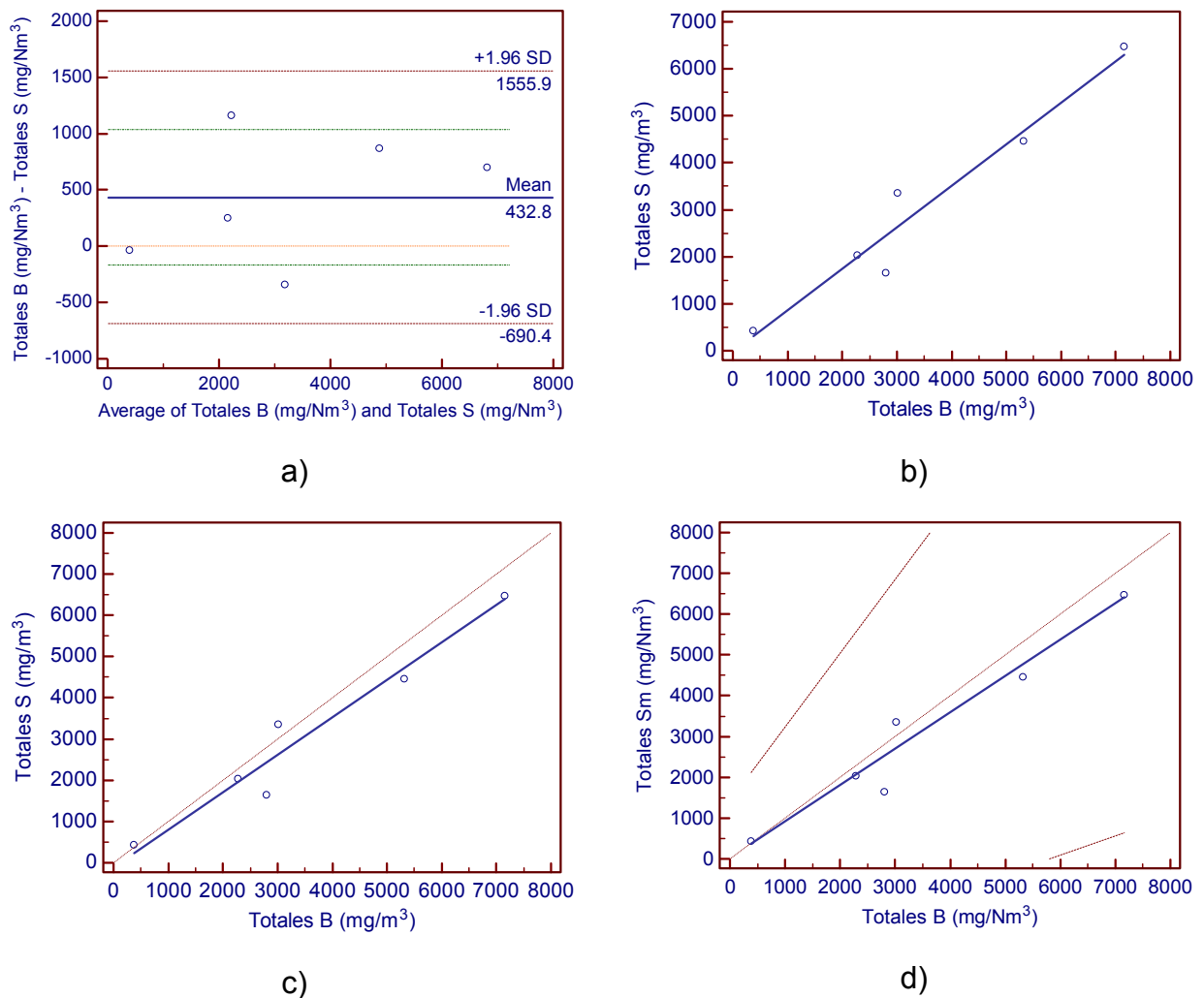


Figura 50. Representaciones gráficas para los alquitranes totales.

B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) diagrama de Bland – Altman, b) regresión lineal normal, c) regresión de Deming, d) regresión de Passing & Bablok.

En el diagrama de Bland – Altman (figura 50 a) se representa la diferencia entre los métodos frente a la media. En esta representación se puede ver que el método de muestreo con cartuchos da como promedio una cantidad de alquitranes totales del orden de 432,8 mg/m³ menos que el método de muestreo con borboteadores. Sin embargo dado que el intervalo de confianza incluye el cero, esta diferencia no sería estadísticamente significativa. Este hecho se corrobora mediante

un test t para muertas pareadas que da un valor de probabilidad de 0,12 para un α de 0,05.

Dado que el test t con el sesgo y el error estándar de la diferencia estiman el error constante y aleatorio sólo en el caso de que no haya error proporcional es necesario realizar el análisis de la regresión dado que éste análisis permite estimar los tres tipos de errores mediante la pendiente, ordenada en el origen y error estándar de la ordenada [120].

Si se evalúan los distintos métodos de regresión representados en la figura 50, tenemos que:

- regresión lineal por mínimos cuadrados (figura 50b):
Aunque esta representación no es adecuada ya que no tiene en cuenta los errores en el método representado en el eje de abscisas, sí es útil a la hora de evaluar la desviación estándar de los residuos y validar la linealidad de los datos [121].
El coeficiente de correlación obtenido es de 0,97 y el análisis de la regresión realizado da un valor de probabilidad menor de 0,01 por lo que existe una relación estadísticamente significativa entre ambos métodos para un nivel de confianza del 99%. El estadístico de Darwin – Watson da un valor de probabilidad mayor de 0,05 por lo que no existe correlación seriada entre los residuos.
- regresión de Deming (figura 50 c):
Este tipo de regresión es más adecuada que la anterior ya que tiene en cuenta que ambas variables están sujetas a errores aleatorios. En este caso se ha considerado un coeficiente entre las varianzas de 1,3. El programa estadístico empleado calcula la ordenada en el origen y la pendiente según Cornbleet & Gochman [122] y los errores estándar e intervalos de confianza utilizando el método *jackknife* [123]. Los valores obtenidos se reflejan en la tabla 73.
- regresión de Passing – Bablok (figura 50 d):

Esta regresión es una prueba no paramétrica que estima la pendiente como la mediana de las pendientes entre todos los posibles pares de puntos [124]. Los valores obtenidos se reflejan en la tabla 73.

Alquitranes totales		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Regresión lineal	Ordenada en el origen	-27,44	-1225,99	1171,11
	Pendiente	0,88	0,59	1,17
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-116,19	-1061,07	828,70
	Pendiente	0,91	0,75	1,06
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	38,91	-2764,49	1432,50
	Pendiente	0,89	0,48	1,81

Tabla 73. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para los alquitranes totales.

En las representaciones gráficas tanto de la regresión de Deming (figura 50 c) como de la regresión de Passing – Bablok (figura 50 d) se puede apreciar que al aumentar la cantidad de alquitranes muestreados, mayor es la diferencia entre ambas metodologías ya que las líneas de regresión (representadas en azul) se desvían de la línea de igualdad (línea punteada roja). Sin embargo, según los test estadísticos realizados estas diferencias no son significativas dado que tanto para la regresión de Deming como para la de Passing – Bablok, el intervalo de confianza de la ordenada en el origen así como el intervalo de confianza de la pendiente incluyen el cero y el uno respectivamente.

4.5.2.2. BTX.

Si se evalúan los compuestos BTX, se puede observar en el diagrama de Bland – Altman (figura 51 a) que como media se obtienen 280,8 mg/m³ BTX más

cuando se muestrea con cartuchos que cuando se muestrea con borboteadores. Sin embargo, esta diferencia no es estadísticamente significativa como corrobora el test t para muestras pareadas que da un valor de probabilidad de 0,30 para $\alpha = 0,05$ por lo que se acepta la hipótesis nula de que ambas metodologías dan resultados comparables.

Como muestra la figura 51 b la relación lineal entre los métodos es baja ($r = 0,88$) aunque estadísticamente significativa (valor de probabilidad menor de 0,01). Ya que las variables no están altamente correlacionadas, debido posiblemente al bajo número de muestras analizadas, se ha decidido no evaluar las regresiones de Deming y Passing – Bablok.

BTX	
M. tradicional (mg/Nm ³)	M. SPA (mg/Nm ³)
3625,5	3831,9
779,9	916,4
67,5	894,4
2250,2	1557,2
1113,9	1321,6
876,0	1876,4

Tabla 74. Datos de BTX para la comparación de muestreos.

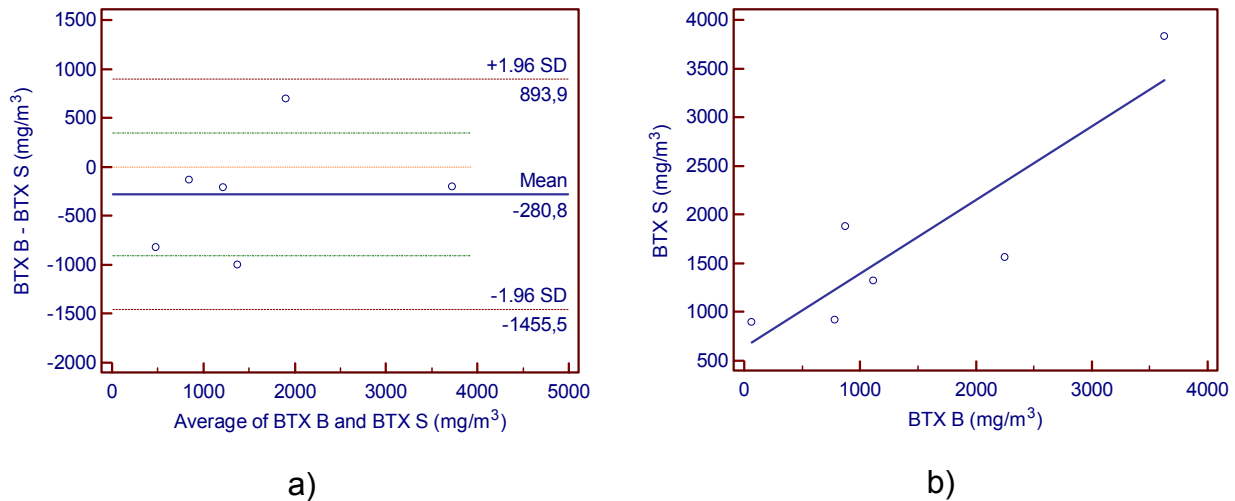


Figura 51. Representaciones gráficas para los BTX.

B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) diagrama de Bland – Altman, b) regresión lineal normal.

BTX		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Regresión lineal	Ordenada en el origen	633,83	-402,60	1670,27
	Pendiente	0,76	0,20	1,31

Tabla 75. Parámetros de la regresión lineal para la comparación de métodos para los BTX.

4.5.2.3. PAH's.

Si se evalúa la concentración de PAH's captados por ambos métodos de muestreo, el diagrama de Bland – Altman de la figura 52 a muestra que como media se capturan 16,1 mg/m³ de PAH's más con los cartuchos que con los borboteadores aunque esta diferencia no es significativa (valor de probabilidad = 0,22; $\alpha = 0,05$). Sin embargo, en este diagrama se puede ver una correlación entre las diferencias y los promedios representada en la figura 52 a con una línea rosa. Esta correlación puede ser indicativa de la existencia de una diferencia proporcional entre los métodos. Dicha posibilidad se ha evaluado mediante los análisis de la regresión.

El estudio de la regresión lineal (figura 52 b) muestra una relación lineal entre los métodos fuerte ($r = 0,998$) y estadísticamente significativa (valor de probabilidad $< 0,01$).

Si observamos los resultados recogidos en la tabla 77 para las regresiones de Deming y Passing – Bablok, podemos ver que se comprueba la existencia de una diferencia proporcional entre las metodologías evaluadas ya que la pendiente es, en ambos casos, significativamente diferente de uno. De este modo, cuando la concentración de PAH's muestreada es baja, se obtiene mayor cantidad con el uso de borboteadores mientras que si la concentración de PAH's es elevada, se obtiene mayor concentración de PAH's cuando se muestrea con cartuchos. Esto puede ser debido a que cuando la concentración de PAH's en la corriente gaseosa es baja no se alcanzan los límites de detección para estos compuestos debido a que el volumen de gas muestreado cuando se utilizan cartuchos es mil veces menor que cuando se muestrea con borboteadores.

PAH's	
M. tradicional (mg/Nm ³)	M. SPA (mg/Nm ³)
381,3	404,9
165,7	163,3
161,1	132,0
545,8	579,3
507,3	557,6
339,4	359,7

Tabla 76. Datos de PAH's para la comparación de muestreos.

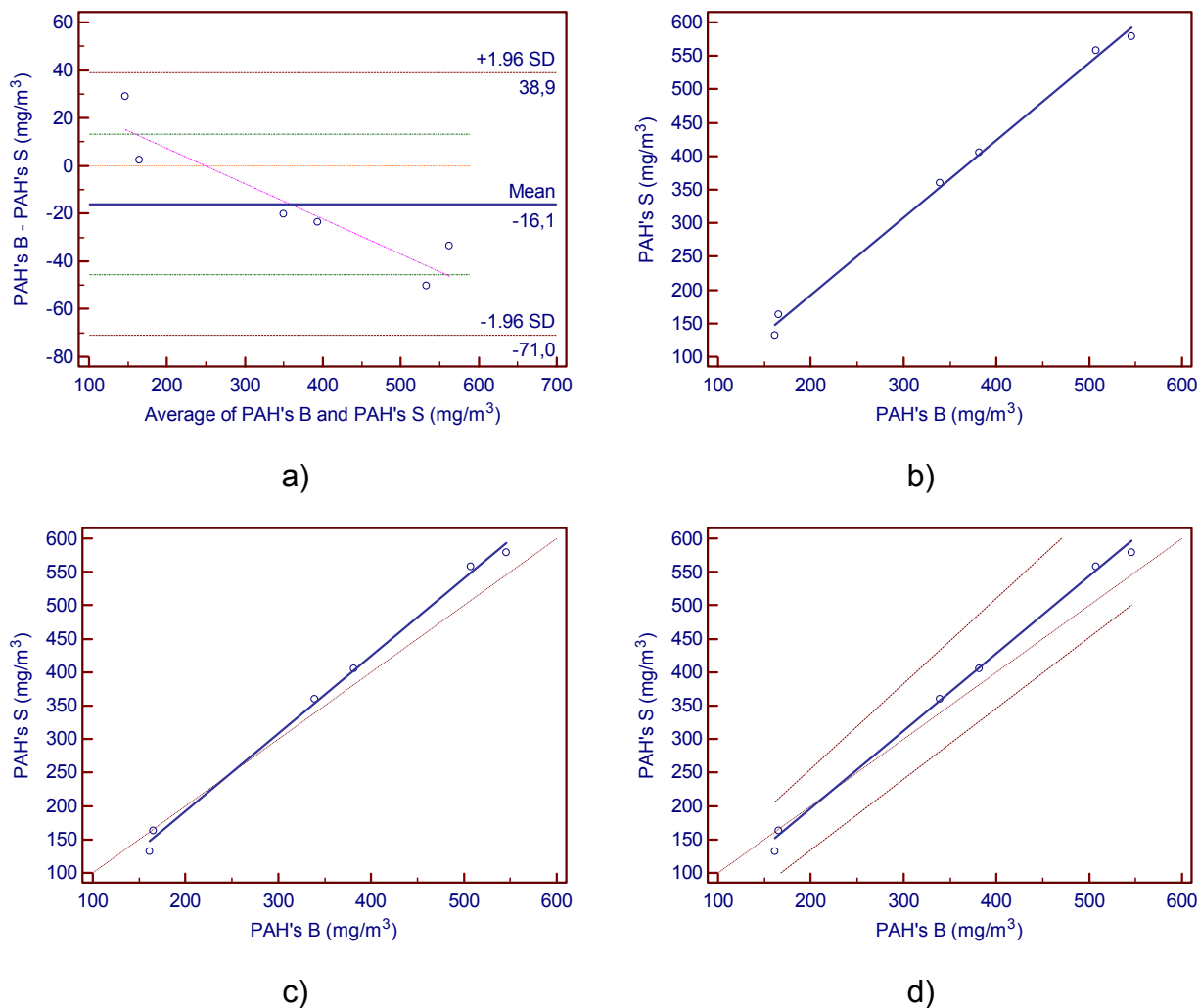


Figura 52. Representaciones gráficas para los PAH's.

B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) diagrama de Bland – Altman, b) regresión lineal normal, c) regresión de Deming, d) regresión de Passing & Bablok.

PAH's		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Regresión lineal	Ordenada en el origen	-38,71	-75,76	-1,65
	Pendiente	1,15	1,06	1,25
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-39,53	-95,08	16,02
	Pendiente	1,16	1,02	1,30
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-33,69	-77,88	0,10
	Pendiente	1,15	1,06	1,28

Tabla 77. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para los PAH's.

4.5.2.4. Alquitranes polares.

En cuanto a los compuestos polares, en el diagrama de Bland – Altman de la figura 53 a, se puede observar que existe una diferencia significativa entre ambos métodos de $619,8 \text{ mg/m}^3$ (valor de probabilidad = $0,0000011$; $\alpha = 0,05$) del muestreo con cartuchos respecto al muestreo con borboteadores.

Alquitranes polares	
M. tradicional (mg/Nm^3)	M. SPA (mg/Nm^3)
136,3	762,5
0,0	632,5
0,0	646,2
478,3	1176,0
191,9	858,4
628,7	1078,4

Tabla 78. Datos de alquitranes polares para la comparación de muestreos.

En la figura 53 b se puede ver que la relación lineal entre las metodologías es relativamente fuerte ($r = 0,94$) y estadísticamente significativa (valor de probabilidad $< 0,01$). Mientras que los datos obtenidos de las regresiones de Deming y Passing – Bablok (tabla 79) corroboran que sólo existe entre los métodos una diferencia constante ya que la ordenada en el origen es significativamente diferente de cero en ambos casos.

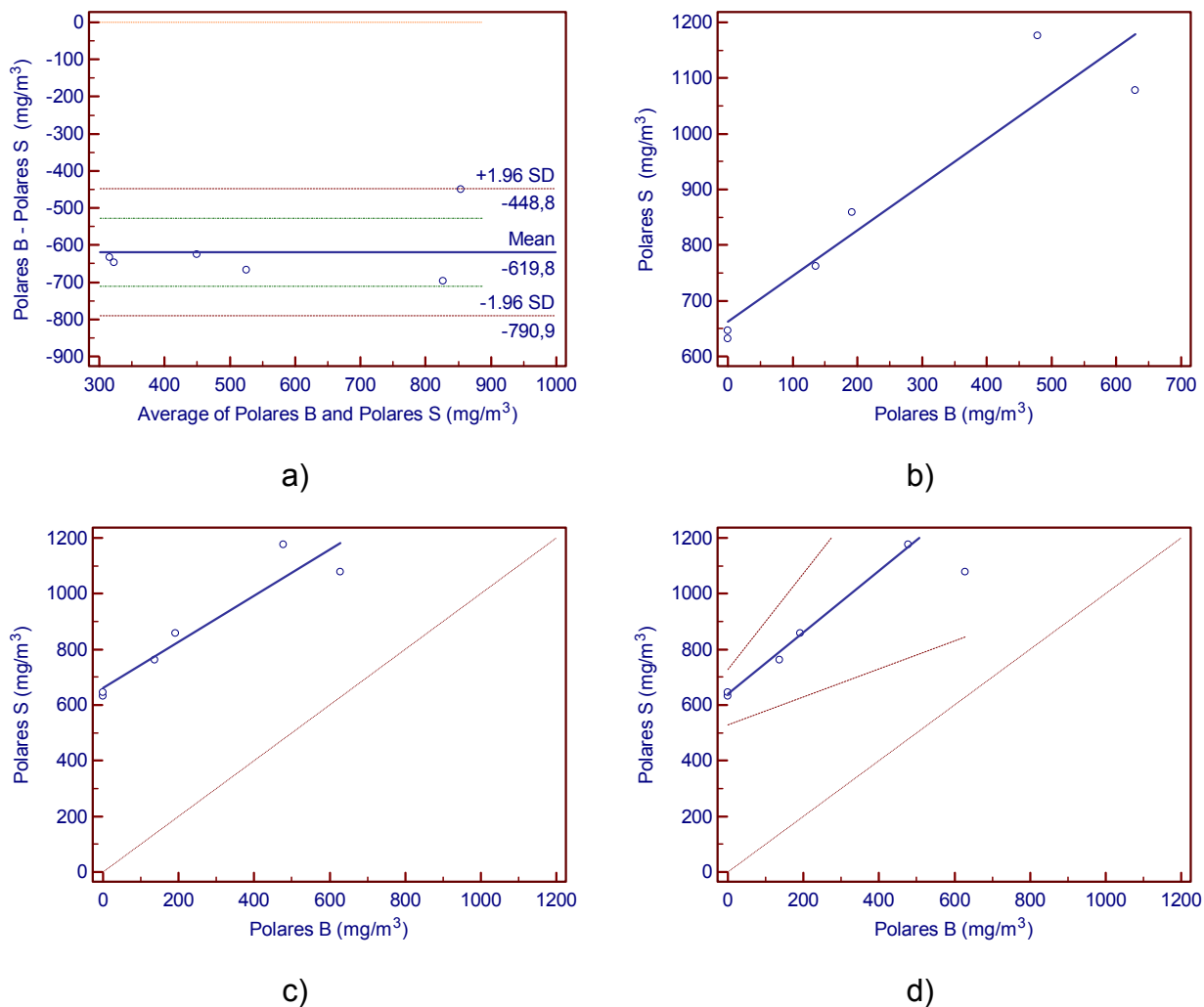


Figura 53. Representaciones gráficas para los alquitranes polares.

B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) regresión lineal normal, c) regresión de Deming, d) regresión de Passing & Bablok.

Polares		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Regresión lineal	Ordenada en el origen	662,40	528,92	795,88
	Pendiente	0,82	0,42	1,22
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	661,21	581,76	740,65
	Pendiente	0,83	0,058	1,60
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	639,35	527,21	727,82
	Pendiente	1,11	0,5	1,73

Tabla 79. Parámetros de las regresiones realizadas para los alquitranes polares.

4.5.2.5. Alquitranes individuales.

En el apéndice se recoge el estudio comparativo de los métodos de muestreo empleados para cada uno de los alquitranes individuales analizados.

Para los compuestos más volátiles se obtienen resultados comparables por ambas metodologías excepto para el benceno cuyo análisis estadístico muestra que existe una diferencia proporcional entre las metodologías evaluadas de modo que cuando la concentración de benceno es elevada se obtienen mayores resultados con borboteadores debido probablemente a problemas de saturación de los cartuchos.

Para los compuestos polares, sólo se ha podido realizar el estudio de la regresión para el benzonitrilo. Para los demás compuestos (piridina, anilina y fenol) no se ha podido realizar el análisis de la regresión o éste análisis es poco fiable debido a que los datos se agrupan en los extremos del intervalo de concentración. Sin embargo el test t pareado muestra que no hay diferencias significativas entre los métodos para estos compuestos excepto para la piridina.

Para el naftaleno, antraceno, benzo[b]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[ghi]perileno se obtienen resultados contradictorios entre el análisis de la regresión y el test t para muestras pareadas. Dado de que se disponen de pocos puntos y que en algunos casos estos están agrupados en los extremos del intervalo de concentración se podría considerar más adecuado el test t para muestras pareadas teniendo en cuenta las limitaciones del mismo.

Para los PAH's, que se encuentran en bajas concentraciones, como acenafteno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[k]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno no se ha podido llevar a cabo el análisis de la regresión debido bien a que los puntos se encontraban concentrados en los extremos del intervalo de concentraciones o a que no se ha encontrado una relación lineal suficientemente fuerte para llevar a cabo dicho análisis estadístico (fluoreno, benzo[a]antraceno). El test t pareado realizado para estos compuestos indica que no existen diferencias significativas entre los dos métodos para la

determinación todos los compuestos excepto para el benzo[a]antraceno, benzo[k]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]perileno.

5.4.3. Evaluación funcional y económica.

Si se evalúan los sistemas de muestreo empleados desde un punto de vista funcional, nos encontramos con que el sistema de muestreo con borboteadores implica un montaje y procedimiento de limpieza posterior más complicado, y un tiempo de muestreo más largo, aunque se requiere una menor cualificación ya que una vez terminado el muestreo, sólo hay que trasvasar las muestras a botellas adecuadas y enviarlas al laboratorio, mientras que el muestreo con cartuchos precisa de la elución de las muestras in situ para evitar pérdidas durante el transporte de las mismas al laboratorio.

En cuanto al tiempo de análisis, las muestras tomadas con borboteadores requieren etapas de filtración y extracción para los condensados acuosos y extracción con Soxhlet y concentración para los filtros de fibra de vidrio lo que alarga considerablemente la obtención de resultados.

Desde un punto de vista medioambiental y económico, el uso de cartuchos de adsorción en fase sólida para el muestreo de alquitranes reduce el empleo de disolventes.

En la tabla 80 se recoge el coste de ambos tipos de muestreo considerando únicamente los reactivos y materiales no reutilizables necesarios para el muestreo y tratamiento de una única muestra para su posterior análisis cromatográfico.

Borboteadores		Cartuchos SPA	
Isopropanol	650 mL x 0,03 €	ENVI-Carb/NH ₂	1 x 6,10 €
Filtro de fibra de vidrio	1 x 8,02 €	Aguja	1 x 0,44 €
ENVI-Chrom P	1 x 4,03 €	DCM	3 mL x 0,01 €
MeOH	1,5 mL x 0,02 €	Acetona	2 mL x 0,03 €
DCM	2 mL x 0,01 €	Total (€/muestra)	6,63
Total (€/muestra)	30,56		

Tabla 80. Evaluación económica de los métodos de muestreo.

Pese a que la evaluación económica realizada indica que el muestreo con cartuchos es 4,5 veces más barato que el realizado con borboteadores hay que tener en cuenta diversas consideraciones:

- con los cartuchos de adsorción en fase sólida no es posible realizar la determinación gravimétrica de los alquitranes que no se pueden determinar cromatográficamente.
- con los cartuchos de adsorción en fase sólida no se muestrean partículas. Si se coloca un filtro para el muestreo de partículas, el muestreo se encarece hasta 21,75 €/muestra,
- con los cartuchos sólo se muestrean 100 mL de gas. Esta medida puede ser muy puntual en el ámbito de un gasificador real por lo que sería necesario tomar más de una muestra durante la operación del gasificador lo que podría igualar el coste de ambos tipos de muestreo o incluso superarlo.

5. CONCLUSIONES

Desarrollo de metodologías analíticas para el análisis de alquitranes mediante el muestreo con borboteadores.

Se ha optimizado el tiempo de extracción de los filtros de fibra de vidrio determinándose que el tiempo de extracción adecuado eran 8 h.

Se ha optimizado la etapa de extracción de condensados acuosos mediante el uso de cartuchos de extracción en fase sólida Supelclean™ ENVI-Chrom P.

Se ha realizado el cálculo de incertidumbres obteniéndose unos valores elevados debido a la adición de distintos tipos de muestra lo que hace que el sistema de muestreo sea poco fiable.

Pese a la gran incertidumbre que lleva asociada, la metodología de análisis desarrollada ha permitido determinar la eficiencia del filtro de eliminación de alquitranes utilizado en la planta de gasificación real.

Estudio de sistemas de muestreo alternativos a los borboteadores.

Se han comparado cuatro tipos de cartuchos comerciales de adsorción en fase sólida para el muestreo de alquitranes mediante la utilización de compuestos modelo y la simulación de una corriente controlada con alquitranes seleccionados.

Se estudió la recuperación de los analitos retenidos en los cartuchos de extracción en fase sólida optimizándose la recuperación de los mismos.

Los cartuchos Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ seleccionados como los más adecuados para el muestro han sido caracterizados mediante la determinación del volumen de ruptura y la capacidad.

Se ha determinado que la capacidad de estos cartuchos es bastante superior a las concentraciones de alquitranes esperadas en la planta de gasificación de lodos de depuradora.

Se ha determinado que el volumen de ruptura es superior a 1,5 L lo cual permite aumentar el volumen de gas muestreado normalmente (100 mL) para poder determinar compuestos que se encuentren en bajas concentraciones en el gas.

Se realizó un estudio de estabilidad de las muestras tomadas con cartuchos de adsorción en fase sólida determinándose que su almacenamiento en las condiciones evaluadas no es recomendable aunque en caso necesario se podrían almacenar durante 24 horas a una temperatura de -18 °C.

Se ha evaluado cómo afecta a la capacidad de retención de alquitranes la presencia de algunos contaminantes en el gas de gasificación como el agua, el amoníaco y el ácido sulfhídrico; determinándose mediante pruebas de laboratorio que la presencia de los mismos en las condiciones estudiadas no afecta a la capacidad del cartucho para la retención de alquitranes.

Se ha evaluado la posible interferencia, en la retención de los cartuchos, de los componentes mayoritarios del gas de gasificación como son el dióxido y monóxido de carbono, el hidrógeno y el metano. Se ha determinado que la presencia de hidrógeno y metano interfieren en la captación de los alquitranes más volátiles (especialmente tolueno y xileno). Este hecho se acentúa cuanto más concentrados están estos compuestos en el gas de gasificación.

Se evaluó la posibilidad de reutilizar los cartuchos para el muestreo de alquitranes pero los ensayos realizados han mostrado que las fases se ven alteradas y que la retención de la mayoría de los alquitranes, especialmente de los compuestos policíclicos aromáticos, disminuye significativamente por lo que la reutilización de los cartuchos no debería llevarse a cabo.

Se ha realizado el cálculo de incertidumbres de la metodología propuesta demostrando que este método de muestreo es más fiable que el anterior al tener una menor incertidumbre asociada para la mayoría de los compuestos estudiados.

Los cartuchos SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂ han mostrado su utilidad para el muestreo de alquitranes al ser utilizados en la planta de gasificación de lodos de

depuradora para evaluar la eficiencia de eliminación de alquitranes del filtro de pre-capa obteniéndose resultados satisfactorios.

Pese a su utilidad para el muestreo de alquitranes, hay que tener en cuenta que si se quieren comparar resultados entre distintos procesos de gasificación utilizando para el muestreo cartuchos SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂, hay que verificar que la capacidad de retención de los cartuchos no se ve significativamente alterada debido a las diferencias de composición en el gas de gasificación.

Comparación entre los distintos sistemas de muestreo estudiados.

La comparación de los distintos sistemas de muestreo utilizados se ha realizado desde distintos puntos de vista. En primer lugar se ha comparado la incertidumbre asociada a ambos tipos de muestreo determinándose que el sistema de muestreo con cartuchos de adsorción en fase sólida lleva asociada una menor incertidumbre que el sistema de muestreo con borboteadores para la mayoría de los compuestos estudiados. Por tanto, el sistema de muestreo con cartuchos es más fiable.

Se ha comparado el comportamiento de ambas metodologías considerando los alquitranes totales, las familias de alquitranes y los alquitranes individuales. Pese a las dificultades encontradas, a la vista de los diferentes test realizados se puede decir que ambos métodos producen resultados análogos para los alquitranes totales, y BTX.

Para los PAH's se obtiene mayor cantidad con los cartuchos excepto cuando la concentración de PAH's en la corriente de gas es baja debido, probablemente, a que no se alcanzan los límites de detección para estos compuestos ya que el volumen de gas muestreado cuando se utilizan cartuchos es mil veces menor que cuando se muestrea con borboteadores.

Para los alquitranes polares, se ha encontrado que con los cartuchos se muestrean sistemáticamente aproximadamente 620 mg/m^3 más que cuando se utilizan borboteadores.

En cuanto a la comparación de los alquitranes individuales se puede decir que se han encontrado diferencias entre los resultados proporcionados para benceno, piridina, naftaleno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, e indeno[1,2,3-cd]pireno.

Desde un punto de vista funcional, el sistema de muestreo con borboteadores implica un montaje y procedimiento de limpieza posterior más complicado, y un tiempo de muestreo más largo.

En cuanto al tiempo de análisis, las muestras tomadas con borboteadores requieren etapas de filtración y extracción para los condensados acuosos y extracción con Soxhlet y concentración para los filtros de fibra de vidrio lo que alarga considerablemente la obtención de resultados.

Desde un punto de vista medioambiental y económico, el uso de cartuchos de adsorción en fase sólida para el muestreo de alquitranes reduce el empleo de disolventes y abarata el coste por muestra.

Pese a estas ventajas hay que tener en cuenta diversas consideraciones: con los cartuchos de adsorción en fase sólida sólo se consideran los alquitranes determinables cromatográficamente, con los cartuchos de adsorción no se muestrean partículas y dado que sólo se muestrean 100 mL de gas, los alquitranes minoritarios pueden no ser detectados a menos que se aumente el volumen de gas muestreado.

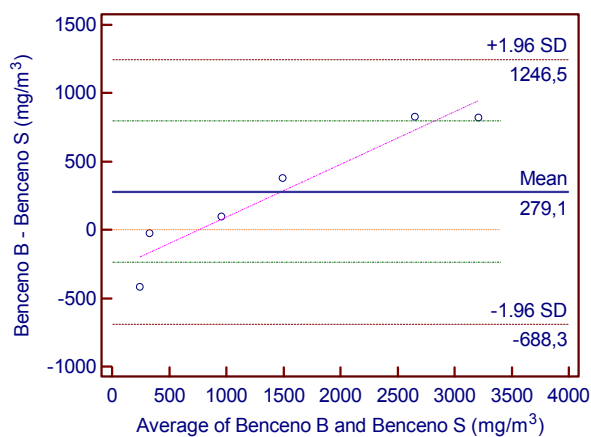
6. APÉNDICE

6.1. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA COMPUESTO INDIVIDUALES

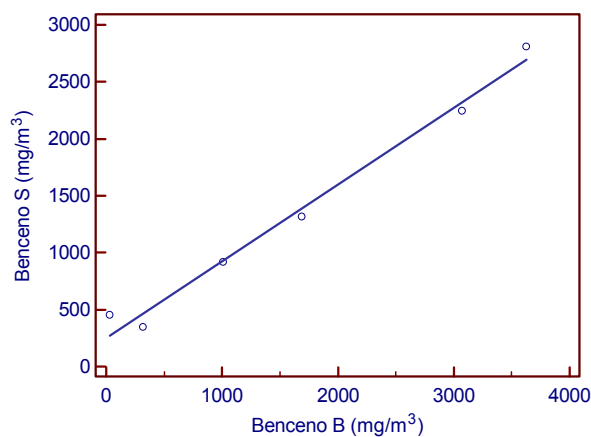
6.1.1. Benceno.

Benceno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	3.625,50	3.071,90	319,17	34,23	1.687,80	1.009,06
M. SPA (mg/Nm ³)	2.804,53	2.244,90	344,30	454,04	1.311,63	913,74

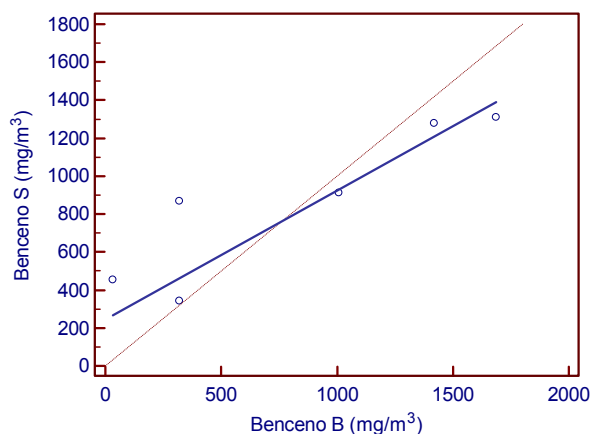
Tabla A 1. Datos de muestreos simultáneos para el benceno.



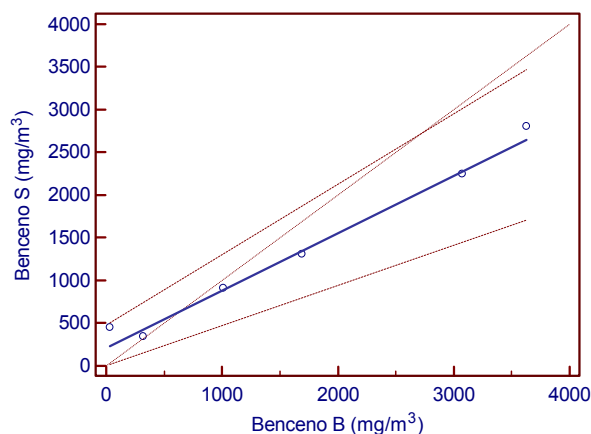
a)



b)



c)



d)

Figura A 1. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benceno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

A la vista de los resultados obtenidos, que se muestran en la tabla A2, existe una diferencia proporcional entre los métodos de modo que al aumentar la concentración de benceno muestreada, mayor es la cantidad de benceno recogida en los borboteadores con respecto a los cartuchos. Este hecho puede ser debido a fenómenos de saturación del adsorbente utilizado.

Benceno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	279,09	-238,88	797,05
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,22		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,993		
	Ordenada en el origen	252,38	14,02	490,74
	Pendiente	0,67	0,56	0,79
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	243,95	-84,85	572,76
	Pendiente	0,68	0,52	0,83
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	203,47	-0,32	-476,81
	Pendiente	0,67	0,47	0,82

Tabla A 2. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para el benceno.

6.1.2. Piridina.

Piridina						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	41,32	301,50	156,27	293,51	162,28	41,08
M. SPA (mg/Nm ³)	563,44	388,40	712,42	475,59	572,42	563,44

Tabla A 3. Datos de muestreos simultáneos para la piridina.

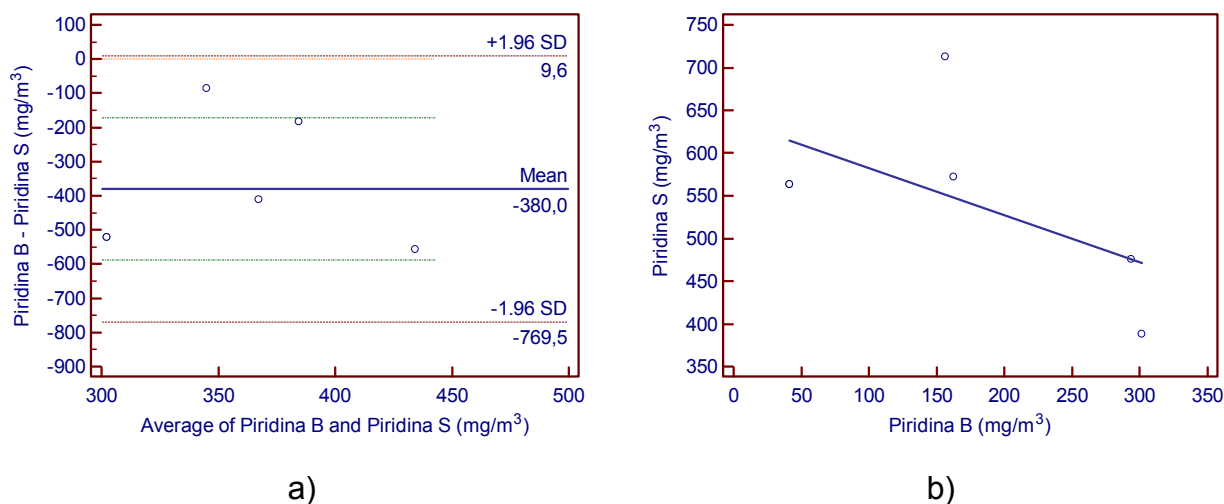


Figura A2. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de piridina. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal,

En el diagrama de Bland-Altman de la figura A2, muestra que entre los métodos existe una diferencia media de aproximadamente 380 mg/m³ como corrobora el test t para muestras pareadas. El análisis de la varianza realizado para estudiar la regresión normal entre los métodos ha mostrado que no existe una relación lineal estadísticamente significativa (valor de probabilidad > 0,10) por lo que no se ha podido realizar el estudio de la regresión para comparar ambas metodologías.

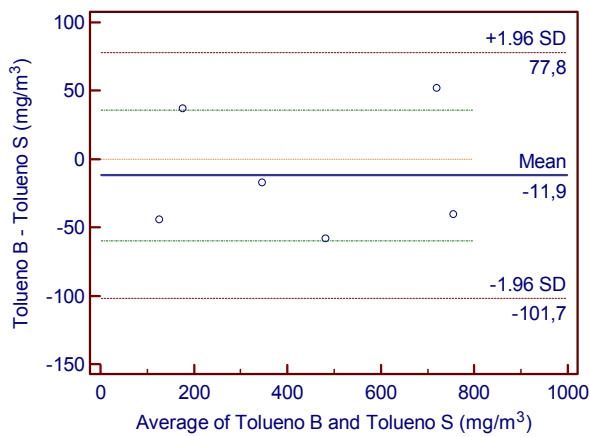
Piridina	Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-379,96	-171,40
Test t muestras pareadas	p-valor (α = 0,05)	0,0054	
	Coefficiente de correlación (r)	-0,58	
Regresión lineal	Ordenada en el origen	637,68	846,49
	Pendiente	-0,55	0,51

Tabla A 4. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para la piridina.

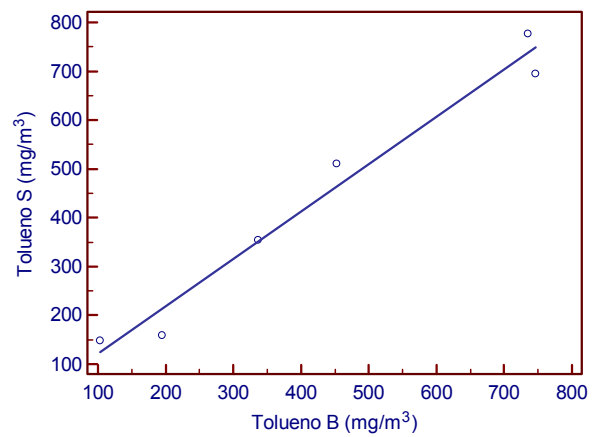
6.1.3. Tolueno.

Tolueno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	735,71	452,55	103,51	337,15	746,09	195,15
M. SPA (mg/Nm ³)	776,21	510,84	147,77	354,47	694,37	158,17

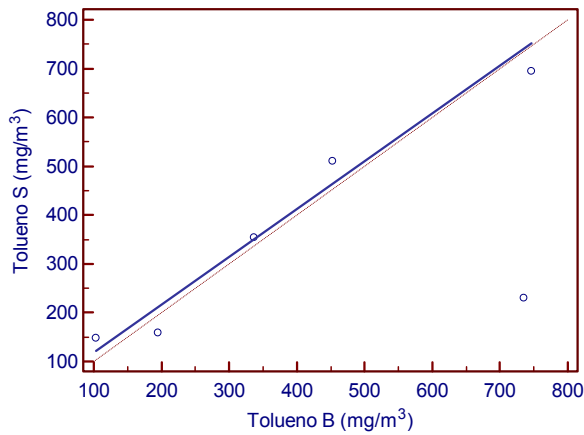
Tabla A 5. Datos de muestreos simultáneos para el tolueno.



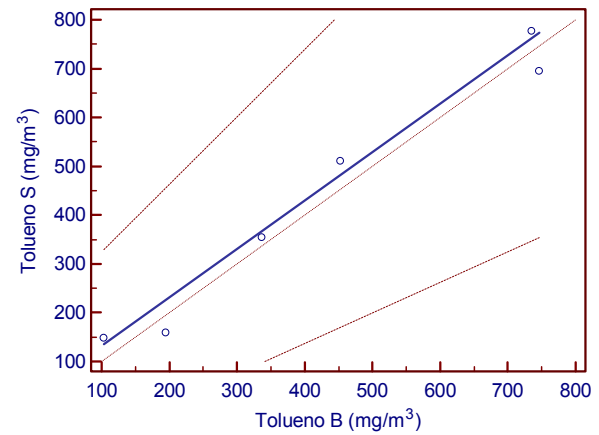
a)



b)



c)



d)

Figura A 3. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de tolueno.

B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Según los resultados reflejados en la tabla A4, ambos métodos dan resultados estadísticamente comparables para la determinación del tolueno.

Tolueno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-11,94	-60,00	36,11
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,55		
Test t muestras pareadas	Coefficiente de correlación (r)	0,98		
	Ordenada en el origen	23,60	-91,28	138,47
Regresión lineal	Pendiente	0,97	0,74	1,20
	Ordenada en el origen	20,06	-99,14	139,27
Regresión de Deming	Pendiente	0,98	0,70	1,26
	Ordenada en el origen	32,10	-113,18	185,78
Regresión de Passing - Bablok	Pendiente	0,99	0,62	1,38

Tabla A 6. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para el tolueno.

6.1.4. m+p-xileno.

m+p-xileno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	46,49	11,78	8,20	4,44	1,30	14,27
M. SPA (mg/Nm ³)	78,02	10,85	10,77	4,27	2,82	41,81

Tabla A 7. Datos de muestreos simultáneos para el m+p-xileno.

Según los resultados mostrados en la tabla A7, ambos métodos dan resultados comparables para la determinación de m+p-xileno. Aunque el diagrama de Bland-Altman podría sugerir la existencia de una diferencia proporcional entre los métodos evaluados, no se puede confirmar ni desmentir este hecho debido al bajo número de muestras y al hecho de que al no estar distribuidas a lo largo del intervalo

de concentraciones los análisis de la regresión son poco fiables. Para poder confirmar o desmentir esta tendencia sería necesario aumentar el número de muestras y distribuirlas a lo largo del intervalo de concentración.

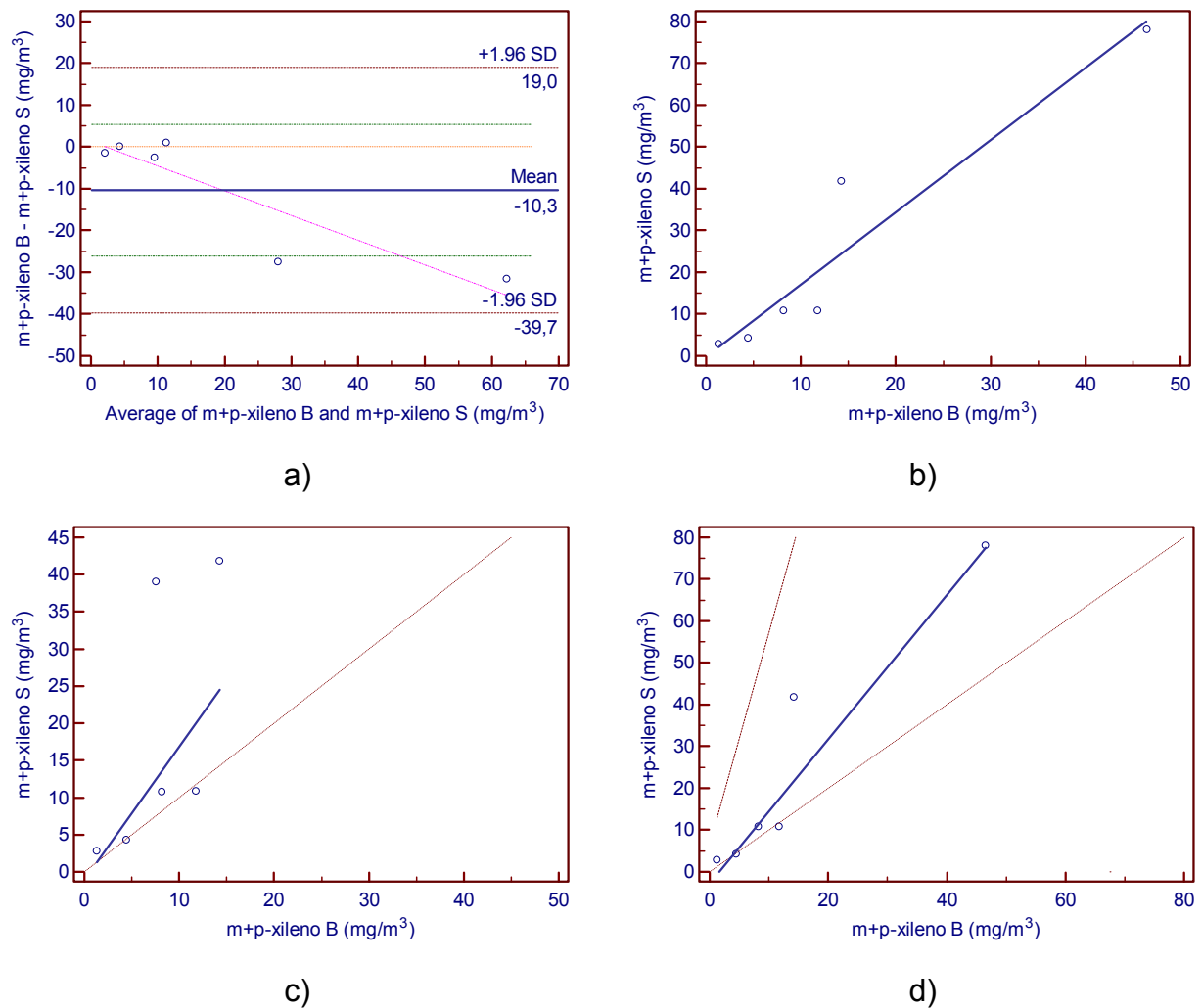


Figura A 4. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de m+p-xileno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

m+p-xileno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-10,34	-26,05	5,37
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,15		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,95		
	Ordenada en el origen	-0,10	-16,09	15,88
	Pendiente	1,72	0,96	2,49
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-1,06	-25,81	23,69
	Pendiente	1,79	-1,32	4,90
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-2,88	-31,16	6,20
	Pendiente	1,73	0,46	5,11

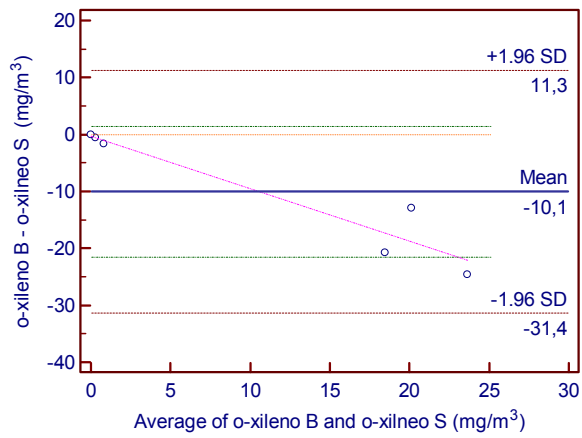
Tabla A 8. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para m+p-xileno.

6.1.5. o-xileno.

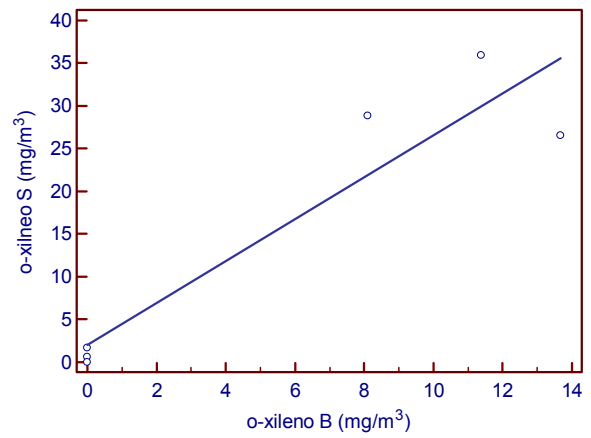
o-xileno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	13,68	11,37	0,00	0,00	8,11	0,00
M. SPA (mg/Nm ³)	26,54	35,91	0,61	1,65	28,82	0,00

Tabla A 9. Datos de muestreos simultáneos para o-xileno.

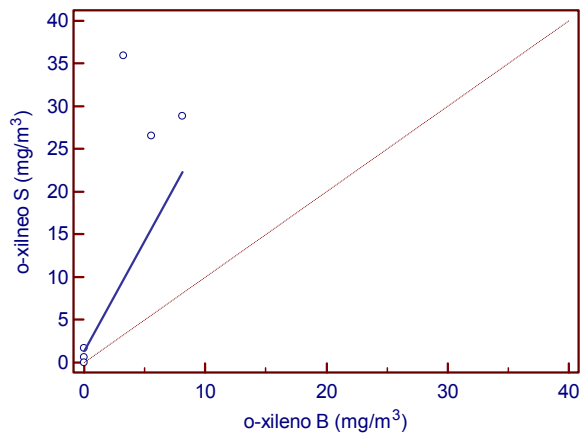
En el caso del o-xileno se presenta una situación análoga a la de m+p-xileno.



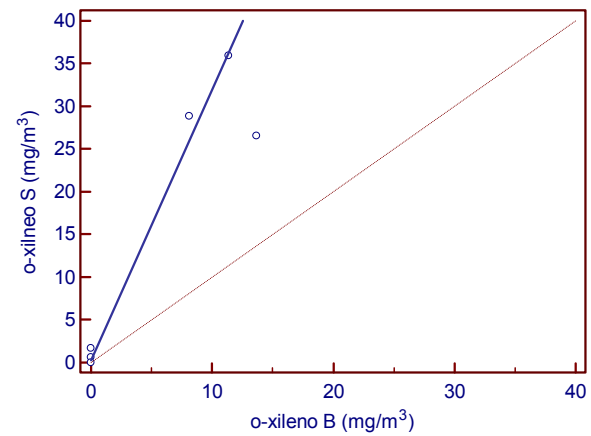
a)



b)



c)



d)

Figura A 5. Distintas representaciones gráficas para comparar métodos de determinación de o-xileno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

o-xileno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-10,06	-21,48	1,36
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,07		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,93		
	Ordenada en el origen	2,02	-8,26	12,31
	Pendiente	2,45	1,16	3,74
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	1,29	-1,09	3,67
	Pendiente	2,59	0,94	4,24
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	0,30		
	Pendiente	3,16		

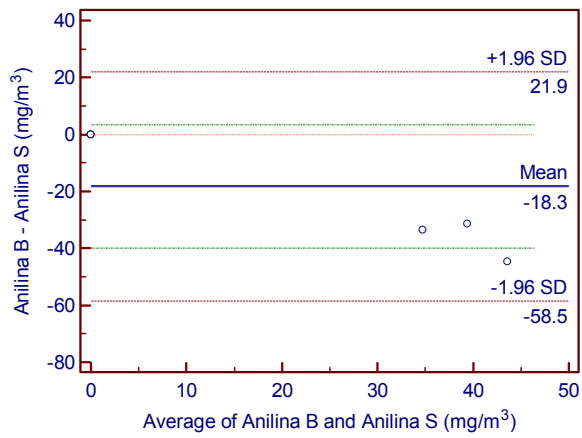
Tabla A 10. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para o-xileno.

6.1.6. Anilina.

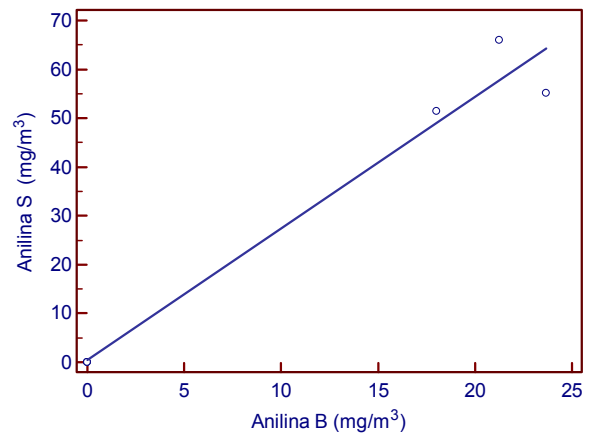
Anilina						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	18,03	23,68	21,25	0,00	0,00	0,00
M. SPA (mg/Nm ³)	51,46	55,17	65,96	0,00	0,00	0,00

Tabla A 11. Datos de muestreos simultáneos para anilina.

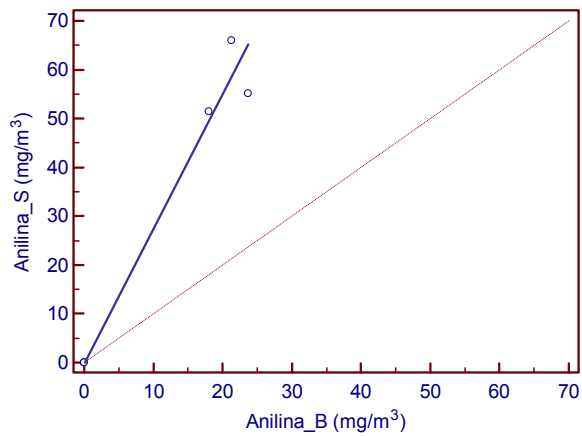
El diagrama de Bland-Altman y el test t para muestras pareadas indican que no existen diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos metodologías estudiadas para la anilina. Sin embargo, habría que obtener más datos para confiar en estos resultados ya que la calidad de los mismos es baja, los datos se agrupan en los extremos del intervalo por lo que no se puede confiar en el análisis de la regresión y la mitad de los valores son iguales.



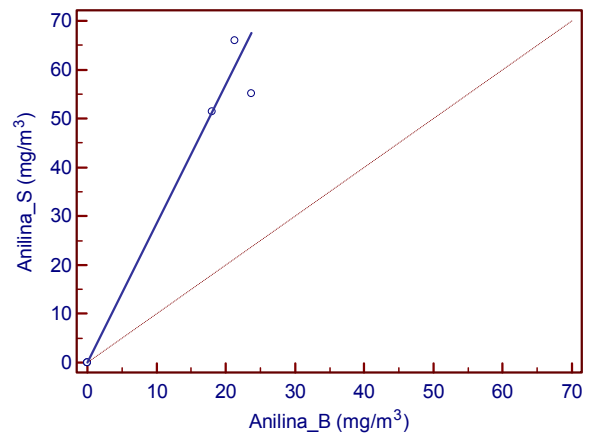
a)



b)



c)



d)

Figura A 6. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de anilina. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Anilina		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-18,27	-39,80	3,26
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,08		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,98		
	Ordenada en el origen	0,47	-9,52	10,46
	Pendiente	2,70	2,02	3,37
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-0,16	-1,20	0,87
	Pendiente	2,76	1,95	3,56
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	0,00		
	Pendiente	2,85		

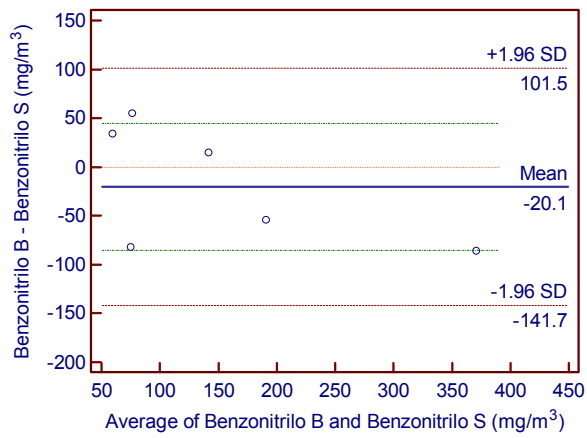
Tabla A 12. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para anilina.

6.1.7. Benzonitrilo.

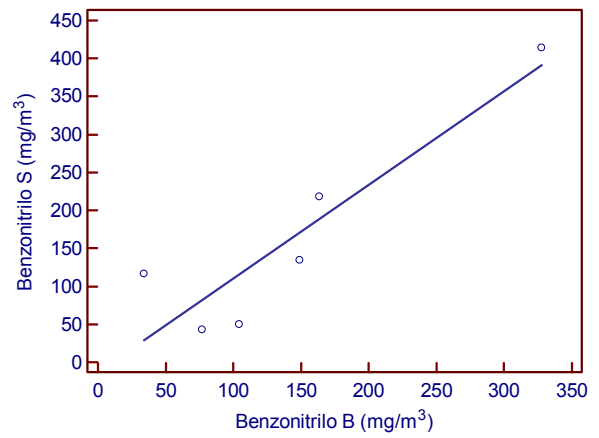
Benzonitrilo						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	104,30	148,96	76,79	163,43	327,57	34,07
M. SPA (mg/Nm ³)	49,31	134,56	43,06	218,21	414,01	116,69

Tabla A 13. Datos de muestreos simultáneos para benzonitrilo.

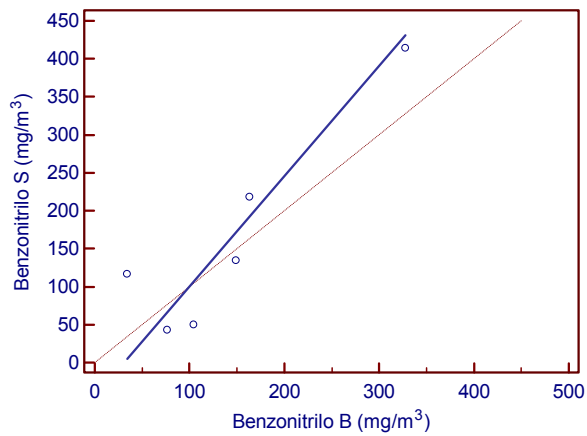
Según los resultados que se muestran en la tabla A14, las dos metodologías evaluadas dan resultados estadísticamente comparables para la determinación de benzonitrilo.



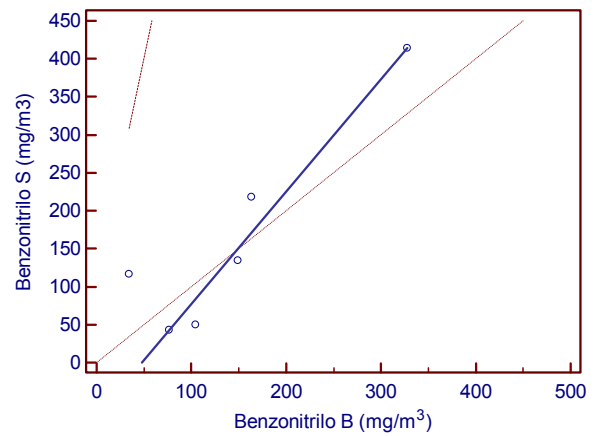
a)



b)



c)



d)

Figura A 7. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benzotrilo. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Benzonitrilo		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-20,12	-85,22	44,98
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,47	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,91		
	Ordenada en el origen	-13,71	-145,76	118,33
	Pendiente	1,24	0,46	2,01
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-44,11	-233,17	144,96
	Pendiente	1,45	0,03	2,87
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-70,53	-640,10	111,39
	Pendiente	1,48	0,16	5,78

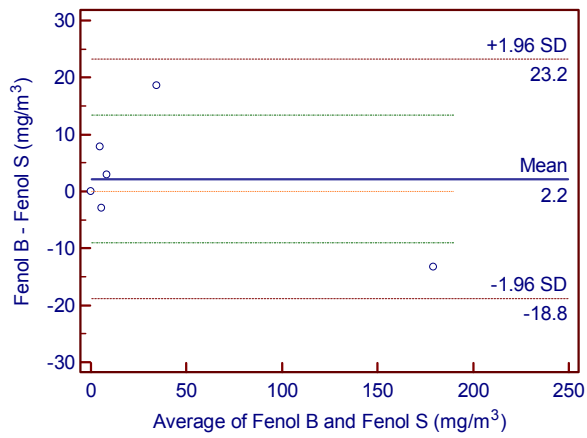
Tabla A 14. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para benzonitrilo.

6.1.8. Fenol.

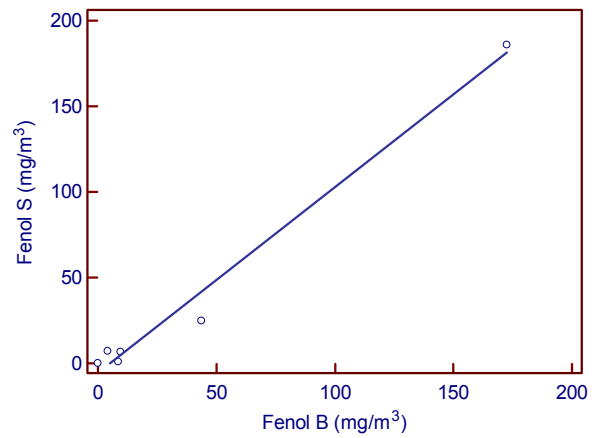
Fenol						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	0,00	172,42	43,64	9,70	4,13	8,62
M. SPA (mg/Nm ³)	0,00	185,73	25,00	6,82	7,07	0,80

Tabla A 15. Datos de muestreos simultáneos para fenol.

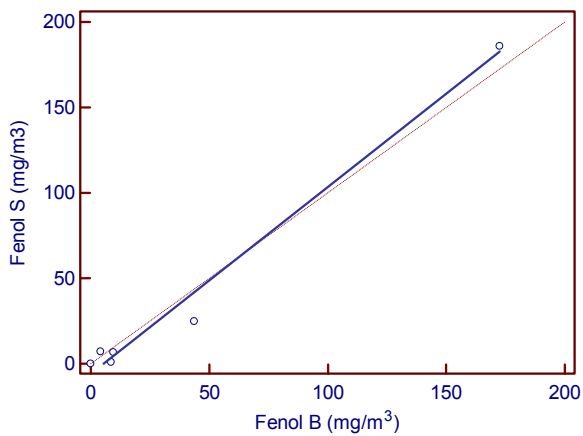
Como se aprecia en las distintas representaciones recogidas en la figura A8, los datos se agrupan en los extremos del intervalo de concentración por lo que los estudios de las regresiones son poco adecuados. Sin embargo, el test t para muestras pareadas y el diagrama de Bland – Altman concuerdan en que no existen diferencias significativas entre ambas metodologías.



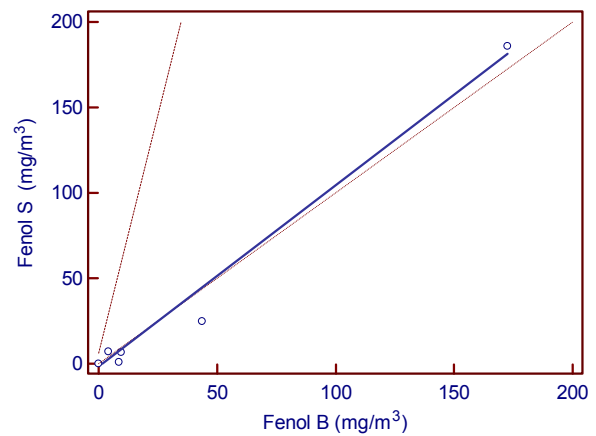
a)



b)



c)



d)

Figura A 8. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de fenol. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Fenol		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	2,18	-9,06	13,43
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,64		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,992		
	Ordenada en el origen	-5,6	-19,28	8,09
	Pendiente	1,08	0,90	1,27
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-5,9	-23,76	11,93
	Pendiente	1,09	-0,06	2,25
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-1,74	-47,25	6,30
	Pendiente	1,06	0,09	5,57

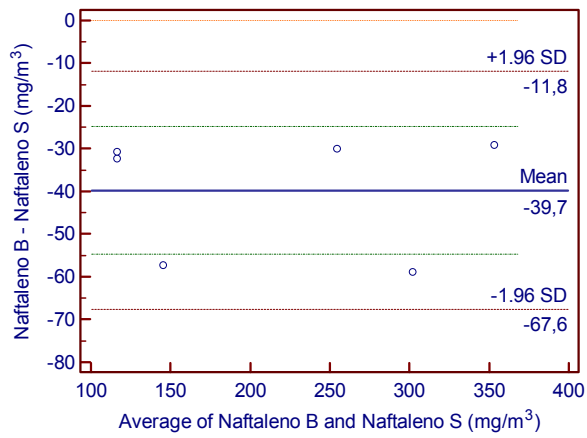
Tabla A 16. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para fenol.

6.1.9. Naftaleno.

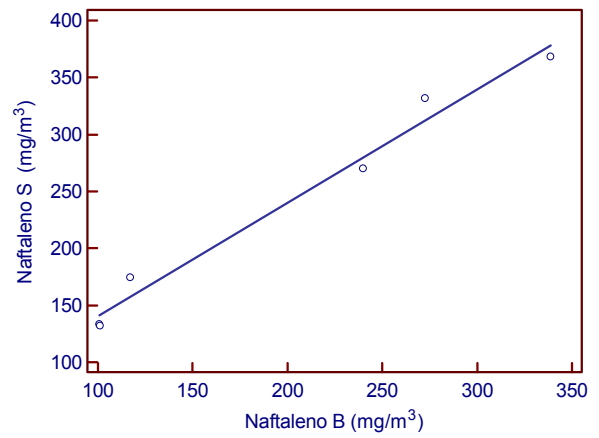
Naftaleno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	100,61	101,25	117,15	239,85	272,74	339,03
M. SPA (mg/Nm ³)	133,0	132,0	174,41	269,90	331,6	368,20

Tabla A 17. Datos de muestreos simultáneos para naftaleno.

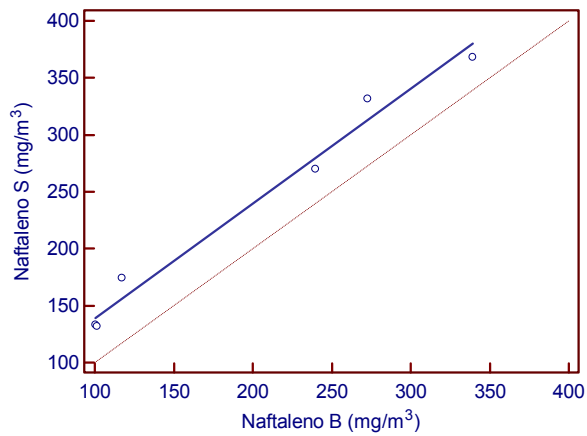
Según el test t para muestras pareadas existe una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados proporcionados por las dos metodologías, el diagrama de Bland – Altman muestra que como promedio se obtienen 39,7 mg/m³ más cuando se utilizan los cartuchos. Sin embargo, el análisis de la regresión indica que esta diferencia no es significativa.



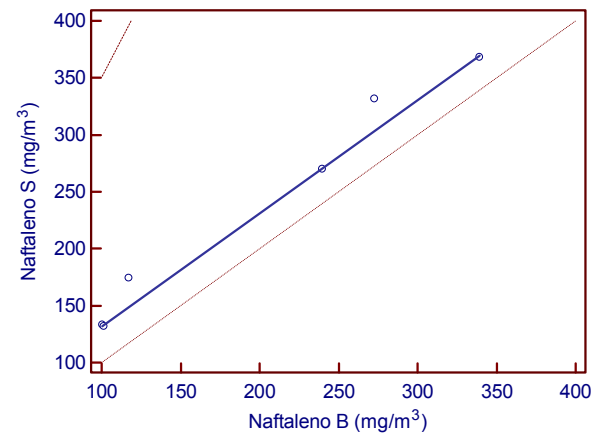
a)



b)



c)



d)

Figura A 9. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de naftaleno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Naftaleno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-39,74	-56,68	-24,80
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,0010	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,99		
	Ordenada en el origen	40,84	-0,83	82,51
	Pendiente	0,99	0,80	1,19
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	37,58	-1,28	76,44
	Pendiente	1,01	0,79	1,23
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	32,08	-253,73	83,24
	Pendiente	0,99	0,78	2,67

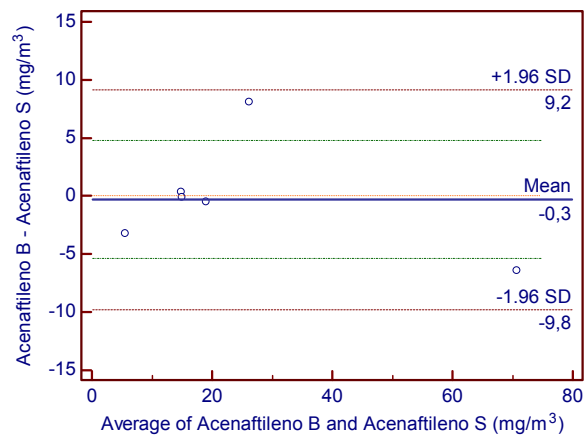
Tabla A 18. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para naftaleno.

6.1.10. Acenaftileno.

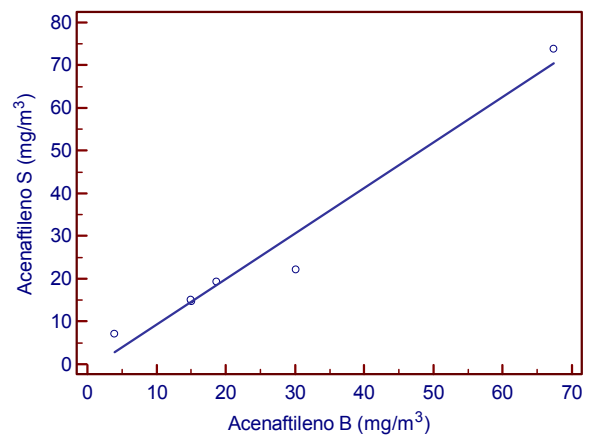
Acenaftileno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	15,03	3,91	67,43	18,70	30,19	14,93
M. SPA (mg/Nm ³)	14,7	7,1	73,9	19,2	22,1	15,0

Tabla A 19. Datos de muestreos simultáneos para acenaftileno.

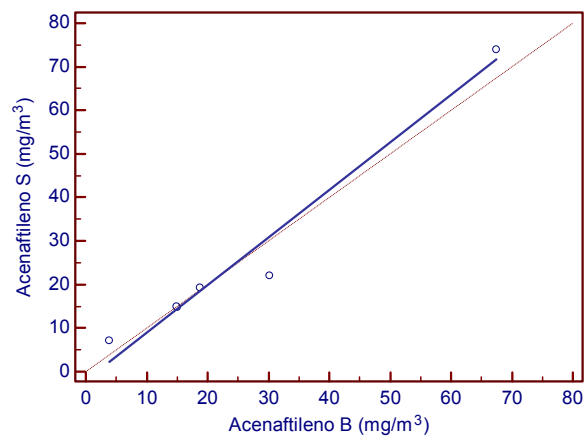
Los análisis realizados indican que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados proporcionados por las metodologías evaluadas.



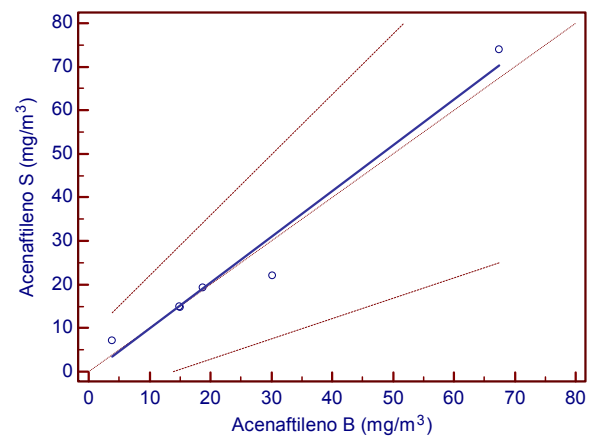
a)



b)



c)



d)

Figura A 10. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de acenafitileno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Acenaftileno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-0,30	-5,37	4,77
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,88	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,98		
	Ordenada en el origen	-1,32	-10,55	7,91
	Pendiente	1,06	0,78	1,35
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-2,04	-20,65	16,57
	Pendiente	1,09	0,004	2,18
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-0,56	-6,49	8,04
	Pendiente	1,05	0,46	1,39

Tabla A 20. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para acenaftileno.

6.1.11. Acenafteno.

Acenafteno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	0,2	0,81	1,4	0,6	0,1	1,1
M. SPA (mg/Nm ³)	2,36	9,34	0,92	1,01	2,32	0,55

Tabla A 21. Datos de muestreos simultáneos para acenafteno.

El diagrama de Bland – Altman y el test t para muestras pareadas indican que no existen diferencias significativas entre los dos métodos. El análisis de la varianza ha mostrado que no existe una relación lineal estadísticamente significativa por lo que no se ha procedido a evaluar la regresión.

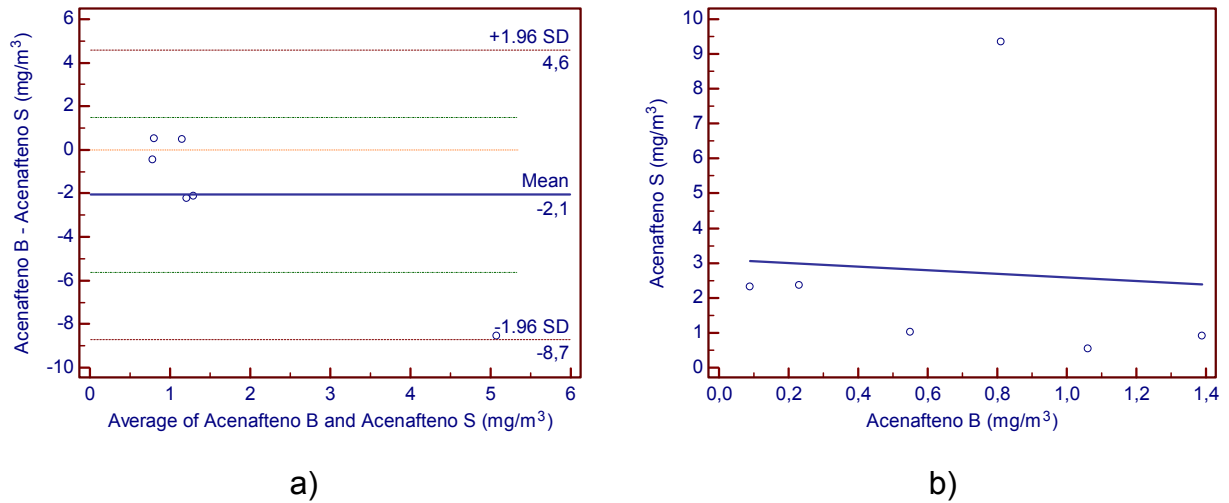


Figura A 11. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de acenafteño. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Acenafteño		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-2,06	-5,62	1,50
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,20		
Test t muestras pareadas	Coefficiente de correlación (r)	-0,07		
	Ordenada en el origen	3,10	-4,25	10,72
Regresión lineal	Pendiente	0,50	-9,75	8,74

Tabla A 22. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para acenafteño.

6.1.12. Fluoreno.

Fluoreno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	1,5	21,7	12,8	0,8	22,4	5,1
M. SPA (mg/Nm ³)	7,5	13,6	13,0	5,5	24,4	4,6

Tabla A 23. Datos de muestreos simultáneos para fluoreno.

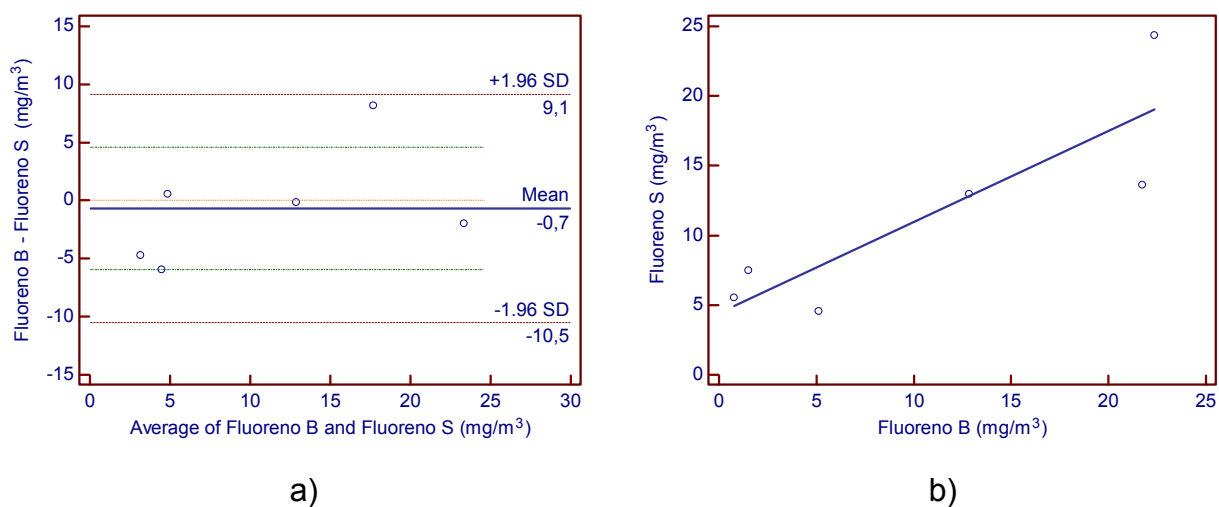


Figura A 12. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de fluoreno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Los análisis realizados indican que no existen diferencias estadísticamente significativas para los resultados proporcionados por ambas metodologías. Aunque el análisis de la varianza muestra que la relación lineal es estadísticamente significativa dado que el coeficiente de correlación es bajo, no se ha procedido a realizar el análisis de la regresión.

Fluoreno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-0,69	-5,95	4,57
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,75		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,86		
	Ordenada en el origen	4,40	-2,94	11,74
	Pendiente	0,65	0,13	1,18

Tabla A 24. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para fluoreno.

6.1.13. Fenantreno.

Fenantreno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	1,5	56,9	222,2	72,6	862,1	275,1
M. SPA (mg/Nm ³)	3,6	97,7	229,3	50,9	886,7	255,9

Tabla A 25. Datos de muestreos simultáneos para fenantreno.

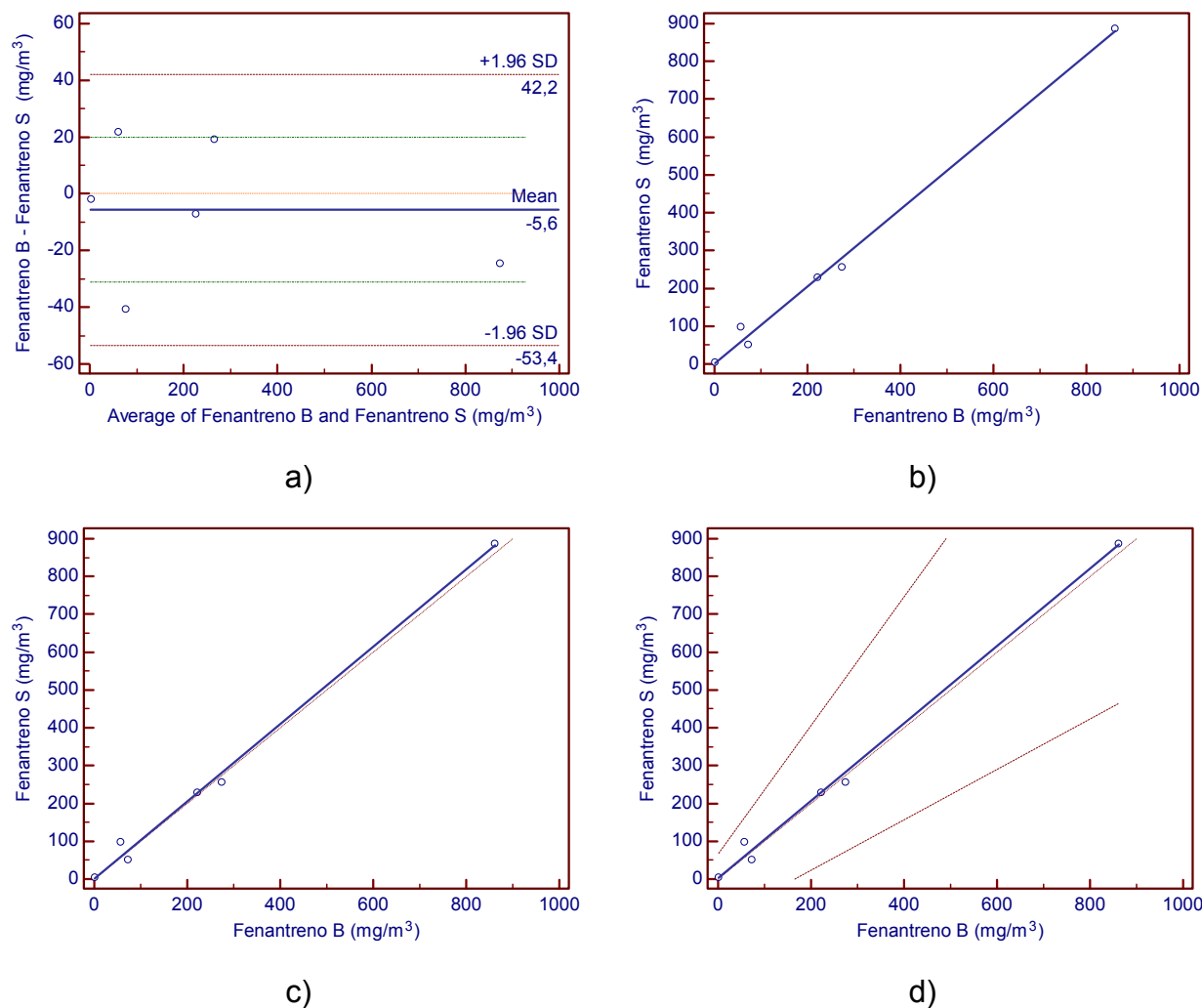


Figura A 13. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de fenantreno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Según los resultados obtenidos que se muestran en la tabla A26, no existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados proporcionados por ambas metodologías.

Fenantreno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-5,61	-31,19	19,96
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,60		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,997		
	Ordenada en el origen	0,75	-38,53	40,04
	Pendiente	1,02	0,92	1,12
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-0,45	-40,15	39,25
	Pendiente	1,02	0,88	1,16
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	2,00	-110,20	66,24
	Pendiente	1,02	0,67	1,70

Tabla A 26. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para fenantreno.

6.1.14. Antraceno.

Antraceno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	60,63	7,38	0,60	3,67	21,49	37,03
M. SPA (mg/Nm ³)	81,20	8,90	10,99	12,32	30,41	45,02

Tabla A 27. Datos de muestreos simultáneos para antraceno.

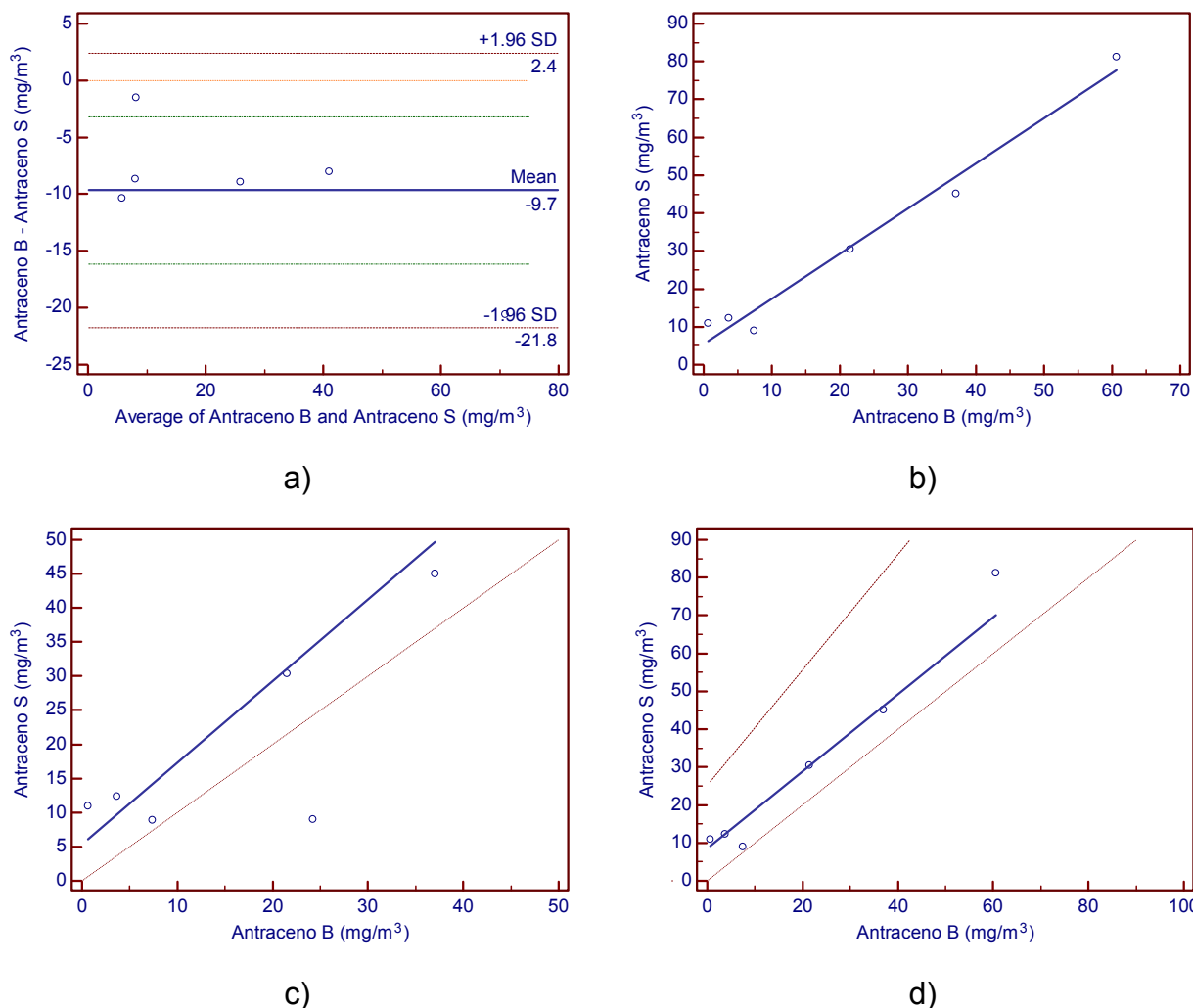


Figura A 14. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de antraceno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Pese a que el análisis de la regresión indica que no existen diferencias significativas entre las metodologías evaluadas, el test t para muestras pareadas indica lo contrario junto con el diagrama de Bland – Altman que muestra que como media se obtienen aproximadamente 10 mg/m³ más de antraceno cuando se muestrea con cartuchos.

Antraceno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-9,67	-16,14	-3,20
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,012		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,98		
	Ordenada en el origen	5,52	-2,23	13,28
	Pendiente	1,19	0,93	1,44
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	5,39	-,352	14,29
	Pendiente	1,20	0,76	1,64
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	8,59	-2,35	25,24
	Pendiente	1,01	-0,31	1,52

Tabla A 28. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para antraceno.

6.1.15. Fluoranteno.

Fluoranteno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	0,84	0,24	16,84	9,07	6,60	212,26
M. SPA (mg/Nm ³)	3,02	7,16	9,16	4,58	7,20	219,65

Tabla A 29. Datos de muestreos simultáneos para fluoranteno.

Debido a que los datos se agrupan en el extremo del intervalo de concentración no se ha podido realizar la evaluación de la regresión. Sin embargo, el test t para muestras pareadas y el diagrama de Bland –Altman indican que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los métodos.

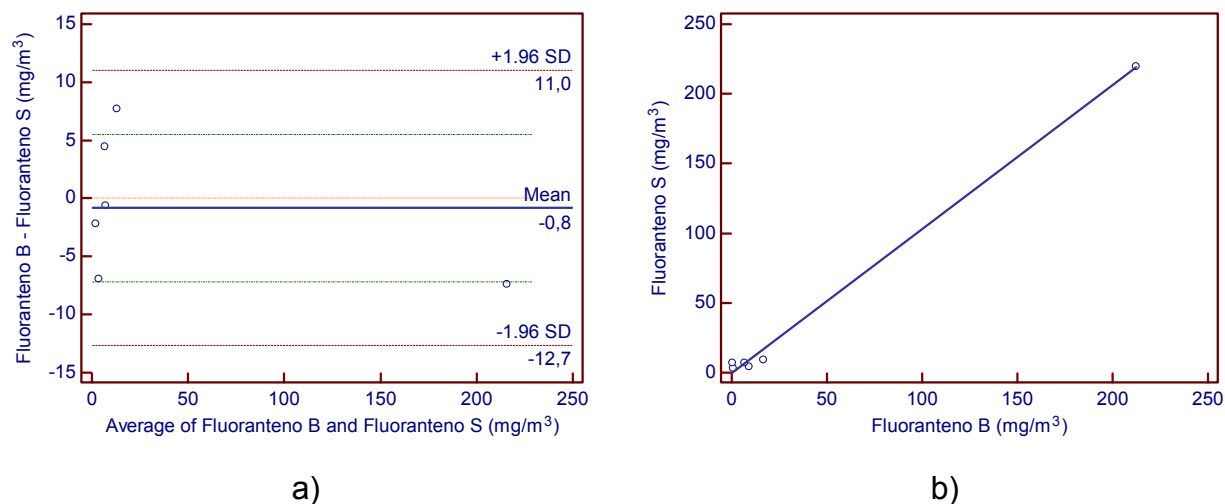


Figura A 15. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de fluoranteno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA

a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Fluoranteno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-0,82	-7,16	5,52
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,75	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,998		
	Ordenada en el origen	-0,57	-8,22	7,07
	Pendiente	1,03	0,95	1,12

Tabla A 30. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para fluoranteno.

6.1.16. Pireno.

Pireno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	55,98	216,05	7,95	0,12	0,21	0,42
M. SPA (mg/Nm ³)	21,63	218,60	17,87	13,72	8,52	2,37

Tabla A 31. Datos de muestreos simultáneos para pireno.

Como en el caso anterior, los datos no están bien distribuidos a lo largo del intervalo de concentración por lo que no se ha realizado el análisis de la regresión. El test t y el diagrama de Bland – Altman indican que no existen diferencias significativas.

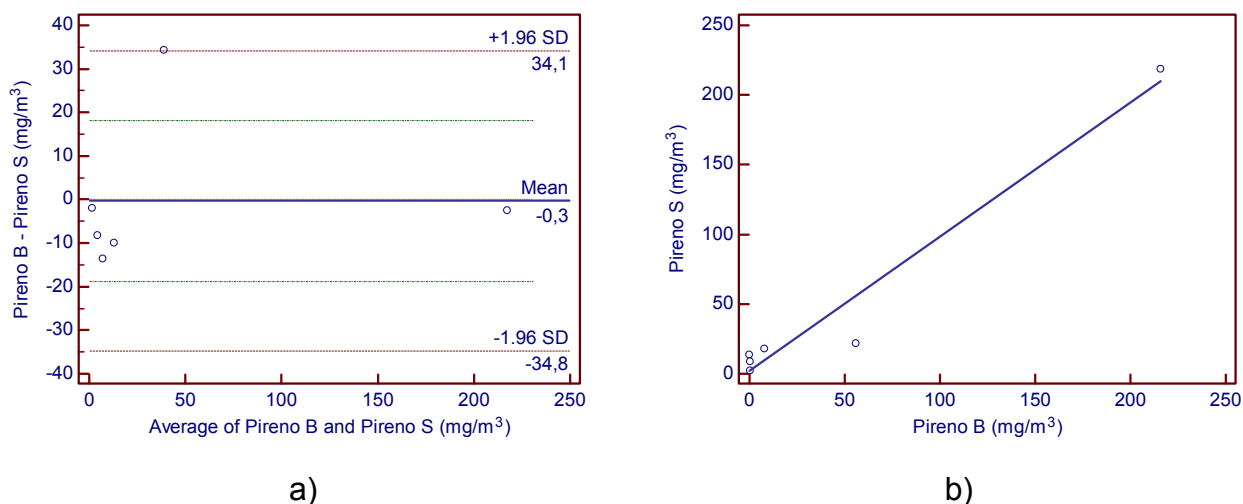


Figura A 16. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de pireno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Pireno	Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-0,33	18,10
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,96	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,98	
	Ordenada en el origen	2,09	27,58
	Pendiente	0,96	1,24

Tabla A 32. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para pireno.

6.1.17. Benzo[a]antraceno.

Benzo[a]antraceno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	4,04	2,89	1,46	19,43	41,09	28,24
M. SPA (mg/Nm ³)	80,88	32,44	72,66	57,86	83,86	93,98

Tabla A 33. Datos de muestreos simultáneos para benzo[a]antraceno.

La evaluación de la regresión no se ha llevado a cabo debido a que el análisis de la varianza ha mostrado que no existe una relación lineal entre los métodos. El test t para muestras pareadas indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las metodologías que tiene un valor medio de aproximadamente 54 mg/m³ según el diagrama de Bland – Altman.

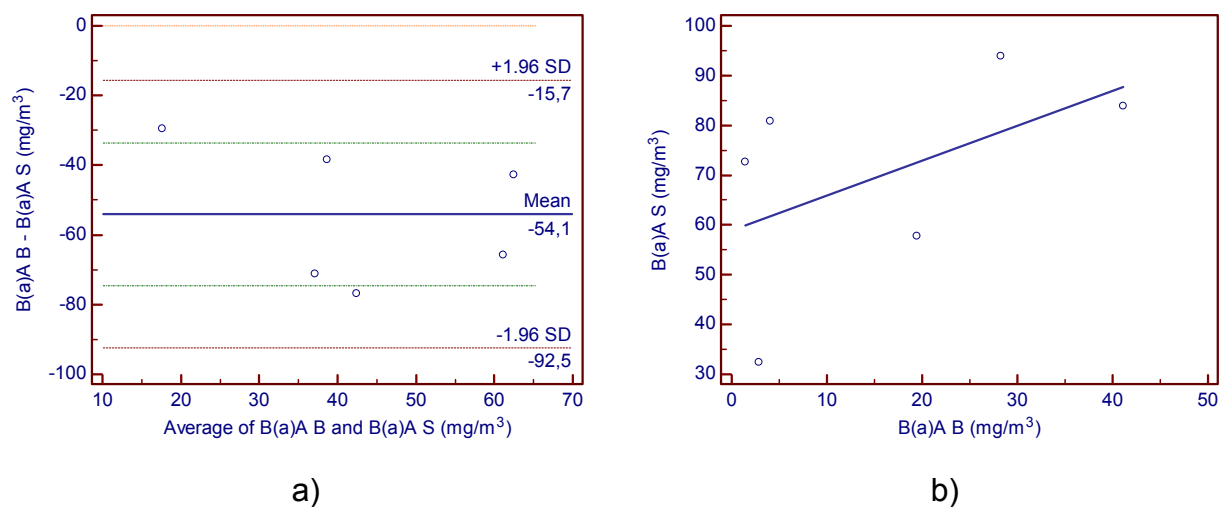


Figura A 17. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benzo[a]antraceno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

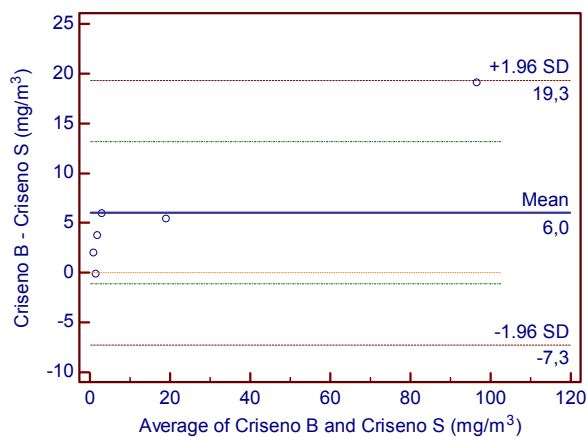
Benzo[a]antraceno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-54,09	-76,66	-33,51
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,0011	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,51		
	Ordenada en el origen	58,95	23,28	94,59
	Pendiente	0,70	-0,92	2,32

Tabla A 34. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para benzo[a]antraceno.

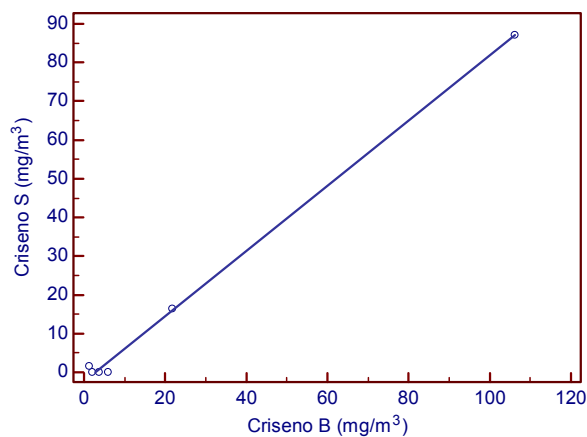
6.1.18. Criseno.

Criseno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	21,8	106,1	2,02	3,8	1,4	5,9
M. SPA (mg/Nm ³)	16,35	87,05	0,00	0,00	1,49	0,00

Tabla A 35. Datos de muestreos simultáneos para criseno.



a)



b)

Figura A 18. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de criseno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Como en casos anteriores no se ha podido realizar el análisis de la regresión, sin embargo el test t y el diagrama de Bland – Altman indican que no existen diferencias significativas entre las metodologías evaluadas.

	Criseno	Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	6,02	-1,08	13,13
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,08		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,998		
	Ordenada en el origen	-2,29	-4,92	0,33
	Pendiente	0,84	0,78	0,90

Tabla A 36. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para criseno.

6.1.19. Benzo[b]fluoranteno.

	Benzo[b]fluoranteno					
M. Tradicional (mg/Nm ³)	0,99	4,03	3,88	13,07	8,08	0,23
M. SPA (mg/Nm ³)	0,88	4,28	4,22	15,70	8,82	0,00

Tabla A 37. Datos de muestreos simultáneos para benzo[b]fluoranteno.

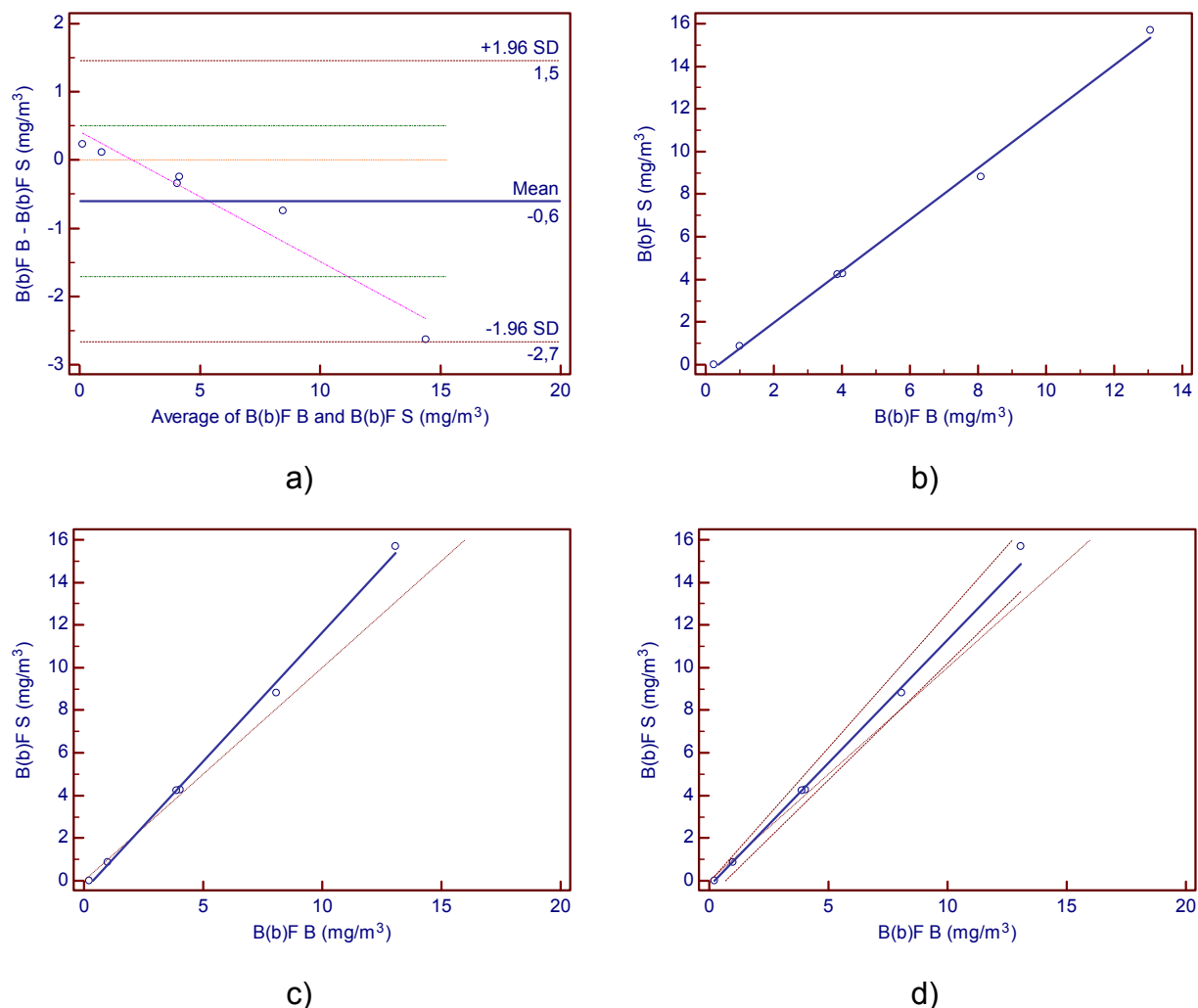


Figura A 19. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benzo[b]fluoranteno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

El diagrama de Bland – Altman y el test t para muestras pareadas indican que no existen diferencias significativas entre las metodologías, sin embargo, el análisis de las distintas regresiones recogidas en la figura A19 muestra que existe una diferencia proporcional entre los resultados proporcionados por ambos métodos de modo que cuanto mayor es la concentración de benzo[b]fluoranteno en la corriente gaseosa mayor es la diferencia obtenida entre el muestreo con cartuchos y el muestro con borboteadores.

Benzo[b]fluoranteno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	-0,60	-1,71	0,50
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	2,19	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,998		
	Ordenada en el origen	-0,45	-1,03	0,12
	Pendiente	1,21	1,12	1,29
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-0,47	-1,11	0,17
	Pendiente	1,21	1,00	1,42
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-0,26	-0,75	-0,082
	Pendiente	1,15	1,09	1,26

Tabla A 38. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para benzo[b]fluoranteno.

6.1.20. Benzo[k]fluoranteno.

Benzo[k]fluoranteno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	0,40	0,22	53,06	1,21	1,17	2,38
M. SPA (mg/Nm ³)	0,00	0,00	51,78	0,00	0,00	0,00

Tabla A 39. Datos de muestreos simultáneos para benzo[k]fluoranteno.

Debido a la baja concentración recogida en las muestras obtenidas, sólo se han podido evaluar las metodologías mediante el test t para muestras pareadas indicando que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados obtenidos por los métodos evaluados.

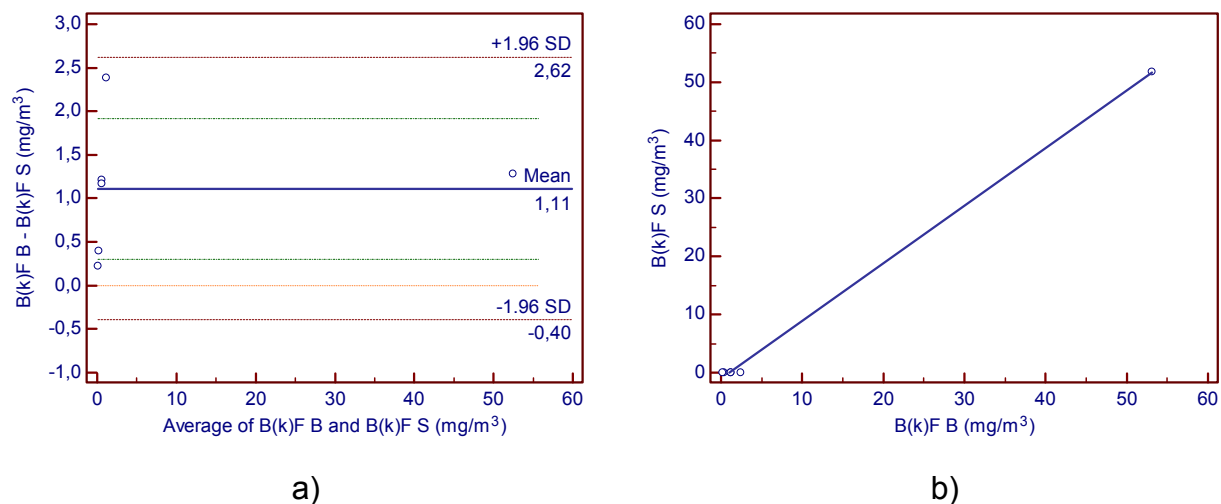


Figura A 20. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benzo[k]fluoranteno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Benzo[k]fluoranteno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	1,11	0,30	1,92
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,016	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,9993		
	Ordenada en el origen	-1,06	-2,14	0,019
	Pendiente	0,99	0,94	1,04

Tabla A 40. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para benzo[k]fluoranteno.

6.1.21. Benzo[a]pireno.

Benzo[a]pireno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	2,54	0,53	4,82	98,55	22,70	16,77
M. SPA (mg/Nm ³)	2,68	0,55	1,12	91,47	9,92	17,88

Tabla A 41. Datos de muestreos simultáneos para benzo[a]pireno.

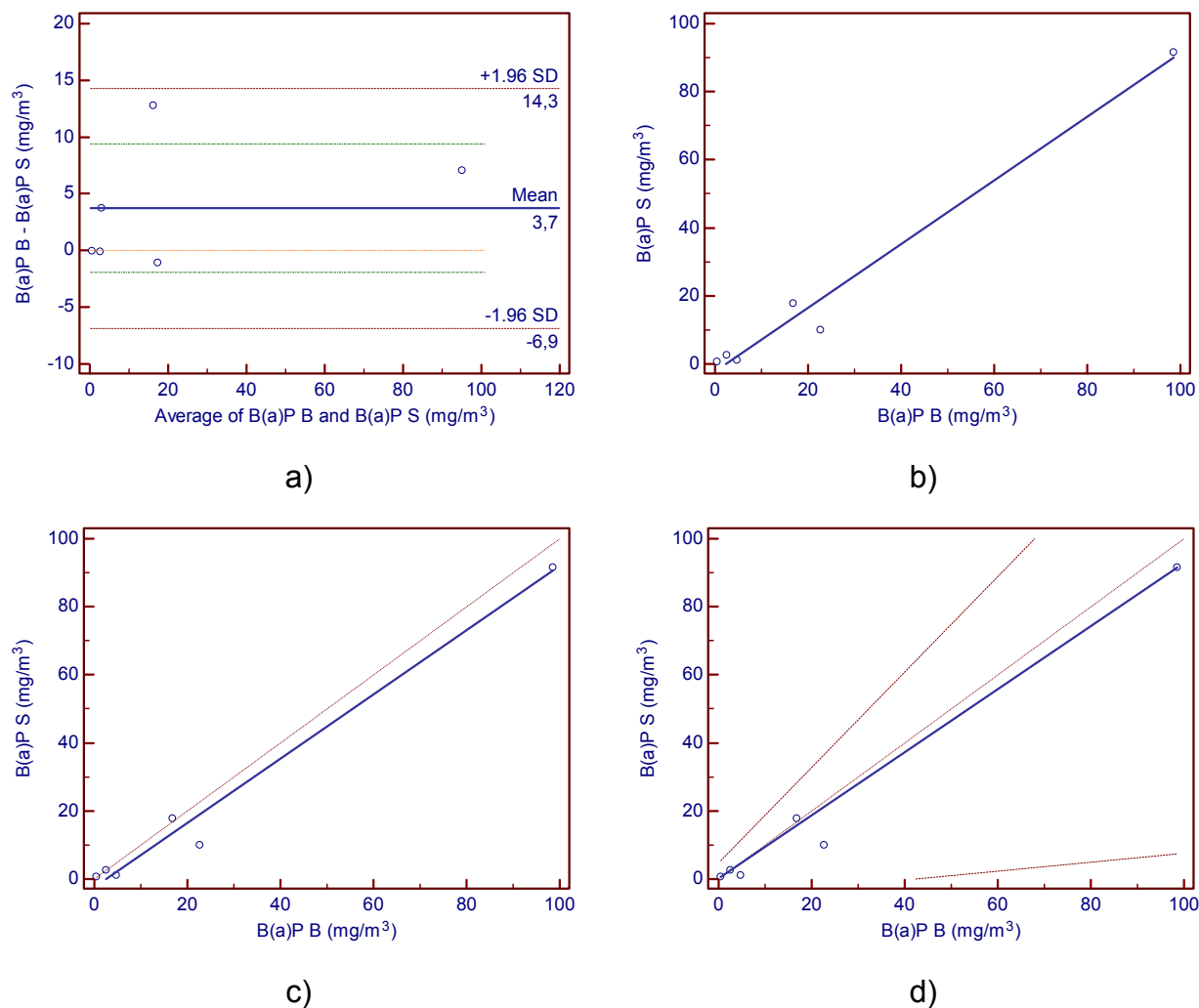


Figura A 21. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benzo[a]pireno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Los resultados recogidos en la tabla A42 muestran que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados proporcionados por las metodologías evaluadas para benzo[a]pireno.

Benzo[a]pireno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	3,71	1,95	9,38
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,15	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,99		
	Ordenada en el origen	-2,17	-9,70	5,37
	Pendiente	0,94	0,76	1,12
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-2,38	-9,83	5,07
	Pendiente	0,94	0,46	1,43
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	0,058	-5,64	4,62
	Pendiente	0,93	0,13	1,40

Tabla A 42. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para benzo[a]pireno.

6.1.22. Indeno[1,2,3-cd]pireno.

Indeno[1,2,3-cd]pireno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	2,97	3,08	0,05	87,18	9,21	7,45
M. SPA (mg/Nm ³)	0,87	2,17	0,00	82,59	6,36	1,92

Tabla A 43. Datos de muestreos simultáneos para indeno[1,2,3-cd]pireno.

Debido a que los datos se agrupan en el extremo inferior del intervalo de concentración no se ha procedido a evaluar la regresión. Los métodos se han evaluado mediante el test t para muestras pareadas y diagrama de Bland – Altman mostrando que existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados proporcionados por ambos métodos.

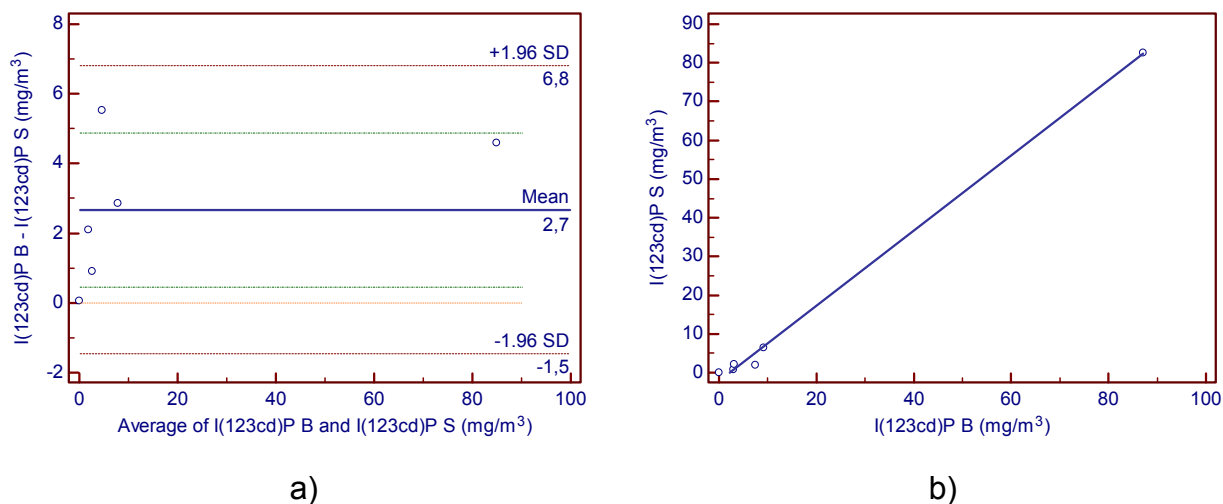


Figura A 22. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de indeno[1,2,3-cd]pireno . B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal.

Indeno[1,2,3-cd]pireno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	2,67	0,46	4,88
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,027	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,998		
	Ordenada en el origen	-2,09	-4,75	0,57
	Pendiente	0,97	0,89	1,04

Tabla A 44. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para indeno[1,2,3-cd]pireno.

6.1.23. Dibenzo[a,h]antraceno.

Dibenzo[a,h]antraceno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	14,01	20,47	0,07	0,62	0,21	1,34
M. SPA (mg/Nm ³)	5,02	7,58	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla A 45. Datos de muestreos simultáneos para dibenzo[a,h]antraceno.

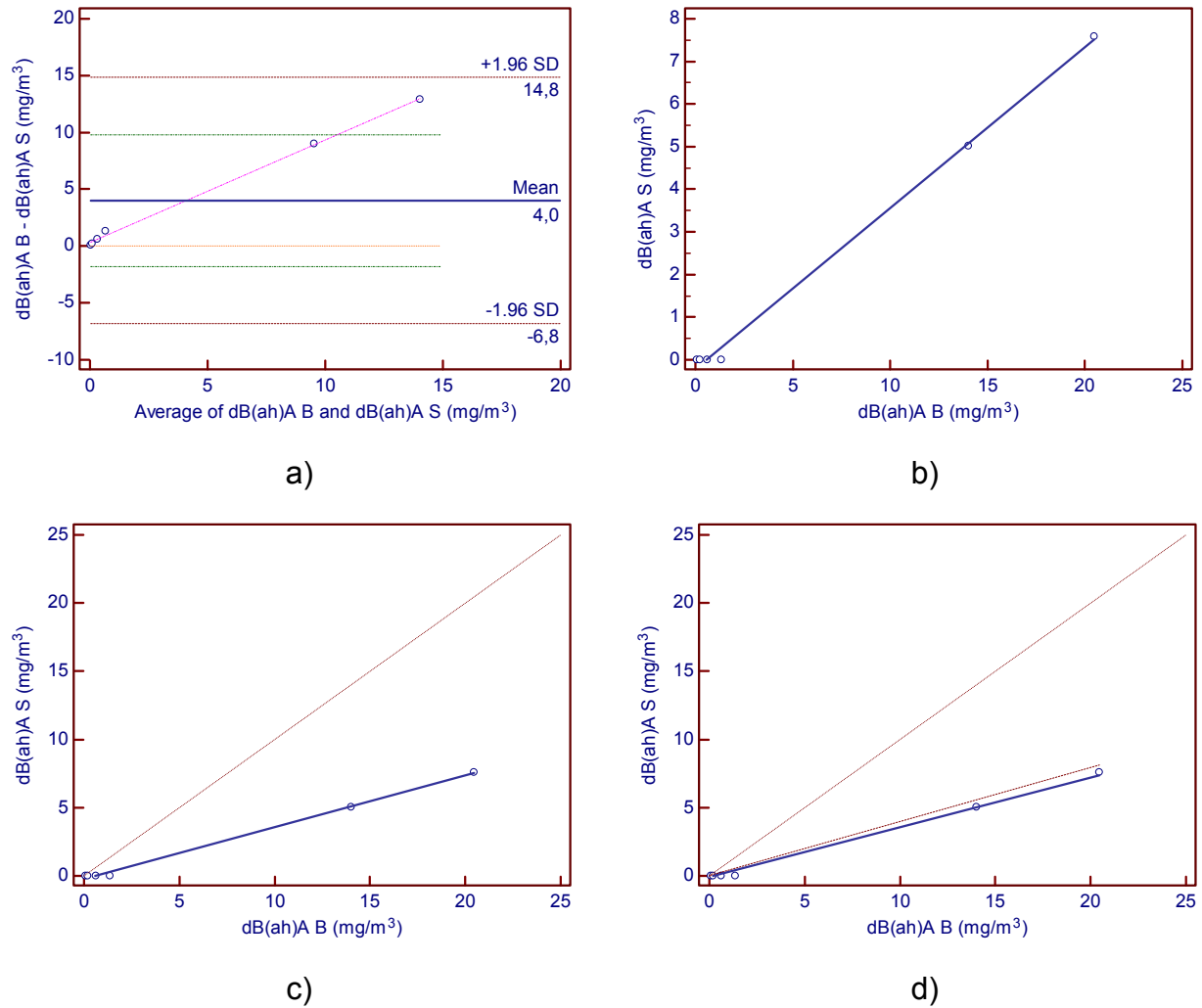


Figura A 23. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de dibenzo[a,h]antraceno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

El test t para muestras pareadas indica que no existen diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las metodologías evaluadas. Sin embargo, en el diagrama de Bland – Altman, representado en la figura A23a, se puede intuir la existencia de una diferencia proporcional entre los métodos que se podría confirmar con el análisis de las regresiones realizadas, pero debido a que la mayoría de los datos están agrupados en un extremo del intervalo de concentración, sería necesario recoger más valores para confirmar este hecho.

Dibenzo[a,h]antraceno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	4,02	-1,77	9,81
	Test t muestras pareadas	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,113	
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,998		
	Ordenada en el origen	-0,21	-0,48	0,060
	Pendiente	0,38	0,35	0,40
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-0,22	-0,51	0,076
	Pendiente	0,38	0,36	0,40
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-0,076	-0,39	0,0
	Pendiente	0,36	0,0	0,40

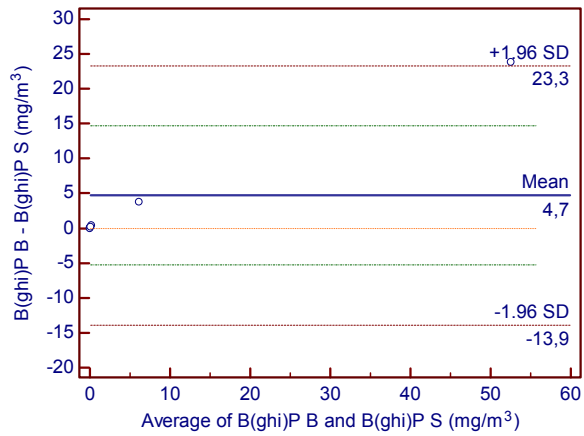
Tabla A 46. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para dibenzo[a,h]antraceno.

6.1.24. Benzo[ghi]perileno.

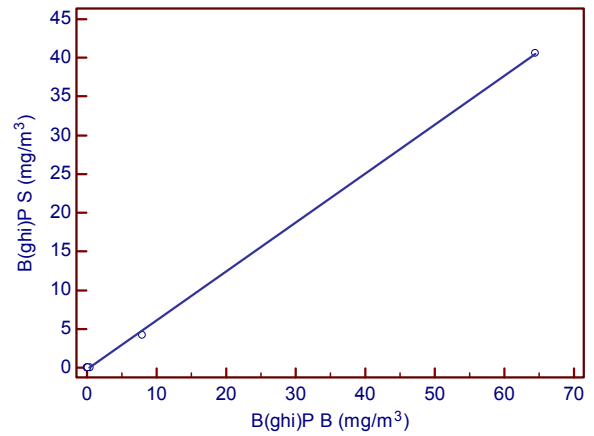
Benzo[ghi]perileno						
M. Tradicional (mg/Nm ³)	0,40	0,03	64,44	7,98	0,00	0,16
M. SPA (mg/Nm ³)	0,00	0,00	40,57	4,22	0,00	0,00

Tabla A 47. Datos de muestreos simultáneos para benzo[ghi]perileno.

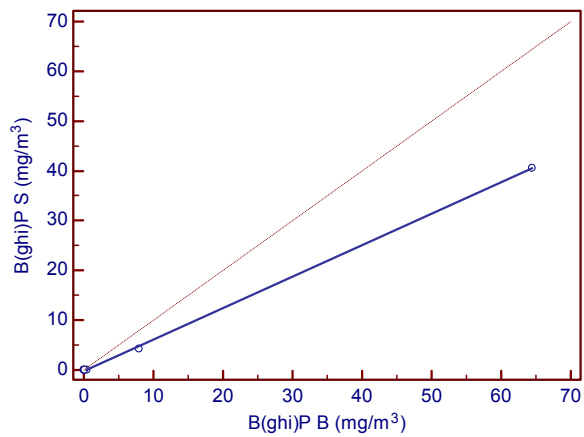
El caso del benzo[ghi]perileno es análogo al del dibenzo[a,h]antraceno, el test t indica que no existen diferencias significativas mientras que en el diagrama de Bland – Altman se puede apreciar una diferencia proporcional que no es posible confirmar con el análisis de la regresión debido a que los datos no están bien distribuidos a lo largo del intervalo de concentración.



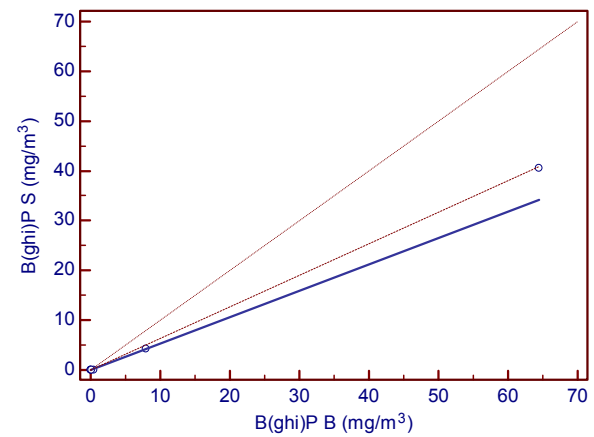
a)



b)



c)



d)

Figura A 24. Distintas representaciones graficas para comparar métodos de determinación de benzo[ghi]perileno. B: muestreo tradicional, S: muestreo SPA. a) Diagrama de Bland – Altman, b) Regresión lineal normal, c) Regresión de Deming, d) Regresión de Passing – Bablok.

Benzo[ghi]perileno		Valor	Límite inferior 95 %	Límite superior 95 %
Diagrama de Bland – Altman	Sesgo	4,70	-5,27	14,67
	p-valor ($\alpha = 0,05$)	0,28		
Regresión lineal	Coefficiente de correlación (r)	0,9998		
	Ordenada en el origen	-0,22	-0,67	0,21
	Pendiente	0,63	0,61	0,65
Regresión de Deming	Ordenada en el origen	-0,22	-0,72	0,26
	Pendiente	0,63	0,43	0,83
Regresión de Passing - Bablok	Ordenada en el origen	-0,016	-0,18	0,00
	Pendiente	0,53	0,00	0,63

Tabla A 48. Parámetros de las regresiones realizadas para la comparación de métodos para benzo[ghi]perileno.

6.2. PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO.

Del presente trabajo se han derivado diversas contribuciones en congresos y publicaciones en revistas que se recogen a continuación:

UKERC Summer School 2010 (20 – 25 June 2010). UKERC Sparks Network Poster session

TAR REMOVAL FROM AIR GASIFICATION OF BIOMASS & WASTE

V. Pérez*, I. Ortiz**, J.M. Sánchez**

*CEDER-CIEMAT, Autovía de Navarra A15, salida 56. 42290 Lobia (Soria), Spain. E-mail virginia.perez@ciemat.es

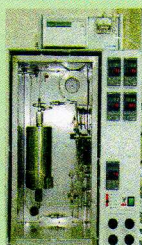
**CIEMAT, Avda. Complutense 22, 28040-Madrid

I. INTRODUCTION

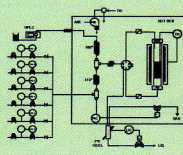
- Energy valorisation of biomass and wastes has an important interest in gasification. The resulting fuel gas contains H₂, CO, CO₂, H₂O, light hydrocarbons but also unsaturated and poly-aromatic hydrocarbons like naphthalene and other pollutants. The main challenge still pending is to clean the fuel gas to such an extent as it fulfils the requirements set by gas engine manufacturers. There are uncertainties regarding the quality of the gas to be fed into the gas engine, the removal of tar pollutants and their sampling and characterisation.
- It is widely recognised that tars are the most problematic species in product gas derived from biomass or waste gasification. Tar easily can lead to fouling due to condensation, when the product gas temperature drops below the tar dew point resulting in blockage of piping or malfunction of equipment. Tars are also responsible for major operational problems of engines and gas turbines. To overcome these problems most conventional tar removal systems are water-based scrubbers which in turn lead to unacceptable wastewater levels and pose a costly and difficult water treatment process.
- Activities concerning tar sampling and dry tar removal are presented, including experimental results. The tar removal of this study consists of a dry stage of gas filtration with different adsorbents to enhance naphthalene removal efficiency. For the analysis of individual tar compounds, a method based on solid-phase adsorption is being studied. Different types of SPA have been compared to find the most adapted for the sampling tar.

II. MATERIALS AND METHODS

Microactivity Pro Unit



- Gas feeding system
- Liquid feeding system
- Preheating system
- Fixed bed reactor: Tubular reactor. (Di = 9,2 mm, L = 300mm, 20 microns porous plate at the bottom section to support the adsorbent.
- Outlet gas conditioning unit
- Data acquisition and control unit



Portable Measuring System

- GASMET DX-4000. FTIR



Types of SPA

- Discovery® DSC-NH₂ (500 mg)
- Supelclean™ ENVI-Chrom P (250 mg)
- Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ (500 mg/500 mg)
- Supelclean™ ENVI-Carb™ II/PSA (500 mg/500 mg)

Sampling



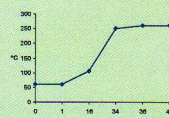
For sampling a syringe needle, SPA column and syringe are connected in series. A sample is taken by pulling back the syringe plunger in an even pace and collect producer gas in about one minute.

Sample preparation and analysis

DSC-NH₂ : 2 ml DCM / 2 ml AcCN/IP/DCM (8:1:1)

ENVI-Chrom P : 2 ml DCM

ENVI-Carb/NH₂ & ENVI-Carb II/PSA : 2 mlDCM / 2 ml Acetone



- GC – MS Hewlett Packard 5890 Series II
- ZB-624 (30m x 0,25 mm x 1,40 mm)
- He 21 KPa
- Injector/detector temperature: 250/ 280 °C

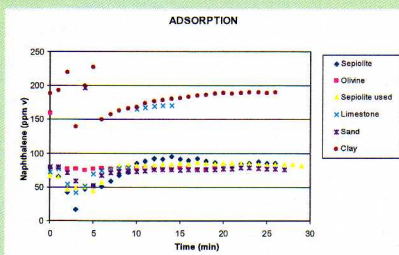
Adsorbents

- Sepiolite
- Olivine
- Sepiolite used in gas cleaning
- Limestone
- Sand
- Clay

III. RESULTS AND CONCLUSIONS

Different materials adsorption

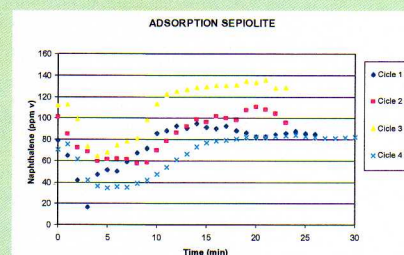
- T = 150 °C
- Naphthalene in Dichloromethane
- N₂ stream



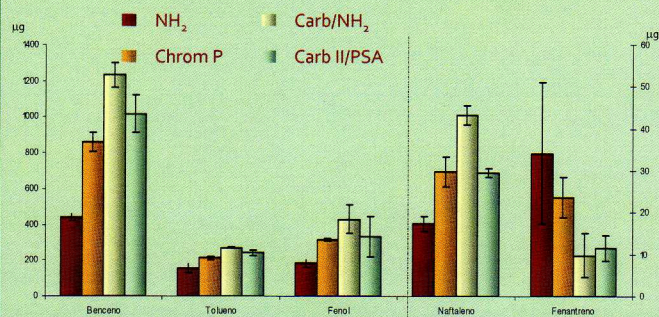
Sepiolite adsorption

Adsorption-Desorption cycle

- Cycle 1: N₂ desorption
- Cycle 2: N₂ desorption
- Cycle 3: Air desorption
- Cycle 4: Air desorption



SPA analysis



CONCLUSIONS

- The most suitable adsorbents are: sepiolite and clay.
- Doing adsorption-desorption cycles with sepiolite: Sepiolite does not reduce their adsorption activity.
- Tests have shown that under the conditions studied the most suitable cartridge for the sampling of tar is Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂

Acknowledgements: The Ministry of the Environment and Rural and Marine Affairs is acknowledged for financial support (Project 335/PC08/3-04.3)

References

- Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Prabir Basu (2006)
- OLGA tar removal technology. Dahlan Industrial Group (2005)

Sampling of tar using Solid-Phase Adsorption

Isabel Ortiz¹, José María Sánchez¹, Rosa María Pérez¹, Virginia Pérez²

¹CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid. ²CEDER-CIEMAT, Autovía de Navarra A15, salida 56, 42290 Lubia (Soria).

Introduction

Gasification of biomass and wastes has a great interest due to its advantages over direct combustion. The process has high electricity efficiency, low emissions to the environment and economic benefits at small scales [1]. However, one of the remaining problems still to be solved is the reduction of the high level of tar present in the product gas [2]. Tar is a complex mixture of condensable hydrocarbons, which includes from single ring to multiple ring aromatic compounds along with other oxygen containing hydrocarbons and complex polycyclic aromatic hydrocarbons [2]. Heavy tar easily condense on the surface of pipes and filters and may cause blockage and corrosion in the engines and turbines used in application of the producer gas [2]. Hence, tar control and conversion is one of the most important technical barriers for a successful application of the technology in the power markets [3, 4]. Consequently, to minimize tar content in syngas, the ability to quantify tar levels in process streams is essential in gasification research and commercial gas production [5].

The aim of this work was to develop an accurate tar sampling and analysis methodology using SPA in order to apply it to tar sampling from sewage sludge gasification gas. The principle of this method is that tar compounds in vapour-phase can be trapped on a porous adsorbent at ambient temperature [6]. Four types of commercial SPA cartridges have been tested to determine the most suitable for sampling of individual tar compounds in that stream. After, the selected cartridge has been characterized by determining their capacity and breakthrough.

Results and Discussion

Taking into account the main compounds found in the tar generated in the gasification of sewage sludge, the following compounds were selected: benzene, toluene, naphthalene, phenanthrene, phenol, aniline and benzonitrile.

Four commercial cartridges were selected for tar sampling: Discovery[®] DSC-NH₂, Supelclean[™] ENVI-Chrom P, Supelclean[™] ENVI-Carb/NH₂ y Supelclean[™] ENVI-Carb II/PSA. To evaluate the recovery of the selected compounds, 10 µl of a standard solution was added to each cartridge. To simulate the passage of the gas stream through the cartridge, a stream of nitrogen was applied before proceed to the elution with organic solvents of the retained compounds. The recovery study was performed in triplicate and the samples were analyzed by GC-MS. The results show a recovery between 80 - 100 % for all compounds under study except for phenanthrene. The recovery of phenanthrene was just over 80 % when used Discovery[®] DSC-NH₂ cartridge.

A Microactivity Pro Unit has been used to generate a controlled stream of selected tar compounds. This equipment allows vaporize a solution of tars and mix them with nitrogen to simulate the gas stream generated by a gasifier. The sampling set-up consists of a syringe needle, SPA column and a syringe connected in series. Samples are taken by a septum port of a T-connection located at the outlet of the Microactivity Pro Unit. A sample is taken by pulling back the syringe plunger and collect 100 mL of producer gas.

Of the four cartridges selected, Supelclean[™] ENVI-Carb/NH₂ has shown greater capacity to sample compounds like naphthalene and benzene which are usually a majority in gasification

gases. However they have presented a low capacity to retain phenanthrene. This may be due to the low recovery obtained for this compound. Supelclean™ ENVI-Chrom P and Supelclean™ ENVI-Carb II/PSA cartridges have a similar holding capacity but lower than the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge while Discovery® DSC-NH₂ have shown the least-holding capacity to the compounds studied.

The capacity of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ has been evaluated taking samples in streams with increasing concentrations of tar compounds. The results indicate that the capacity of these cartridges is higher than expected levels of tar in the gasification of sewage sludge.

In assessing the breakthrough, two cartridges were connected in series and after sampling were analyzed individually to verify that there are no traces of tar compounds in the second tube. Three different volumes of sample were evaluated: 100, 150 and 200 mL without breaking the breakthrough for any of the compounds studied.

The stability of samples has been determined at different storage conditions. The samples were stored at 4 and -18 °C for one to seven days. Regardless of the temperature used, the storage of samples for one day produces no loss of analytes except for phenol which was a slight decrease that can reach 6 %. Storage for seven days produces greater loss of compounds which is more important in the case of storage at 4 °C in which losses of 33 % for phenol and 10 % for naphthalene were observed.

References

- [1] W. Wang, G. Olofsson, 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, 2002.
- [2] L. Devi, K.J. Ptasiniski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Renewable Energy*. 30 (2005) 565-587.
- [3] C. Li, K. Suzuki, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13 (2009) 594-604.
- [4] K. Maniatis, A.A.C.M. Beenackers, *Biomass and Bioenergy*. 18 (2000) 1-4.
- [5] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström, *Fuel*. 76 (1997) 137-142.
- [6] C. Myrén, C. Hörnell, E. Björnbom, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy*. 23 (2002) 217-227.
- [7] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy*. 18 (2000) 87-91.

SAMPLING OF TAR USING SOLID-PHASE ADSORPTION

Isabel Ortiz*, Rosa María Pérez*, José María Sánchez*, Virginia Pérez**

*CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid (Spain). e-mail: isabel.ortiz@ciemat.es

**CEDER-CIEMAT, Autovía de Navarra A15, salida 56. 42290 Lubia (Spain)

Introduction & Objectives

- ❖ Tar can cause blockage and corrosion in pipes, filters and engines
- ❖ The ability to quantify tar levels in process streams is essential in gasification research
- ❖ The aim of this work was to develop an accurate tar sampling and analysis methodology using SPA

Materials & Methods

Types of SPA

- Discovery® DSC-NH₂
- Supelclean™ ENVI-Chrom P
- Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂
- Supelclean™ ENVI-Carb™II/PSA

Sampling

- 100 mL

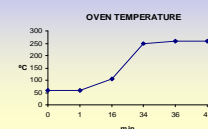


Elution

- NH₂ : 2 ml DCM
- Chrom P : 2 ml DCM
- Carb/NH₂ : 2 ml DCM / 2 ml Acetone
- Carb II/PSA : 2 ml DCM / 2 ml Acetone

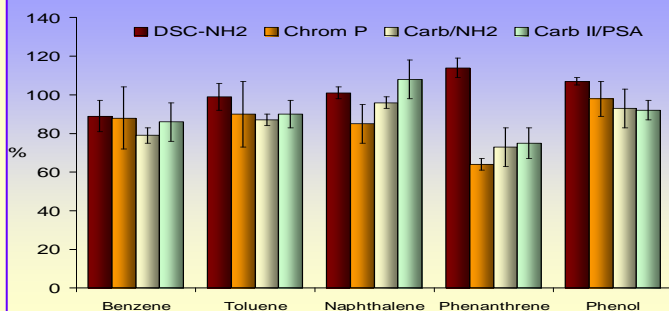
GC-MS Analysis

ZB-624
(30m x 0.25mm x 1.40mm)

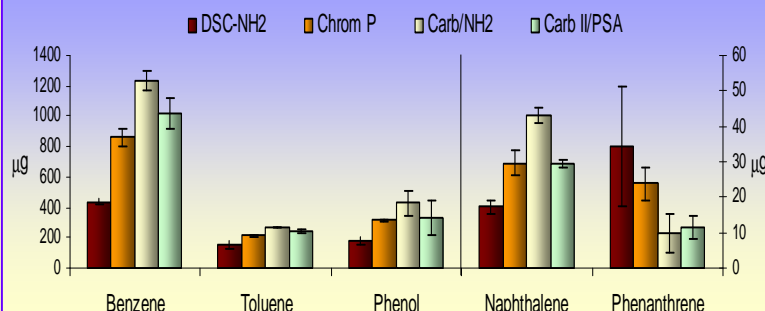


Results

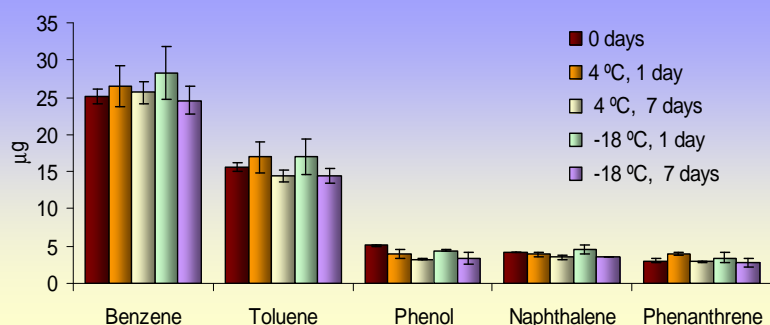
Recovery



Comparison



Stability of Carb/NH₂



Capacity & Breakthrough

Benzene > 9.10 mg
Toluene > 2.63 mg
Naphthalene > 460.5 µg
Phenanthrene > 496.6 µg
Phenol > 690.9 µg
Breakthrough > 200 mL

Conclusions

- ❖ For all compounds under study the recovery was between 80 – 100 %
- ❖ Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ has shown greater capacity to sample naphthalene and benzene which are usually majority in gasification gases
- ❖ Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ has higher capacity than expected levels of tar in the gasification of sewage sludge
- ❖ Storage of samples produces loss of analytes. The greater losses have been produced during storage at 4°C for 7 days when losses of 33 % for phenol and 10 % for naphthalene were observed

International Summer School on Advanced concepts and process schemes for CO₂-free fluidized and entrained bed co-gasification of coal, biomass and waste, Madrid/Spain, 3rd-6th July, 2012

Tar sampling with SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂

I. Ortiz¹, R.M. Pérez¹, J.M. Sánchez¹, V. Pérez²

¹CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid. ²CEDER-CIEMAT, Autovía de Navarra A15, salida 56, 42290 Lobia (Soria)

isabel.ortiz@ciemat.es

Abstract

The performance of SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂ cartridge was evaluated in order to apply it to tar sampling from sewage sludge gasification gas. Main compounds found in tar generated in the gasification of sewage sludge were used to generate a controlled stream to study relevant parameters like breakthrough volume, capacity and influence of some gas components.

Keywords: Tar sampling, Gasification, Solid phase adsorption, Gas chromatography – mass spectrometry

Introduction

Gasification technology is an environmental friendly way to produce energy but one of the remaining problems still to be solved is the reduction of the high level of tar present in the product gas from gasification [1, 2]. To minimize tar content in syngas, the ability to quantify tar levels in process streams is essential in gasification research and commercial gas production [3]. Tar is a very complex heterogeneous mixture of organic molecules which amount in the gas will depend on the operating conditions (temperature, residence time, pressure, bed height, feedstock, reactor design) [3, 4].

Traditional methods for tar sampling, based on cold-trapping coupled with solvent absorption in impingers are the most used by researchers; especially, the European tar protocol is the most popular and accepted [5]. The European tar protocol is developed in the technical specification CEN/TS 15439 which recommends a series of impinger bottles containing isopropanol for tar absorption. This sampling method has drawbacks due to the long period for sampling and troublesome preparations. Due to these disadvantages some researches used solid phase adsorption (SPA) for tar sampling [6-8].

The aim of this work is to study relevant parameters (breakthrough volume, capacity and influence of gas components) of SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂ in order to apply it to tar sampling from sewage sludge gasification gases.

*International Summer School on Advanced concepts and process schemes for CO₂-free fluidized and entrained bed co-gasification of coal, biomass and waste,
Madrid/Spain, 3rd-6th July, 2012*

Experimental

Taking into account the main compounds found in the tar generated in the gasification of sewage sludge, the following compounds were selected: benzene, toluene, naphthalene, phenanthrene and phenol. To produce test tar samples an in-house device called tar evaporator system (TES) was used. Simplified diagram is shown in figure 1. This custom-made device consists in an injector port with a controlled carrier gas supply and a tube heated up to 200 °C by means of an insulated heating tape coiled around the tube. The tar solution is introduced through the injector septum using a standard GC syringe, the tar solution vaporises in the flow of gas, allowing analytes to reach the SPA cartridge in the gaseous phase. A 100 mL sample is taken with the TES device and the cartridge is eluted with 3 mL of dicloromethane and analysed using GC-MS.

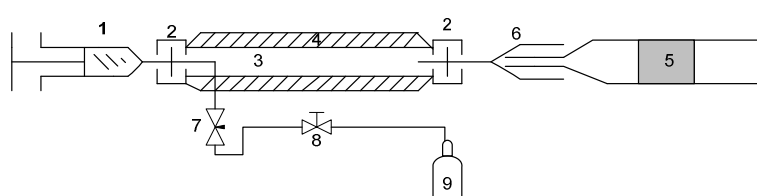


Fig. 1. TES device. 1-Standard GC Syringe, 2-Septum, 3-Steel tube, 4-Heating tape, 5-SPA cartridge, 6-Needle valve, 8-Stop valve, 9-Gas cylinder

Results

To assess the capacity of the cartridges, the amount of analytes injected into them was increased gradually up to 10 mg of total tar, while the volume of the gas sampled was maintained as constant. No significant decrease in recovery of the studied compounds was observed when the amount of analyte was increased. Therefore, the capacity was not exceeded for any of the compounds studied.

The breakthrough volume was studied increasing gradually the volume of gas sampled until 1,5 L whilst the tar concentration was maintained constant. The results shown that the breakthrough volume was not reached under the studied conditions.

The influence of water, hydrogen sulphide and ammonia in the retention capacity of SupelcleanTM ENVI-Carb/NH₂ was evaluated. The influence of each compound was evaluated individually and no significant differences were observed in the retention capacity when water or ammonia in the gas stream was present. The presence of hydrogen sulphide does not interfere with the sampling of the compounds studied, except in the case of phenanthrene for which a poorer performance of the cartridge was achieved upon increasing the concentration of H₂S in the gas.

*International Summer School on Advanced concepts and process schemes for CO₂-free fluidized and entrained bed co-gasification of coal, biomass and waste,
Madrid/Spain, 3rd-6th July, 2012*

The influence of the mixtures CO/CO₂, H₂/CH₄ and CO/CO₂/H₂/CH₄ was also evaluated. The presence of CO/CO₂ do not produce significant differences in the retention capacity of the cartridges but the presence of H₂/CH₄ produce a significant decrease in the retention of toluene.

Conclusions

The capacity for the evaluated analytes was higher than the expected levels for tar compounds in gasification gases of sewage sludge. The breakthrough volume was over 1.5 L so the gas volume sampled can be increased to determinate compounds at low concentration levels. The presence of ammonia, water or CO/CO₂ do not interfere with the capacity of the cartridges but the presence of H₂S or H₂/CH₄ decrease the performance of the cartridges.

Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ can be used to sampling tar in gasification gases but if the objective is to compare results from different gases, it must be taken into account that the performance of the cartridge can be different for some compounds due to the composition of the gasification gas.

References

- [1] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Renewable Energy* 30 (2005) 565-587.
- [2] H. Zhao, D.J. Draelants, G.V. Baron, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 3195-3201.
- [3] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström, *Fuel* 76 (1997) 137-142.
- [4] A. Adegoroye, N. Paterson, X. Li, T. Morgan, A.A. Herod, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti, *Fuel* 83 (2004) 1949-1960.
- [5] C. Li, K. Suzuki, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 594-604.
- [6] C. Myrén, C. Hörnell, E. Björnbom, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy* 23 (2002) 217-227.
- [7] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy* 18 (2000) 87-91.
- [8] J. Corella, A. Orío, J.M. Toledo, *Energy and Fuels* 13 (1999) 702-709.

Tar sampling with Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂

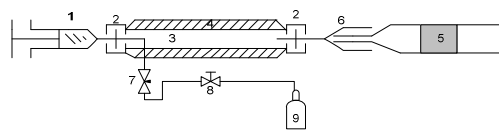
I. Ortiz¹, R. M. Pérez¹, J. M. Sánchez¹, V. Pérez²

¹CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid. ²CEDER-CIEMAT, Autovía de Navarra A15, salida 56, 42290 Lubia (Soria)
isabel.ortiz@ciemat.es

Introduction & Objectives

- ❑ Tar can cause blockage and corrosion in pipes, filters and engines.
- ❑ The ability to quantify tar levels in process stream is essential in gasification research.
- ❑ The aim of this work was to study relevant parameters of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ in order to apply it to tar sampling from sewage sludge.

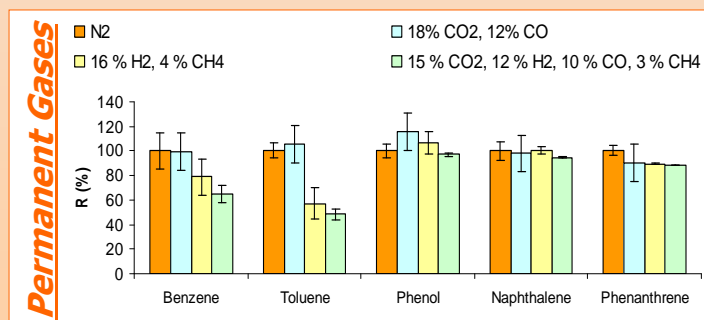
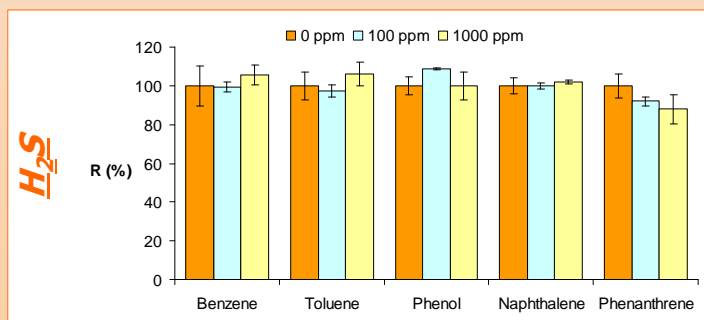
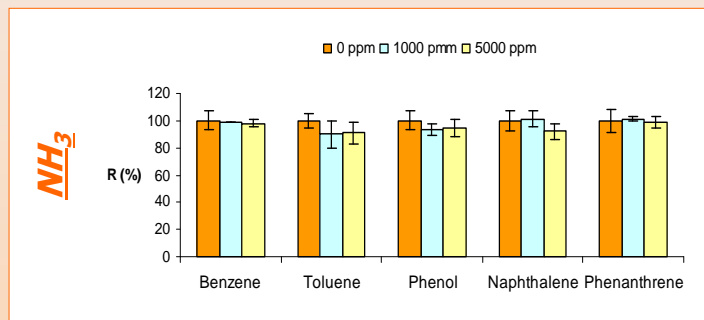
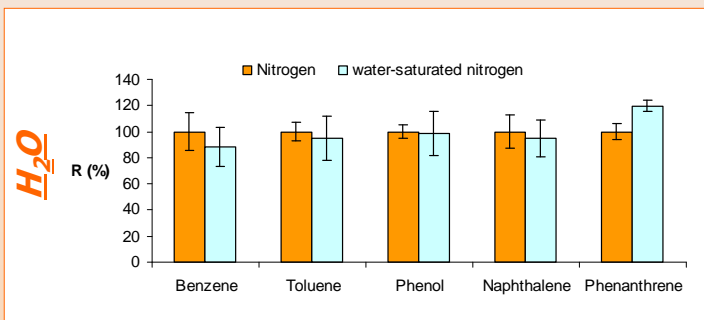
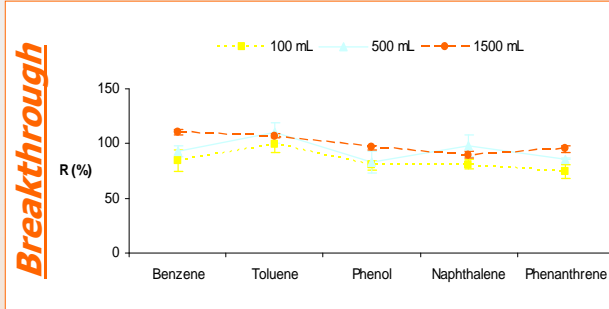
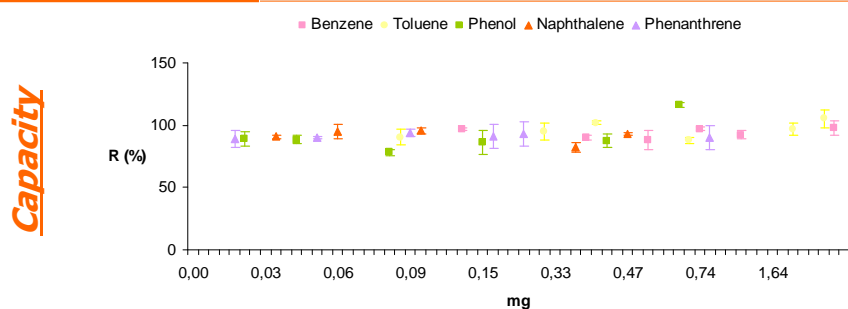
Material & Methods



¹standard GC syringe, ²septum, ³steel tube, ⁴heating tape, ⁵SPA cartridge, ⁶needle, ⁷needle valve, ⁸stop valve, ⁹gas cylinder

V: 100 mL T: 200 °C Elution: 3 mL DCM
 Analysis: GC-MS ZB-624 (30 m x 0.25 mm x 1.40 mm)

Results



Conclusions

- ❑ Capacity was higher than the expected levels of tar in the gasification of sewage sludge.
- ❑ The breakthrough volume was over 1.5 L so the gas volume sampled can be increased if necessary.
- ❑ The presence of NH₃, H₂O or CO/CO₂ do not interfere with the capacity but the presence of H₂S or H₂/CH₄ decrease the performance of the cartridges.
- ❑ If the objective is to compare results from different gases, it must be taken into account that the performance of the cartridge can be different for some compounds due to the composition of the gasification gas.



Assessment uncertainty associated to the analysis of tar from gasification of sewage sludge

Isabel Ortiz González*, Rosa M^a Pérez Pastor, José M^a Sánchez Hervás

CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2011

Received in revised form

12 September 2011

Accepted 24 September 2011

Available online 29 September 2011

Keywords:

Uncertainty

Tar

Gas chromatography–mass spectrometry

ABSTRACT

The uncertainty evaluation associated with the quantification of tar from gasification of sewage sludge is present. Each of the sources of uncertainty associated with the wet type sampling method and GC–MS analysis was identified to determine the critical stages of the analytical methodology in order to reduce them. The study shows that major contributions to the overall uncertainty are related to extraction steps. High expanded uncertainties were found for all compounds, due to the segregation of the tar in different samples because of the sampling method. However, the analytical method used was successfully applied for the evaluation of the tar cleaning filter in a real gasification plant.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The production of low-heating-value gaseous fuels by gasification of biomass and waste provides a renewable source of electric power. Gasification of sewage sludge produces low-quality combustible gas while reduces the environmental impact caused by fossil fuels and diminishes the waste volume. However, one of the remaining problems still to be solved is the reduction of the high level of tar present in the product gas [1]. Tar is a complex mixture of condensable hydrocarbons consisting mainly of polycyclic aromatic compounds. Tar easily condense on the surfaces of pipes and filters and may cause blockage and corrosion in the engines and turbines used in application of the producer gas [2,3]. Hence, tar removal is one of the most important technical barriers for a successful application of the technology in the power markets [4,5]. Consequently, to minimize tar, development of accurate analytical methods for tar sampling and analysis are essential in gasification research and commercial gas production. The sampling methodology employed consisting in a serial of impinger bottles with an organic solvent, is commonly used for tar measurement but there is not data available of the uncertainty associated with this type of sampling. The aim of this study is to quantify each of the sources of uncertainty associated with this type of sampling to determine the critical stages of the analytical methodology in order to reduce them.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

PAHs mixture (2000–100 ppm) and deuterated phenanthrene were obtained from Dr. Ehrenstorfer, GMBH. Dichloromethane and 2-propanol of GC grade were acquired to SDS and Riedel-de Haën respectively. All standards prepared from stocks solutions were placed in sealed flasks and refrigerated at -4°C until their analysis.

2.2. Materials and instruments

The sampling system consists of a heated particle filter (25 mm \times 100 mm Spirax Sarco) at 150°C , a series of impinger bottles and a volumetric meter (KROMSCHOEDER, BK-G4). The first impinger bottle was empty and it acted as moisture collector, in which water and tar condensed from the producer gas. The next four impinger bottles contained 75 mL of 2-propanol at ambient temperature and the last two were in a bath at -20°C . The first had 75 mL of 2-propanol and the second was empty. For tar sampling, 100 L of gas were passed through the sampling system. Three types of samples were collected with this system: filters (F), aqueous solutions (Aq) and organic solutions (O).

For gas chromatography, an Agilent 6890 chromatograph with automatic sampler and coupled to an Agilent 5975 mass spectrometer was employed.

2.3. Analytical procedure

Filters were Soxhlet-extracted with 150 mL of 2-propanol for more than 8 h. The extract was concentrated with a rotary

* Corresponding author. Tel.: +34 913 466 523; fax: +34 913 466 121.
E-mail address: isabel.ortiz@ciemat.es (I. Ortiz González).

evaporator to 10 mL. 2 mL of aqueous solution collected in the condenser were extracted with 2 mL of dichloromethane. Organic solutions did not need any extraction procedure and were analyzed without further preparation. All extracts and organic solutions were analyzed using GC/MS. 1 μL volumes were injected. Operating conditions were as follows: initial oven temperature 90 $^{\circ}\text{C}$, held 5 min, then increased at rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300 $^{\circ}\text{C}$ held 13 min; PTV injector had an initial temperature of 100 $^{\circ}\text{C}$, held 0.10 min, then increased at rate of 150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 350 $^{\circ}\text{C}$, held 5 min; operation mode: splitless; carrier gas: He at flow rate 1 mL/min; capillary column HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), detector operated in electronic impact mode (70 eV), detector mode: SIM, solvent delay: 5 min.

3. Results and discussion

3.1. Quality of analytical methodology

To determine the quality of the analytical results, the following parameters were determined: precision, linearity, sensitivity, selectivity and quantification and detection limits.

To obtain calibration curves, five standard solutions were analyzed in triplicate and the least squares linear fit was performed. Correlation coefficients obtained for all analytes were 0.999 except for naphthalene ($r^2=0.994$). Sensitivity defined as the slope of the calibration curve ranged from 0.74 L/mg for acenaphthene to 1.96 L/mg for pyrene. Detection limits ranged from 0.01 to 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and quantification limits ranged from 0.04 to 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Due to the characteristic of the samples it was not possible to find a reference material, but in the absence of reference materials bias can be investigated by spiking and recovery [6]. Spiking and recovery tests were performed for filter and aqueous samples. Three filters spiked with 50 μL of PAHs mixture (2000–100 ppm) were extracted and concentrated like a real sample and four aqueous samples surrogated with 25 μL of PAHs mixture (2000–100 ppm) were extracted like non-surrogated samples. Recovery results with the standard deviation are shown in Table 1.

Table 1

Results of spiking and recovery studies. R: recovery, Na: naphthalene, Ac: acenaphthylene, Ace: acenaphthene, Fl: fluorene, Ph: phenanthrene, An: anthracene, Flu: fluoranthene, Py: pyrene, BaA: benzo(a)anthracene, Chr: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BaP: benzo(a)pyrene, IcdP: Indene(123-cd)perylene, DBahA: dibenzo(ah)anthracene, BghiP: benzo(ghi)perylene.

Analyte	R (%) filter samples	R (%) aqueous samples
Na	98 \pm 6	115 \pm 7
Ac	102 \pm 5	81 \pm 3
Ace	101 \pm 8	90 \pm 5
Fl	99 \pm 7	70 \pm 4
Ph	100 \pm 3	99 \pm 1
An	99 \pm 3	45 \pm 4
Flu	100 \pm 6	63 \pm 3
Py	90 \pm 5	53 \pm 3
BaA	67 \pm 1	93 \pm 7
Chr	67 \pm 6	83 \pm 6
BbF	91 \pm 5	69 \pm 2
BkF	82 \pm 4	77 \pm 4
BaP	80 \pm 3	72 \pm 3
IcdP	79 \pm 5	67 \pm 2
DBahA	76 \pm 6	83 \pm 2
BghiP	94 \pm 3	61 \pm 3

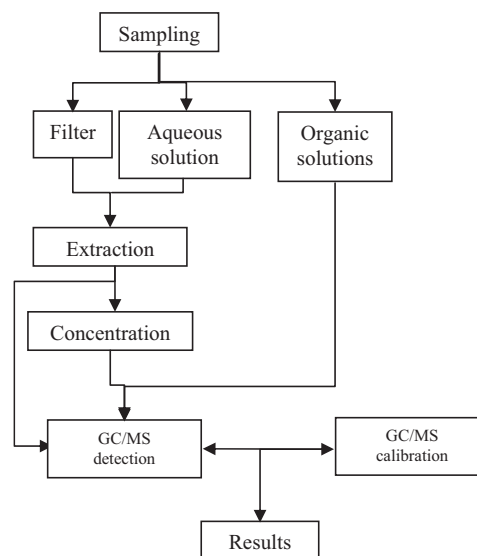


Fig. 1. Diagram of analytical procedure.

3.2. Estimation of uncertainty

To estimate the uncertainty of the results the ISO or bottom-up methodology was used.

This strategy consists to identify and quantify each individual source of uncertainty and then combines them to obtain the total uncertainty. This methodology involves four steps: specify measure, identify sources, quantify components and calculated combined uncertainty.

The tar concentration in the producer gas is the sum of the tar concentration in each type of sample. The analytical procedure scheme is presented in Fig. 1. The expressions used to calculate the concentration of an analyte into the gas stream, expressed in mg/Nm^3 , are shown in Eqs. (1)–(3)

$$C_{aF} = \frac{C_{GC}V_e}{V_g R} \quad (1)$$

$$C_{aAq} = \frac{C_{GC}V_e}{V_g R} \quad (2)$$

$$C_{a0} = \frac{C_{GC}V_e}{V_g} \quad (3)$$

where C_{aF} , C_{aAq} , and C_{a0} are the analyte concentrations in the gas stream retained by each kind of sample; C_{GC} is the analyte concentration obtained from calibration in $\mu\text{g}/\text{L}$; V_e is sample volume (50 mL for aqueous samples, 10 mL for filter extracts and 75 mL for organics solutions); V_g is the volume of gas sampled (100 L) and R is the recovery. All parameters in Eqs. (1)–(3) are main sources of uncertainty.

3.2.1. Estimation of the uncertainty derived from chromatographic analysis (u_{CC})

This uncertainty is a combination of three principal uncertainties associated to: standards preparation, calibration curve and equipment repeatability.

In order to estimate uncertainty associated with the standards preparation two contributions were considered: uncertainty of initial standards concentration and uncertainty of the dilution procedure along all analytical process. The certificate values supplied by the manufacturer of PAHs showed an uncertainty of 0.5% for all compounds. So the uncertainty derived from the standard initial concentration can be calculated with the expression (4). In Table 2

Table 2
Initial concentration of the standards (C_o) and the uncertainty associated (u_{C_o}) was shown.

Analyte	C_o ($\mu\text{g/mL}$)	u_{C_o} ($\mu\text{g/mL}$)
Na	1052	3.04
Ac	2103	6.07
Ace	1056	3.05
Fl	209.1	0.60
Ph	103.4	0.30
An	103.7	0.30
Flu	214.2	0.62
Py	96.9	0.28
BaA	104.4	0.30
Chr	104.1	0.30
BbF	210	0.61
BkF	104.1	0.30
BaP	107	0.31
IcdP	101.8	0.29
DBahA	207	0.60
BghiP	206.4	0.60

the initial concentration of the standards and the uncertainty associated was shown.

$$u_{C_o} = \frac{C_o 0.5\%}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

where u_{C_o} is the uncertainty derived from the standard initial concentration and C_o is the standard initial concentration.

To estimate the uncertainty of the dilution procedure (u_{dil}) three main sources were considered: temperature, repeatability and volumetric material tolerance. The contribution of the variations in the temperature (u_{dil1}) was estimated using a rectangular distribution within $\pm 5^\circ\text{C}$ and assumed that the coefficient of volume expansion of the material can be considered against the liquid depreciable. For organic liquids the coefficient of volume expansion (β) considered was $1 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [7]. So the contribution of the variations in the temperature (u_{dil1}) was calculated with the expression (5) as 0.0029 mL.

$$u_{dil1} = \frac{V\Delta T\beta}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

The volumetric repeatability is obtained by the standard uncertainty from the weighing (five times) each volumetric material full of solvent ($u_{dil2} = 0.0032 \text{ mL}$) and the tolerance of volumetric material was calculated through a triangular distribution within 0.01 mL as minimal division ($u_{dil3} = 0.0041 \text{ mL}$). The uncertainty of the dilution was $u_{dil} = 0.0059 \text{ mL}$ and the relative standard uncertainty (u_p/C_p) of the standards preparation calculated with the expression (6) were 0.0066 for all compounds.

$$\frac{u_p}{C_p} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_o}}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{u_{dil}}{V}\right)^2} \quad (6)$$

The uncertainty of linear least square calibration (u_c) has four sources: random variations in signal measurement, random effects resulting in errors in the assigned reference values, constant unknown offset in reference values and signals, and errors in the assumption of linearity. However, usually the most important contribution is the random variations in the signal [7]. Therefore, this contribution can be calculated employing Eq. (7).

$$u_c = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum(x_i^2) - (\sum x_i)^2/n)}} \quad (7)$$

where S is the standard error of the estimation; b is the slope; p is the number of repetitions to obtained C_o and n is the number of points of the calibration curve.

Table 3 shows the parameters of Eq. (7) obtained from triplicates of the calibration curves.

Table 3
Parameters of uncertainty associated with calibration. b : slope, S : standard deviation, x_{pred} : analyte concentration in a sample, \bar{x} : analyte concentration media.

Analyte	b	S	x_{pred} ($\mu\text{g/mL}$)	\bar{x} ($\mu\text{g/mL}$)
Na	1.59	0.55	5.64	7.6
Ac	1.87	1.34	10.71	15.2
Ace	0.99	0.28	5.46	7.6
Fl	0.93	0.085	1.01	1.52
Ph	1.20	0.094	0.91	0.76
An	0.15	0.052	3.15	7.6
Flu	1.66	0.16	0.61	1.52
Py	1.56	0.062	0.91	0.76
BaA	0.092	0.12	11.11	7.6
Chr	1.67	0.077	0.095	0.76
BbF	0.95	0.24	1.15	1.52
BkF	2.03	0.14	0.34	0.76
BaP	1.14	0.043	1.11	0.76
IcdP	1.44	0.070	0.46	0.76
DBahA	0.81	0.10	0.88	1.52
BghiP	1.29	0.077	0.49	1.52

Uncertainty associated to the equipment repeatability (u_r) was calculated as standard uncertainty obtained from five repetitions of the chromatographic measurement. In Table 4 is shown each uncertainty contribution and the combined uncertainty derived from chromatographic analysis applying Eq. (8):

$$\frac{u_{CGC}}{C_{GC}} = \sqrt{\left(\frac{u_p}{C_p}\right)^2 + \left(\frac{u_r}{C_r}\right)^2 + \left(\frac{u_c}{C_c}\right)^2} \quad (8)$$

where u_{CGC} is the uncertainty derived from chromatographic analysis, C_{GC} is the concentration chromatographically determinate, u_p is the uncertainty derived from standard preparation, C_p is the standard concentration, u_r is the uncertainty due to the equipment repeatability, C_r is the concentration used in the repeatability test, u_c is the uncertainty of linear least square calibration and C_c is the medium concentration used in the calibration.

3.2.2. Uncertainty associated to sample volume (u_{v_e})

The uncertainty derived from the sample volume depends on the type of sample and has three sources: the tolerance of volumetric material (u_t) which is calculated through a triangular distribution ($u_t = \text{tolerance}/\sqrt{6}$), the repeatability (u_r) which is calculated as standard deviation and the temperature (u_T) which is calculated in the same manner described above (using Eq. (5)). Table 5 shows each contribution of the uncertainty and total

Table 4
Contributions and uncertainty of the chromatographic analysis. u_p/p : relative standard uncertainty of standards, u_c : uncertainty due to the linear least squares calibration, u_r : uncertainty due to the repeatability of the GC-MS, u_{GC}/GC : relative standard uncertainty of the chromatography analysis.

Analyte	u_p/p	u_c ($\mu\text{g/mL}$)	u_r ($\mu\text{g/mL}$)	u_{GC}/GC
Na	0.0066	0.18	0.20	0.043
Ac	0.0066	0.38	0.26	0.036
Ace	0.0066	0.15	0.15	0.035
Fl	0.0066	0.048	0.0092	0.034
Ph	0.0066	0.041	0.0047	0.055
An	0.0066	0.18	0.071	0.034
Flu	0.0066	0.051	0.012	0.040
Py	0.0066	0.020	0.0087	0.030
BaA	0.0066	0.71	0.20	0.096
Chr	0.0066	0.026	0.0069	0.081
BbF	0.0066	0.13	0.099	0.121
BkF	0.0066	0.037	0.028	0.097
BaP	0.0066	0.020	0.013	0.031
IcdP	0.0066	0.026	0.022	0.060
DBahA	0.0066	0.067	0.057	0.079
BghiP	0.0066	0.033	0.010	0.031

Table 5
Sample volume uncertainty for each type of sample.

	Filters	Aqueous solution	Organic solution
u_t (mL)	0.017	0.41	0.41
u_r (mL)	0.0034	0.031	0.095
u_{V_e} (mL)	0.029	0.030	0.22
u_{V_g} (mL)	0.034	0.41	0.47

uncertainty associated to sample volume, using expression (9), for each kind of sample.

$$u_{V_e} = \sqrt{u_t^2 + u_r^2 + u_{V_g}^2} \quad (9)$$

3.2.3. Uncertainty derived from gas volume (u_{V_g})

To measure the volume of the gas sampled (100 L) a volumetric meter was used. Manufacture specifications indicate that it has an accuracy of 0.5%, so the standard uncertainty can be calculated through a rectangular distribution ($u_{V_{g1}} = (0.005/\sqrt{3}) = 0.0029$ L). Not only is the equipment accuracy a source of uncertainty but also the variations on the gas temperature and pressure can be sources of uncertainty. The contribution of the variations in the temperature was estimated using a rectangular distribution within $\pm 15^\circ\text{C}$ and assume that the coefficient of volume expansion of the gas can be considered equal to the air at 20°C ($u_{V_{g2}} = (V \times \Delta T \times \beta/\sqrt{3}) = 2.95$ L). The variation of pressure during the sampling was considered negligible. The combination of these contributions, considering both independent generates a final standard uncertainty (u_{V_g}) of 2.95 L.

3.2.4. Estimation of the uncertainty derived from liquid extraction of aqueous samples (u_R)

Five recovery experiments were carried out to evaluate the uncertainty of liquid extraction as uncertainty type A. Real samples were spiked with a standard solution, extracted and analysed in the same way that non-spiked ones. The uncertainty obtained ($u_{R_{exp}}$) included contributions from chromatographic analysis so this contribution must be subtracted to calculate the uncertainty associated to the liquid extraction (u_R). In Table 6 the results are presented.

As seen in Fig. 2, the most important contributions to the overall uncertainty for aqueous samples come from the extraction, chromatographic analysis and gas volume measurement.

Table 6

Relative standard uncertainties of chromatography analysis (u_{GC}/GC), sample volume (u_{V_e}/V_e), gas volume (u_{V_g}/V_g), recovery of aqueous samples (u_R/R) and recovery – extraction of filter samples ($u_{R+C}/R+C$).

Analyte	u_{GC}/GC	u_{V_e}/V_e^a	u_{V_e}/V_e^b	u_{V_e}/V_e^c	u_{V_g}/V_g	u_R/R	$u_{R+C}/R+C$
Na	0.043	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.072	0.13
Ac	0.036	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.049	0.10
Ace	0.035	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.064	0.17
Fl	0.034	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.076	0.16
Ph	0.055	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.01	0.02
An	0.034	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.115	0.05
Flu	0.040	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.052	0.13
Py	0.030	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.081	0.13
BaA	0.096	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.149	0.08
Chr	0.081	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.091	0.18
BbF	0.121	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.03	0.06
BkF	0.097	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.07	0.04
BaP	0.031	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.048	0.09
IcdP	0.060	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.03	0.12
DBahA	0.079	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.04	0.16
BghiP	0.031	0.0034	0.0082	0.0063	0.030	0.050	0.08

^a Filter.
^b Aqueous solutions.
^c Organic solutions.

Filter Samples

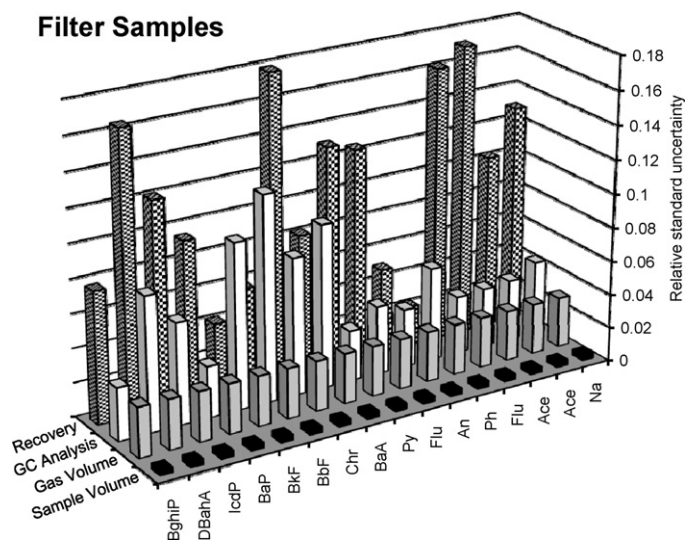


Fig. 2. Diagram of relative standard uncertainty of each contribution for aqueous samples.

Aqueous Samples

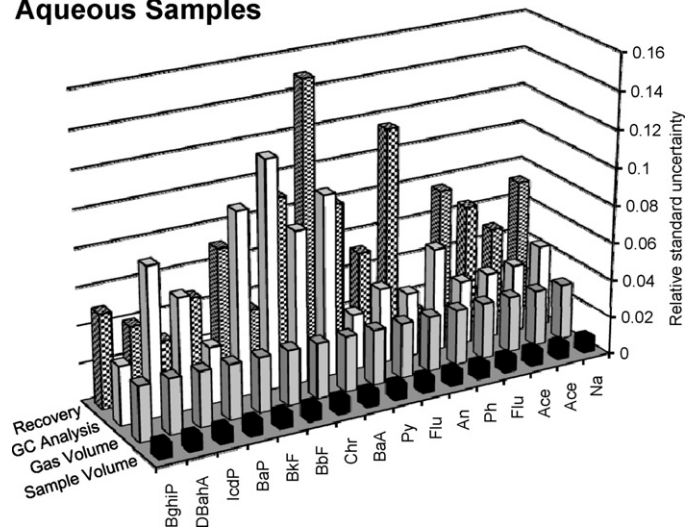


Fig. 3. Diagram of relative standard uncertainty of each contribution for filter samples.

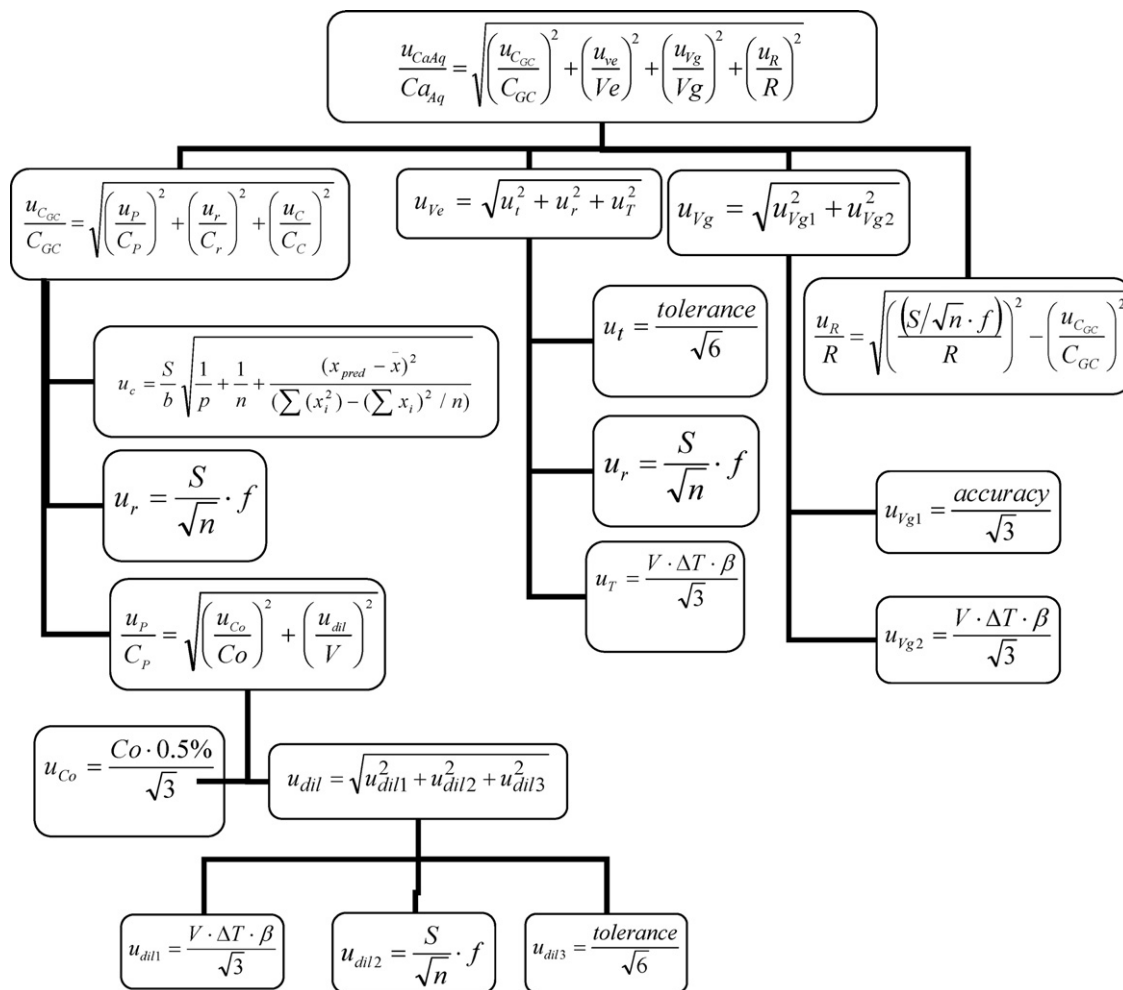


Fig. 4. Schematic for calculated uncertainty of naphthalene in aqueous samples.

3.2.5. Estimation of the uncertainty derived from filters extraction and concentration (u_{R+C})

The uncertainty associated with the Soxhlet extraction and concentration was assessed jointly like type A uncertainty. Four experiments were carried out with the same filters used to collect samples. Filters were spiked with analytes at similar concentrations than those found in samples. However uncertainty associated to this experiment (u_{exp}) included contributions from chromatographic analysis, so this contribution must be subtracted to calculate the uncertainty associated to the Soxhlet extraction and concentration (u_{R+C}). In Table 6 the results are presented.

In Fig. 3, each of the contributions to the overall uncertainty for filters samples are shown. Like in the case of aqueous samples, the most important contributions to the final uncertainty come from the steps of extraction–concentration, chromatographic analysis and gas volume measurement.

3.2.6. Calculating the combined uncertainty

To calculate the combined uncertainty the law of uncertainty propagation was applied (Eq. (10))

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (10)$$

To make these calculations, all uncertainties were expressed as relative standards uncertainties (Table 6) and then combined

to obtain the combined uncertainty of each type of sample (Table 7).

To clarify the uncertainty calculations, an example with naphthalene in aqueous samples was shown in schematic way in Figs. 4 and 5.

Table 7

Uncertainty of each type of sample, global uncertainty and expanded uncertainty. $u_{c_{aF}}$: combined standard uncertainty of filter samples, $u_{c_{aAq}}$: combined standard uncertainty of aqueous samples, $u_{c_{aO}}$: combined standard uncertainty of organic samples, u_{c_a} : total combined standard uncertainty, U: expanded total uncertainty.

Analyte	$u_{c_{aF}}$ (%)	$u_{c_{aAq}}$ (%)	$u_{c_{aO}}$ (%)	u_{c_a} (%)	U (%)
Na	14	9	5	17	35
Ac	11	7	5	14	28
Ace	18	8	5	20	40
Fl	17	9	5	20	39
Ph	7	6	6	11	22
An	7	12	5	15	30
Flu	13	7	5	16	32
Py	14	9	4	17	34
BaA	13	18	10	24	49
Chr	20	13	9	25	50
BbF	14	13	12	23	45
BkF	11	12	10	19	39
BaP	10	6	4	13	26
IcdP	14	7	7	17	34
DBahA	18	9	8	22	45
BghiP	9	7	4	12	24

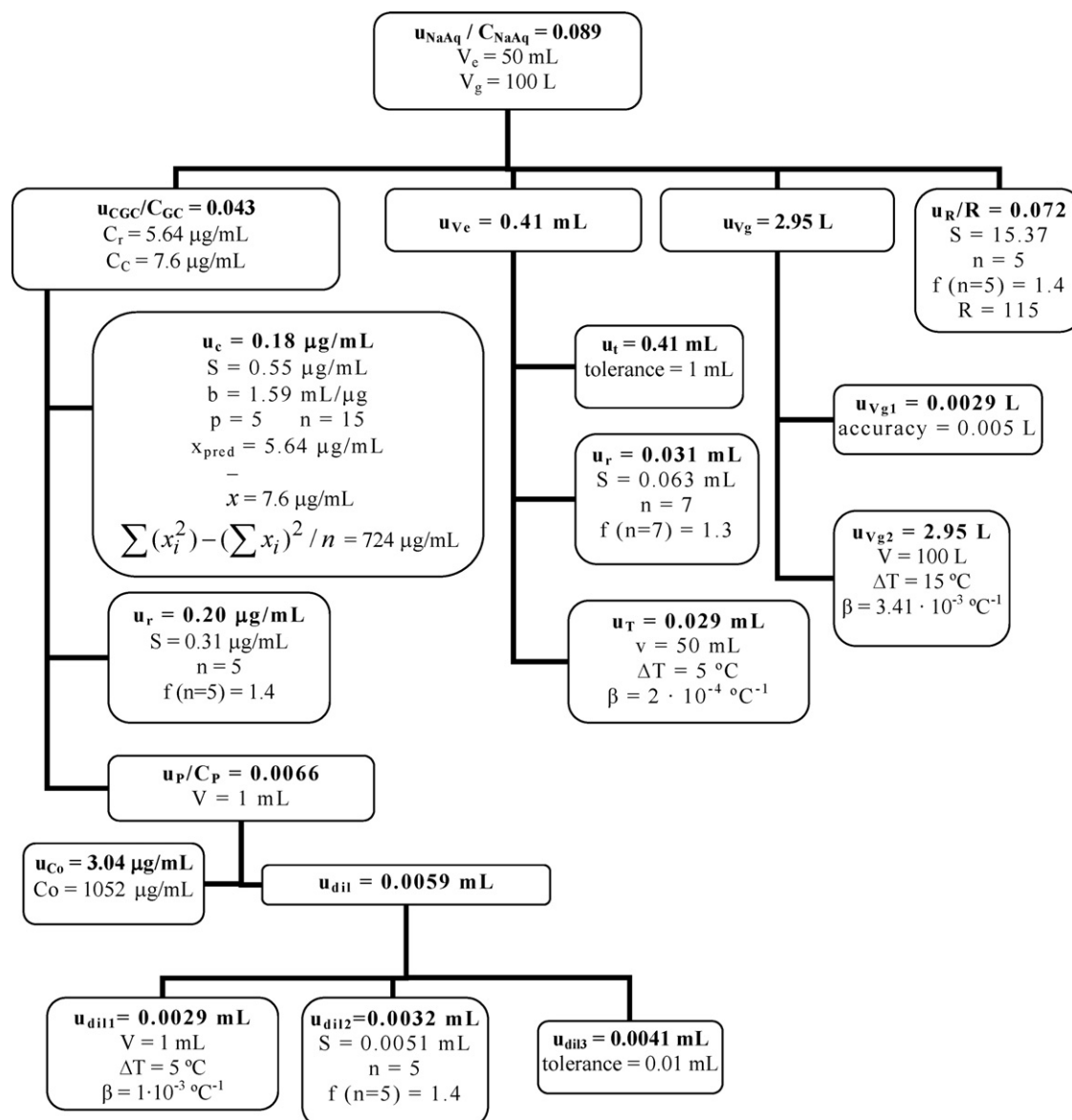


Fig. 5. Schematic with the result of naphthalene uncertainty calculations.

But the global uncertainty of the tar in the producer gas is the sum of the uncertainties of each kind of sample following the Eq. (11).

$$\frac{u_{C_a}}{C_a} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_{aF}}}{C_{aF}}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{aAq}}}{C_{aAq}}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{aO}}}{C_{aO}}\right)^2} \quad (11)$$

Table 7 shows the combined uncertainty for each type of sample, the total combined uncertainty and the expanded uncertainty calculated using a coverage factor of 2 which gives a level of confidence of approximately 95%.

3.3. Application to real samples

To check one of the stages of gas cleaning, real samples from an atmospheric bubbling fluidised bed gasifier with a capacity of 100 kg/h of dried sewage sludge were analysed following the method described above. Table 8 shows the results obtained for

Table 8

Concentration and expanded uncertainty. BF: before filter, AF: after filter.

Analyte	BF (mg/N m ³)	AF (mg/N m ³)
Na	33 (11)	15 (5)
Ac	10 (3)	3 (1)
Ace	0.6 (0.2)	0.3 (0.1)
Fl	4 (2)	1.1 (0.4)
Ph	13 (3)	3.4 (0.8)
An	4 (1)	0.7 (0.2)
Flu	9 (3)	0.6 (0.2)
Py	13 (4)	0.7 (0.2)
BaA	8 (4)	0.2 (0.1)
Chr	13 (7)	0.3 (0.1)
BbF	2 (1)	0.04 (0.02)
BkF	4 (1)	0.05 (0.02)
BaP	4 (1)	0.05 (0.01)
IcdP	1.3 (0.4)	-
DBahA	0.3 (0.1)	-
BghiP	0.9 (0.2)	-

samples before and after the cleaner filter. Expanded uncertainty is shown in brackets.

Despite the great uncertainty of the results, the removal of tar in the filter is high enough to enable the analysis of the results for all compounds except for acenaphthene in which case the concentration in the gas is so low that no one can say that there is removal in the filter.

4. Conclusions

This work aimed at identifying the main sources of uncertainty associated to determination of main tar components (PAHs) including the expanded uncertainty.

From this study it may be concluded that the step which generates more uncertainty is the extraction stage. Filter samples show a large uncertainty due to the extraction and concentration steps.

Although uncertainties of individual samples have low values, the resulting global uncertainty is very high because

the procedure involves the addition of several types of samples.

To minimize the uncertainty in tar determination, other sampling methods must be studied, especially those that do not involve the segregation of the tar in different matrixes such as solid phase adsorption that allow the capture of tar in a single sample matrix.

References

- [1] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Renewable Energy* 30 (2005) 565–587.
- [2] P. Oesch, E. Leppämäki, P. Ståhlberg, *Fuel* 75 (1996) 1406–1412.
- [3] C. Myrén, C. Hörnell, E. Björnbom, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy* 23 (2002) 217–227.
- [4] C. Li, K. Suzuki, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 594–604.
- [5] K. Maniatis, A.A.C.M. Beenackers, *Biomass and Bioenergy* 18 (2000) 1–4.
- [6] M. Thompson, S.L.R. Ellison, A. Fajgelj, P. Willetts, R. Wood, *International Union of Pure and Applied Chemistry* (1996).
- [7] M.S. García-Falcón, C. Pérez-Lamela, J. Simal-Gándara, *Analytica Chimica Acta* 508 (2004) 177–183.

Sampling of tar from sewage sludge gasification using solid phase adsorption

Isabel Ortiz González · Rosa Ma Pérez Pastor · José Ma Sánchez Hervás

Received: 25 January 2012 / Revised: 22 March 2012 / Accepted: 29 March 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract Sewage sludge is a residue from wastewater treatment plants which is considered to be harmful to the environment and all living organisms. Gasification technology is a potential source of renewable energy that converts the sewage sludge into gases that can be used to generate energy or as raw material in chemical synthesis processes. But tar produced during gasification is one of the problems for the implementation of the gasification technology. Tar can condense on pipes and filters and may cause blockage and corrosion in the engines and turbines. Consequently, to minimize tar content in syngas, the ability to quantify tar levels in process streams is essential. The aim of this work was to develop an accurate tar sampling and analysis methodology using solid phase adsorption (SPA) in order to apply it to tar sampling from sewage sludge gasification gases. Four types of commercial SPA cartridges have been tested to determine the most suitable one for the sampling of individual tar compounds in such streams. Afterwards, the capacity, breakthrough volume and sample stability of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, which is identified as the most suitable, have been determined. Basically, no significant influences from water, H₂S or NH₃ were detected. The cartridge was used in sampling real samples, and comparable results were obtained with the present and traditional methods.

Keywords Tar sampling · Gasification · Solid phase adsorption · Gas chromatography–mass spectrometry

Introduction

Sewage sludge refers to the waste product left from industrial and domestic wastewater treatment plants and contains amounts of heavy metals, organic toxins and pathogenic microorganisms. Sewage sludge is considered to be harmful to the environment and all living organisms, so its disposal represents one of the most important issues for environmental management in Europe [1, 2].

Although sewage sludge has been widely used as a fertiliser in many regions all over the world [1, 3, 4], there are some important limitations, such as the high metal content present in the sewage. Thus, the necessity of investigating alternative management options is evident [5]. Gasification is an alternative and sustainable process to sewage sludge disposal method.

Gasification is a technology that thermally converts the sewage sludge into gases that can be used to generate energy or used as raw material in chemical synthesis processes whilst reducing the volume of waste and leaving heavy metals in the residual solid ash for final disposal [1–3, 6]. However, one of the remaining problems still to be solved is the reduction of the high level of tar present in the product gas [7, 8].

Tar easily condenses on the surface of pipes and filters and may cause blockage and corrosion in the engines and turbines used in the application of the producer gas [8–12]. Hence, tar control and conversion is one of the most important technical barriers for a successful application of the technology in the power markets [10, 13]. To minimize tar content in syngas, the ability to quantify tar levels in process

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00216-012-5996-5) contains supplementary material, which is available to authorized users.

I. Ortiz González (✉) · R. M. Pérez Pastor · J. M. Sánchez Hervás
CIEMAT,
Avd. Complutense 22,
28040 Madrid, Spain
e-mail: isabel.ortiz@ciemat.es

streams is essential in gasification research and commercial gas production [14].

The technical specification CEN/TS 15439, Biomass gasification—Tar and particles in product gases—Sampling and analysis [15], defines tar as a “generic (unspecific) term for all organic compounds present in the gasification product gas excluding gaseous hydrocarbons (C1 through C6)”. This definition excludes benzene as a tar despite being one of the major and more stable aromatic compounds in real gasification gas. Benzene may cause problems in catalytic gas conversion and has been classified by the EPA as a known human carcinogen of medium carcinogenic hazard [16, 17]. Therefore, monitoring benzene is important from the standpoint of environmental and occupational health.

Tar is a very complex heterogeneous mixture of organic molecules (aromatics, phenols, bases, asphaltenes, preasphaltene and particulate matter) whose amount in the gas will depend on the operating conditions (temperature, residence time, pressure, bed height, feedstock, reactor design) [14, 18].

In fluidized bed gasification of biomass, the typical total tar content is in the range of 2–10 g/m³ [9], and the main components are benzene and naphthalene [19].

Little information is available about sewage sludge gasification, but some studies have shown the aromatic characteristics of tar [18, 20, 21]. Polycyclic aromatic compounds with heteroatom substitution (mainly O and N) was observed, but naphthalene was one of the main compounds found [18, 20].

Methods for the sampling and analysis of tar can be on-line or off-line. The sampling part of the off-line methods is based on trapping the tar by condensation on cold surfaces or filters, by absorption in a cold organic solvent or, more recently, by adsorption on suitable sorbents. The analysis of tars is most often performed by gas chromatography (GC) or gravimetrically [10].

Traditional methods for tar sampling, based on cold trapping coupled with solvent absorption in impingers, are the most used by researchers; especially, the European tar protocol is the most popular and accepted by researchers [10]. The European tar protocol is developed in the technical specification CEN/TS 15439 which recommends a series of impinger bottles containing isopropanol for tar absorption. This sampling method has drawbacks due to the long period for sampling and troublesome preparations. Due to these

disadvantages, some researchers used solid phase adsorption (SPA) for tar sampling [12, 22, 23].

The favourable features that distinguish SPA from traditional sampling methods include simplicity, speed of sampling, less solvent consumption, faster workup, accuracy and repeatability. However, this method is so far only applicable to light tar compounds up to a molecular weight of 300 (coronene) [12, 22].

The aim of this work was to develop an accurate tar sampling and analysis methodology alternative to impinger bottles filled with isopropanol using SPA in order to apply it to tar sampling from sewage sludge gasification gas. The principle of this method is that tar compounds in vapour phase can be trapped on a porous adsorbent at ambient temperatures [12]. Four types of commercial SPA cartridges have been tested to determine the most suitable one for the sampling of individual tar compounds in that stream. Then, the performance of the selected cartridge was evaluated. Relevant parameters have been studied: breakthrough volume, capacity, stability and influence of some gas components.

Experimental

Materials

Taking into account the main compounds found in tar generated in the gasification of sewage sludge, the following compounds were selected: benzene, toluene, naphthalene, phenanthrene and phenol. These compounds were obtained from Scharlau, Merck and Sigma-Aldrich as individual pure compounds with at least 99.5 % purity. Stock solutions (10,000 µg/mL benzene, 10,000 µg/mL toluene, 5,000 µg/mL naphthalene, 5,000 µg/mL phenanthrene and 5,000 µg/mL phenol) were prepared from pure compounds in dichloromethane. All standards prepared from stock solutions were placed in sealed flasks and refrigerated at −4 °C until their analysis.

As an internal standard, 4-bromofluorobenzene 2,000 µg/mL in methanol was obtained from Supelco. Dichloromethane (DCM), acetone, acetonitrile and 2-propanol of GC grade were acquired from SDS or Riedel-de Haën. Four commercial cartridges were selected for tar sampling: Discovery[®] DSC-NH₂, Supelclean[™] ENVI-Chrom P, Supelclean[™] ENVI-Carb/NH₂ and Supelclean[™] ENVI-Carb II/PSA.

Fig. 1 Simplified diagram of Microactivity Pro unit. 1 Solution, 2 liquid pump, 3 gas cylinder, 4 mass flow controller, 5 homogenisation unit, 6 hot box, 7 hot pipe, 8 septum, 9 SPA column with needle

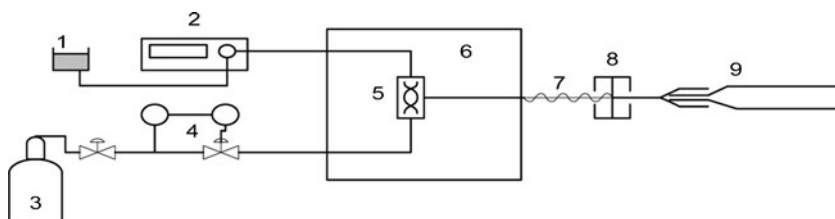
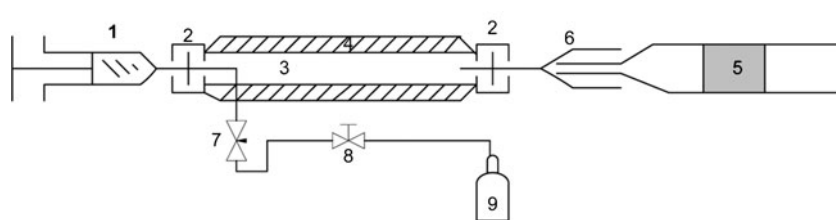


Fig. 2 TES device. 1 Standard GC syringe, 2 septum, 3 steel tube, 4 heating tape, 5 SPA cartridge, 6 needle, 7 needle valve, 8 stop valve, 9 gas cylinder



NH_2 cartridges were used by Brage et al. [14] for biomass gasification tar sampling. Chrom P cartridges are a highly cross-linked styrene divinylbenzene resin used to retain hydrophobic compounds with some hydrophilic functionality under reversed phase conditions (<http://www.sigmaaldrich.com/spain.html>). The PSA phase is a polymerically bonded ethylenediamine-*N*-propyl phase. It has greater capacity than DSC- NH_2 because it contains both primary and secondary amines (<http://www.sigmaaldrich.com/spain.html>). Carb and Carb II phases are graphitized non-porous carbons which improve the retention of volatile organic compounds.

Test facility

Two different systems were employed to produce test tar samples: a Microactivity Pro Unit which was used to select the cartridge most suitable for collecting tar and an in-house device, referred to in this article as tar evaporator system (TES), which was used for further characterization of the cartridge selected as the most promising.

Microactivity Pro Unit is a commercial lab-scale test rig which consists of a pump to provide the liquid tar solution, mass flow controllers to supply gas streams and a hot box (200 °C) where the liquid solution is evaporated and mixed with the gas stream.

The tar evaporator system consists of a custom-made device comprising an injector port with a controlled carrier gas supply and a tube heated up to 200 °C by means of an insulated heating tape coiled around the tube. The tar solution is introduced through the injector septum using a standard GC syringe. The tar solution vaporises in the flow of gas, allowing analytes to reach the SPA cartridges in the gaseous phase.

Both systems allow vaporising a solution of tar and mixing it with nitrogen to simulate the gas stream generated by a gasifier. The difference was that the Microactivity Pro Unit generates a continuous gas stream, whilst the TES device generates a discrete gas stream. Simplified diagrams of both systems are shown in Figs. 1 and 2.

The sampling setup consists of a syringe needle, SPA column without preconditioning and a syringe connected in series. Samples are taken by a septum port of a T-connection located at the outlet of the sampler system. A sample of 100 mL of gas is taken by pulling back the syringe plunger.

Analysis

After sampling, the cartridges were eluted immediately. Discovery® DSC- NH_2 cartridges were eluted with 2 mL of DCM and 2 mL of acetonitrile/2-propanol/DCM (8:1:1). Supelclean™ ENVI-Chrom P cartridges were eluted with 2 mL of DCM, and Supelclean™ ENVI-Carb/ NH_2 and Supelclean™ ENVI-Carb II/PSA cartridges were eluted with 3 mL DCM and 2 mL of acetone. All extracts were analysed after adding the internal standard (4-bromofluorobenzene) using GC-MS. A Hewlett Packard 5890 series II chromatograph coupled to a Hewlett Packard 5971A mass spectrometer was employed. Volumes of 1 μL were injected. The operating conditions were as follows: initial oven temperature of 60 °C; held for 1 min then increased at a rate of 3 °C/min to 105 °C, increased at a rate of 8 °C/min to 250 °C, increased at a rate of 5 °C/min to 260 °C and held for 5 min; injector temperature of 250 °C; operation mode: splitless; carrier gas: He at 21 kPa; capillary column: ZB-624 (30 m \times 0.25 mm \times 1.40 μm); detector operated in electronic impact mode (70 eV); detector mode: SIM (78, 91, 94, 128, 178).

Quality of analytical methodology

To determine the quality of the analytical results, the following parameters were determined: precision, linearity, sensitivity, selectivity and quantification and detection limits.

To obtain calibration curves, five standard solutions with internal standard were analysed in triplicate and the least squares linear fit performed. Correlation coefficients obtained for all analytes were 0.999, except for naphthalene ($r^2=0.994$). The sensitivity, defined as the slope of the calibration curve, the detection limits and the quantification limits are shown in Table 1. Blank cartridges were treated in

Table 1 Quality parameters of the analytical methodology

Compound	Sensitivity (mL/ μg)	Detection limit ($\mu\text{g/mL}$)	Quantification limit ($\mu\text{g/mL}$)
Benzene	1.72	0.03	0.10
Toluene	1.61	0.15	0.48
Phenol	1.42	0.10	0.30
Naphthalene	2.29	0.01	0.03
Phenanthrene	1.14	0.06	0.21

Table 2 Recovery study 1-Discovery® DSC-NH₂, 2-Supelclean™ ENVI-Chrom P, 3-Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂, 4-Supelclean™ ENVI-Carb II/PSA

Compound	R ₁ (%)		R ₂ (%)		R ₃ (%)		R ₄ (%)	
	With nitrogen stream ^a	Without nitrogen stream ^b	With nitrogen stream	Without nitrogen stream	With nitrogen stream	Without nitrogen stream	With nitrogen stream	Without nitrogen stream
Benzene	11±2	91±3	71±5	109±15	90±1	84±14	85±7	105±15
Toluene	74±3	104±9	79±3	94±14	93±1	100±15	88±5	90±6
Phenol	91±5	106±15	83±2	108±9	92±5	97±2	92±4	100±13
Naphthalene	90±3	103±7	81±2	96±7	103±1	103±11	89±2	97±15
Phenanthrene	95±2	104±15	76±2	105±8	75±8	76±11	76±10	72±11

^a Elution after the application of a nitrogen stream

^b Elution immediately after the addition of the standard solution

the same way that samples and no interferences were detected.

Results and discussion

Recovery study

Before doing actual tar sampling experiments on the devices described in “Test facility”, a recovery study was performed. To evaluate the recovery of the selected compounds, 10 µL of a standard solution in DCM with 26.5 µg/µL of benzene, 30 µg/µL of toluene, 7 µg/µL of phenol, 8 µg/µL of naphthalene and 11.4 µg/µL of phenanthrene was added to each cartridge. Then, two methods were carried out: (a) elution with organic solvents was performed immediately after the addition of the standard solution, and (b) a stream of nitrogen was applied before proceeding to the elution

with organic solvents of the retained compounds to simulate the flow of the gas stream through the cartridge. The recovery study was performed in triplicate for both methodologies; the samples were analysed by GC-MS (Table 2).

Some differences for Discovery® DSC-NH₂ and Supelclean™ ENVI-Chrom P cartridges in the recovery of the selected compounds between both methods were observed. In Discovery® DSC-NH₂ cartridges, when the stream of nitrogen flowed through them, a decrease of around 80 % in the recovery of benzene and 25 % in toluene was observed, which may be due to a low breakthrough volume or a low retention capacity for these compounds. In Supelclean™ ENVI-Chrom P cartridges, this effect is not so pronounced and recovery decreased just by 30 and 20 %, respectively. On the other hand, for the heavy compounds like phenanthrene, high recoveries are not obtained for any of the studied cartridges, except for the DSC-NH₂ cartridge, which may be due to irreversible adsorption.

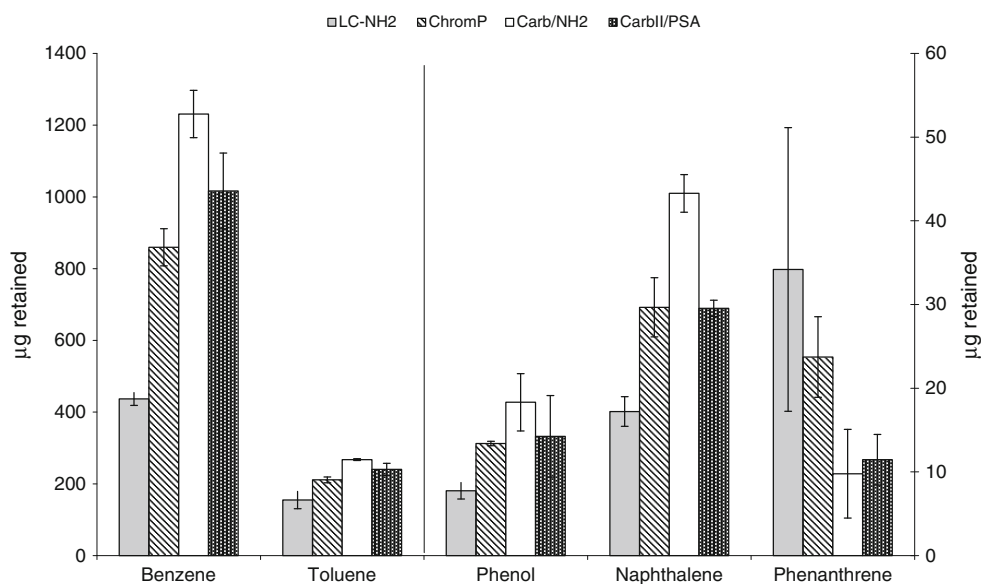
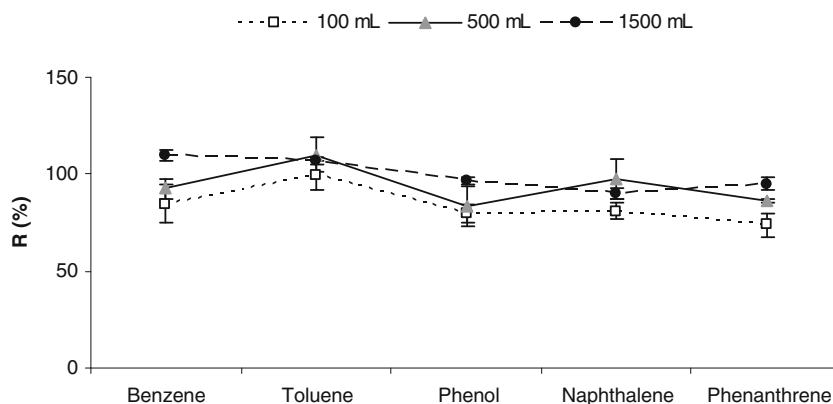
Fig. 3 Study of the retention of the different types of SPA cartridges

Fig. 4 Evaluation of the breakthrough volume of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges



Selection of the most suitable cartridge for tar sampling

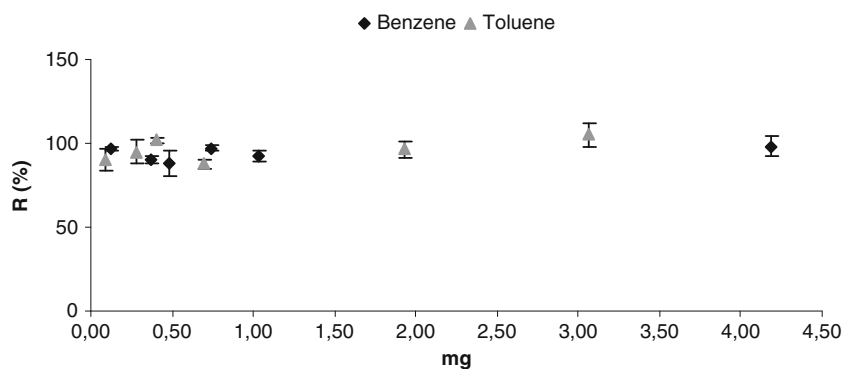
To study the most suitable cartridge for tar collection and analysis, a controlled stream of selected tar compounds was generated introducing into the Microactivity Unit a solution with 2,800 mg/L of benzene, 800 mg/L of toluene and phenol, and 200 mg/L of naphthalene and phenanthrene. Of the generated stream, 100 mL was sampled with each type of cartridge in triplicate. The results are shown in Fig. 3.

Of the four selected cartridges, Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ has shown greater capacity to sample compounds like naphthalene and benzene, which are usually the most abundant tar compounds in gasification gases. However, it has a low capacity to retain phenanthrene. This may be due to the low recovery obtained for this compound. Supelclean™ ENVI-Chrom P and Supelclean™ ENVI-Carb II/PSA cartridges have similar holding capacities, but lower than the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge, whilst Discovery® DSC-NH₂ has shown the least holding capacity to the compounds studied, except for phenanthrene.

Study of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge breakthrough volume

The breakthrough volume was studied increasing gradually the volume of gas sampled whilst the tar concentration was maintained constant.

Fig. 5 Evaluation of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge capacity for benzene and toluene



When collecting tar from gaseous sources using SPA methods, the gas volume usually sampled is 100 mL [14, 16]. This volume is generally enough to reach the analytical detection limits for most tar compounds. But it can be necessary to increase the volume of the sampled gas if one wants to determine other tar components which are in low concentrations in the gas stream. Therefore, it is important to ensure that there is no loss of analytes when the volume of the gas sampled is increased. To this aim, for this study, 100, 500 and 1,500 mL of gas were sampled.

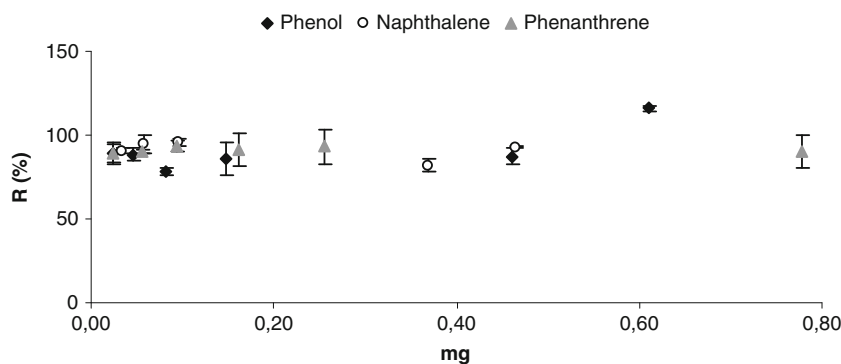
In Fig. 4, the recoveries (*R*) against the sampling gas volumes are depicted. The results show that recovery does not decrease when the sampling gas volume increases, so the breakthrough volume was not reached under the studied conditions. The breakthrough volume for all compounds evaluated is >1.5 L.

Capacity of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges

To assess the capacity of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges, the amount of analytes injected into them was increased gradually, while the volume of the gas sampled was maintained as constant. The mass of individual compounds injected range from 0.1 to 4 mg for benzene, 0.1 to 3 mg for toluene, 0.02 to 0.6 mg for phenol, 0.03 to 0.5 mg for naphthalene and from 0.02 to 0.8 mg for phenanthrene.

As Figs. 5 and 6 show, no significant decrease in the recovery of the studied compounds was observed when the

Fig. 6 Evaluation of the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge capacity for phenol, naphthalene and phenanthrene



amount of analyte was increased. Therefore, the capacity was not exceeded for any of the compounds studied. It can be concluded that the Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridge capacity is over 4.18 mg for benzene, 3.06 mg for toluene, 0.61 mg for phenol, 0.47 mg for naphthalene and 0.78 mg for phenanthrene.

The results indicate that with Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ is possible to sample gases with at least 42 g/Nm³ of benzene, 31 g/Nm³ of toluene, 6 g/Nm³ of phenol, 5 g/Nm³ of naphthalene and 8 g/Nm³ of phenanthrene. Our experience in the sewage sludge gasification in a fluidized bed gasifier shows that the product gas has around 10 g/Nm³ of tar in total, of which around 80 % are volatile compounds (benzene and toluene), so the values found are higher than the concentration level expected in gas from the gasification of sewage sludge; therefore, Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges would be suitable for tar collection.

Stability of the samples taken with Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges

The stability of the samples has been determined at different storage conditions. The samples were stored at 4 and -18 °C for 1–7 days. The results are shown in Fig. 7.

Regardless of the temperature used, the storage of samples for 1 day produces no loss of analytes, except for phenol for which there was a slight decrease that can reach 6 % loss. Storage for 7 days produces greater loss of compounds, which was more important in the case of storage at

4 °C in which losses of 33 % for phenol and 10 % for naphthalene were observed.

Influence of some gas components in the retention capacity of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges

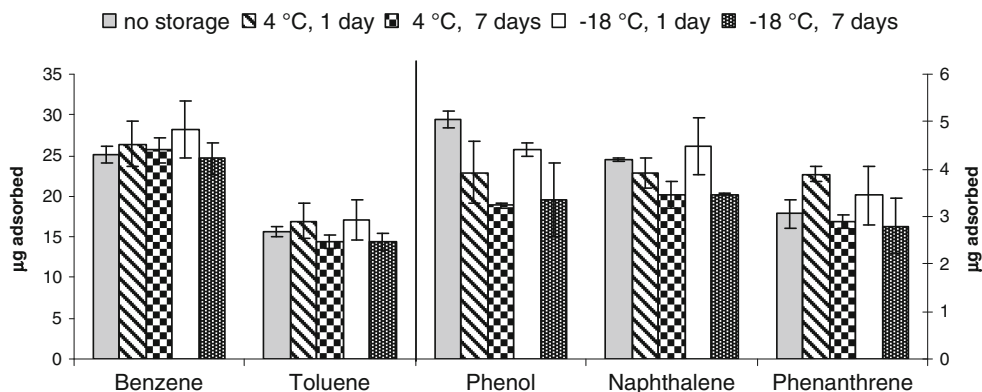
The influence of water, hydrogen sulphide and ammonia in the retention capacity of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges was evaluated.

Actual gasification gases contain a significant amount of steam which is known to adsorb strongly on solid adsorbents. Hydrogen sulphide and ammonia are contaminants of the gas generated in the gasification of sewage sludge that can be trapped in the carbon phase of the selected cartridge. Therefore, the presence of any of these compounds in the gas could modify the holding capacity of the cartridges.

The influence of each compound was evaluated individually. To study the influence of water in the adsorption efficiency of the cartridges, a nitrogen stream was saturated with water. The stream was forced to bubble into an impinger bottle filled with water at an ambient temperature. To evaluate the influence of hydrogen sulphide and ammonia, experiments were conducted using mixtures with two concentration levels of hydrogen sulphide (100 and 1,000 ppm, v/v) or ammonia (1,000 and 5,000 ppm, v/v) in a nitrogen stream used as the carrier gas.

For the studied compounds, no significant differences were observed in the retention capacity when water or ammonia in the gas stream was present (see Electronic

Fig. 7 Results of the stability study of Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges



supplementary material (ESM) Figs. S1 and S2). Even a slight increase in the retention capacity for phenanthrene can be seen when the nitrogen stream was saturated with water. On the other hand, an increase in the variability of the results was observed due to the water vapour in the gas stream.

The presence of hydrogen sulphide does not interfere with the sampling of the compounds studied, except in the case of phenanthrene for which a poorer performance of the cartridge was achieved upon increasing the concentration of H₂S in the gas (see ESM Fig. S3).

Application to tar sampling from actual sewage sludge gasification gas

The developed SPA method was used to check one of the stages of gas cleaning. Real samples from an atmospheric bubbling fluidised bed gasifier with a capacity of 100 kg/h of dried sewage sludge were taken with Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges coupled with a needle and a syringe. Samples were taken by a septum port of a T-connection located at the outlet of the gasifier. A sample of 100 mL of gas is taken by pulling back the syringe plunger. Immediately after the sampling, cartridges were eluted with 3 mL of DCM and 2 mL of acetone, and extracts were refrigerated at -4 °C until their chromatographic analysis.

Sampling was accomplished fast, easily and successfully, proving that it can be implemented as an alternative method to the solvent absorption method recommended by the technical specification CEN/TS 15439. Table 3 shows the results obtained for samples before and after the cleaner filter. Expanded uncertainty calculated using a coverage factor of 2, which gives a level of confidence of approximately 95 %, is shown in parentheses. The results show that the SPA method is valid for determining the ability of tar removal in the filter.

The developed SPA method was compared with the traditional method which consists of a series of impinger bottles with isopropanol. Simultaneous sampling was carried out in the gasifier mentioned above. The first results are shown in Table 4. To evaluate the results, a *t* test was used. This test indicates that tar sampling with Supelclean™

Table 3 Performance of the cleaning system

Compounds	BF (g/Nm ³)	AF (g/Nm ³)
Benzene	2.80 (0.4)	1.51 (0.21)
Toluene	0.99 (0.17)	0.59 (0.10)
Phenol	0.02 (0.004)	–
Naphthalene	0.75 (0.08)	0.03 (0.003)
Phenanthrene	0.03 (0.003)	0.003 (0.0003)

Concentration and expanded uncertainty

BF before filter, AF after filter

Table 4 Comparison between the traditional sampling method and sampling with solid phase adsorption

Compounds	SPA (mg/Nm ³)	Traditional method (mg/Nm ³)
Benzene	344 (48)	319 (54)
Toluene	556 (95)	453 (68)
Phenol	105 (23)	287 (63)
Naphthalene	208 (31)	240 (60)
Phenanthrene	233 (26)	222 (42)

ENVI-Carb/NH₂ cartridges yields tar concentration measurements which are comparable to those obtained when using impinger bottles, except for phenol.

Conclusions

For this work, SPA cartridges were chosen instead of impinger bottles for tar sampling due to their potential advantages. Four types of commercial SPA cartridges have been tested to determine the most suitable one for the sampling of the individual tar compounds from sewage sludge gasification gas. Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges were shown as the most promising and were chosen for further studies because they presented more retention capacity for naphthalene and benzene, which are usually the most abundant aromatic species in gasification gases. The breakthrough volume for these cartridges was over 1.5 L. The results show that the capacity is higher than the expected levels for all the main tar compounds in gasification gases. The stability results indicate that the samples can be stored for 7 days at -18 °C, but with some losses of phenol and naphthalene. The presence of water, hydrogen sulphide or ammonia in gas stream does not produce significant alterations in the retention capacity of the selected cartridges. The Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges were successfully applied to tar sampling in a real gasification plant and was used to determine the efficiency of the cleaner filter. The first results show that comparable results are obtained with the traditional sampling method and with Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂ cartridges.

References

1. Dogru M, Midilli A, Howarth CR (2002) Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. *Fuel Process Technol* 75(1):55–82
2. Mountouris A, Voutsas E, Tassios D (2008) Plasma gasification of sewage sludge: process development and energy optimization. *Energy Convers Manag* 49(8):2264–2271
3. Sánchez JM, Murillo JM, Otero J, Plaza F, Garralón G (2007) Thermal valorisation of dried sewage sludge through gasification.

- Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos island, Greece, pp A-1277–A-1286
4. Elled A-L, Amand L-E, Leckner B, Andersson B-A (2007) The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood. *Fuel* 86(5–6):843–852
 5. Otero M, Gómez X, García AI, Morán A (2007) Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: a thermogravimetric assessment. *Chemosphere* 69(11):1740–1750
 6. Phuphuakrat T, Nipattummakul N, Namioka T, Kerdsuwan S, Yoshikawa K (2010) Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge. *Fuel* 89(9):2278–2284
 7. de Andrés JM, Narros A, Rodríguez ME (2011) Air–steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: effect of alumina as a primary catalyst. *Fuel Process Technol* 92(3):433–440
 8. Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG, van Paasen SVB, Bergman PCA, Kiel JHA (2005) Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renew Energy* 30(4):565–587
 9. Oesch P, Leppämäki E, Ståhlberg P (1996) Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed gasification of biomass. *Fuel* 75(12):1406–1412
 10. Li C, Suzuki K (2009) Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—an overview. *Renew Sustain Energy Rev* 13(3):594–604
 11. Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K (2010) Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption. *Appl Energy* 87(7):2203–2211
 12. Myrén C, Hömell C, Björnbom E, Sjöström K (2002) Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. *Biomass Bioenergy* 23(3):217–227
 13. Maniatis K, Beenackers AACM (2000) Tar protocols. IEA bioenergy gasification task: introduction. *Biomass Bioenergy* 18(1):1–4
 14. Brage C, Yu Q, Chen G, Sjöström K (1997) Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel* 76(2):137–142
 15. CEN (2006) Biomass gasification—Tar and particles in product gases—Sampling and analysis. CEN
 16. Osipovs S (2008) Sampling of benzene in tar matrices from biomass gasification using two different solid-phase sorbents. *Anal Bioanal Chem* 391(4):1409–1417
 17. Dufour A, Girods P, Masson E, Normand S, Rogaume Y, Zoulalian A (2007) Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. *J Chromatogr A* 1164(1–2):240–247
 18. Adegoroye A, Paterson N, Li X, Morgan T, Herod AA, Dugwell DR, Kandiyoti R (2004) The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor. *Fuel* 83(14–15 Special issue):1949–1960
 19. Dou B, Pan W, Ren J, Chen B, Hwang J, Yu T-U (2008) Removal of tar component over cracking catalysts from high temperature fuel gas. *Energy Convers Manag* 49(8):2247–2253
 20. Aznar M, Santolaria J, Lázaro L, Sánchez JL, Murillo MB (2006) Caracterización de los alquitranes obtenidos en la gasificación de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales. *Kalium: revista de Ingeniería Industrial de la Escuela Universitaria Politécnica de Huesca* 8:9–28
 21. Aznar M, Many JJ, García G, Sánchez JL, Murillo MB (2008) Influence of freeboard temperature, fluidization velocity, and particle size on tar production and composition during the air gasification of sewage sludge. *Energy Fuel* 22(4):2840–2850
 22. Brage C, Yu Q, Chen G, Sjöström K (2000) Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. *Biomass Bioenergy* 18(1):87–91
 23. Corella J, Orío A, Toledo JM (1999) Biomass gasification with air in a fluidized bed: exhaustive tar elimination with commercial steam reforming catalysts. *Energy Fuel* 13(3):702–709

7. NOMENCLATURA

\bar{x}	media aritmética
\bar{C}	media de las concentraciones de los patrones de calibración
ΔT	incremento de temperatura
9HC	9-H-Carbazol
a	ordenada en el origen de la recta de calibrado
Ac	acenafteno
AcCN	acetonitrilo
AF	antes del filtro
A_p	área del pico cromatográfico corregida con el patrón interno
b	pendiente de la recta de calibrado
B(a)A	benzo[a]antraceno
B(a)P	benzo[a]pireno
B(b)F	benzo[b]fluoranteno
B(ghi)P	benzo[ghi]perileno
B(k)F	benzo[k]fluoranteno
BETX	benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos
BTG	Biomass Technology Group BV
BTX	benceno, tolueno y xilenos (<i>m</i> -, <i>p</i> -, <i>o</i> -)
BzCN	benzonitrilo
C_a	concentración total de alquitrán en la corriente gaseosa
C_{aB}	concentración de alquitrán en la corriente gaseosa retenida en borboteadores con isopropanol
C_{aC}	concentración de alquitrán en la corriente gaseosa retenida en el borboteador vacío
C_{aF}	concentración de alquitrán en la corriente gaseosa retenida por el filtro.
C_c	concentración de calibración
CEN	Comité Europeo para la Estandarización
C_{Gc}	concentración de la muestra analizada por cromatografía de gases
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas

C_m	concentración de alquitrán determinada
C_o	concentración inicial del patrón
Con	etapa de concentración
C_P	concentración del patrón
C_r	concentración patrón de repetitividad
d.i.	diámetro interno
dB(ah)A	dibenzo[a,h]antraceno
DBS	dibenzotiofeno
DCM	diclorometano
DF	después del filtro
E.D.A.R.	estación depuradora de aguas residuales
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA)
f	factor de corrección
FID	detector de ionización de llama
GC	cromatografía de gases
GC-FID	cromatografía de gases con detector de ionización de llama
GC-MS	cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
I(123cd)P	indeno[1,2,3-cd]pireno
In	indeno
IP	isopropanol
IVD	Institute of Combustion and Power Plant Technology
KTH	Royal Institute of Technology
LC	Cromatografía de líquidos
L_D	límite de detección
L_Q	límite de cuantificación
M	masa
MA	muestras de condensados acuosos
MeOH	Metanol
MF	muestras de filtros de fibra de vidrio
MO	muestras de disoluciones en isopropanol
MS	Espectrometría de masas
N	número de repeticiones

n	número de medidas para la calibración
n.d.	no determinado
Na	naftaleno
p	número de medidas para determinar C_m
p.e.	punto de ebullición
P.M.	peso molecular
PAH's	hidrocarburos policíclicos aromáticos
PID	detector de fotoionización
PTV	temperatura de vaporización programada
Pu	pureza
R	recuperación
r^2	coeficiente de determinación
RC	recuperación y concertación
Rs	resolución
S	desviación típica
SCAN	monitorizado de iones totales
SEC	cromatografía de exclusión molecular
SIM	monitorizado de iones seleccionados
SPA	adsorción en fase sólida
Split	inyección de muestra con división de flujo
Splitless	inyección de muestra sin división de flujo
SVA	sistema de vaporización de alquitranes
TGA/DTA	termogravimetría y análisis térmico diferencial
TIC	cromatografía de iones totales
TLC	cromatografía en capa fina
t_m	tiempo muerto
TOC	determinación de carbono orgánico total
t_r	tiempo de retención
u_c	incertidumbre típica asociada a la curva de calibrado
u_{CGC}	incertidumbre típica asociada a la determinación cromatográfica
UCM	Universidad Complutense de Madrid
u_{co}	incertidumbre típica asociada a la concentración del patrón
u_D	incertidumbre típica debida al proceso de dilución

u_e	incertidumbre típica asociada al equipo de muestreo de gas
u_{GC}/GC	incertidumbre relativa debida a la determinación cromatográfica
u_M	incertidumbre típica de la pesada
u_P	incertidumbre típica asociada a los patrones y su preparación
u_P/p	incertidumbre relativa asociada a los patrones
u_{Pr}	incertidumbre típica asociada a la presión
u_{Pu}	incertidumbre típica asociada a la pureza
u_r	incertidumbre típica asociada a la repetibilidad
u_R	incertidumbre típica debida a la etapa de recuperación
u_R/R	incertidumbre relativa debida a la etapa de recuperación
u_{RC}	incertidumbre típica debida a la etapa de recuperación y concentración
u_{RC}/RC	incertidumbre relativa debida a la etapa de recuperación y concentración
u_{RCexp}	incertidumbre típica de la etapa de recuperación y concentración determinada experimentalmente
u_{Rexp}	incertidumbre típica de la etapa de recuperación determinada experimentalmente
u_T	incertidumbre típica debida a la temperatura
u_t	incertidumbre típica asociada a la tolerancia
UV	ultravioleta
u_{Vg}	incertidumbre típica asociada al volumen de gas muestreado
u_{Vg}/Vg	incertidumbre relativa debida a la medida del volumen de gas muestreado
u_{Vm}	incertidumbre típica asociada al volumen de muestra
u_{Vm}/Vm	incertidumbre relativa debida a la medida del volumen de muestra
V	volumen
Vg	volumen de gas muestreado
Vm	volumen de muestra
VOC's	compuestos orgánicos volátiles
Wb	anchura pico

α	factor de separación (cromatografía), nivel de significación (estadística)
β	coeficiente de expansión volumétrico
κ	factor de retención (cromatografía)

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Zhao, H., D.J. Draelants, and G.V. Baron, *Performance of a nickel-activated candle filter for naphthalene cracking in synthetic biomass gasification gas*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(9): p. 3195-3201.
2. Li, C. and K. Suzuki, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(3): p. 594-604.
3. Han, J. and H. Kim, *The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(2): p. 397-416.
4. Monteiro Nunes, S., et al., *Tar formation and destruction in a simulated downdraft, fixed-bed gasifier: Reactor design and initial results*. Energy and Fuels, 2007. **21**(5): p. 3028-3035.
5. Nunes, S.M., et al., *Tar formation and destruction in a fixed bed reactor simulating downdraft gasification: Optimization of conditions*. Energy and Fuels, 2008. **22**(3): p. 1955-1964.
6. <http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/arauca/87061/>.
7. <http://www.ecoiurislapagina.com/biblio/articulos/art42.htm>.
8. *Capítulo 2. Pequeños gasificadores de madera y carbón vegetal para el funcionamiento de motores de combustión interna*. [cited; Available from: <http://www.fao.org/docrep/T0512S/t0512s03.htm>].
9. Rapagnà, S., et al., *Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier*. Bioresource Technology, 2010. **101**(18): p. 7123-7130.
10. Gómez-Barea, A., P. Ollero, and B. Leckner, *Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers*. Fuel, 2011. **103**(0): p. 42-52.
11. Nilsson, S., et al., *Gasification of biomass and waste in a staged fluidized bed gasifier: Modeling and comparison with one-stage units*. Fuel, 2012. **97**(0): p. 730-740.
12. Groß, B., et al., *Energy recovery from sewage sludge by means of fluidised bed gasification*. Waste Management, 2008. **28**(10): p. 1819-1826.
13. Arena, U., L. Zaccariello, and M.L. Mastellone, *Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste*. Waste Management, 2008. **29**(2): p. 783-791.

14. Fagbemi, L., L. Khezami, and R. Capart, *Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar*. Applied Energy, 2001. **69**(4): p. 293-306.
15. Judex, J.W., M. Gaiffi, and H.C. Burgbacher, *Gasification of dried sewage sludge: Status of the demonstration and the pilot plant*. Waste Management, 2012. **32**(4): p. 719-723.
16. Kirnbauer, F., et al., *The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier*. Fuel, 2012. **95**(0): p. 553-562.
17. Mun, T.-Y., P.-G. Seon, and J.-S. Kim, *Production of a producer gas from woody waste via air gasification using activated carbon and a two-stage gasifier and characterization of tar*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3226-3234.
18. Tomishige, K., et al., *Resistance to sulfur poisoning of hot gas cleaning catalysts for the removal of tar from the pyrolysis of cedar wood*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **60**(3-4): p. 299-307.
19. Hurley, S., et al., *Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material*. Fuel, 2012. **91**(1): p. 170-176.
20. Zhang, Y., et al., *Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace*. Fuel, 2010. **89**(2): p. 302-309.
21. Ma, L., H. Verelst, and G.V. Baron, *Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter*. Catalysis Today, 2005. **105**(3-4): p. 729-734.
22. Zhang, R., et al., *Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas*. Energy Conversion and Management, 2004. **45**(7-8): p. 995-1014.
23. Sarioglan, A., *Tar removal on dolomite and steam reforming catalyst: Benzene, toluene and xylene reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(10): p. 8133-8142.
24. Azhar Uddin, M., et al., *Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts*. Fuel, 2008. **87**(4-5): p. 451-459.
25. Li, C., D. Hirabayashi, and K. Suzuki, *Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(6): p. 790-796.

26. Phuphuakrat, T., T. Namioka, and K. Yoshikawa, *Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption*. Applied Energy, 2010. **87**(7): p. 2203-2211.
27. de Andrés, J.M., A. Narros, and M.E. Rodríguez, *Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(3): p. 433-440.
28. González, J.F., et al., *Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(10): p. 4324-4330.
29. Phuphuakrat, T., T. Namioka, and K. Yoshikawa, *Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials*. Bioresource Technology, 2011. **102**(2): p. 543-549.
30. Paethanom, A., et al., *Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification*. Fuel Processing Technology, 2012. **104**(0): p. 144-154.
31. Min, Z., et al., *Catalytic reforming of tar during gasification. Part I. Steam reforming of biomass tar using ilmenite as a catalyst*. Fuel, 2011. **90**(5): p. 1847-1854.
32. Peng, L., et al., *Co-gasification of wet sewage sludge and forestry waste in situ steam agent*. Bioresource Technology, 2012. **114**(0): p. 698-702.
33. Folgueras, M.B. and R.M. Díaz, *Influence of FeCl₃ and lime added to sludge on sludge-coal pyrolysis*. Energy, 2010. **35**(12): p. 5250-5259.
34. de Andrés, J.M., A. Narros, and M.E. Rodríguez, *Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air-steam gasification of sewage sludge*. Fuel, 2011. **90**(2): p. 521-527.
35. Mountouris, A., E. Voutsas, and D. Tassios, *Plasma gasification of sewage sludge: Process development and energy optimization*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(8): p. 2264-2271.
36. Elled, A.-L., et al., *The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood*. Fuel, 2007. **86**(5-6): p. 843-852.
37. Xu, Z.R., W. Zhu, and M. Li, *Influence of moisture content on the direct gasification of dewatered sludge via supercritical water*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(8): p. 6527-6535.

38. Hartman, M., et al., *Combustion of dried sewage sludge in a fluidized-bed reactor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(10): p. 3432-3441.
39. Menéndez, J.A., et al., *Microwave pyrolysis of sewage sludge: Analysis of the gas fraction*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(2): p. 657-667.
40. Manya, J.J., et al., *Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed*. Fuel, 2006. **85**(14-15): p. 2027-2033.
41. Adegoroye, A., et al., *The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor*. Fuel, 2004. **83**(14-15 SPEC. ISS.): p. 1949-1960.
42. Sánchez, J.M., et al. *THERMAL VALORISATION OF DRIED SEWAGE SLUDGE THROUGH GASIFICATION*. in *Proceeding of the 10th International Conference on Enviromental Science and Technology*. 2007. Kos island, Greece.
43. Werle, S. and R.K. Wilk, *A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective*. Renewable Energy, 2010. **35**(9): p. 1914-1919.
44. Dogru, M., A. Midilli, and C.R. Howarth, *Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis*. Fuel Processing Technology, 2002. **75**(1): p. 55-82.
45. Seggiani, M., et al., *Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier*. Fuel, 2012. **93**(0): p. 486-491.
46. Fytili, D. and A. Zabaniotou, *Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(1): p. 116-140.
47. Cao, J.-P., et al., *Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge*. Fuel, 2010. **104**(0): p. 1-6.
48. Murakami, T., et al., *Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(6): p. 778-783.

49. Otero, M., et al., *Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis*. Bioresource Technology, 2008. **199**(14): p. 6311-6319.
50. Zhang, L., et al., *Properties of water-soluble and insoluble particulate matter emitted from dewatered sewage sludge incineration in a*. Fuel, 2008. **87**(6): p. 964-973.
51. Osipovs, S., *Sampling of benzene in tar matrices from biomass gasification using two different solid-phase sorbents*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008. **391**(4): p. 1409-1417.
52. Milne, T.A. and R.J. Evans, *Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion*. NREL, 1998. **TP-570-25357**.
53. Aznar, M., et al., *Caracterización de los alquitranes obtenidos en la gasificación de fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales*. Kalium: revista de Ingeniería Industrial de la Escuela Universitaria Politécnica de Huesca, 2006. **8**: p. 9-28.
54. Hofmann, P., et al., *Integrating biomass gasification with solid oxide fuel cells: Effect of real product gas tars, fluctuations and particulates on Ni-GDC anode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(11): p. 2834-2844.
55. Wang, D., W. Yuan, and W. Ji, *Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning*. Applied Energy, 2011. **88**(5): p. 1656-1663.
56. Dufour, A., et al., *Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar*. Journal of Chromatography A, 2007. **1164**(1-2): p. 240-247.
57. Padban, N., et al., *Tar formation in pressurized fluidized bed air gasification of woody biomass*. Energy and Fuels, 2000. **14**(3): p. 603-611.
58. Aznar, M., et al., *Influence of freeboard temperature, fluidization velocity, and particle size on tar production and composition during the air gasification of sewage sludge*. Energy and Fuels, 2008. **22**(4): p. 2840-2850.
59. Kurkela, E. and P. Stahlberg, *Air gasification of peat, wood and brown coal in a pressurized fluidized-bed reactor. I. Carbon conversion, gas yields and tar formation*. Fuel Processing Technology, 1992. **31**(1): p. 1-21.
60. Xu, C., et al., *Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 1784-1795.

61. Miao, Y., et al., *Utilization of porous dolomite pellets for the catalytic decomposition of acetic acid*. Biomass and Bioenergy, 2010. **34**(12): p. 1855-1860.
62. Virginie, M., et al., *Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **101**(1-2): p. 90-100.
63. Noichi, H., A. Uddin, and E. Sasaoka, *Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron-aluminum and iron-zirconium oxide catalyst catalysts*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(11): p. 1609-1616.
64. Yoon, S.J., Y.-C. Choi, and J.-G. Lee, *Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(1): p. 42-47.
65. Ahmadi, M., et al., *Development of an on-line tar measurement method based on photo ionization technique*. Catalysis Today, 2011. **176**(1): p. 250-252.
66. Karellas, S. and J. Karl, *Analysis of the product gas from biomass gasification by means of laser spectroscopy*. Optics and Lasers in Engineering, 2007. **45**(9): p. 935-946.
67. CEN, *Biomass gasification - Tar and particles in product gases - Sampling and analysis*. 2006, CEN.
68. Ahrenfeldt, J., et al., *The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in TwoStage biomass gasification*. Fuel, 2012. **Article in Press**(0).
69. Myrén, C., et al., *Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica*. Biomass and Bioenergy, 2002. **23**(3): p. 217-227.
70. Corella, J., J.M. Toledo, and G. Molina, *Calculation of the conditions to get less than 2 g tar/mn3 in a fluidized bed biomass gasifier*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**(9): p. 841-846.
71. Rabou, L.P.L.M., *Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier*. Fuel, 2005. **84**(5): p. 577-581.
72. Kinoshita, C.M., Y. Wang, and J. Zhou, *Tar formation under different biomass gasification conditions*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1994. **29**(2): p. 169-181.

-
73. Wang, W. and G. Olofsson, *Reduction of ammonia and tar in pressurized biomass gasification*, in *5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature*. 2002.
 74. van Paasen, S.V.B. and J.H.A. Kiel, *Tar formation in a fluidised-bed gasifier*. 2004, ECN.
 75. Hu, X., et al., *Removal of tar model compounds produced from biomass gasification using activated carbons*. *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy*, 2007. **86**(9): p. 707-711.
 76. Hasler, P. and T. Nussbaumer, *Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers*. *Biomass and Bioenergy*, 2000. **18**(1): p. 61-66.
 77. Brage, C., Q. Yu, and K. Sjöström, *A NEW METHOD FOR THE ANALYSIS OF HEAVY TAR IN RAW PRODUCER GASES FROM BIOMASS GASIFIERS*. 15th European Biomass Conference & Exhibition, 7-11 May, 2007.
 78. Neubauer, Y., *Workshop on Sampling, Detection and Quantification of Impurities in Gases from Thermochemical Biomass Conversion Processes- "Gas Analysis Workshop"*. 2012.
 79. Paasen, S.V.B.v., et al., *Tar dewpoint analyser*. 2005, ECN.
 80. Moersch, O., H. Spliethoff, and K.R.G. Hein, *Tar quantification with a new online analyzing method*. *Biomass and Bioenergy*, 2000. **18**(1): p. 79-86.
 81. <http://www.btgworld.com/en/rtd/analysis/tar-and-tar-measurement>. [cited.
 82. Qin, Y.-H., J. Feng, and W.-Y. Li, *Formation of tar and its characterization during air-steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor*. *Fuel*, 2010. **89**(7): p. 1344-1347.
 83. Tasaka, K., T. Furusawa, and A. Tsutsumi, *Steam gasification of cellulose with cobalt catalysts in a fluidized bed reactor*. *Energy and Fuels*, 2007. **21**(2): p. 590-595.
 84. Oesch, P., E. Leppämäki, and P. Ståhlberg, *Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed gasification of biomass*. *Fuel*, 1996. **75**(12): p. 1406-1412.
 85. Li, C.Z. and P.F. Nelson, *Fate of aromatic ring systems during thermal cracking of tars in a fluidized-bed reactor*. *Energy and Fuels*, 1996. **10**(5): p. 1083-1090.

86. Brage, C., Q. Yu, and K. Sjöström, *Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor*. Fuel, 1996. **75**(2): p. 213-219.
87. Veciana, A.M. *NTP 22: Toma de muestras de contaminantes con soluciones absorbentes. Norma general*. [cited; Available from: http://www.jmcpri.net/ntps/@datos/ntp_022.htm.
88. Xu, M., R.C. Brown, and G. Norton, *Effect of sample aging on the accuracy of the International Energy Agency's tar measurement protocol*. Energy and Fuels, 2006. **20**(1): p. 262-264.
89. Maniatis, K. and A.A.C.M. Beenackers, *Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task: Introduction*. Biomass and Bioenergy, 2000. **18**(1): p. 1-4.
90. Zhang, B., et al., *Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(1): p. 355-363.
91. Yu, Q.Z., et al., *The fate of fuel-nitrogen during gasification of biomass in a pressurised fluidised bed gasifier*. Fuel, 2007. **86**(4): p. 611-618.
92. Sricharoenchaikul, V., J. Frederick Jr, and P. Agrawal, *Black liquor gasification characteristics. 2. Measurement of condensable organic matter (tar) at rapid heating conditions*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(23): p. 5650-5658.
93. Domínguez, A., et al., *Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges*. Journal of Chromatography A, 2003. **1012**(2): p. 193-206.
94. Wang, T., et al., *Novel catalyst for cracking of biomass tar*. Energy and Fuels, 2005. **19**(1): p. 22-27.
95. Phuphuakrat, T., et al., *Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge*. Fuel, 2010. **89**(9): p. 2278-2284.
96. Dufour, A., et al., *Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(4): p. 1726-1734.
97. *CEN/TC BT/TF 143, Biomass Gasification-Tar and Particles in Product Gases-Sampling and Analysis*. 2004, CEN, Brussels. p. 42.
98. Brage, C., et al., *Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation*. Fuel, 1997. **76**(2): p. 137-142.

99. Fullana, A., et al., *Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005. **74**(1-2): p. 315-326.
100. Brage, C. and K. Sjöström, *Separation of phenols and aromatic hydrocarbons from biomass tar using aminopropylsilane normal-phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography, 1991. **538**(2): p. 303-310.
101. Zhang, C., et al., *Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in heavy products derived from coal and petroleum by high performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1167**(2): p. 171-177.
102. Teo, K.C. and A.P. Watkinson, *Characterization of pyrolysis tars from Canadian coals*. Fuel, 1987. **66**(8): p. 1123-1132.
103. Qin, Y., et al., *Characterization of tar from sawdust gasified in the pressurized fluidized bed*. Biomass and Bioenergy, 2007. **31**(4): p. 243-249.
104. Herod, A.A., I. Suelves, and R. Kandiyoti, *Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal*. Fuel, 2001. **80**(2): p. 179-194.
105. Pérez, P., et al., *Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures*. Energy and Fuels, 1997. **11**(6): p. 1194-1197.
106. Simell, P., et al., *Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998*. Biomass and Bioenergy, 2000. **18**(1): p. 19-38.
107. Nemanova, V., et al., *Biomass gasification in an atmospheric fluidised bed: Tar reduction with experimental iron-based granules from Höganäs AB, Sweden*. Catalysis Today, 2011. **176**: p. 253-257.
108. Yu, Q.Z., et al., *Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch*. Fuel, 2009. **88**(10): p. 1922-1926.
109. Brage, C., et al., *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal*. Biomass and Bioenergy, 2000. **18**(1): p. 87-91.
110. Devi, L., et al., *Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine*. Renewable Energy, 2005. **30**(4): p. 565-587.
111. Xu, M., et al., *Comparison of a solvent-free tar quantification method to the International Energy Agency's tar measurement protocol*. Energy and Fuels, 2005. **19**(6): p. 2509-2513.
112. Caramão, E.B. and I. Do Nascimento Filho, *Quantitative analysis of phenol and alkylphenols in Brazilian coal tar*. Quimica Nova, 2004. **27**(2): p. 193-195.

113. Thompson, M., et al., *HARMONISED GUIDELINES FOR THE USE OF RECOVERY INFORMATION IN ANALYTICAL MEASUREMENT (Technical Report)*. Pure and applied chemistry, 1996.
114. Maroto, A., et al., *Incertidumbre y precisión*. Técnicas de Laboratorio, 2001. **266**: p. 834-837.
115. Maroto, A., et al., *Estrategias para el cálculo de la incertidumbre*. Técnicas de Laboratorio, 2002. **270**: p. 223-227.
116. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 2000, EURACHEM / CITA Guide CG 4.
117. <http://www.sigmaaldrich.com/spain.html>.
118. *THERMAL DESORPTION & AIR MONITORING PRODUCTS*. MARKES International Limited.
119. López Arbeloa, J.F. and A. Rojo, *Influencia de la humedad en la recuperación de compuestos orgánicos volátiles del carbón activo*. XXIX Reunión Científica del Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines, 2000.
120. Westgard, J. and M.R. Hunt, *Use and Interpretation of Common Statistical Tests in Method-Comparison Studies*. Clinical Chemistry, 1973. **19**(1): p. 49-57.
121. Stöckl, D., K. Dewitte, and L.M. Thienpont, *Validity of linear regression in method comparison studies: is it limited by the statistical model or the quality of the analytical input data?* Clinical Chemistry, 1998. **44**(11): p. 2340-2346.
122. Cornbleet, P.J. and N. Gochman, *Incorrect Least-Squares Regression Coefficients in Method-Comparison Analysis*. Clinical Chemistry, 1979. **25**(3): p. 432-438.
123. Armitage, P., G. Berry, and J. Matthews, eds. *Statistical methods in medical research*. 4th Ed. Blackwell Science. ed. 2002.
124. Linnet, K., *Evaluation of Regression Procedures for Methods Comparison Studies*. Clinical Chemistry, 1993. **39**(3): p. 424-432.

